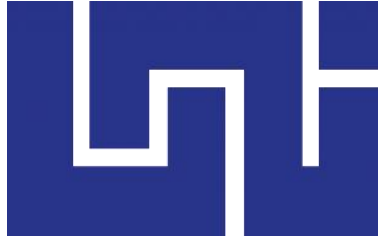


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Estudio de la Adsorción de Mercurio (II) en Soluciones Acuosas y su Remoción  
en Columnas Empacadas utilizando Cáscara de Naranja (*Citrus sinensis*) como  
Bioadsorbente**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:  
**Br. JACKELINE ELIZABETH FIGUEROA AGUILAR**  
**Br. EDDY NEFTHALY RODRIGUEZ ESPINOZA**

PARA OPTAR AL TITULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:  
ING. NELLY BETANCO FIGUEROA

MANAGUA, NICARAGUA

Noviembre, 2020

## **DEDICATORIA**

Agradezco a Dios por brindarme vida, a mis padres y hermanos por apoyarme incondicionalmente y creer en mí, a mí compañero de tesis por su dedicación y compromiso que nos permitió concluir esta etapa de nuestra vida con éxito.

Jackeline Elizabeth Figueroa Aguilar

## **DEDICATORIA**

A Dios por darme vida y sabiduría para culminar mis estudios y llegar hasta este punto de mi vida.

A mis padres y hermanos por brindarme su amor y apoyo incondicional para obtener un logro más en mi vida, quienes confían y me guían con sus consejos para seguir adelante.

A Jackeline Figueroa, por su confianza, apoyo y dedicación al formar un buen equipo y concluir esta meta juntos, más que una compañera, una excelente persona la cual admiro mucho.

Eddy Nefthaly Rodriguez Espinoza

## **OPINIÓN DEL PROFESOR GUÍA**

El presente trabajo de diploma: “Estudio de la Adsorción de Mercurio en Soluciones Acuosas y su Remoción en Columnas Empacadas utilizando Cáscara de Naranja (*Citrus Sinensis*) como Bioadsorbente”, llevado a cabo por los Br. Jackeline Elizabeth Figueroa Aguilar y Br. Eddy Nefthaly Rodríguez Espinoza, se logró obtener una forma de como adsorber metales pesados a través del desarrollo de una biomasa con alta eficiencia de retención de estos metales, dándole uso a algunos residuos que no son aprovechados, tal es el caso de la cáscara de naranja. Con ello también lograron establecer con sus experimentos la comparación del equilibrio de adsorción de mercurio con modelos cinéticos ya estudiados resultando la deposición del metal sobre la superficie del bioadsorbente.

Considerando los resultados como base para implementarse, futuros estudios y sobre todo para el aprovechamiento de residuos sólidos que de una u otra forma impactan al ambiente, se estaría minimizando este impacto, para tener un ambiente con mejor calidad para las futuras generaciones.

Los Br. Figueroa Aguilar y Br. Rodríguez Espinoza, pusieron de manifiesto su entusiasmo, constancia y tiempo extra para lograr culminar con este valioso trabajo, que se espera sea del total aporte a la investigación que se desarrolla en la facultad.

Sres. Miembros del Jurado tienen en sus manos un excelente estudio, por lo cual solicito que brinden su juicio valorativo para que los bachilleres alcancen el grado de Ingeniero Químico.

---

**Ing. Nelly Ivette Betanco Figueroa**

**Profesor Auxiliar-Tutor**

## **AGRADECIMIENTO**

A nuestros padres por brindarnos su incondicional apoyo y motivación para culminar nuestra carrera.

A nuestra tutora, Ing. Nelly Betanco por ser nuestra guía y brindarnos sus conocimientos en el transcurso de nuestra investigación.

A nuestros maestros quienes nos apoyaron y guiaron durante la carrera en especial a la PhD. Indiana García y MPhill Martha Benavente por brindarnos su apoyo y aconsejarnos en nuestros tropiezos. Al Ing. Arnoldo Hidalgo por su confianza y por brindarnos los materiales necesarios para llevar a cabo esta investigación.

## RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar el equilibrio, cinética de adsorción y remoción de mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) en columnas empacadas utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente previamente tratada. Los factores a considerar para cada objetivo fueron: el pH inicial de la solución para determinar la influencia del mismo; concentración y masa en la cinética de adsorción; la variación de la concentración en un rango de 0 - 150  $\mu\text{g/L}$  en equilibrio; y en columnas empacadas la altura de lecho y caudal de entrada.

El tratamiento de la cáscara de naranja se realizó bajo un ambiente controlado desde el lavado hasta la trituración final reduciendo las partículas a un tamaño de 2 mm de diámetro. Proceso en el cual se inicia eliminando algunos compuestos indeseables como azúcares, ácido cítrico, glucósidos, aceites esenciales y polímeros de cadena corta; por otro lado, se le realizó un lavado con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) con el fin de dar una mayor estabilidad al material filtrante, adquiriendo una mayor capacidad de adsorción

Se estudió la influencia del pH en la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja, trabajándose con cinco niveles en un rango de 4 - 8, donde se determinó que existe un mayor porcentaje de adsorción en soluciones neutras a un pH óptimo de 7.

Para determinar la cinética de adsorción los datos experimentales fueron evaluados con los modelos de Pseudo - primer orden y Pseudo - segundo orden. Los resultados indicaron que la adsorción del ión en soluciones acuosas con el bioadsorbente se ajusta mejor al modelo de Pseudo - segundo orden independientemente de la concentración y la masa obteniendo un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) en todos los casos mayor que 0,980, lo cual indica que el mecanismo controlante en la adsorción del ión metálico mercurio se da mayormente en la superficie del bioadsorbente, siendo esto la etapa controlante la adsorción.

Por otro lado, los datos experimentales en el estudio del equilibrio de adsorción de mercurio (II) con cáscara de naranja fueron ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los resultados mostraron que hubo un mejor ajuste al modelo de Freundlich indicando que existe una deposición del metal sobre la superficie del bioadsorbente.

Por último, la adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas con cáscara de naranja se realizó en una columna con dimensiones de 37 cm de altura y 2,6 cm de diámetro interno por el cual se hizo pasar una solución de mercurio (II) de 20  $\mu\text{g/L}$  con flujo ascendente a diferentes caudales de entrada (2 y 4 ml/s) y alturas de lecho (2 y 6 cm). Los resultados mostraron que la adsorción en columnas empacadas utilizando cáscara

de naranja depende más del caudal que de la altura de lecho y que utilizando un caudal bajo, la adsorción es alta y rápida en comparación al utilizar un caudal alto que tiende a mostrar una adsorción mucho más lenta.

## Tabla de Contenido

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo General .....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
III. MARCO TEÓRICO .....	4
3.1. Mercurio .....	4
3.1.1. Compuestos .....	6
3.1.2. Fuentes de liberación de mercurio .....	8
3.1.3. El mercurio en aguas terrestres.....	9
3.1.4. Toxicidad .....	10
3.1.5. Contaminación por mercurio.....	11
3.1.6. Técnicas de remoción de mercurio.....	17
3.2. Cáscara de Naranja .....	20
3.2.1. Características de la cáscara de naranja.....	20
3.2.2. Capacidad de intercambio catiónico de la cáscara de naranja.....	22
3.3. Adsorción .....	13
3.3.1. Biosorción de metales pesados.....	14
3.3.2. Cinética de adsorción .....	22
3.3.3. Equilibrio de adsorción .....	26
3.3.4. Adsorción de columnas empacadas.....	31
3.4. Variables que Influyen en el Proceso de Adsorción de Metales Pesados.....	32
3.4.1. Influencia del pH en la adsorción.....	32
3.4.2. Tiempos de equilibrio en la adsorción .....	33
3.4.3. Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción .....	33
IV. DISEÑO METODOLÓGICO .....	34
4.1 Material .....	34
4.1.1 Solución de mercurio.....	34
4.1.2 Cáscara de naranja .....	34
4.1.3 Reactivos.....	35
4.2 Condiciones de Operación.....	35
4.2.1 Influencia del pH en la capacidad de adsorción del metal mercurio.....	35
4.2.2 Cinética de adsorción del ión mercurio.....	35
4.2.3 Equilibrio de adsorción del ión mercurio.....	35



4.2.4	Columnas empacadas .....	35
4.3	Método .....	36
4.3.1	Tratamiento de la cáscara de naranja .....	36
4.3.2	Caracterización de la cáscara de naranja.....	37
4.4	Influencia del pH en la Adsorción.....	39
4.5	Determinación de la Cinética de Adsorción (Curvas de Velocidad) .....	39
4.6	Determinación del Equilibrio de Adsorción.....	40
4.7	Determinación de la Adsorción de Columnas Empacadas .....	40
4.8	Diseño Experimental .....	41
4.8.1	Determinación de pH óptimo .....	41
4.8.2	Determinación de la cinética de adsorción .....	42
4.8.3	Determinación de las isothermas de adsorción .....	43
4.8.4	Determinación de adsorción en columnas empacadas .....	44
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	46
5.1	Producción de Cáscara de Naranja .....	46
5.2	Influencia del pH en la Capacidad de Adsorción del Mercurio .....	46
5.3	Cinética de Adsorción de Mercurio .....	48
5.3.1	Cinética de adsorción en sistemas batch de 15 µg/L mercurio .....	49
5.3.2	Cinética de adsorción en sistemas batch de 25 µg/L mercurio .....	53
5.4	Equilibrio de Adsorción de Mercurio.....	58
5.5	Adsorción de Mercurio en Columnas Empacadas .....	63
5.5.1	Porosidad total del lecho de biomasa .....	63
5.5.2	Remoción de Hg en columnas empacadas .....	63
VI.	CONCLUSIONES .....	68
VII.	RECOMENDACIONES.....	69
VIII.	REFERENCIAS .....	70
IX.	ANEXOS.....	74

## Lista de Tablas

Tabla 1.	Propiedades químicas del mercurio .....	7
Tabla 2.	Sales de mercurio más importantes .....	8
Tabla 3.	Porcentajes estimadas de mercurio natural .....	12
Tabla 4.	Composición físico - químico de la cáscara de naranja .....	21
Tabla 5.	Capacidad de intercambio catiónico de distintos materiales adsorbentes .....	22
Tabla 6.	Características generales de fisisorción y quimisorción .....	14
Tabla 7.	Ecuaciones de los modelos cinéticos para la adsorción de iones metales.....	24
Tabla 8.	Parámetros operacionales.....	36
Tabla 9.	Parámetros a utilizar para la obtención de pH óptimo en la adsorción con cáscara de naranja .....	42
Tabla 10.	Diseño de experimentos para pH optimo .....	42
Tabla 11.	Parámetros a utilizar para la cinética de adsorción con cáscara de naranja .....	43
Tabla 12.	Diseño de experimentos para la cinética de adsorción .....	43
Tabla 13.	Parámetros a utilizar para las isotermas de adsorción.....	44
Tabla 14.	Diseño de experimentos de la isotermas de adsorción con cáscara de naranja.....	44
Tabla 15.	Especificaciones de la columna de adsorción .....	45
Tabla 16.	Parámetros a utilizar para la columna empacada con flujo ascendente.....	45
Tabla 17.	Diseño de experimentos para la columna empacada con flujo ascendente utilizando cáscara de naranja.....	45
Tabla 18.	Resultados de adsorción de mercurio con distintas biombras a distintos pH .....	48
Tabla 19.	Porcentaje de adsorción y parámetros de los modelos cinéticos de adsorción del ión mercurio en cáscara de naranja .....	57
Tabla 20.	Coefficientes de correlación para el modelo de Pseudo - Segundo Orden utilizando cáscara de naranja en la adsorción con distintos metales. ....	58
Tabla 21.	Constantes y coeficientes de correlación (R <sup>2</sup> ) de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) para la adsorción de mercurio utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente .....	62
Tabla 22.	Constantes y coeficientes de correlación (R <sup>2</sup> ) de Langmuir y Freundlich para la adsorción de diferentes metales utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente .....	63

Tabla 23. Densidad de conjunto, partícula y porosidad total.....	63
Tabla 24. Adsorción de metales pesados utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente en columnas empacadas .....	67

## Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio .....	6
Figura 2. Diagrama Eh - pH para el mercurio a 25 °C y 1 bar.....	10
Figura 3. Bioacumulación de metales pesados.....	16
Figura 4. Bioadsorción de metales pesados .....	16
Figura 5. Tipos de isotermas.....	29
Figura 6. Tipos de separación por adsorción .....	30
Figura 7. Representación esquemática de isotermas de adsorción.....	30
Figura 8. Equipo a utilizar para la realización de la columna empacada (a) sin encender bomba peristáltica y (b) después del tiempo transcurrido para la experimentación .....	41
Figura 9. Resultados de Hg (II) del pH óptimo de adsorción en cáscara de naranja .....	47
Figura 10. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 µg/L del ión en 3 g del adsorbente.....	50
Figura 11. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 µg/L del ión en 7 g del adsorbente.....	51
Figura 12. Comparación entre los datos experimentales y el modelo no lineal de la ecuación de Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 µg/L con masa 3 y 7 g de adsorbente.....	51
Figura 13. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 µg/L del ión en 3 g del adsorbente.....	54
Figura 14. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 µg/L del ión en 7 g del adsorbente.....	55
Figura 15. Comparación entre los datos experimentales y el modelo no lineal de la ecuación de Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 µg/L con masa 3 y 7 g de adsorbente.....	55
Figura 16. Resultados de los modelos de la isoterma de (a) Langmuir y (b) Freundlich en el equilibrio de adsorción de Hg con cáscara de naranja .....	59

Figura 17. Comparación entre los datos experimentales y los ajustes no lineales de Langmuir y Freundlich a pH 7 .....	60
Figura 18. Comparación entre los datos experimentales y los ajustes no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) a pH 7.....	61
Figura 19. Adsorción de Hg en columnas empacadas con cáscara de naranja con altura de lecho de (a) 2 cm y (b) 6 cm con caudal de entrada de 2 ml/s.....	65
Figura 20. Adsorción de Hg en columnas empacadas con cáscara de naranja con altura de lecho de (a) 2 cm y (b) 6 cm con caudal de entrada de 4 mL .....	66

## I. INTRODUCCIÓN

El mercurio es un elemento que está presente de forma natural en el aire, agua y los suelos, la exposición a este metal (incluso a pequeñas cantidades) puede causar graves problemas de salud. El mercurio es uno de los diez productos o grupos de productos químicos que plantean especiales problemas de salud pública (OMS, 2017).

La presencia de altos niveles de mercurio en el agua originada por la movilización natural del ion tal como se encuentra en la corteza terrestre por la actividad volcánica o la erosión en las rocas, así como también la liberación antropógenas (asociadas con la actividad humana) resultante del uso intencional del mercurio en productos y procesos es un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso de estos recursos para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socio-económico.

Entre los problemas que enfrenta la sociedad actualmente destacan los relacionados con la contaminación del agua por la magnitud y diversidad que presentan. Como parte de estos, la contaminación con metales pesados constituye una de las principales amenazas por su alta toxicidad y persistencia en el ambiente (CONAGUA, 2014). Dentro de los metales contaminantes sobresale el mercurio por su alta interacción con moléculas orgánicas en la cadena trófica y por sus características físicas y químicas que dificultan su control, manejo y tratamiento (Fu & Qi, 2011).

Las principales rutas de exposición del mercurio pueden ser por ingesta o inhalación de vapor de mercurio, pudiendo ser perjudicial para los sistemas nerviosos e inmunitarios, el aparato digestivo, pulmones y riñones con consecuencias a veces fatales. Las sales inorgánicas son corrosivas para la piel, los ojos, el tracto intestinal y riñones (GreenFacts, 2020).

A raíz de este problema se pretende la reducción de la concentración de este metal, hay varias formas de prevenir los efectos perjudiciales para la salud, entre ellos fomentar las energías limpias, dejar de utilizar mercurio en las minas auíferas, acabar con la minería del mercurio o eliminar progresivamente productos no esenciales que contienen mercurio.

La reducción de los niveles de mercurio en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial y a nivel nacional ya que en Nicaragua es el segundo metal más peligroso después del arsénico. Existen diferentes técnicas para remover mercurio del agua tales como precipitación química, intercambio iónico, procesos de membrana, tratamientos electroquímicos, entre otros. Sin embargo,

la adsorción ha llamado la atención de los investigadores debido a su alta eficiencia, fácil operación y bajo costo; aunque se han encontrado con algunas desventajas como la desactivación de su superficie por presencia de iones competitivos (Diallo & Fromer, 2014).

Recientemente se está optando a utilizar biomásas a partir de residuos orgánicos para la retención de metales pesados, puesto que estudios revelan que tienen alta eficiencia de adsorción. Además, esta tecnología presenta un gran potencial, pues las biomásas son naturales, se pueden obtener en grandes cantidades, son económicos y pueden remover selectivamente iones metálicos de soluciones acuosas (Acosta, Cardenas, & Martínez, 2010).

Sin embargo, aunque se han realizados diversas investigaciones sobre el contenido de las aguas con mercurio en Nicaragua; no existe evidencia alguna de estudios sobre remoción de mercurio utilizando filtros o biofiltros a partir de cáscara de naranja para obtener agua potable apta para consumo humano, por tanto, este estudio servirá de guía para otros y así ser aplicado sobre aguas naturales contaminadas con este metal.

Es por ello que con la ejecución de esta investigación se obtuvo una biomasa a partir de los residuos de cáscara de naranja, para la adsorción de mercurio en aguas naturales ya que estudios revelan que la cáscara de naranja tiene una alta eficiencia para retener metales pesados y así determino la cinética y equilibrio de adsorción de mercurio en sistemas batch y columnas empacadas.

Éste trabajo se llevó a cabo con aguas sintéticas elaboradas en el laboratorio de ambiental controlando la concentración de mercurio y considerando diferentes condiciones de operación (pH, masa de bioadsorbente, altura de lecho, caudal de entrada), por consiguiente, a esto se elegirán las mejores condiciones de operación y será de suma importancia ya que al obtener resultados satisfactorios de remoción se podrían implementar en tratamiento de aguas residuales y evitar desechar al ambiente efluentes con excedente de mercurio.

## **II. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

Determinar el equilibrio y cinética de adsorción en soluciones de mercurio (II) usando cáscara de naranja como bioadsorbente en sistemas Batch y columnas empacadas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar la influencia del pH en la capacidad de adsorción del metal mercurio (II) en la cáscara de naranja.
- Determinar la cinética de adsorción del ión mercurio (II) en soluciones acuosas a diferentes concentraciones y masa utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente, aplicando los modelos Pseudo - primer orden y Pseudo - segundo orden.
- Modelar el equilibrio de adsorción del ión mercurio (II) con cáscara de naranja por medio de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) a distintas concentraciones.
- Evaluar la remoción de mercurio (II) en una columna empacada considerando diferentes variables con cáscara de naranja.



### III. MARCO TEÓRICO

El agua es importante para la vida del ser humano y del medio ambiente. En la naturaleza se puede encontrar diversos tipos de agua como: aguas naturales y aguas subterráneas todos para el consumo humano.

#### 3.1 Mercurio

El mercurio es un elemento químico con número atómico 80, a temperatura ambiente es un líquido inodoro. No es buen conductor del calor comparado con otros metales, sin embargo, es buen conductor de la electricidad. Se alea fácilmente con muchos otros metales como el oro y la plata produciendo amalgamas, pero no con el hierro.

Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura por encima de los 40°C produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire por lo cual este se evapora, creando miles de partículas en vapor ya que éstas se enfrían y caen al suelo. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto: Se trata de un producto muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias. Es incompatible con el ácido nítrico concentrado, acetileno, amoníaco, cloro y otros metales (Wikipedia, Wikipedia, 2011).

El mercurio se da de manera natural en el medio ambiente y existe en una gran variedad de formas. Al igual que el plomo y el cadmio, el mercurio es un elemento constitutivo de la tierra, un metal pesado. En su forma pura, se lo conoce como mercurio "elemental" o "metálico" ( $Hg^0$ ). Rara vez se le encuentra en su forma pura, como metal líquido; es más común en compuestos y sales inorgánicas. El mercurio puede enlazarse con otros compuestos como mercurio monovalente o divalente ( $Hg^+$  y  $Hg^{2+}$ , respectivamente). A partir del  $Hg^{2+}$  se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio.

Según Sánchez, Sierra, & Millán (2013), el mercurio elemental es un metal blanco plateado brillante, en estado líquido, el cual, a temperatura ambiente normalmente se utiliza en termómetros y en interruptores eléctricos. A temperatura ambiente, el mercurio metálico si no se encuentra encapsulado, se evapora fácilmente, formando vapores de mercurio.

Los vapores de mercurio son incoloros e inodoros. Cuanta más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico líquido. Algunas personas que han inhalado vapores de mercurio indican haber percibido un sabor metálico en la boca este

se extrae como sulfuro de mercurio (mineral de cinabrio) (Sánchez, Sierra, & Millán, 2013).

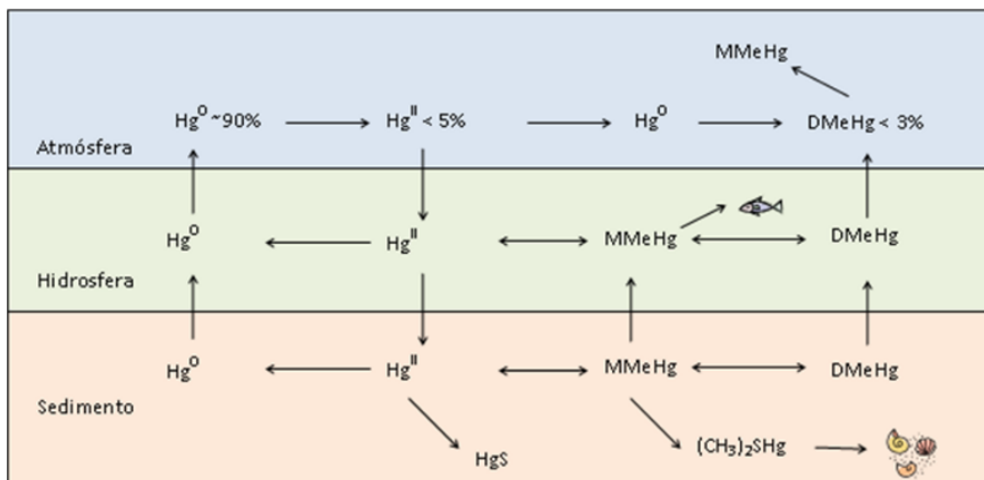
A lo largo de la historia, los yacimientos de cinabrio han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico. La forma metálica se refina a partir del mineral de sulfuro de mercurio calentando el mineral a temperaturas superiores a los 540 °C. De esta manera se vaporiza el mercurio contenido en el mineral, y luego se captan y enfrían los vapores para formar el mercurio metálico (Sánchez, Sierra, & Millán, 2013).

Varias formas de mercurio se dan de manera natural en el medio ambiente. Las formas naturales de mercurio más comunes en el medio ambiente son el mercurio metálico, sulfuro de mercurio, cloruro de mercurio y metilmercurio. Ciertos microorganismos y procesos naturales pueden hacer que el mercurio en el medio ambiente pase de una forma a otra (Martínez, 2004).

El compuesto orgánico de mercurio más común que generan los microorganismos y procesos naturales a partir de otras formas es el metilmercurio. El metilmercurio es particularmente inquietante porque puede acumularse (bioacumulación y biomagnificación) en muchos peces de agua dulce y salada comestibles, así como en mamíferos marinos comestibles, en concentraciones miles de veces mayores que las de las aguas circundantes.

El metilmercurio puede formarse en el medio ambiente por metabolismo microbico (procesos bióticos), por ejemplo, por efecto de ciertas bacterias, así como por procesos químicos que no implican a organismos vivos (procesos abióticos). Sin embargo, se suele considerar que su formación en la naturaleza se debe sobre todo a procesos bióticos (PNUMA, 2005).

La movilidad de las especies de mercurio entre los distintos ecosistemas terrestres se describe en el ciclo biogeoquímico del mercurio.



**Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio**

Fuente: Carro de Diego, (2012).

### 3.1.1 Compuestos

Algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio son: Sulfuro de mercurio ( $HgS$ ), óxido de mercurio ( $HgO$ ) y cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ). A estos compuestos también se les conoce como sales de mercurio. La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro de mercurio, que es rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz.

Algunas sales de mercurio (como el  $HgCl_2$ ) son lo bastante volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos (o divalentes) de mercurio hacen que su deposición de la atmósfera sea mucho más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental (LENNTECH, 2015).

Tabla 1. Propiedades químicas del mercurio

Propiedades	Descripción
Número atómico	80
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Radio Covalente (Å)	1,49
Radio iónico (Å)	1,10
Radio atómico (Å)	1,57
Configuración electrónica	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Primer potencial de ionización (eV)	10,51
Masa atómica (g/mol)	200,59
Densidad (g/mL)	16,6
Punto de ebullición (°C)	357
Punto de fusión (°C)	-38,4

Fuente: LENNTECH, (2015).

Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos "orgánicos" de mercurio u organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio (como el dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio), pero el más conocido de todos es el metilmercurio. Al igual que los compuestos orgánicos de mercurio, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como "sales" (cloruro de metilmercurio y acetato de fenilmercurio). Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido incoloro (PNUMA, 2005).

Tabla 2. Sales de mercurio más importantes

Nombre	Fórmula	Descripción
Fulminato	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	Usado como detonante. Es muy corrosivo y altamente venenoso.
Cloruro de Mercurio (I) o Calomelanos	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Compuesto blanco, poco soluble en agua. Se ha usado como purgante, antihelmíntico y diurético.
Cloruro de Mercurio (II)	$\text{HgCl}_2$	Sublimado corrosivo, empleado como desinfectante. Fue el primer remedio eficaz contra la sífilis.
Sulfato de Mercurio o Cinabrio	$\text{HgS}$	Mineral de color rojo púrpura, translúcido, utilizado en instrumental científico, aparatos eléctricos, ortodoncia, etc.
Timerosal	$\text{Na}^+(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{S}-\text{Hg}-\text{C}_2\text{H}_6)\text{COO}^-$	Usado como agente bacteriostático análogo al merthiolate.
Mercurio rojo	$\text{Hg}$	Usado en la fabricación de bombas sucias.

Fuente: Wikipedia, (2011).

### 3.1.2 Fuentes de liberación de mercurio

Las emisiones de mercurio se pueden agrupar en cuatro categorías (PNUMA, 2005):

- **Fuentes naturales:** Liberaciones debidas a la movilización natural del mercurio tal como se encuentra en la corteza terrestre, como la actividad volcánica o la erosión de las rocas.
- **Liberaciones antropógenas (asociadas con la actividad humana):** Resultante de la movilización de impurezas de mercurio en materias primas como los combustibles fósiles en particular el carbón, y en menor medida el gas y el petróleo y en otros minerales extraídos, tratados y reciclados.
- **Liberaciones antropógenas (uso intencional del mercurio):** Resultante de productos y procesos durante su fabricación, los derrames, la eliminación o incineración de productos agotados y liberaciones de otro tipo.
- **Removilización de liberaciones antropógenas pasadas:** Resultante del mercurio depositado en suelos, sedimentos, masas de aguas, vertederos y acumulaciones de desechos o residuos.

### 3.1.3 El mercurio en aguas terrestres

Existen una serie de vías a partir de las cuales el mercurio puede entrar en el dominio de las aguas terrestres.  $\text{Hg}^{2+}$  y metilmercurio pueden ser depositados directamente desde la atmósfera por vía húmeda o seca sobre cuerpos de agua terrestres; ambos también pueden ser incorporados a las aguas terrestres por acción de la lluvia ( $\text{Hg}$  complejado a suelo/humus en suspensión o a denominación de origen controlada); por otro lado, este lavado y arrastre de mercurio desde el suelo a las aguas terrestres puede realizarse a partir de corrientes de agua subterráneas (Martínez, 2004).

Los coeficientes de partición de sedimento o suelo sobre agua ( $K_d$ ), son muy favorables a la permanencia del mercurio ( $\text{Hg}$ ) en la fase sólida, una parte de este  $\text{Hg}^{2+}$  entrará en el sistema acuático sobre todo si existe una elevada concentración de materia orgánica disuelta en la columna de agua. Normalmente, las concentraciones de  $\text{Hg}$  total y de metilmercurio correlacionan positivamente con la concentración de DOC (Denominación de Origen Controlada) en agua de lagos (Martínez, 2004).

El mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ) también puede ser producido en aguas terrestres a partir de la reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  por los ácidos húmicos presentes en suelos o sedimentos. Igualmente, la demetilación del metilmercurio puede llevarse a cabo en presencia de luz solar. Una parte (pequeña) de este  $\text{Hg}^0$  permanecerá disuelto mientras que la mayoría pasará a la atmósfera por volatilización (Martínez, 2004).

La variación de la concentración de las diferentes especies de mercurio con respecto al pH se muestra en la Figura 2. La especie  $\text{HgCl}_2^0_{\text{aq}}$  sólo es importante en aguas ácidas, que son raras de forma natural, pero se puede encontrar en el drenaje de las minas u obtención de cloruro de vinilo a partir de acetileno. En el rango de pH típico de la mayoría de las aguas naturales (pH 5 – 8,5), es más probable que se presente en la especie  $\text{Hg}^0_{\text{aq}}$ , de la cual no se aprecian cambios variantes en este rango de pH del metal en estudio.

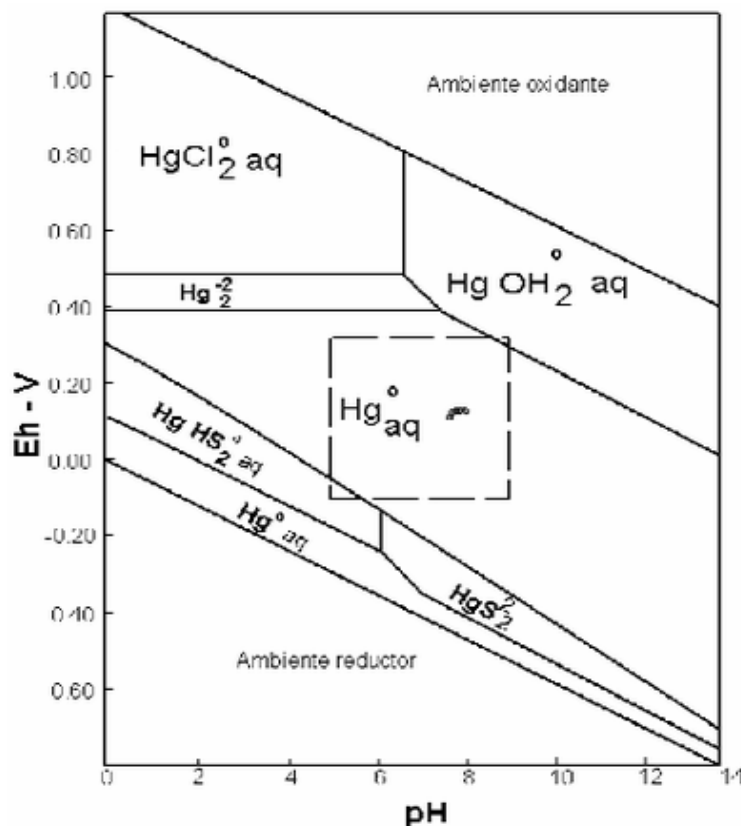


Figura 2. Diagrama Eh - pH para el mercurio a 25 °C y 1 bar

Fuente: Stolzenburg, (1986).

### 3.1.4 Toxicidad

La toxicidad del mercurio depende de su forma química y, por lo tanto, los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio, o a los compuestos orgánicos de mercurio (en particular los compuestos de alquimercurio como sales de metilmercurio y etilmercurio, y el dimetilmercurio). Las fuentes de exposición también varían notablemente de una a otra forma de mercurio (PNUMA, 2005).

En cuanto a los compuestos de alquimercurio, de los cuales el metilmercurio es, con mucho, el más importante, la fuente de exposición más significativa es la dieta, particularmente la dieta a base de pescados y mariscos. En el caso del vapor de mercurio elemental, la fuente más importante para la población en general son las amalgamas dentales, pero a veces la exposición en el ambiente de trabajo puede ser muchas veces mayor.

Aunque se sabe que el mercurio y sus compuestos son sustancias sumamente tóxicas cuyos efectos potenciales deben ser detenidamente estudiados, el grado de toxicidad de estas sustancias, sobre todo la del metilmercurio, está actualmente en discusión. Las investigaciones de la última década muestran que los efectos tóxicos pueden generarse a concentraciones más bajas, y que podrían afectar a más población mundial de lo que se había pensado. Como los mecanismos de ciertos efectos tóxicos sutiles y la demostración de su existencia son cuestiones sumamente complejas, todavía no se ha llegado a comprender en su totalidad este problema (PNUMA, 2005).

### **3.1.5 Contaminación por mercurio**

#### **➤ Efectos en el medio ambiente**

El mercurio, el plomo y el arsénico son tóxicos. No obstante, hay muchos errores muy extendidos sobre la magnitud y los peligros de la contaminación ambiental debida al mercurio y otros elementos tóxicos. Debe destacarse en primer lugar que la toxicidad del elemento y sus diversos compuestos pueden ser muy diferentes. Para que el mercurio ejerza sus efectos tóxicos debe incorporarse al organismo bien a través del aparato digestivo o a través de los pulmones (Olivarez & Guevara, 2016).

El mercurio entra en el medio ambiente desde un gran número de fuentes diversas relacionadas con el uso del elemento por el hombre. Estas incluyen los productos químicos de laboratorio desechados, baterías, termómetros rotos, amalgamas dentales y, anteriormente, fungicidas para el césped y productos farmacéuticos. Los efluentes de alcantarillado contienen en ocasiones hasta 10 veces el nivel de mercurio que se encuentra en las aguas naturales típicas.



**Tabla 3. Porcentajes estimadas de mercurio natural**

<b>Contaminantes</b>	<b>Porcentajes de Mercurio</b>
Centrales térmicas	65%
Producción de oro	11%
Producción de metales no ferrosos	6,8%
Producción de cemento	6,4%
Vertederos	3%
Producción de sosa cáustica	3%
Producción de acero y arrabio	1,4%
Producción de mercurio para baterías	1,1%
Otras fuentes	2%

Fuente: Wikipedia, Mercurio (Elemento), (2018).

### ➤ Efectos en humanos

Las amalgamas de mercurio se han utilizado durante mucho tiempo en odontología sin que produzcan efectos dañinos gracias a su insolubilidad. La presión de vapor de mercurio es muy pequeña, pero si se inhala vapor de mercurio durante períodos prolongados pueden incorporarse pequeñas cantidades de este metal al organismo a través de los pulmones y la concentración tóxicas puede ir acumulándose paulatinamente.

Los compuestos solubles de mercurio son igualmente peligrosos por su accesibilidad al organismo a través del aparato digestivo (Olivarez & Guevara, 2016). La inhalación prolongada de vapores de mercurio puede dar lugar a dolores de pecho, disnea (dificultad en la respiración), hemoptisis (expulsión de sangre por los pulmones) y en algunas ocasiones neumonitis intersticial que puede dar lugar a la muerte (Martínez, 2004).

La ingestión de compuestos mercúricos, en particular de cloruro de mercurio, puede causar gastroenteritis ulcerosa y necrosis tubular aguda causando la muerte por anuria (ausencia de micción) en caso de no realizarse diálisis.

El sistema central nervioso es el órgano crítico en la exposición a vapores de mercurio. La exposición aguda da lugar a reacciones psicóticas caracterizadas por delirios, alucinaciones y tendencias suicidas.

El riñón es el órgano diana en el caso de ingestión de sales de mercurio inorgánico divalente, pudiéndose desarrollar síndromes nefríticos como resultados de una respuesta inmunotóxicas.

En cuanto al metilmercurio se refiere, el sistema nervioso vuelve a ser el principal tejido diana. La visión y la audición, así como aquellas regiones cerebrales relacionadas con la coordinación (especialmente el cerebelo), son las funciones más afectadas. Los primeros efectos de la intoxicación son síntomas no – específicos como parestesia (sensación de hormigueo), malestar y visión borrosa.

En dosis altas, el metilmercurio afecta al sistema nervioso periférico dando lugar a síntomas de debilidad neuromuscular. Hay que remarcar además que, en casos de intoxicación crónica, estos síntomas son irreversibles debido a la destrucción de células neuronales (Martínez, 2004).

### **3.1.6 Adsorción**

La adsorción es un proceso donde uno o más componentes (adsorbatos) son atraídos y unidos a la superficie de un sólido (adsorbente) con las que están en contacto. La naturaleza exacta de la unión (iónica, covalente o metálica) depende de las propiedades de las especies involucradas, pero el material adsorbido es generalmente clasificado exhibiendo fisisorción, quimisorción o sorción electrostática (Benavente, 2008).

Algunas características que son útiles para reconocer la fisisorción y la quimisorción se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Características generales de fisisorción y quimisorción**

Fisisorción	Quimisorción
- Bajo calor de adsorción (< 2 o 3 veces el calor latente de evaporación).	- Alto calor de adsorción (<2 o 3 veces el calor latente de evaporación).
- Temperaturas relativamente bajas, siempre por debajo de la temperatura crítica del adsorbato.	- Altas temperaturas.
- No específico.	- Tipos de interacción: fuerte; unión covalente entre adsorbato y superficie.
- La adsorción toma lugar en monocapa o multicapa.	- La adsorción toma lugar solo en una monocapa.
- Sin disociación de especies adsorbidas.	- Alta energía de activación.
- Rápida, no activada, reversible.	- Aumento de la densidad electrónica en la interfase adsorbente – adsorbato.
- No hay transferencia de electrones, aunque puede ocurrir polarización de sorbato.	- Reversible solo a altas temperaturas.

Fuente: Ruthven, (1984).

Los fenómenos de adsorción se utilizan cada vez más para realizar una separación o purificación a volumen deseada. Los procesos de separación por adsorción se utilizan a nivel industrial. Sin embargo, para que un proceso de adsorción se implemente a escala comercial, deber estar disponible un adsorbente adecuado en cantidades de tonelaje a un bajo costo económico (Ruthven, 1984).

Un entendimiento apropiado de los procesos y diseños del equipo de adsorción demandan el conocimiento del equilibrio de la isoterma y la cinética de adsorción. El primero determina la capacidad de adsorción y el segundo determina la velocidad de adsorción (Benavente, 2008).

### 3.1.7 Biosorción de metales pesados

El término "biosorción", se utiliza para referirse a la captación de iones de metales por una biomasa viva o inactiva, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción

o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso de biosorción (Huerta, 2006).

### **3.1.7.1 Tipos de biomasa utilizadas para la biosorción de metales**

- Biosorción de metales pesados con biomasa inactivas

La aplicación de este tipo de biomasa ofrece ciertos beneficios sobre las células vivas; por ejemplo, estas últimas son más sensibles a la concentración de iones metálicos, las variables ambientales y las condiciones de funcionamiento.

Este tipo de biomasa tiene la ventaja que se puede obtener fácilmente y a bajo costo a partir de fuentes industriales como subproducto industrial de desecho, además de que la biomasa se puede utilizar en varios ciclos y los metales absorbidos pueden ser recuperados fácilmente, además es altamente útil para bioabsorber metales en solución como mercurio, plomo, arsénico, cromo y zinc.

- Biosorción de metales pesados con biomasa vivas

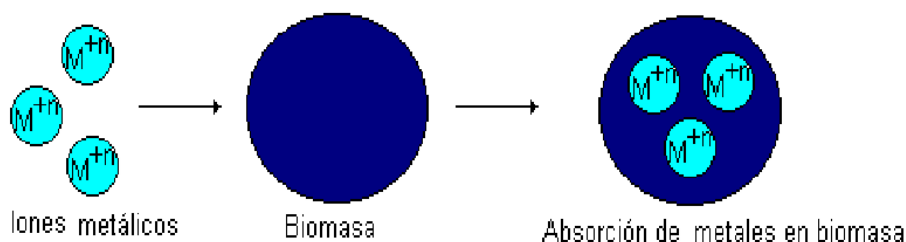
La captura de metales pesados a través de microorganismos vivos depende de la edad del cultivo, composición del medio de crecimiento, pH de la solución de metal y la temperatura. Por lo general, la cinética de biosorción del metal es bifásica, con una fase inicial de captación rápida aproximadamente 90% en los primeros 10 minutos de incubación y con una fase lenta que puede tardar 4 horas o más. Se ha demostrado que hay células vivas capaces de remover eficientemente cobre, oro, zinc, cadmio, manganeso y cromo (Rodas & Ñurinda, 2016).

### **3.1.7.2 Mecanismos de atracción de metales pesados**

Los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales (Huerta, 2006). Hay dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa los cuales son:

- Bioacumulación

Este primer mecanismo es basado en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasa vivas. En la Figura 3 se puede observar el mecanismo de bioacumulación.

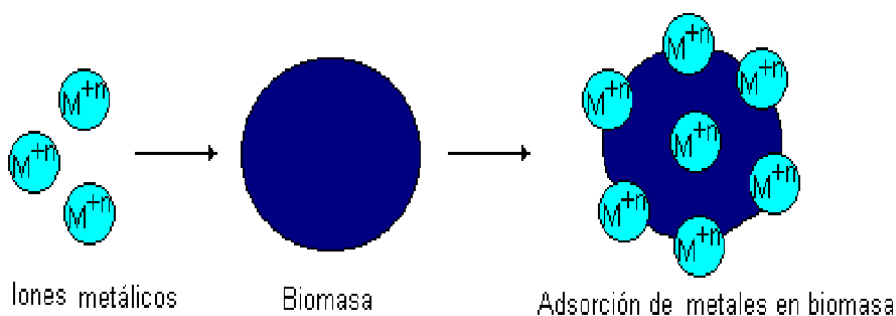


**Figura 3. Bioacumulación de metales pesados**

*Fuente: Huerta, (2006).*

- Bioadsorción

Este segundo mecanismo es basado en la adsorción de los iones por biomasa muerta tratada con sustancias químicas y sin tratar. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación y atracción electrostática. En la Figura 4 se puede apreciar el mecanismo de Bioadsorción.



**Figura 4. Bioadsorción de metales pesados**

*Fuente: Huerta, (2006).*

El uso de la biomasa inactiva tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, al adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de metales es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.

No obstante, se deben tener en cuenta los inconvenientes que este proceso conlleva tales como: Una rápida saturación del sólido, alta sensibilidad hacia los cambios de pH, y el hecho que el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros (Pinzón & Vera, 2009).

Algunos de estos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la detoxificación de efluentes industriales que contienen metales.

### **3.1.8 Técnicas de remoción de mercurio**

La reducción del mercurio (II) depende directamente de las condiciones del medio y de la presencia de sustancias orgánicas que favorezcan el proceso redox. En el medio la reducción de  $Hg^{2+}$  a  $Hg^{\circ}$  se puede iniciar principalmente por microorganismos, por fotólisis directa o por sustancias húmicas. La reducción fotoquímica tiene lugar en aguas superficiales en presencia de oxígeno o a través de microorganismo y particulado mineral en medio anóxicos (Carro de Diego, 2012).

En el medio acuático, el 80 % de la materia orgánica disuelta está formada por sustancias húmicas, una mezcla compleja que proviene de residuos de la descomposición de animales y plantas. El mercurio y otros metales traza están generalmente enlazados a los grupos ácidos de la materia orgánica; siendo lo más abundantes los ácidos carboxílicos y los fenoles. Las fracciones de ácidos fúlvicos y húmicos en la materia orgánica son capaces de reducir el mercurio iónico a mercurio metálico. Asimismo, la disponibilidad de mercurio puede disminuir para los procesos de metilación gracias a que la materia orgánica mejora la reducción fotoquímica  $Hg^{2+}$  a  $Hg^{\circ}$  (Díaz, 2014).

Algunos estudios demuestran que en ambientes anóxicos, la materia orgánica reducida no sólo es capaz de llevar a cabo la reducción del mercurio, sino que también reacciona con el  $Hg^{\circ}$  para formar complejos  $Hg$  – materia orgánica (Díaz, 2014).

En 2018 se utilizó un nuevo método para la reducción de mercurio el cual consiste en usar un proceso electroquímico desarrollado por el equipo de Björn Wickman y Cristian Tunsu, de la universidad Chalmers de Tecnología en Suecia, demostrando una remoción del 99%.

Cuando los iones de mercurio (morado claro) en un líquido se acercan a un electrodo de platino, son atraídos a la superficie de este, donde se ven reducidos a mercurio metálico.

En el electrodo, los átomos de mercurio (morado oscuro) y los de platino (gris) dan forma a una aleación muy estable, y de este modo el mercurio se elimina del agua (Tarazona, 2018).

Algunas otras tecnologías convencionales según (Carro de Diego, 2012):

### ➤ **Precipitación química**

La precipitación química es una técnica muy efectiva y ha sido la más aplicada para la eliminación de metales al tratarse de una tecnología sencilla y barata. Las especies metálicas se precipitan variando el pH del medio, normalmente por adición de algún compuesto químico, quedando, así como residuo un lodo cargado con el metal que se puede separar por sedimentación o filtración, siendo una de las más utilizadas las que implican una formación de un hidróxido o un sulfuro (Carro de Diego, 2012).

Algunas desventajas de esta técnica residen en la necesidad de añadir otros compuestos químicos de forma precisa, la eliminación del metal no siempre alcanza los mínimos requeridos por las regulaciones medioambientales y como es evidente es necesario tratar el lodo cargado obtenido como residuo, Esta tecnología se ha desarrollada combinada con otras para mejorar la eficiencia siendo una de ellas la nanofiltración y el intercambio iónico.

### ➤ **Intercambio iónico**

El intercambio iónico es una técnica efectiva, la cual presenta una alta capacidad de tratamiento de residuos y una cinética rápida; sin embargo, no es muy utilizada especialmente a gran escala por tratarse de una técnica relativamente costosa (Volesky, 2003).

Las sustancias que intervienen en los intercambios iónicos poseen estructura granular que presentan en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden intercambiar los iones negativos o positivos fijados en estos radicales por iones del mismo signo en la disolución en contacto con ellos. Las resinas iónicas son polímeros insolubles con grupos químicos activos. Siendo los más comunes los que tienen grupos ácidos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) y grupos ácidos carboxílicos (-COOH) (Carro de Diego, 2012).

Se han realizado remociones de mercurio (II) por medio de intercambio iónico con zeolita la cual depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en la determinación de los cationes, ya sea por: Temperatura, naturaleza de los cationes,

concentración de los cationes en la solución, solvente, y la estructura de la zeolita (Jiménez, 2005).

### ➤ **Filtración con membrana**

Hay diferentes tipos de membranas que presentan elevadas capacidades de retención de metales pesados. La filtración es una técnica fácil a nivel operacional y requiere poco espacio. Dentro de la filtración con membrana se engloban la ultrafiltración, la ósmosis inversa, nanofiltración la electrodiálisis (Fu & Qi, 2011).

La filtración por membrana se emplea comúnmente para tratar y recuperar sales metálicas de residuos generados en procesos galvanoplásticos, en el reciclaje de aceites, en la producción de alimentos y bebidas y en la explotación y producción de hidrocarburos (Rubio, Muñoz, & Gualtero, 2015).

### ➤ **Coagulación y filtración**

La coagulación es la desestabilización de coloides por neutralización de las fuerzas que los mantienen separados, es una de las técnicas más utilizadas, pero principalmente se aplica a los coloides hidrófobos y a las partículas en suspensión. La floculación es la acción de los polímeros de formar puentes entre los flóculos (agregación de sólidos en suspensión en el medio líquido) y unir las partículas en grandes aglomeraciones. Una vez separadas en grandes grupos se pueden eliminar del medio por filtración o flotación (Carro de Diego, 2012).

Generalmente estas etapas no permiten tratar todos los metales pesados en aguas, por lo que requieren de la utilización de otra técnica acoplada para completar el proceso (Fu & Qi, 2011).

### ➤ **Tratamiento electroquímico**

Los procesos electroquímicos implican la aplicación de un potencial para mover partículas iónicas cargadas en disolución de un medio a otro. Esta técnica conlleva la deposición de los iones metálicos en la superficie de un cátodo y permite recuperar los metales en su estado fundamental. Los metales pueden ser eliminados de forma selectiva variando el potencial eléctrico aplicado (Carro de Diego, 2012).



En algunos casos, con esta tecnología tampoco se alcanzan los niveles requeridos de eliminación del metal debido a la baja velocidad de transferencia de masa de los iones que migran en disolución (Fu & Qi, 2011).

### ➤ **Oxidación - Reducción**

Las reacciones de oxidación – reducción se usan en el tratamiento de aguas contaminadas con metales para transformar un estado de oxidación del metal en el que está disuelto en otro estado de oxidación que permita su eliminación como precipitado. El control del pH es determinante para llevar a cabo esta técnica (Wase & Forster, 1990).

### ➤ **Extracción líquido - líquido**

Este tipo de extracción se basa en la separación de un soluto de un líquido inerte por medio de otro líquido como disolvente. Se utiliza mucho para la extracción de fenoles de residuos que provienen de refinerías. Se consiguen elevadas eliminaciones del contaminante (Wang, Chang, & Shammass, 2009).

## **3.2 Cáscara de Naranja**

La cáscara de naranja es un subproducto de la industria alimentaria que supone un gran problema ya que son residuos que ocupan un gran volumen y hasta el momento no tiene tanta utilidad (NOBBOT, 2017).

La piel de la naranja, el pomelo o la mandarina supone un residuo problemático para la industria alimentaria. Se calcula que en el mundo se producen 38,2 millones de toneladas al año de cáscaras (La Vanguardia, 2017).

### **3.2.1 Características de la cáscara de naranja**

Pinzón-Bedoya & Cardona Tamayo, (2008) han realizado estudios en los que detallan la caracterización de la cáscara de naranja para evaluar su uso como material biosorbente, los resultados obtenidos muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol; un contenido en Carbono, Hidrogeno, Nitrógeno y cenizas. Se determinó también que el poder calorífico de estas cáscaras es de 15,910 kJ/Kg.

La cáscara de naranja está formada por dos partes, la capa interna llamada albedo (la parte blanca) y la parte externa llamada flavedo. A continuación, se muestra la composición físico – química de la cáscara de naranja mostrado en la Tabla 5:

**Tabla 5. Composición fisicoquímica de la cáscara de naranja**

Composición		
Componentes principales (%)	Materia Seca	90,00
	Proteína	6,00
	Carbohidratos	62,70
	Grasas	3,40
	Fibra	13,00
	Cenizas	6,90
Minerales (%)	Calcio	2,00
	Magnesio	0,16
	Fósforo	0,10
	Potasio	0,62
	Azufre	0,06
Vitaminas (mg/kg)	Colina	770,00
	Niacina	22,00
	Ac. Pantoténico	14,96
	Riboflavina	22,20
Aminoácidos (%)	Arginina	0,28
	Cistina	0,11
	Lisina	0,20
	Metionina	0,11
	Triptófano	0,06

Fuente: Demain & Solomon, (1986).

### 3.2.2 Capacidad de intercambio catiónico de la cáscara de naranja

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una medida de la suma total de cationes intercambiables que tiene un material adsorbente. Los resultados obtenidos en la determinación por triplicado de este parámetro indicaron un valor promedio del mismo de 8,04 (meq/100 g muestra). Este valor se puede comparar con los valores obtenidos para otros tipos de materiales utilizados como adsorbente, aunque comparativamente corresponde a un valor intermedio con relación a los otros materiales reportados, tal y como lo demuestran los datos de la

Tabla 6.

**Tabla 6. Capacidad de intercambio catiónico de distintos materiales adsorbentes**

Material Vegetal	C.I.C (meq/100 g)
Sepiolita (Vallecas)	5,20
Cáscara de naranja	8,04
Sepiolita (Orera)	9,10
Caolín	14,80
Posidonia oceánica	24,31
Turba Carbonizada	25,00
Lignito carbonizado	45,00
Bentonita	89,00
Turba molida fundida	150,00
Cenizas de turba molida	200,00

Fuente: Gil & Zavala, (2005).

### 3.2.3 Cinética de adsorción

La adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos (adsorbatos) de una fase fluida a una de partículas sólidas (adsorbente) y ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no solo de la composición del adsorbente sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución (Flores & Barahona, 2008).

Hay dos tipos de adsorción (Crockford & Knight, 1964): adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la adsorción física, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente por las fuerzas de Van der Waals. Esta

adsorción se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo, y para las mayorías de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. También en esta adsorción la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas.

La adsorción química, supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la adsorción química o quimisorción, únicamente en una capa monomolecular. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor en la adsorción física.

La cinética de adsorción determina la velocidad de adsorción de los metales. Ésta se ve influenciada por las reacciones de adsorción y la transferencia de masa de los iones metálicos desde el seno de la solución hacia los sitios de adsorción en la superficie y en el interior de las partículas adsorbentes (Crockford & Knight, 1964).

Modelos simplificados pueden ser usados para examinar datos experimentales en sistema Batch e identificar el mecanismo controlante en la velocidad para los procesos de adsorción. De estos modelos los más usados para describir la adsorción del metal son (Gerente, 2007):

- ❖ Modelo de Pseudo - Primer Orden
- ❖ Modelo de Pseudo - Segundo Orden
- ❖ Modelo de Difusión Intrapartícula

**Tabla 7. Ecuaciones de los modelos cinéticos para la adsorción de iones metales**

Modelo	Ecuación	Observaciones
Ecuación de Lagergren de Pseudo – Primer Orden	$dq_t = K_1(q_e - q_t) \cdot dt$ (1)	$q_e$ y $q_t$ son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo respectivamente, $K_1$ es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo - Primer Orden.
Ecuación de Pseudo – Segundo Orden	$dq_t = K_2(q_e - q_t)^2 \cdot dt$ (2)	$q_e$ y $q_t$ son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo respectivamente, $K_2$ es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo - Segundo Orden.

Fuente: Benavente, (2008).

- **Modelo de Pseudo - primer orden**

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado.

La ecuación de Pseudo primer orden de Lagergren es expresada de la siguiente forma de la Ecuación (1) (Gerente, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Donde la  $K_1$  (1/min) es la constante cinética de adsorción de primer orden,  $q_e$  y  $q_t$  (mg/g) corresponde a las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo  $t$ , respectivamente; donde el parámetro  $q_e$  debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo. Después de la integración y aplicando las condiciones límites,  $t = 0$  a  $t = t$  y  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  la forma integrada de la Ecuación (1) es:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

La Ecuación (1) se transforma a su forma lineal para aplicarla en el análisis de los datos cinéticos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (5)$$

De acuerdo a (Gerente, 2007), las principales desventajas de este modelo son:

- La ecuación linealizada (5) no proporciona valores teóricos de  $q_e$  que concuerden con los valores experimentales de  $q_e$ , y
- Las gráficas son solo lineales durante aproximadamente los primeros 30 minutos. Más allá de este período inicial de 30 minutos, los datos experimentales y los resultados teóricos no se correlacionan bien.

De esta forma, representando los valores de  $\ln(q_e - q_t)$  en función de  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción  $k_1$  y la capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio ( $q_e$ ) a partir de la pendiente y la intersección de la recta.

- **Modelo de Pseudo - segundo orden**

Este modelo supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. La capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción es controlada por la quimisorción.

La ecuación de Pseudo segundo orden se expresa de la siguiente forma de la Ecuación (2) (Gerente, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\mu\text{g/g}$ ) y en el tiempo  $t$  respectivamente, siendo  $K_2$  la constante de Pseudo segundo orden de adsorción ( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$ ). Después de la integración y aplicando las condiciones límites  $t = 0$  a  $t = t$  y  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , la forma integrada de la Ecuación (2).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (7)$$

Donde la Ecuación (7) puede ser transformada a su forma lineal para aplicarla a los datos experimentales de análisis cinéticos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

De esta forma, se puede obtener el valor de la constante de velocidad del proceso de adsorción  $K_2$  y la capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio ( $q_e$ ) representando los valores de  $t/q_t$  vs  $t$ , a partir de la pendiente e intercepción de la recta (Gerente, 2007).

### 3.2.4 Equilibrio de adsorción

La adsorción generalmente se describe mediante isothermas que muestran cuánto soluto puede ser adsorbido por el adsorbente a una temperatura dada. Una isoterma de adsorción relaciona la concentración de soluto en la superficie del adsorbente con la concentración del soluto en el fluido con el cual el adsorbente está en contacto. Estos valores generalmente se determinan experimentalmente, pero también hay modelos para predecirlos, tanto para la adsorción de un solo metal como para la adsorción multicomponente (Benavente, 2008).

La forma más común de expresar el equilibrio consiste en demostrar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido ( $q_e$ ) como una función de la concentración del soluto que permanece en solución ( $C_e$ ) a una temperatura fija. Es una curva que relaciona la concentración de soluto en el adsorbente y en líquido con el que está en contacto.

- **Modelo de la isoterma de Langmuir**

La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto teniendo en cuenta los tres postulados establecidos por Langmuir (Sandoval & López, 2015):

1. Formación de una monocapa de moléculas adsorbidas
2. Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados
3. No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

La isoterma de adsorción de Langmuir para sistemas líquidos se representa por la Ecuación (9) la cual corresponde a la capacidad de adsorción del ión (Benavente, 2008):

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (9)$$

Donde:

$q_{e,max}$ : Es la capacidad máxima de adsorción por el adsorbente

b: Es una constante

Siendo reordenada de forma lineal se obtiene:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{C_{eq}}{q_{e,max}} + \frac{1}{b q_{e,max}} \quad (10)$$

- **Modelo de la isoterma de Freundlich**

La isoterma de adsorción de Freundlich es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Este modelo fue desarrollado por el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich (WIKIPEDIA, 2019).

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas utilizadas para describir datos de equilibrio. Este modelo puede aplicarse a la sorción no ideal. A menudo reprime una adsorción de superficie inicial seguida de un efecto de condensación resultante de interacciones soluto - soluto extremadamente fuerte (Benavente, 2008).

Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción ( $q_e$ ), solo es aplicado a rangos de concentraciones bajos e intermedios y se expresa a través de la ecuación:

$$q_e = a_f C_{eq}^{b_f} \quad (11)$$

Donde:

$q_e$ : Capacidad de adsorción (mg/g)

$C_{eq}$ : Concentración final en el equilibrio (mg/L)

$a_f$  y  $b_f$ : Constantes empíricas de Freundlich (generalmente  $< 1$ )



Linealizando la Ecuación (11) se obtiene:

$$\log q_e = \log a_f + b_f \log C_{eq} \quad (12)$$

Los valores numéricos de las constantes de Freundlich ( $a_f$  y  $b_f$ ) se pueden encontrar a partir de la intersección y la pendiente de la forma lineal de la gráfica (Benavente, 2008). La ecuación de Freundlich no considera que todos los sitios en la superficie adsorbente sean iguales. Además, se supone que, una vez que la superficie está cubierta, aún se pueden acomodar especies adsorbidas adicionales. En otras palabras, la adsorción multicapa se predice por esta ecuación (Benavente, 2008).

- **Isoterma de Sips (Langmuir - Freundlich)**

El modelo de Sips (1948) es un modelo de isoterma ideal que contiene tres parámetros e incorpora conjuntamente las características de las isotermas de Freundlich y Langmuir. A valores altos de concentración describe una adsorción en monocapa, característica del modelo de Langmuir y, a valores de concentración bajos, su comportamiento se aproxima al modelo de Freundlich (Cardozo, Muñoz, & González, 2011).

La isoterma de Sips, por lo tanto, unifica en una sola expresión las ecuaciones de las dos anteriores isotermas, siendo su fórmula la que aparece a continuación:

$$q_e = \frac{q_m a_s^{1/b_s} C_{eq}^{1/b_s}}{1 + (a_s C_{eq})^{1/b_s}} \quad (13)$$

Donde:

$q_m$ : Capacidad máxima de adsorción (constante de Langmuir ( $\mu\text{g/g}$ ))

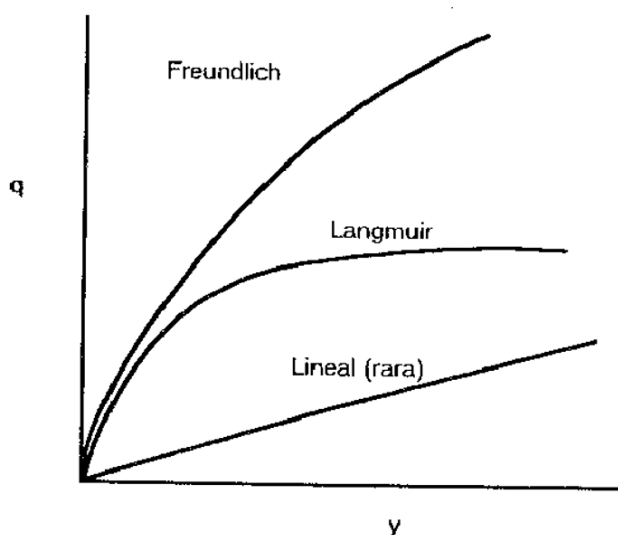
$a_s$ : Constantes de la isoterma de Sips ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )

$b_s$  Constante adimensional de la isoterma de Sips

El parámetro  $b_s$  varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Cuando  $b_s$  es menor que 1, se establece el fenómeno de cooperación positiva entre el adsorbato y el adsorbente; mientras que un valor mayor a 1, esta cooperación positiva no existe. Un valor igual a 1, asume un comportamiento tipo Langmuir.

El parámetro  $1/b_s$  representa el grado de heterogeneidad de la superficie, valores por encima de 1 muestra interacciones débiles adsorbato - adsorbente, y valores menores que 1 representan interacciones más fuertes adsorbato - adsorbente. Un valor igual a 1, asume un comportamiento de tipo Langmuir.

Teniendo un comportamiento ambas isothermas descrito en la Figura 5.



**Figura 5. Tipos de isothermas**

*Fuente: Flores & Barahona, (2008).*

Las isothermas de adsorción, son gráficos donde se representan los resultados de experimentos de adsorción que consisten en la medida de la relación entre la cantidad de gas o líquido adsorbido, sobre una determinada cantidad de adsorbente, realizándose estas medidas a una temperatura constante. Lo que se mide experimentalmente es el volumen del líquido o gas adsorbido por una cantidad de adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato (Daniel, 2004).

La Figura 6, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** representa los modelos generales de la migración de las sustancias en la fase líquida en contacto con la fase sólida. En donde las curvas I y III corresponden a modelos de separación favorable y desfavorables, respectivamente, indicando la dependencia curvilínea de la cantidad concentrada en la superficie sólida, con la cantidad que permanece en la solución. Igualmente, la curva II representa un modelo de adsorción lineal que indica una dependencia directamente proporcional con la concentración.

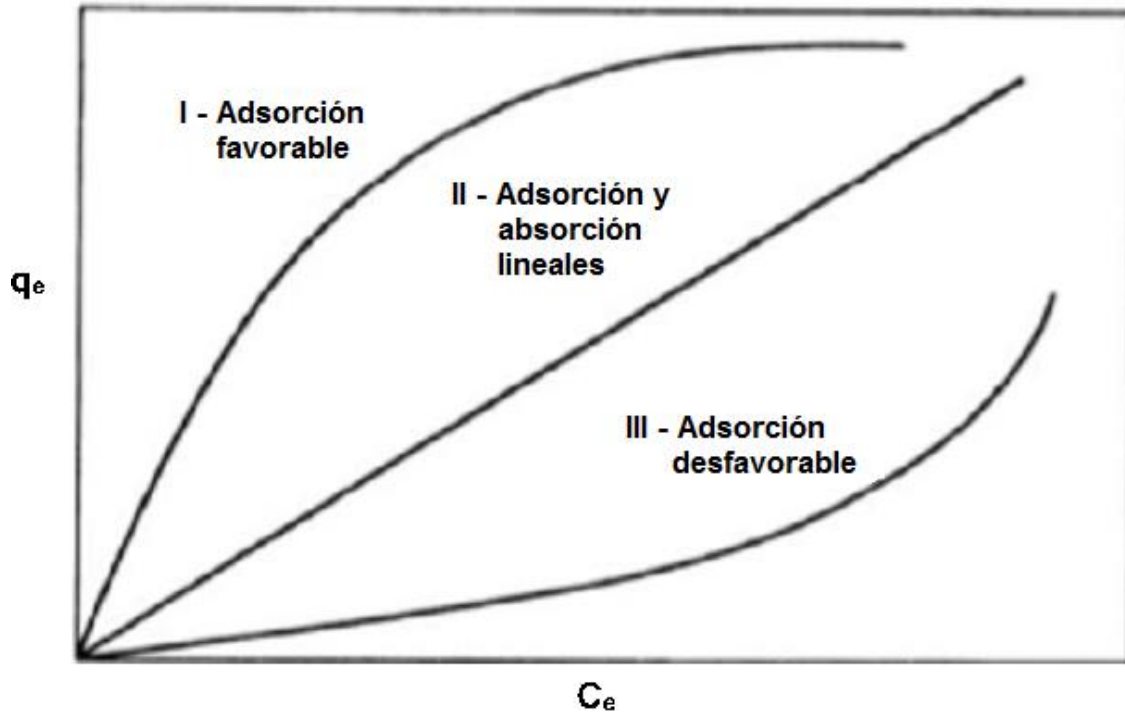


Figura 6. Tipos de separación por adsorción

Fuente: Flores & Barahona, (2008).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) reconoce seis tipos de adsorción. En la Figura 7 se ilustran esos modelos de isothermas de adsorción.

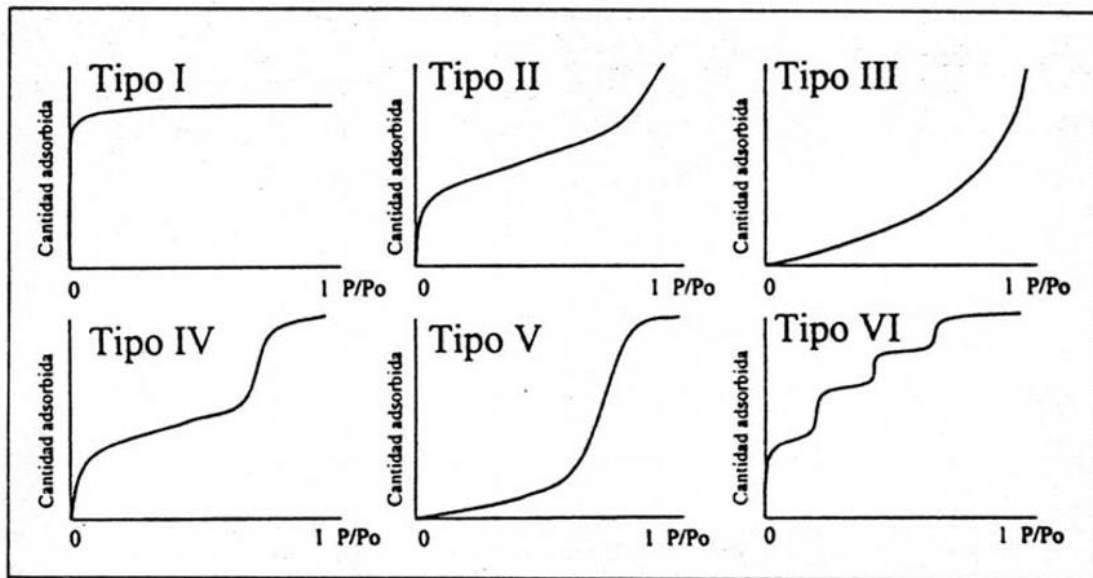


Figura 7. Representación esquemática de isothermas de adsorción

Fuente: Flores & Barahona, (2008).

- Isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas. Característica de los sólidos micro porosos.
- Isoterma tipo II es característica de sólidos macro porosos o no porosos, tales como carbón activado de origen vegetal.
- Isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato – adsorbente es baja. Ejemplo: Adsorción de agua en carbón activado grafitizado.
- Isoterma tipo IV es característica de sólidos meso porosos como algunos carbones activados de origen mineral. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- Isoterma tipo V al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones (adsorbato – adsorbente) débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: Adsorción de gases nobles en carbón activado grafitizado.

### **3.2.5 Adsorción de columnas empacadas**

Como se mencionaba anteriormente, la adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente.

La operación de adsorción en columnas empacadas consiste en hacer fluir una solución contaminada con adsorbato a velocidad constante a través del lecho. En estas operaciones a medida que avanza el tiempo el adsorbato se va acumulando en el lecho de adsorción y por lo tanto el proceso se presenta en un estado estacionario (Serrano, 2004).

#### **3.2.5.1 Porosidad total del lecho de biomasa**

Un medio poroso es aquel material o estructura que contiene espacios vacíos o poros libres de sólidos dentro de una matriz sólida o semisólida y que debe ser permeables a los fluidos (Dullien, 1996).

Un medio poroso se considera no saturado cuando los espacios libres entre los poros no están completamente llenos de uno o más fluidos líquidos homogéneos. En tanto, un medio poroso está saturado si todos sus poros interconectados están totalmente llenos con el fluido humectante (Rasmuson, 1978).

El lecho de biomasa de cáscara de naranja como material bio – adsorbente posee una porosidad total, la cual es una propiedad característica de dichos adsorbentes, ésta se determina a partir de la densidad de partícula y la densidad de conjunto:

- **Densidad de partícula ( $\rho_p$ ):** Es el cociente entre la masa de sólido y el volumen de la partícula (sólido más poroso).
- **Densidad de conjunto ( $\rho_c$ ):** Relación entre el peso de una muestra (biomasa) y su volumen de conjunto (incluye el volumen de la parte sólida, los huecos accesibles e inaccesibles de los granos y los huecos entre los granos y el recipiente que contiene la biomasa).
- **Porosidad total ( $\epsilon_t$ ):** La porosidad total de un medio poroso  $\epsilon_t$  es la proporción en volumen de espacio de poros y se puede calcular haciendo uso de las densidades de lecho o conjunto y de partícula.

### 3.3 Variables que Influyen en el Proceso de Adsorción de Metales Pesados

#### 3.3.1 Influencia del pH en la adsorción

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores de 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor de pH, entre 1,5 y 4 (Kuyucak & Volesky, 2008). Existen tres vías de influencia del pH en la adsorción del metal (Jaraba & Romero, 2012):

El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente) podría cambiar el valor del pH. Cuando el grupo de un ión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pKa) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.

Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del carbón activo, podría dañar la estructura (carbón más quitosana), creando pérdidas significativas de peso y descenso de capacidad de absorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores.

La especiación (formación de nuevas especies) del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño.

### **3.3.2 Tiempos de equilibrio en la adsorción**

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y Freundlich han sido posiblemente lo más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción: aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables.

Para la adsorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera literal con la concentración en el equilibrio, esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzarse una meseta, que no es más que aquel tiempo a partir del cual el adsorbente, por más que se mantenga en contacto con la solución, ya no produce más adsorción (Volesky, 2003).

### **3.3.3 Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción**

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se absorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para un óptimo resultado de adsorción (Kuyucak & Volesky, 2008).

## IV. DISEÑO METODOLÓGICO

La investigación se llevó a cabo en el laboratorio de Medio Ambiente de la Facultad de Ingeniería Química, UNI.

### 4.1 Material

Este trabajo se realizó con muestras de agua sintéticas elaboradas en el laboratorio y cáscara de naranja previamente tratada para una mejor adsorción del metal.

#### 4.1.1 Solución de mercurio (II)

Los experimentos se prepararon con una solución madre de Mercurio AA Standard (Óxido de Mercurio en 3% de Ácido Nítrico) con una concentración de 1 000 mg/L y una pureza del 100% para estudiar los principales factores que influyen en la remoción de mercurio sobre el adsorbente estudiado.

Se utilizaron muestras de aguas preparadas con diferentes concentraciones de mercurio (II) antes descritas, por la ley de dilución hasta un volumen de 1 000 mL.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (14)$$

Dado que:

$C_1$ : Concentración inicial en moles

$V_1$ : Volumen inicial de la disolución

$C_2$ : Concentración final en moles

$V_2$ : Volumen final de la disolución

#### 4.1.2 Cáscara de naranja

La cáscara de naranja provino de los mercados de Managua (Oriental y Roberto Huembes). Para su tratamiento se consideró el método de (Muñoz J. , 2007). Se dispuso del uso de los diferentes equipos menores de laboratorio, cristalería y reactivos para el montaje de los experimentos requeridos en esta investigación.

### **4.1.3 Reactivos**

Los siguientes reactivos se utilizaron para llegar a las diferentes concentraciones que se usaron en este estudio en el ajuste de pH.

Ácido Clorhídrico (HCl) 0,1 M

Hidróxido de Sodio (NaOH) 0,1 M, 0,05 M y 0,01 M

## **4.2 Condiciones de Operación**

### **4.2.1 Influencia del pH en la capacidad de adsorción del metal mercurio (II)**

Se analizó la capacidad de adsorción del ión mercurio (II) en el bioadsorbente a diferentes pH para encontrar el pH óptimo a utilizar, haciendo uso de los siguientes equipos: Agitador magnético marca CORNING PC – 420D; pH – metro marca Orion Research, Inc. modelo 410 A; espectrómetro de absorción atómica GBC AAS 932 Plus; y generador de hidruros HG 3 000.

### **4.2.2 Cinética de adsorción del ión mercurio (II)**

Se analizó la cinética de adsorción del metal mercurio (II) a un solo pH óptimo, haciendo uso de los siguientes equipos: Agitador magnético marca CORNING PC – 420D; pH – metro marca Orion Research, Inc. modelo 410 A; espectrómetro de absorción atómica GBC AAS 932 Plus; y generador de hidruros HG 3 000.

### **4.2.3 Equilibrio de adsorción del ión mercurio (II)**

Se estudió el equilibrio de adsorción a distintas concentraciones de la solución con un solo ión aplicando las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) para ver el comportamiento de la capacidad de adsorción haciendo uso de los siguientes equipos: Agitador magnético marca CORNING PC – 420D; pH – metro marca Orion Research, Inc. modelo 410 A; espectrómetro de absorción atómica GBC AAS 932 Plus; y generador de hidruros HG 3 000.

### **4.2.4 Columnas empacadas**

Se estudió la remoción del ión mercurio (II) en una columna empacada variando la altura de lecho y el caudal de entrada de la solución que contiene el ión en estudio de forma ascendente haciendo uso de los siguientes equipos: Agitador magnético marca



CORNING PC – 420D; pH – metro marca Orion Research, Inc. modelo 410 A; bomba peristáltica marca Watson – Marlow Sci Q 323; espectrómetro de absorción atómica GBC AAS 932 Plus; y generador de hidruros HG 3 000.

### 4.3 Método

#### 4.3.1 Tratamiento de la cáscara de naranja

Para la obtención del material bioadsorbente se realizó una preparación previa de la misma, esto con el fin de retirar impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción, en la

Tabla 8 se presentan las operaciones y condiciones de trabajo. Las temperaturas, tiempos de lavado y secado se establecieron mediante pruebas experimentales a nivel de laboratorio tomando como base el estudio realizado por Muñoz C. J en 2007.

**Tabla 8. Parámetros operacionales**

Operación	Condición de Trabajo	Objetivo
Lavado 1	Sustancia: Agua Temperatura: 60°C Tiempo de agitado: 10 minutos	Eliminar impurezas y compuestos indeseables como azúcares, ácido cítrico, aceite esencial, glucósidos y polímeros de cadena corta que están presentes en la cáscara.
Triturado	Temperatura: 27°C Tiempo de triturado: 45 minutos	Eliminar aceite esencial presente aun en la cáscara.
Secado 1	Temperatura: 80°C Tiempo: 24 horas	Eliminar humedad retenida.
Lavado 2	Sustancia: Agua Temperatura: 15°C Tiempo de agitado: 10 minutos	Disminuir la temperatura de la cáscara previo al lavado con alcohol y evitar que este se volatilice.
Lavado 3	Sustancia: Alcohol etílico 96% Temperatura: 27°C Tiempo de agitado: 30 minutos	Extraer partículas y polímeros de desechos de la cáscara pre tratado.
Secado 2	Temperatura: 76°C Tiempo: 22 horas	Eliminar el exceso de alcohol.

Operación	Condición de Trabajo	Objetivo
Lavado 4	Sustancia: NaOH 0,2 M Temperatura: 27°C Tiempo: 2 horas	Para dar más estabilidad al material filtrante.
Secado 3	Temperatura: 80°C Tiempo: 20 horas	Eliminar el exceso de NaOH
Molienda	Temperatura: 20 °C Tiempo 30 minutos	Reducir el tamaño de partícula para lograr un diámetro de 2 mm

Fuente: Muñoz C. J., 2007.

### 4.3.2 Caracterización de la cáscara de naranja

Debido a que la cáscara de naranja se utilizó como bioadsorbente en sistema batch y como filtro en una columna de adsorción, se tuvieron que obtener características como densidad de conjunto y partícula, así como la porosidad total de la cáscara.

- **Porosidad total del lecho de biomasa**

#### Determinación de la densidad de conjunto

Para obtener la densidad de conjunto se midió el volumen de la biomasa mediante la utilización de una probeta de 100 mL, se realizaron cuatro mediciones de volúmenes de la biomasa seca (20, 40, 60 y 80 mL). Posteriormente, se pesó cada una de las muestras de biomasa en una balanza analítica y se calculó la densidad de conjunto de la biomasa para cada medición aplicando la ecuación (Muñoz C. J., 2007):

$$\rho_c = \frac{m_{BS}}{v_B} \quad (15)$$

Donde:

$\rho_c$ : Es la densidad de conjunto (mg/L)

$m_{BS}$ : Es la biomasa seca

$v_B$ : Es el volumen

## Determinación de la densidad de partícula

La densidad de partícula se determinó aplicando el método de picnómetro, el cual consiste en lo siguiente:

1. Primeramente, se pesó el picnómetro vacío (50 mL) y se tomó el valor.
2. Se le adicionó al picnómetro 1 g de biomasa y se pesó.
3. El picnómetro con la biomasa se rellenó lentamente con agua hasta la mitad del volumen y se agitó durante 2 - 3 minutos.
4. La mezcla de la biomasa más agua se dejó en reposo por 1 hora para sedimentar la biomasa, posteriormente, se tapó y se pesó.

La densidad de partícula se calculó mediante la ecuación (Muñoz C. J., 2007):

$$\rho_p = \frac{(m_{pi+B} - m_{pi})}{\left[ V_P - \left( \frac{m_{pi+B+w} - m_{pi+B}}{\rho_w} \right) \right]} \quad (15)$$

Donde:

- $\rho_p$ : Es la densidad de partícula (mg/L)  
 $pi$ : Picnómetro  
 $pi + B$ : Picnómetro más biomasa  
 $pi + B + w$ : Picnómetro más biomasa y el contenido de agua

## Porosidad total

Una vez obtenida la densidad de partícula y conjunto se procedió a calcular la porosidad total de la biomasa con la siguiente ecuación (Muñoz C. J., 2007):

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_p} \quad (16)$$

Donde:

- $\varepsilon_T$ : Es la porosidad total  
 $\rho_c$ : Es la densidad de conjunto (mg/L)  
 $\rho_p$ : Es la densidad de partícula (mg/L)

#### 4.4 Influencia del pH en la Adsorción

Se analizaron cinco soluciones a diferentes pH (4, 5, 6, 7 y 8). A cada experimento se le hizo una réplica con el fin de obtener una estimación del error experimental y así calcular una respuesta más precisa del estudio en cuestión. Todos los experimentos se realizaron bajo un ambiente controlado a igual volumen (100 mL), concentración (20 µg/L), y masa de bioadsorbente (0,35 g) durante un período de tiempo de 2 horas.

Cada experimento fue filtrado con papel filtro N° 110 mm, para así eliminar todos los rastros de bioadsorbente de cáscara de naranja, posteriormente se determinó la concentración de mercurio (II) en la solución por espectrometría de adsorción atómica. Se determinó el pH óptimo en el que se da mayor adsorción utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente.

#### 4.5 Determinación de la Cinética de Adsorción (Curvas de Velocidad)

Se utilizaron concentraciones de mercurio (II) de 15 µg/L y 25 µg/L para cada solución. Estos experimentos se hicieron con una réplica con el fin de obtener una estimación del error experimental y así calcular una respuesta más precisa del estudio. Se hizo en un rango de velocidad de agitación de 260 - 280 rpm, un pH óptimo de  $7,0 \pm 0,1$  y un período de tiempo de agitación de 8 horas en un agitador magnético.

Cada solución de concentración conocida de 1 500 mL se vertió en un beaker de 2 000 mL, luego, se le adicionó una masa de cáscara de naranja de 3 y 7 g con un tamaño de partícula a 2 mm de diámetro. Las muestras se tomaron en alícuotas de 20 mL cada cierto tiempo en todo el período del experimento (20 alícuotas), las cuales cada una fueron filtrada con papel filtro N° 110 mm para eliminar las trazas de cáscara de naranja, posteriormente se determinó la concentración de mercurio (II) en la solución por espectrometría de absorción atómica presente en las diferentes soluciones.

Para calcular la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) de mercurio (II) en el bioadsorbente se utilizó la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (17)$$

Donde:

- $q_e$ : Capacidad de adsorción (mg/g)
- $C_i$ : Concentración inicial ( $\mu\text{g/L}$ )
- $C_f$ : Concentración final de la adsorción ( $\mu\text{g/L}$ )
- $V$ : Volumen de la solución (L)
- $m$ : Masa del bioadsorbente (g)

Se determinó el mecanismo de la cinética y los parámetros cinéticos de adsorción, los datos obtenidos experimentalmente son ajustados a los modelos de pseudo - primer orden (1) y pseudo - segundo orden (2).

#### **4.6 Determinación del Equilibrio de Adsorción**

Se prepararon diez soluciones de 100 mL de mercurio (II), a distintas concentraciones (2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100 y 150  $\mu\text{g/L}$ ) ajustadas a un pH óptimo de  $7,0 \pm 0,1$ . Estas soluciones de 100 mL con concentraciones conocidas se introdujeron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL al cual se le añadieron 0,35 g de bioadsorbente de cáscara de naranja. Se agitaron a una velocidad constante entre 260 - 280 rpm por un tiempo de 2 horas. Luego, fueron filtradas con papel filtro N° 110 mm para eliminar trazas de cáscara de naranja.

Estos experimentos se hicieron con una réplica con el fin de obtener una estimación del error experimental y así calcular una respuesta más precisa del estudio, posteriormente se determinó la concentración de mercurio (II) en la solución por espectrometría de adsorción atómica presente en las diferentes soluciones.

Se calculó la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) mediante la ecuación de capacidad de adsorción (17). Para determinar cada isoterma de adsorción, los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron a los modelos de Langmuir (10), Freundlich (12) y modelo de Sips (Langmuir - Freundlich) (13).

#### **4.7 Determinación de la Adsorción de Columnas Empacadas**

Se hizo pasar una solución con un volumen de 15 000 mL (aproximadamente) de mercurio (II) a una concentración de 20  $\mu\text{g/L}$ , con pH de  $7,0 \pm 0,1$  a diferentes alturas de lecho (2 y 6 cm) utilizando una columna de 37 cm de altura y diámetro interno de 2,6 cm.

Estas soluciones se hicieron pasar por una columna de adsorción de forma ascendente utilizando una bomba peristáltica a distintos caudales de entrada (2 y 4 ml/s), con el fin de que no saturara la columna empacada.

Se tomaron alícuotas de 20 mL directamente a la salida de la columna cada cierto tiempo en un período total de 2 horas (12 alícuotas en total). Estos experimentos se hicieron con una réplica con el fin de calcular una respuesta más precisa del estudio, posteriormente se determinó la concentración de mercurio (II) en la solución por espectrometría de adsorción atómica.



Figura 8. Equipo a utilizar para la realización de la columna empacada (a) sin encender bomba peristáltica y (b) después del tiempo transcurrido para la experimentación

## 4.8 Diseño Experimental

### 4.8.1 Determinación de pH óptimo

Factor a considerar, con una réplica:

- **pH:** Se utilizaron 5 niveles (4, 5, 6, 7 y 8)

La variable dependiente para todos los experimentos fue la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en todos los casos. Estudios anteriores se han encontrados a trabajadores expuestos a niveles atmosféricos de al menos 20  $\mu\text{g/L}$  en Nicaragua (OMS, 2017), por lo tanto, se hicieron soluciones sintéticas con esta concentración.

La experimentación se llevó a cabo con una Temperatura, masa, volumen y concentración constante para un total de 10 experimentos incluyendo una réplica.

**Tabla 9. Parámetros a utilizar para la obtención de pH óptimo en la adsorción con cáscara de naranja**

Factores	Unidad	Niveles
Masa	g	0,35
pH	-	4, 5, 6, 7 y 8
Volumen	ml	100
Concentración	$\mu\text{g/L}$	20
Velocidad de agitación	RPM	260 - 280
Tiempo de agitación	h	2

**Tabla 10. Diseño de experimentos para pH optimo**

N°	pH	Conc. Final ( $\mu\text{g/L}$ )	%Remoción
1	4		
2	5		
3	6		
4	7		
5	8		

#### 4.8.2 Determinación de la cinética de adsorción

Factores para considerar, con una réplica:

- Concentración de mercurio (II): Se utilizaron dos niveles (15 y 25  $\mu\text{g/L}$ )
- Masa de bioadsorbente: Se utilizaron dos niveles (3, 7 g)

La variable dependiente para todos los experimentos fue la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en todos los casos.

Agrupando todos los factores y niveles escritos anteriormente, se obtuvo un arreglo para presentar los tratamientos obtenidos, éstos se llevaron a cabo con un pH óptimo para un total de ocho experimentos incluyendo una réplica.

**Tabla 11. Parámetros para utilizar en la cinética de adsorción con cáscara de naranja**

Factores	Unidad	Niveles
Masa	g	3 y 7
Concentración	$\mu\text{g/L}$	15 y 25
Volumen	ml	1 500
Velocidad de agitación	RPM	260 - 280
Tiempo de agitación	h	8

Por lo cual cada experimento se llevó en un orden específico como lo muestra la siguiente tabla.

**Tabla 12. Diseño de experimentos para la cinética de adsorción**

N°	Concentración	Masa
1	15	3
2	15	7
3	25	3
4	25	7

#### 4.8.3 Determinación de las isothermas de adsorción

Factor para considerar, con una réplica:

- **Concentración de mercurio (II):** Se utilizaron 10 niveles (2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100 y 150  $\mu\text{g/L}$ ).

La variable dependiente para todos los experimentos fue la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en todos los casos. La experimentación se llevó a cabo con un pH óptimo para un total de 20 experimentos incluyendo una réplica.



**Tabla 13. Parámetros a utilizar para las isotermas de adsorción**

Factores	Unidad	Niveles
Masa	g	0,35
Concentración	$\mu\text{g/L}$	2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100 y 150
Volumen	ml	100
Velocidad de agitación	RPM	260 - 280
Tiempo de agitación	h	2

**Tabla 14. Diseño de experimentos de la isotermas de adsorción con cáscara de naranja**

N°	Concentración Hg ( $\mu\text{g/L}$ )
1	2
2	5
3	7
4	10
5	20
6	30
7	50
8	70
9	100
10	150

#### 4.8.4 Determinación de adsorción en columnas empacadas

Factores para considerar, con una réplica:

- **Altura de lecho:** Se utilizaron dos niveles (2 y 6 cm)
- **Caudal de entrada:** Se utilizaron dos niveles (2 y 4 mL/s)

Se recomienda el uso de caudales a la entrada para una columna de lecho fijo de 1 - 4 mL/s. Por lo tanto, se trabajó con valores de caudal de entrada 2, y 4 mL/s como mínimo y máximo, respectivamente (Avilés, 2004).

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración del metal que se adsorbe, es decir, a mayor cantidad de adsorbente, se obtendrá una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de

adsorbente y la concentración del metal, para encontrar ese equilibrio se utilizaron dos alturas distintas (2 y 6 cm) (Kuyucak & Volesky, 2008).

Estudios anteriores se han encontrados a trabajadores expuestos a niveles atmosféricos de al menos 20  $\mu\text{g/L}$  en Nicaragua (OMS, 2017), por lo tanto, se hicieron soluciones sintéticas con esta concentración.

**Tabla 15. Especificaciones de la columna de adsorción**

Característica	Unidad	Valor
Altura	cm	37
Diámetro interno	cm	2,6
Diámetro externo	cm	3,2
Grosor	mm	3
Volumen	$\text{cm}^3$	196

**Tabla 16. Parámetros a utilizar para la columna empacada con flujo ascendente**

Factores	Unidad	Niveles
Altura de lecho	cm	2 y 6
Concentración	$\mu\text{g/L}$	20
Caudal	ml/s	2 y 4
Tiempo	h	2

**Tabla 17. Diseño de experimentos para la columna empacada con flujo ascendente utilizando cáscara de naranja**

N°	Altura de lecho (cm)	Caudal de Entrada (mL/s)
1	2	2
2	6	4
3	2	2
4	6	4

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Producción de Cáscara de Naranja

La producción de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) es una variedad proveniente de Bahianinha Baianina *piracicaba*. Árbol pequeño, probablemente por mutación espontánea de *navel Bahía* una variedad brasileña de buena adaptación a regiones calurosas según Osbeck en 2012.

Para ello, se procesaron 4 969,43 g de cáscara de naranja (desecho de mercados de Managua) y al final del proceso se obtuvieron 885,04 g de biomasa, para un porcentaje de rendimiento del 17,81%.

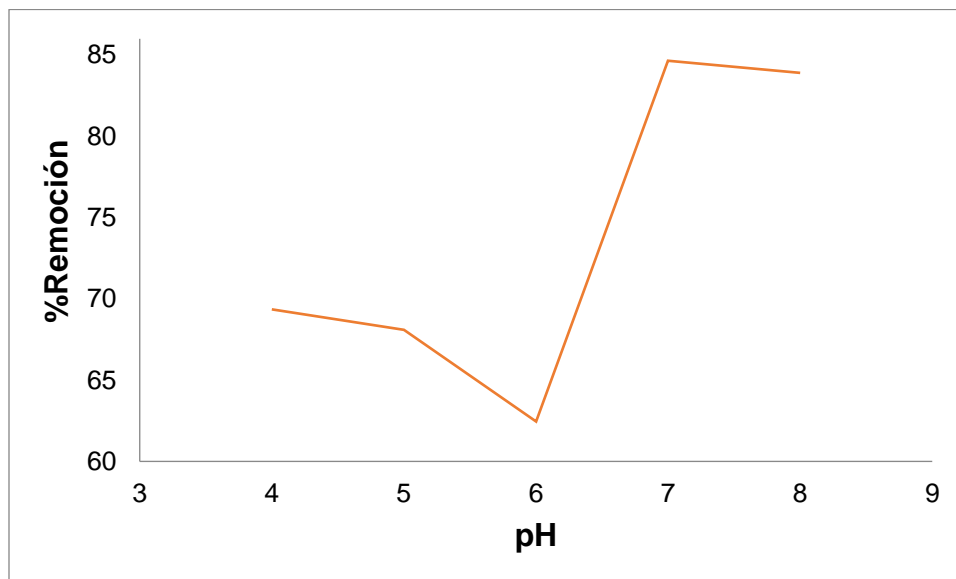
### 5.2 Influencia del pH en la Capacidad de Adsorción del Mercurio (II)

Para conocer el pH óptimo de adsorción del metal, se llevaron a cabo experimentos a diferentes pH iniciales de la solución (4, 5, 6, 7 y 8), las siguientes condiciones de trabajo: masa de adsorbente (0,35 g), misma concentración (20  $\mu\text{g/L}$ ), y mismo volumen (100 mL), en un periodo de tiempo de 2 horas con un intervalo de velocidad de agitación de 260 - 280 rpm.

Un estudio de Pinzón-Bedoya & Cardona Tamayo en 2008 indica que la caracterización de la cáscara de naranja muestra la presencia de grupos funcionales de tipo amino y materia orgánica; por lo que, el metal puede ser adsorbido por quelación a pH casi neutros (7 - 8).

Bajo las condiciones de trabajo utilizadas los resultados muestran que el mayor porcentaje de remoción se da en soluciones neutras a pH 7 como, se observa en la Figura 9.

Además, la especiación del mercurio (II) muestra que éste ión existe principalmente como un hidroxilo - complejo, es decir que, a pH bajos, en un intervalo de 4 a 6 los porcentajes de remoción no son altos como se muestra en la Figura 9 y puede ser debido a la baja cantidad de complejos formados y adheridos a la superficie de la partícula sólida (cáscara de naranja).



**Figura 9. Resultados de Hg (II) del pH óptimo de adsorción en cáscara de naranja**

Los resultados obtenidos son comparados con resultados de otras investigaciones donde también se determina la influencia del pH en la adsorción del mercurio (II) con diferente material adsorbente o cáscara de naranja con diferente metal.

En el estudio de Benavente (2008), donde se explica la influencia de pH con diferentes metales (cobre, zinc, mercurio y arsénico) utilizando quitosano, obtienen resultados de 7,15 - 7,87 en la capacidad de adsorción para el ion mercurio (II). Comparando los datos experimentales de Benavente en 2008 con este estudio se observó que, la capacidad de adsorción utilizando quitosano es mayor que con cáscara de naranja para la adsorción de mercurio (II) en soluciones acuosas, ya que la capacidad de adsorción utilizando cáscara de naranja fue de 3,96 - 4,79  $\mu\text{g/g}$  en rangos de pH similares.

Al igual, comparando los resultados con el Huerta (2006), en el cual se estudia la influencia del pH en la bioadsorción de cobre (II) utilizando cáscara de naranja, obtienen valores entre 19,00 - 41,87 en la capacidad de adsorción del ion Cu(II) en un rango de pH de 2,50 - 6,25, comparando los resultados obtenidos por Huerta en 2006 con este estudio se concluyó que, la cáscara de naranja tiene un alto índice de adsorción de diferentes metales pesados y no solo con mercurio (II), (Porcentaje de remoción: 84,65; Anexo C, Tabla C1) sino para cobre(II) (%remoción: 98%; Huerta, 2006).

En el estudio de Ekwuatu (2005) sobre el pH, se realizaron experimentos en un rango de pH 2 - 8 con una concentración de 40 mg/L del ion mercurio (II), en el cual se observa que en un rango bajo de pH la adsorción es mejor, cabe destacar que éste estudio, utilizó

cáscara de naranja sin tratamiento alguno. Comparando ambos resultados queda demostrado que, usando cáscara de naranja previamente trata con hidróxido de sodio la adsorción es mayor a pH normales (6 - 8) y sin tratamiento, según Egwuatu, la adsorción es mayor a pH bajos (2 - 4).

Además, el estudio de Carro de Diego (2012), se detallan algunos resultados de adsorción de mercurio (II) a distintos rangos de pH, donde se utilizó una cantidad de 0,1 g de cada una de las biomásas definidas en la Tabla 18, en un volumen de 100 mg/L del ion mercurio (II).

**Tabla 18. Resultados de adsorción de mercurio (II) con distintas biomásas a distintos pH**

N°	Tipo de biomasa	pH 3 - 4		pH 5 - 6		pH 7 - 8	
		%Remoción	qe (mg/g)	%Remoción	qe (mg/g)	%Remoción	qe (mg/g)
1	Semilla de girasol	1,1	0,4	29,4	11,7	39,8	15,9
2	Corteza de pino	62,5	24,3	85,8	34,3	83,6	33,1
3	Cáscara de limón	30,2	11,1	77,1	30,9	84,7	34,0
4	Café	27,0	10,6	96,8	39,0	97,7	39,2
5	Cáscara de naranja	50,1	19,8	90,2	35,8	89,4	35,3

Fuente: Carro de Diego, 2012.

Analizando los resultados anteriores con este estudio, identificamos que efectivamente si existe influencia del pH en la adsorción del mercurio (II) utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente y que el rango de pH para una adsorción más eficiente está en 5 - 8,5 donde la teoría indica que es más probable la presencia de la especie  $Hg^{0}_{aq}$ , mostrado en la Figura 2.

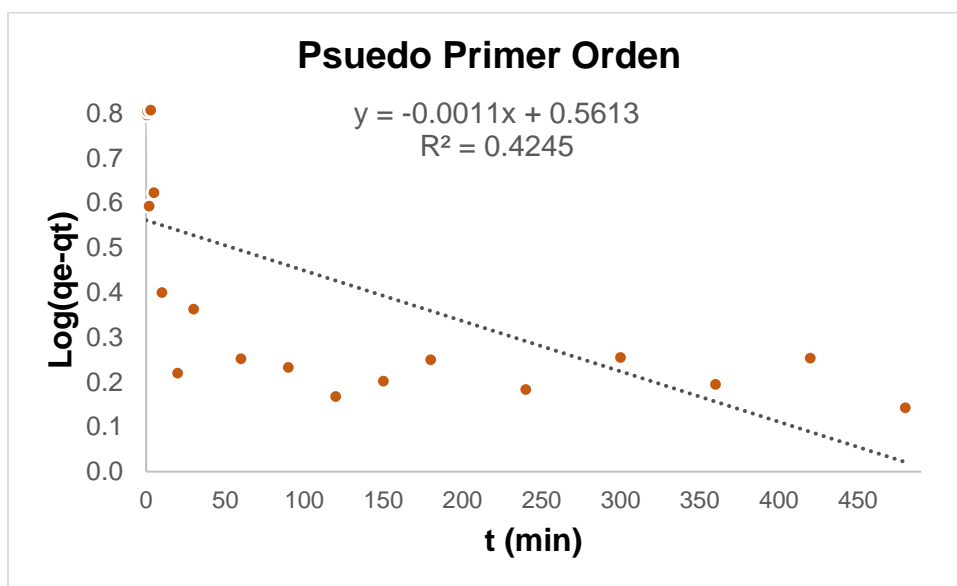
### 5.3 Cinética de Adsorción de Mercurio (II)

Los experimentos llevados a cabo se realizaron a diferentes concentraciones iniciales del ion (15 y 25  $\mu\text{g/L}$ ), diferentes masas de adsorbente (3 y 7 g), en un intervalo de velocidad de agitación (260 - 280 rpm) y un tiempo de 8 horas. Para conocer cuál es el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción de mercurio (II) en cáscara de naranja se aplicaron los modelos de Pseudo - primer orden y Pseudo - segundo orden. En las Tablas D1 a D4 (Anexo D), se muestran los resultados obtenidos con base en los parámetros utilizados para la adsorción de mercurio (II) con cáscara de naranja. A continuación, se detallan los resultados y su discusión.

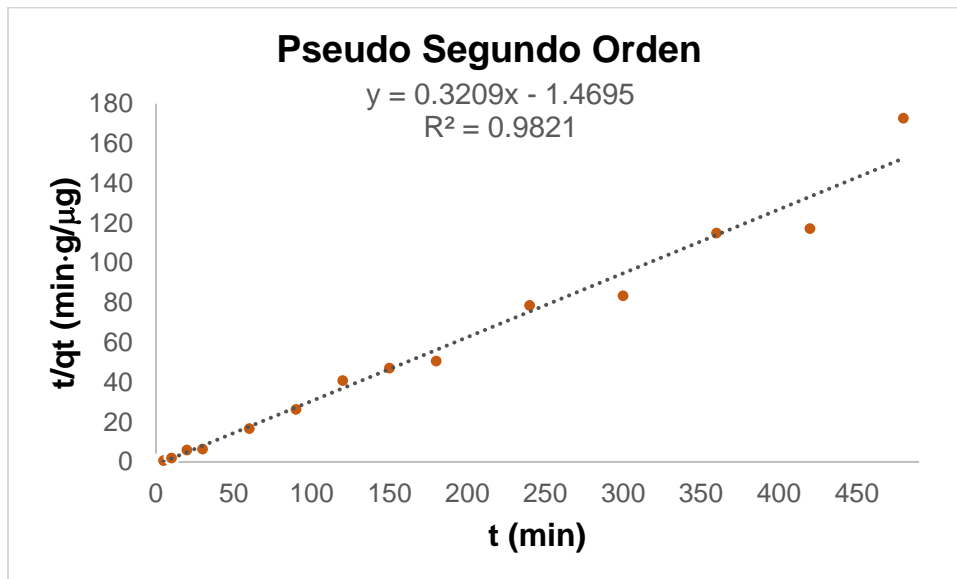
### 5.3.1 Cinética de adsorción en sistemas batch de 15 µg/L mercurio (II)

La realización de estos experimentos se llevó a cabo con diferentes masas de bioadsorbente (3 y 7 g), a una velocidad de agitación comprendida en un rango entre 260 - 280 rpm en un tiempo de 8 horas. A los datos obtenidos de la Tabla D.1 y Tabla D.3, se le aplicaron los modelos de Pseudo - primer orden (1) y Pseudo - segundo orden (2), utilizando el programa de Excel para la realización de las gráficas. En la Figura 10 y Figura 11 se observa la tendencia de ambos resultados.

Para determinar el mejor ajuste de los modelos propuestos a los datos experimentales se basó en el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el cual indica la calidad del modelo para replicar los resultados, a su vez la proporción en la variación de los resultados los cuales pueden explicarse por el modelo.

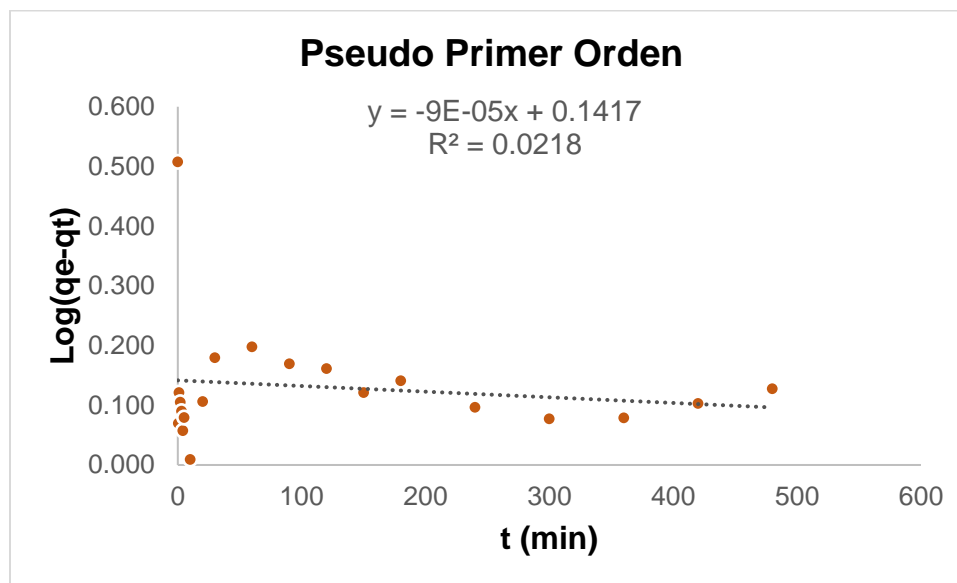


(a)

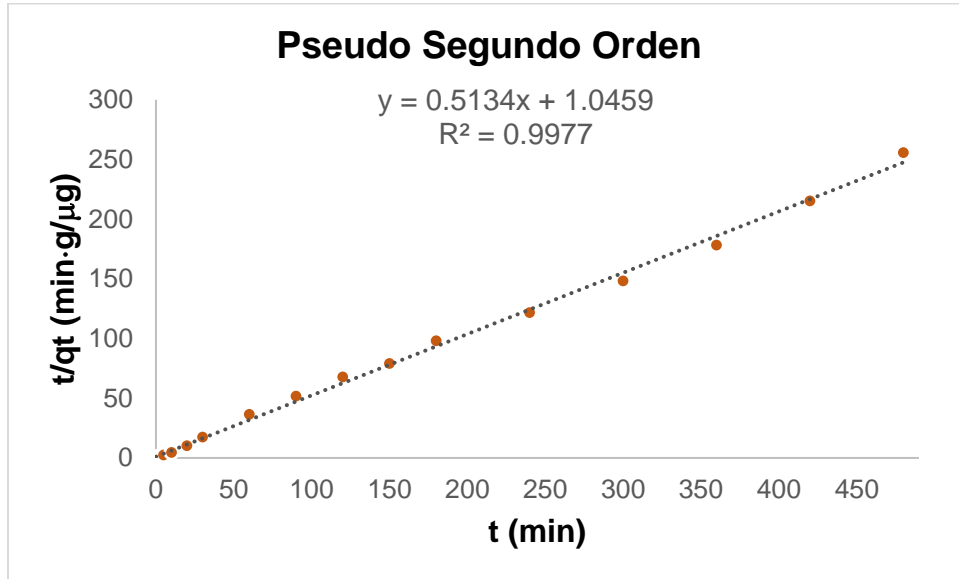


(b)

Figura 10. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 μg/L del ión en 3 g del adsorbente



(a)



(b)

Figura 11. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 μg/L del ión en 7 g del adsorbente

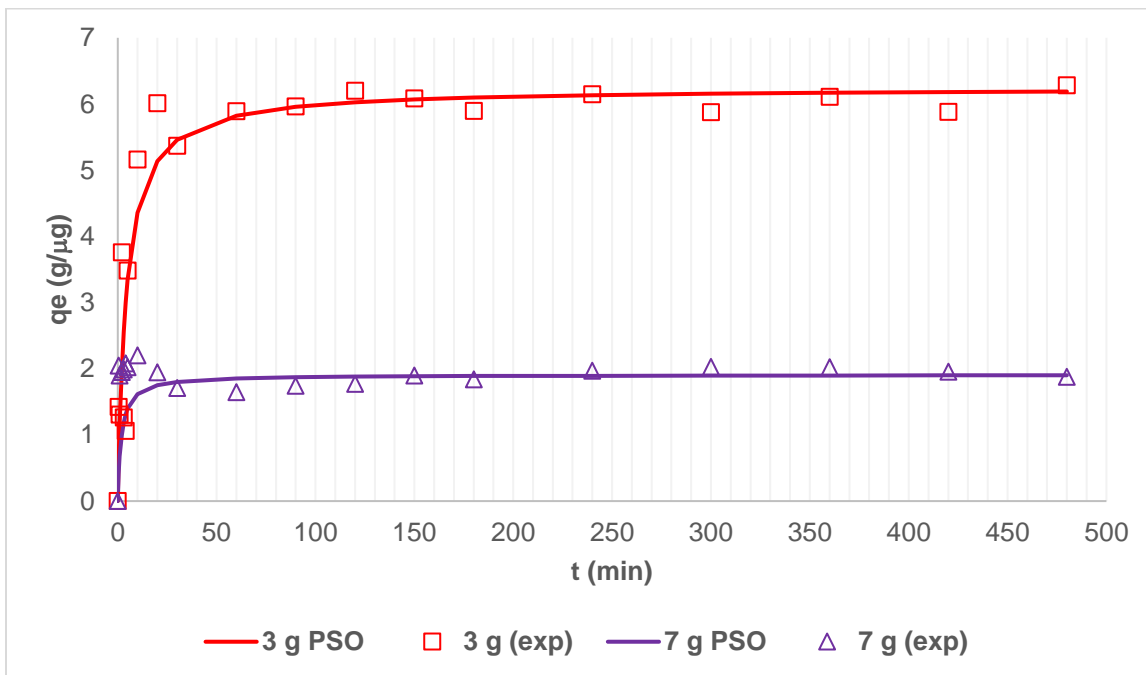


Figura 12. Comparación entre los datos experimentales y el modelo no lineal de la ecuación de Pseudo - segundo orden, a una concentración de 15 μg/L con masa 3 y 7 g de adsorbente



En la Figura 10 (a) se ejemplifica el modelo de pseudo primer orden en su forma linealizada, mostrando una alta dispersión durante todo el experimento, arrojando datos por encima y por debajo de la línea de tendencia logrando tener un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,4245 indicando una baja transferencia de masa desde el seno de la solución hacia la superficie del material adsorbente.

La Figura 10 (b) muestra el modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada, al tener una correlatividad muy alta  $R^2=0,9821$  indica que los datos se ajustan muy bien al modelo, al final del experimento se observa una ligera dispersión de los puntos que puede ser debido a alguna perturbación del sistema, sin embargo, el ajuste es correcto, existe una quimisorción, por tanto, la saturación completa de la superficie es posible y se da una adsorción monocapa.

El modelo de pseudo primer orden en su forma linealizada es presentado en la Figura 11 (a), la gráfica muestra una alta dispersión de los datos en los primeros 30 minutos del experimento revelando así un muy bajo coeficiente de correlación (0,0218) indicando una pésima transferencia de masa desde el seno de la solución hacia el adsorbente con el que está en contacto.

En la Figura 11 (b) se explica el modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada, la baja dispersión de los datos experimentales muestra una excelente correlación con el modelo durante todo el tiempo, teniendo un  $R^2 = 0,9977$ , indicando una adsorción química, en otras palabras, los iones de la solución interactúan con el bioadsorbente, formando una monocapa en la superficie de éste.

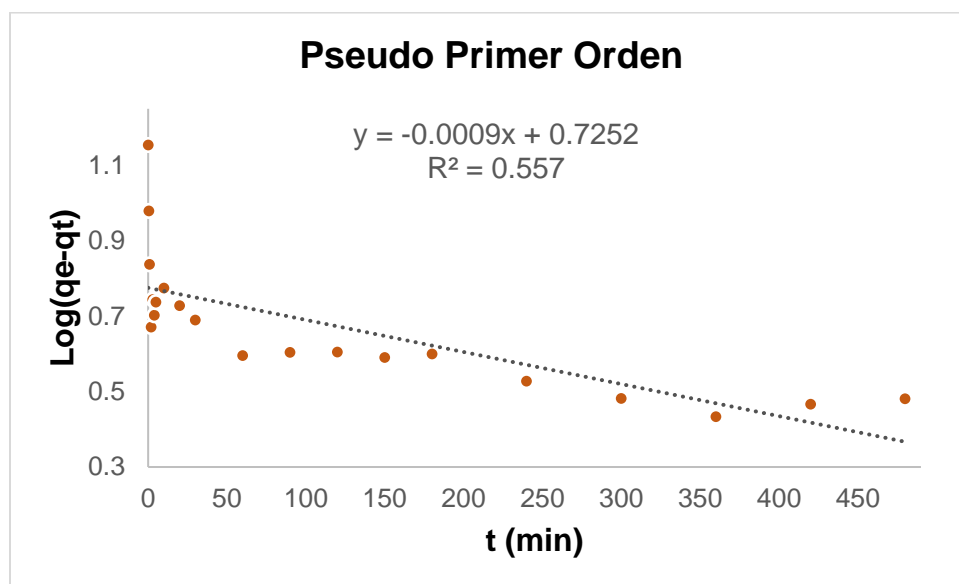
Una comparación de los datos experimentales y el ajuste no lineal de Pseudo segundo orden se representa en la Figura 12, obtuvo una mejor correlación usando la forma linealizada de pseudo primer y segundo orden, donde se observa que la cáscara de naranja tiene una cinética muy rápida ( $t \geq 50$  min).

Bajo las condiciones de trabajo utilizadas, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para el modelo de Pseudo - primer orden son muchos más bajos comparados con el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) del modelo de Pseudo - segundo orden, ambos tienen una correlación positiva, pero éste último tiende más a la unidad. Esto indica que en ambos casos (masa = 3 y 7 g) los datos experimentales se ajustan de mejor forma al modelo de pseudo - segundo orden.

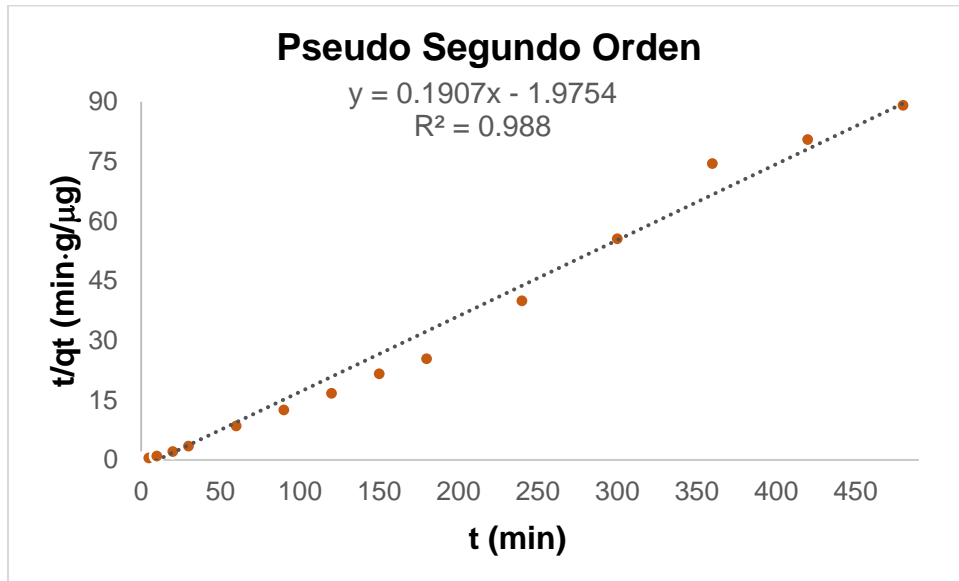
Demostrando que la cinética de adsorción no se da por una transferencia de masa, sino por una adsorción en la superficie del adsorbente, formándose una monocapa, suponiéndose que hay una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie adsorbente.

### 5.3.3 Cinética de adsorción en sistemas batch de 25 µg/L mercurio (II)

La realización de estos experimentos se llevó a cabo con diferentes masas de bioadsorbente (3 y 7 g), a una velocidad de agitación comprendida en un rango entre 260 - 280 rpm en un tiempo de 8 horas. A los datos obtenidos de la Tabla D.2 y Tabla D.4, se le aplicaron los modelos de Pseudo - primer orden (1) y Pseudo - segundo orden (2), utilizando el programa de Excel para la realización de las gráficas. En la Figura 13 y Figura 14 se observa la tendencia de ambos resultados.

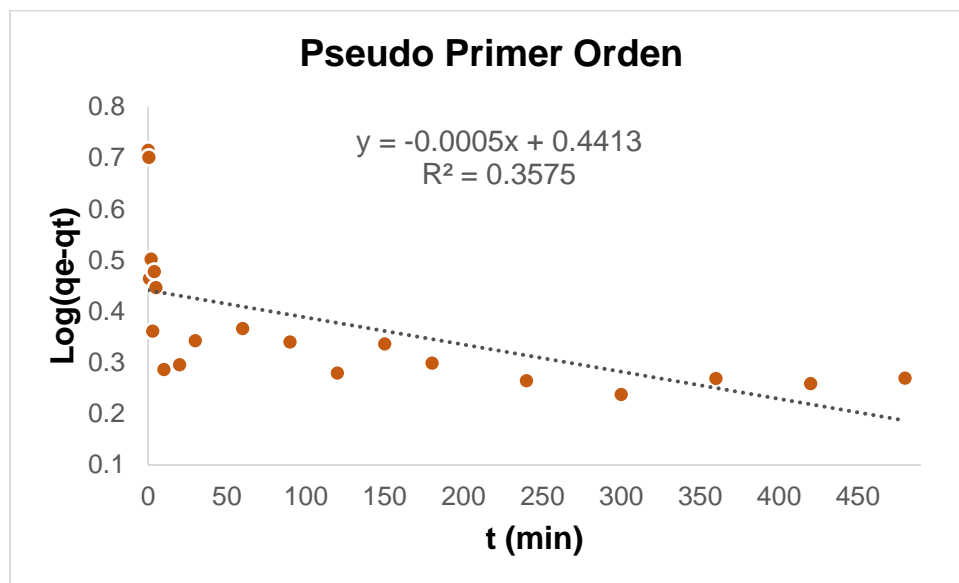


(a)

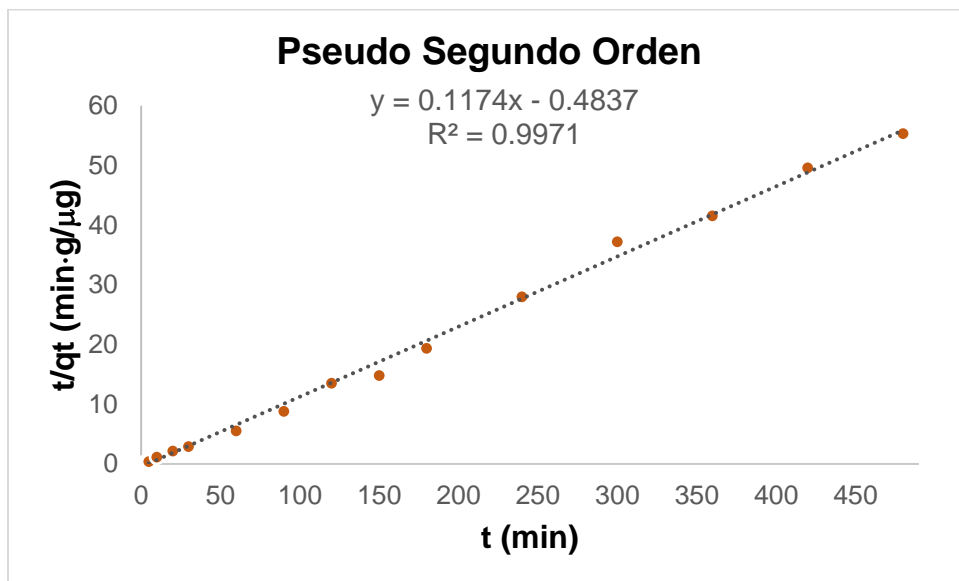


(b)

Figura 13. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 μg/L del ión en 3 g del adsorbente



(a)



(b)

Figura 14. Resultados de la cinética de adsorción de Hg para los modelos de (a) Pseudo - primer orden y (b) Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 μg/L del ión en 7 g del adsorbente

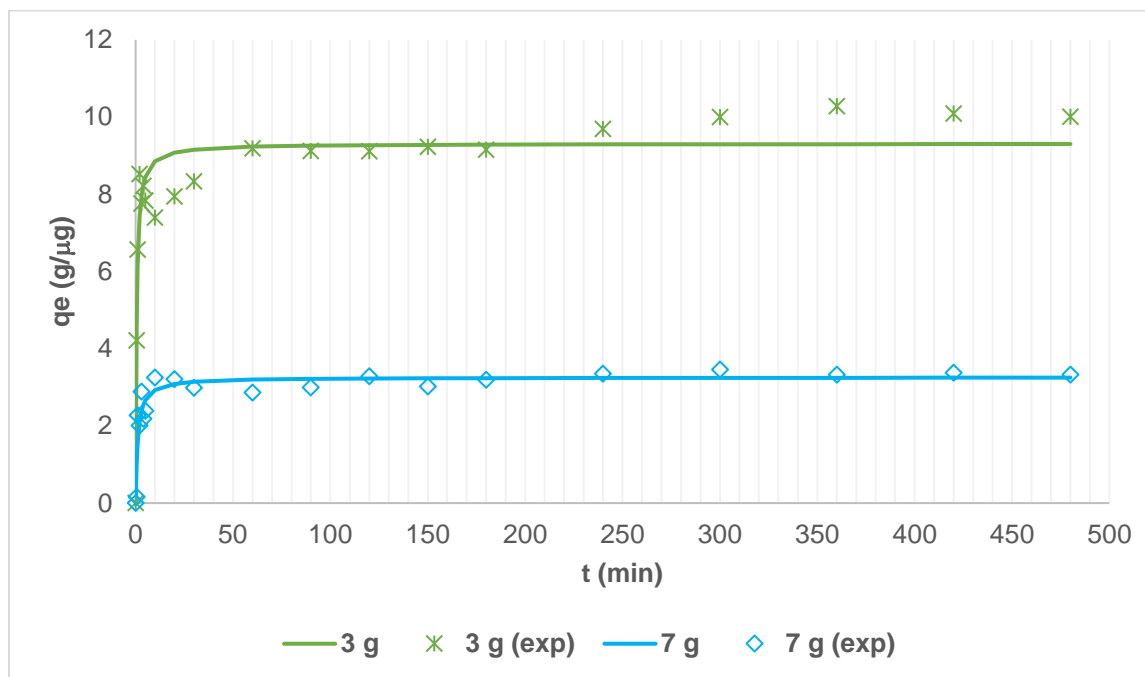


Figura 15. Comparación entre los datos experimentales y el modelo no lineal de la ecuación de Pseudo - segundo orden, a una concentración de 25 μg/L con masa 3 y 7 g de adsorbente

En la Figura 13 (a) se muestra el modelo de pseudo primer orden en su forma linealizada, obteniendo un bajo coeficiente de correlación  $R^2 = 0,5570$ , en otras palabras, hay una baja transferencia de iones metálicos desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

La Figura 13 (b) presenta el modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada, muestra una alta correlación de  $R^2 = 0,9880$  en todo el experimento, en el rango de 90 - 240 minutos los puntos se sitúan bajo la línea de tendencia significando un pequeño decrecimiento en la captación de iones metales en el adsorbente durante éste período de tiempo, posteriormente a los 360 minutos hubo un ligero crecimiento en este punto de la adsorción. Por tanto, los datos experimentales se ajustan de una mejor forma a este modelo, indicando que hay una deposición de los iones metálicos en la superficie del adsorbente en una monocapa.

La descripción del modelo de pseudo primer orden en su forma linealizada se representa en la Figura 14 (a), con un coeficiente de correlación bajo ( $R^2 = 0,3575$ ) presentando la mayoría de los datos por debajo de la tendencia, indicando una baja transferencia de iones metales desde el seno de la solución sobre la superficie adsorbente.

En la Figura 14 (b) se explica el comportamiento del modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada, obteniendo un alto coeficiente de correlación ( $R^2 = 0,9971$ ) indicando que se ajusta muy bien al modelo, en otras palabras, la quimisorción es eficaz, supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie adsorbente.

La Figura 15 ejemplifica la comparación de los datos experimentales y el ajuste no lineal de Pseudo segundo orden, ya que se obtuvo una mejor correlación usando la forma linealizada de pseudo primer y segundo orden, donde se observa que la cáscara de naranja tiene una cinética muy rápida ( $t \geq 30$  min).

Los resultados indican con base en el coeficiente de correlación el modelo que mejor se ajusta en todos los experimentos es el pseudo - segundo orden, debido a que se acerca a la unidad, independientemente de la concentración inicial del ion y la cantidad de adsorbente en la solución en comparación con el modelo de pseudo - primer orden, indicando que el mecanismo controlante en la adsorción es la reacción del ion metálico en la superficie del adsorbente.

En la Tabla 19 se revelan los porcentajes de adsorción y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para los modelos de Pseudo - primer orden (PPO) y Pseudo - segundo orden (PSO). De igual forma, se muestran los datos experimentales de la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) y la constante de velocidad de adsorción ( $K_2$ ) para el modelo de Pseudo - segundo orden.

**Tabla 19. Porcentaje de adsorción y parámetros de los modelos cinéticos de adsorción del ión mercurio (II) en cáscara de naranja**

Co ( $\mu\text{g/L}$ )	m (g)	% Adsorción	Modelo PPO ( $R^2$ )	Modelo PSO ( $R^2$ )	Modelo PSO	
					$K_2$	$q_e$
15	3	81,8943	0,4245	0,9821	0,0529	7,6725
25	3	78,7797	0,5570	0,9880	0,0325	12,6975
15	7	58,3217	0,0218	0,9977	0,1878	3,2201
25	7	64,1432	0,3575	0,9971	0,3167	5,1855

Donde:

Co: Es la concentración inicial del ion metálico en la solución

PPO: Pseudo - primer orden

PSO: Pseudo - segundo orden

$R^2$ : Coeficiente de correlación

$K_2$ : Constante de velocidad de adsorción de Pseudo - segundo orden

$q_e$ : Capacidad de adsorción en el equilibrio

Comparando estos resultados con otros estudios cinéticos:

En datos de Pseudo Primer Orden para cáscara de naranja se obtuvieron coeficientes de correlación ( $R^2$ ) bajos (Tabla 19), lo cual corrobora los bajos coeficientes de correlación encontrados en la literatura de 0,8317 (ARAMI, 2005), 0,7740 (Doulati, 2007) y 0,666 (Jaraba & Romero, 2012).

Para datos de Pseudo Segundo Orden para la cáscara de naranja se obtuvieron coeficientes de correlación ( $R^2$ ) muy altos (Tabla 19). Datos similares han sido obtenidos por otras investigaciones de adsorción utilizando ésta biomasa con distintos metales:

**Tabla 20. Coeficientes de correlación para el modelo de Pseudo - Segundo Orden utilizando cáscara de naranja en la adsorción con distintos metales.**

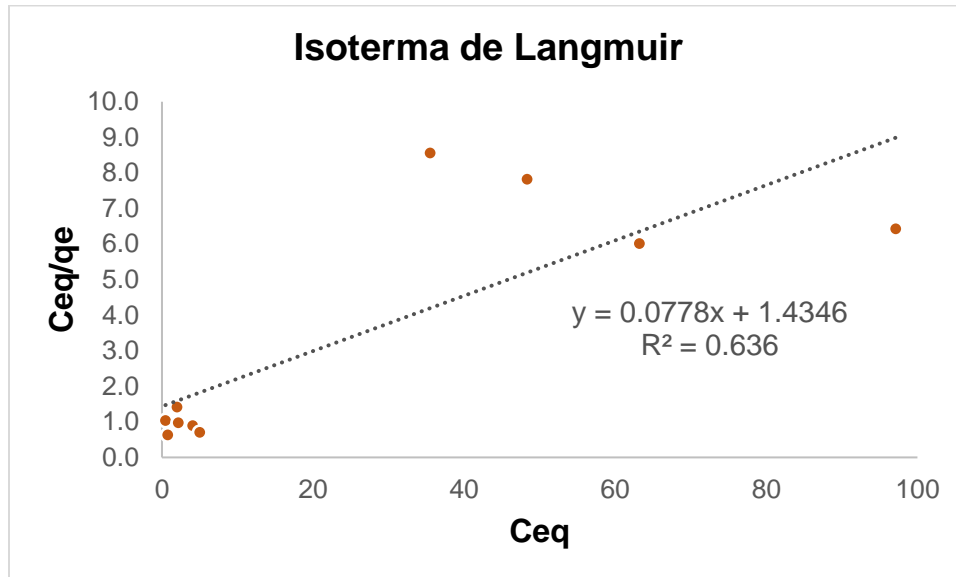
N°	Metal	Tipo de agua	R <sup>2</sup>	Bibliografía
1	Cr(III)	Residuales	0,97	Pérez & Sáenz, 2009
2	Cr(III)	Sintética	0,93	Pinzón & Vera, 2010
3	Cr(VI)	Residuales	0,99	Jaraba & Romero, 2012
4	Hg(II)	Sintética	1	Egwuatu, 2015

Por otro lado, en el estudio de Olivarez & Guevara (2016), se evaluaron los modelos de Pseudo - Primer Orden y Pseudo - Segundo Orden, demuestran que, el mecanismo controlante es la adsorción en los seis experimentos realizados, en los cuales varían la concentración del ion (Hg) y masa del adsorbente, ajustándose mejor al modelo de Pseudo - Segundo Orden con coeficientes de correlación cercanos a la unidad ( $R^2 > 0,99$ ) y porcentajes de adsorción entre 64,90 - 97,43. En otras palabras, ambas biomásas (quitosano y cáscara de naranja) tienen un comportamiento similar en la adsorción de mercurio (II) en soluciones acuosas, sin embargo el quitosano posee una capacidad de adsorción más alta.

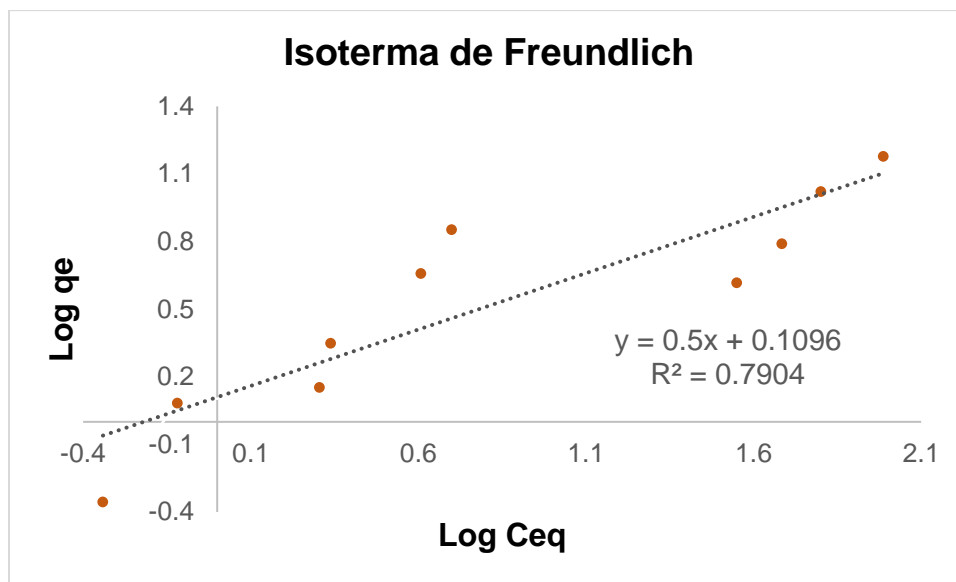
#### **5.4 Equilibrio de Adsorción de Mercurio (II)**

En el estudio para conocer la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja en soluciones con mercurio (II) se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich. Estos experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones iniciales del ión (2, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150  $\mu\text{g/L}$ ), con una masa (0,35 g), en un rango de velocidad de agitación entre 260 - 280 RPM y en un tiempo de 2 horas.

En la Figura 16, se observa la tendencia de ambos resultados utilizando el programa de Excel para la realización de estas, para determinar el mejor ajuste de los modelos propuestos se basó en el coeficiente de correlación ( $R^2$ ).



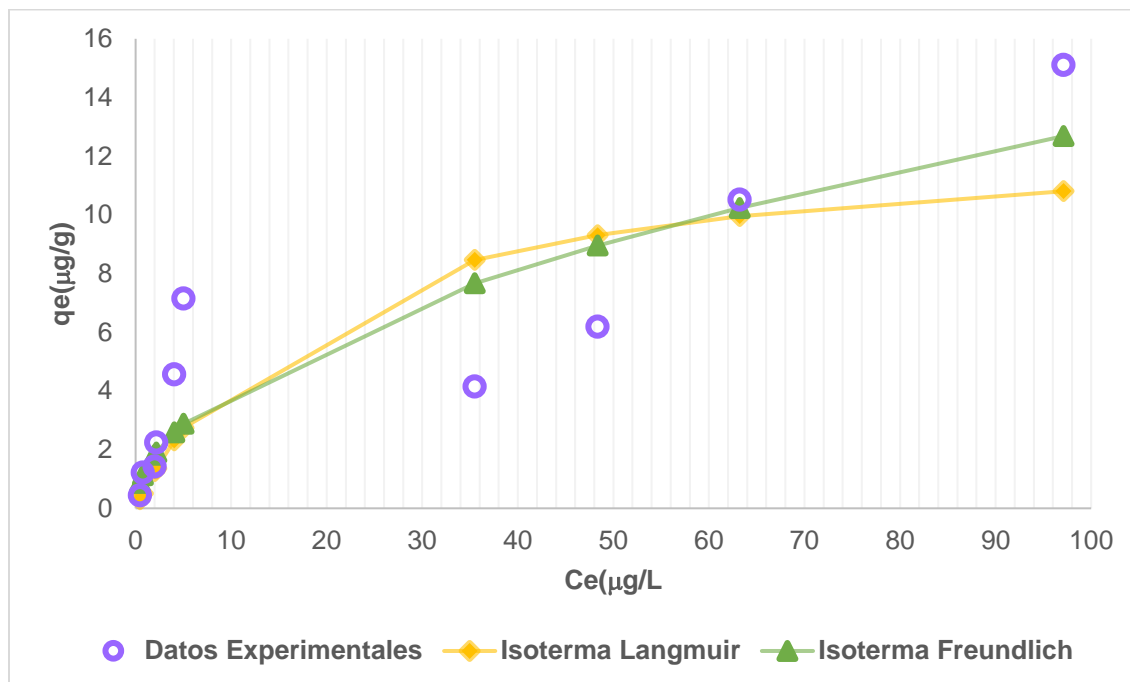
(a)



(b)

Figura 16. Resultados de los modelos de la isoterma de (a) Langmuir y (b) Freundlich en el equilibrio de adsorción de Hg con cáscara de naranja





**Figura 17. Comparación entre los datos experimentales y los ajustes no lineales de Langmuir y Freundlich a pH 7**

En la Figura 16 (a) se describe el comportamiento del modelo matemático de la isoterma de Langmuir en su forma linealizada, mostrando un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,6360, representando el depósito de una capa de moléculas sobre la superficie del adsorbente, ocurriendo dos fenómenos:

A bajas concentraciones (0 - 30  $\mu\text{g/L}$ ) mostró una alta capacidad de adsorción del ión metálico de la solución obteniendo altos porcentajes de remoción, y a altas concentraciones (50 - 150  $\mu\text{g/L}$ ) la capacidad de adsorción del metal es baja en comparación a estas concentraciones.

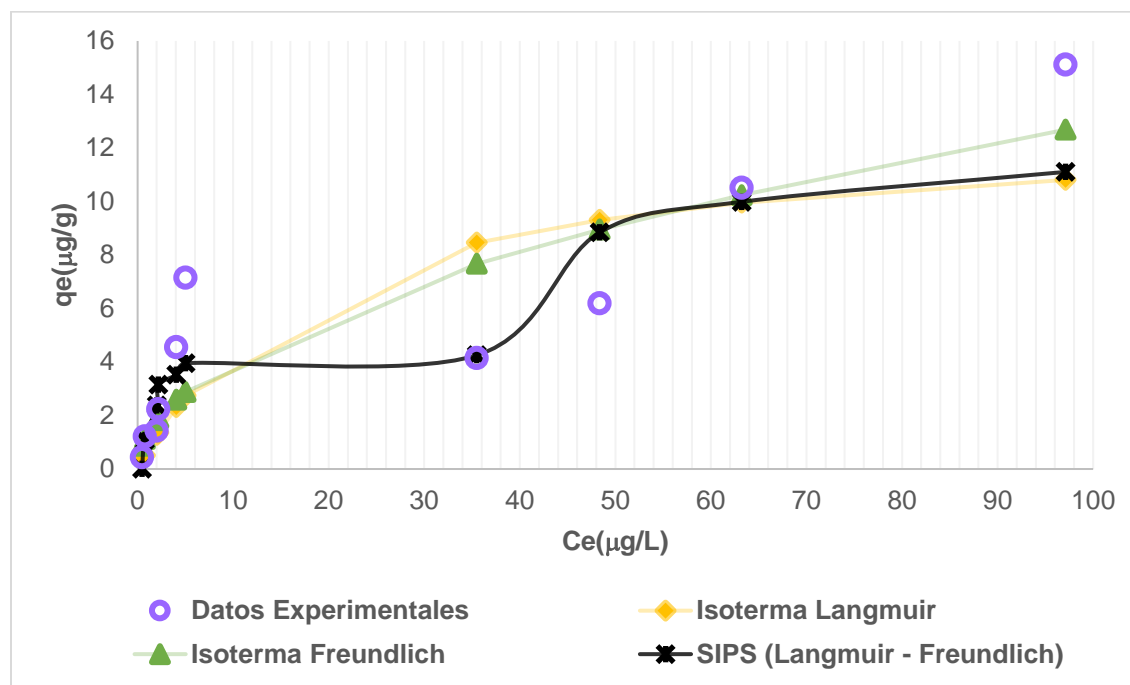
Utilizando el modelo matemático de Langmuir (despejando  $q_{e,\text{max}}$  en la Ecuación.(9)) para determinar la máxima capacidad de adsorción del bioadsorbente se obtuvo que es de 12,8587 ( $\mu\text{g}$  de adsorbato/g de adsorbente). En otras palabras, la cáscara de naranja tiene una baja capacidad de adsorción lo cual significa que la masa si depende de la concentración para obtener buenos resultados de remoción del metal.

Por otra parte, la Figura 16 (b) muestra el modelo matemático linealizado de la isoterma de Freundlich, obteniendo un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,7904, relacionando la concentración de soluto en la superficie del adsorbente con la concentración de soluto

en la solución con el que está en contacto, éste modelo es empírico, sin embargo, muestra un mejor ajuste a los datos experimentales en comparación con la isoterma de Langmuir, lo que significa que la adsorción no solo se da en una monocapa, sino que es probable la existencia de multicapas de iones metálicos en la superficie del bioadsorbente.

En la Figura 17 muestra la comparación entre los datos experimentales y los ajustes no lineales a los modelos de Langmuir y Freundlich, a lo cual ninguno de los dos se ajusta a los datos experimentales obtenidos.

Para ello se modeló la isoterma de Sips (Langmuir - Freundlich) utilizando el programa de Polymath, debido a que ésta isoterma contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich.



**Figura 18. Comparación entre los datos experimentales y los ajustes no lineales de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) a pH 7**

En la Figura 18 se muestra el comportamiento no lineal de la isoterma de Sips (Langmuir - Freundlich), en el cual se observa un comportamiento parecido al tipo IV de las isotermas de adsorción reconocido por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) mostrada en la Figura 7, en el cual se observa que los datos experimentales se ajustan mejor a este modelo.

Bajo las condiciones de trabajo, los gráficos arrojan que el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) del modelo de la isoterma de Freundlich es un poco mejor en comparación con la isoterma de Langmuir, ambas con correlación positiva, sin embargo, ambos coeficientes de correlación son bajos, mientras que el modelo de Sips (Langmuir - Freundlich) muestra un mejor ajuste, a lo cual se puede definir con certeza la existencia de una adsorción multicapa del ion.

Esto demuestra que existe una deposición de mercurio (II) en la superficie de la cáscara de naranja, ya que la isoterma de Sips comprueba la superficie heterogénea del material adsorbente y la adsorción multicapa de iones en la superficie de este.

Los valores de la capacidad máxima de adsorción,  $q_{e,max}$ , y la constante de adsorción en el equilibrio de Langmuir,  $b$ , así como los valores de las constantes empíricas de Freundlich ( $a_f$  y  $b_f$ ) reportados en la Tabla 21.

**Tabla 21. Constantes y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de Langmuir, Freundlich y Sips (Langmuir - Freundlich) para la adsorción de mercurio (II) utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente**

Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			Modelo de Sips (Langmuir - Freundlich)			
$q_{e,max}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$b$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$R^2$	$a_f$ ( $\mu\text{g}^{1-b_f} \cdot$ $\text{L}^{b_f}/\text{g}$ )	$b_f$	$R^2$	$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$a_s$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$b_s$	$R^2$
12,858	0,054	0,636	1,2870	0,5	0,790	13,981	0,009	2,160	0,851

El parámetro  $1/b_s$  representa el grado de heterogeneidad de la superficie, obteniendo un resultado de 0,4629 representando una interacción fuerte entre el adsorbato y el adsorbente

Comparando los resultados de la Tabla 21 con datos obtenidos en investigaciones anteriores es posible evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja con diferentes metales:

**Tabla 22. Constantes y coeficientes de correlación (R2) de Langmuir y Freundlich para la adsorción de diferentes metales utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente**

N°	Metal	Tipo de aguas	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich			Bibliografía
			q <sub>e,max</sub> (μg/g)	R <sup>2</sup>	a <sub>f</sub>	b <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	
1	Cr (VI)	Residuales	14,492	0,994	60,117	0,3399	0,984	Jaraba & Romero, 2012
2	Hg (II)	Sintética	7,4619	0,6959	10,142	0,342	0,8437	Egwuatu, 2015
3	Cu(II)	Sintética	36,1011	0,9455	3,5925	2,0050	0,9708	Huerta, 2006

## 5.5 Adsorción de Mercurio (II) en Columnas Empacadas

### 5.5.1 Porosidad total del lecho de biomasa

En la Tabla 23 se muestra la porosidad del lecho de biomasa calculada a partir de la densidad de conjunto y densidad de partícula (Cálculos de los datos en Anexo F), y fue de 0,5164; este resultado indica los espacios libres o intraparticulares existente en el lecho de la biomasa.

**Tabla 23. Densidad de conjunto, partícula y porosidad total**

Densidad de conjunto $\rho_c$ (mg/L)	Densidad de partícula $\rho_p$ (mg/L)	Porosidad total $\epsilon_T$ (-)
0,4549	0,9406	0,5164

### 5.5.2 Remoción de Hg en columnas empacadas

El estudio de remoción de mercurio (II) en columnas empacadas con cáscara de naranja se realizó para evaluar el comportamiento de la adsorción bajo condiciones experimentales y su posible utilización en los procesos de tratamiento de aguas naturales.

Se realizaron estudios preliminares para conocer las mejores condiciones de trabajo posibles y determinar si la cáscara de naranja como material bioadsorbente se puede utilizar en un lecho fijo de una columna empacada.

Las condiciones de operación fueron con tres distintos caudales (2, 3 y 4 ml/s), tres distintas alturas de lecho (5, 10 y 15 cm) y una columna empacada a escala de laboratorio con las siguientes características: diámetro interno 2,8 cm, altura de 17 cm. Cabe destacar que los experimentos se realizaron con un tamaño de partícula menor a 2 mm, densidad de conjunto y partícula de 0,592947 g/mL y 0,872520 g/mL, respectivamente, y una porosidad total de 32,042%.

Bajo estas condiciones de trabajo se pretendió estudiar la remoción de mercurio (II) en columna empacada con flujo descendente (por efecto de la gravedad), sin embargo, se presentaron una serie de dificultades.

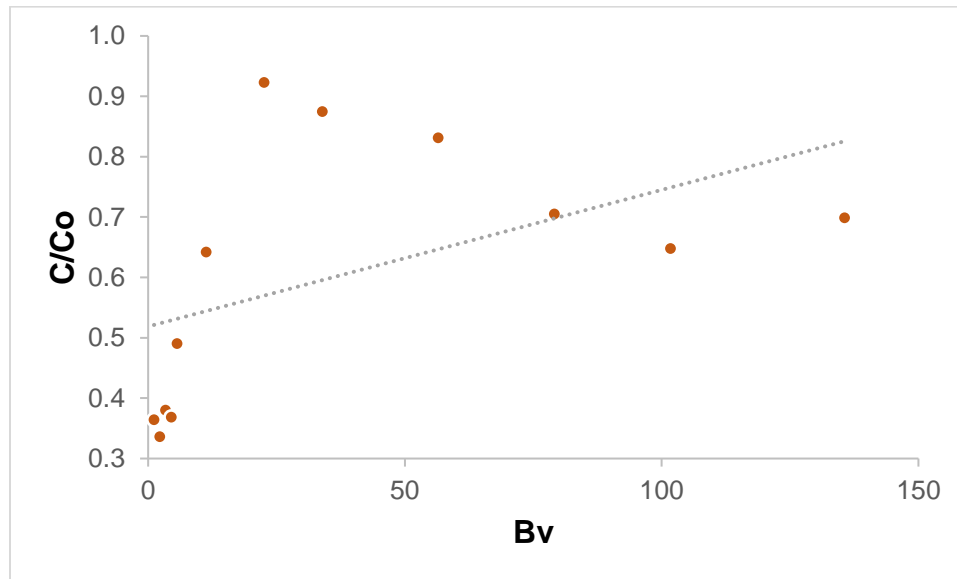
Debido al tamaño de partícula el lecho de biomasa se compactaba al fondo de la columna impidiendo así el paso del flujo del agua, independientemente de la altura del lecho y el caudal de entrada que se utilizara, debido a esto se buscó trabajar con un diámetro de partícula mayor a 2 mm, mezclando ambos tamaños e intercalando los tamaños para dejar espacios entre partículas más grandes y así permitiera el flujo de agua, sin embargo, se presentaba la misma situación una vez el flujo de agua estuviera en contacto con la biomasa de tamaño de partícula más pequeño, saturando la columna e impidiendo el paso del agua. Se analizaron los mismos escenarios con flujo ascendente y aun que en los primeros minutos había un flujo de agua continuo, al pasar el tiempo la columna se saturaba y disminuía el flujo de agua a la salida, hasta impedir el paso de agua completamente.

Observando detenidamente el comportamiento de la biomasa en el lecho de la columna se apreció que las partículas de cascara de naranja se expanden de 2 a 3 veces su tamaño, por tanto, no es conveniente utilizar un tamaño de partícula menor a 2 mm ya que los espacios entre partículas son demasiado pequeños y al entrar en contacto con el líquido se expanden, saturándose y compactándose contra el fondo de la columna (ya sea flujo ascendente o descendente) impidiendo el paso del agua (Anexo F3 para más detalles).

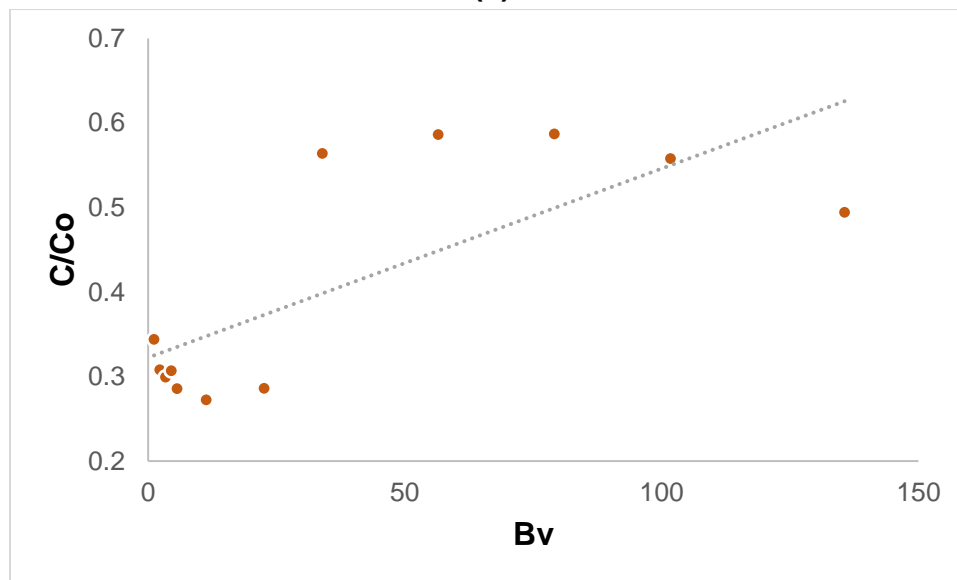
Dada la complejidad del material bioadsorbente se determinó realizar los experimentos en una torre con una altura de 37 cm y diámetro interno de 2,6 cm, a dos diferentes alturas de lecho (2 y 6 cm) y dos caudales de entrada (2 y 4 ml/s). Para analizar los resultados se consideró que en estudios anteriores se han encontrados a trabajadores

expuestos a niveles atmosféricos de al menos  $20 \mu\text{g/L}$  de mercurio (II) en Nicaragua (OMS, 2017), por lo tanto, se consideró utilizar este dato.

Los resultados obtenidos de la adsorción de Hg se detallan en el Anexo F, sección F2. En la Figura 19, se muestran los gráficos de  $C/C_0$  en función del Volumen del lecho, correspondientes al proceso de adsorción en columna empacada con cáscara de naranja.

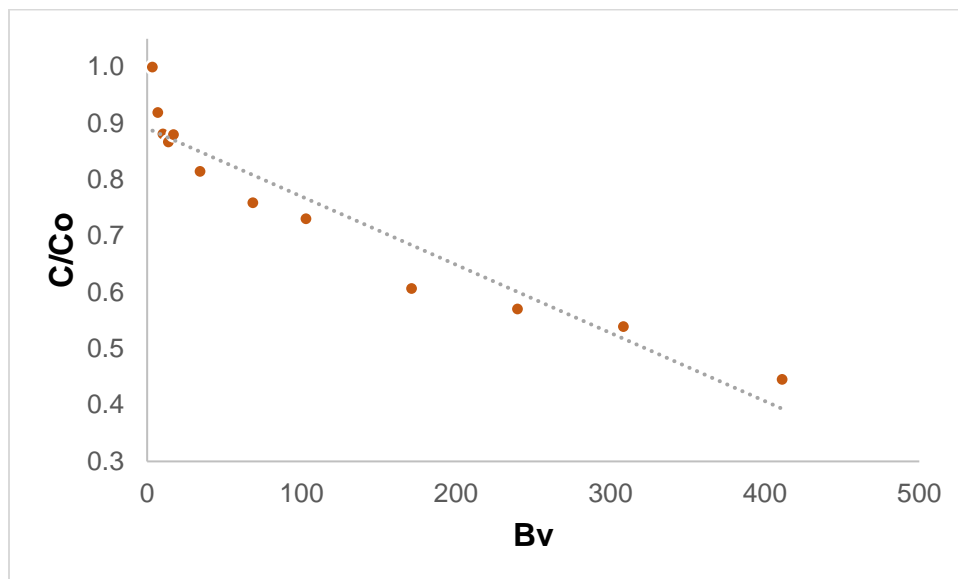


(a)

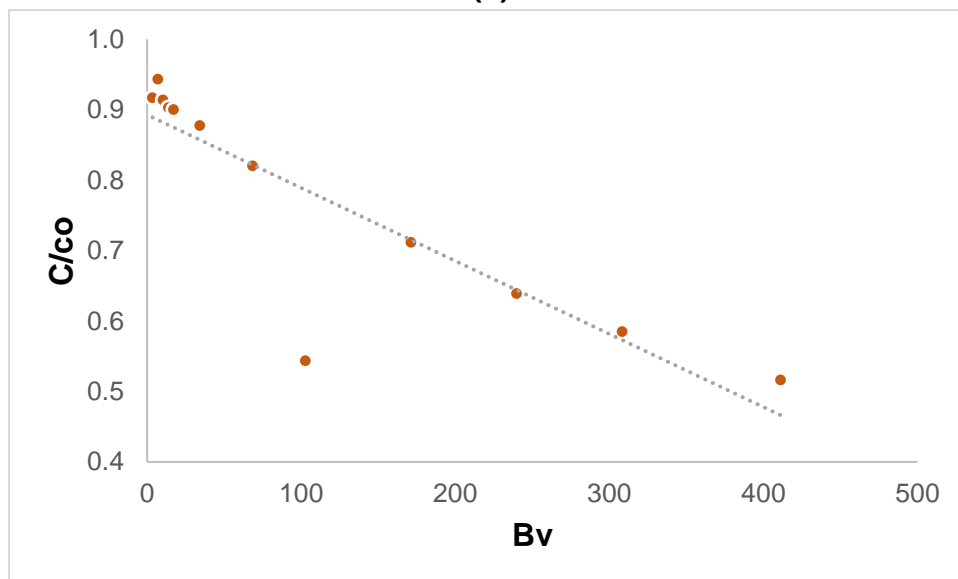


(b)

Figura 19. Adsorción de Hg en columnas empacadas con cáscara de naranja con altura de lecho de (a) 2 cm y (b) 6 cm con caudal de entrada de 2 ml/s



(a)



(b)

**Figura 20. Adsorción de Hg en columnas empacadas con cáscara de naranja con altura de lecho de (a) 2 cm y (b) 6 cm con caudal de entrada de 4 mL**

En la Figura 19 (a) se observa una saturación ( $C/C_0$ ) de 0,92 en 20 minutos aproximadamente, llegando a su punto de ruptura, posterior a ello descendió gradualmente en el tiempo restante terminando en 0,70; de igual forma un comportamiento similar en la Figura 19 (b) donde se saturó ( $C/C_0$ ) de 0,59, en un tiempo aproximado de 30 minutos y posteriormente se redujo hasta 0,49.

Por otro lado, la Figura 20 indica un comportamiento distinto donde se aumentó el caudal a 4 ml/s. En la Figura 20 (a) comienza con una saturación (C/Co) de 1, desde el primer minuto, con un comportamiento descendente el cual disminuyó hasta 0,47; en la Figura 20 (b) inicia con una saturación (C/Co) de 0,94 descendiendo hasta 0,52. De esta forma observamos que con caudales altos la solución atraviesa de forma muy rápida el lecho de bioadsorbente y no permite la adsorción del ion en el primer minuto, sin embargo, a medida que la columna se cargada con la solución, la biomasa comienza a adsorber los iones metálicos disminuyendo así la concentración de mercurio (II) a medida que pasa el tiempo.

En ambos experimentos con el pasar del tiempo aumentaba el porcentaje de remoción utilizando columnas de adsorción independientemente de la altura del lecho. Comprobando que en columnas empacadas utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente y con un caudal alto la adsorción tiende a ser más lenta que con un caudal bajo.

En términos de eficiencia, comparando todos los experimentos, la mejor opción aparentemente es utilizar columnas empacadas con un caudal bajo, ya que se da una buena adsorción y en un corto tiempo.

Comparando estos resultados con estudios de columnas empacadas anteriores tenemos:

**Tabla 24. Adsorción de metales pesados utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente en columnas empacadas**

N°	Tipo de biomasa	Metal	Tipo de agua	Remoción (%)	Bibliografía
1	Cáscara de naranja (albedo)	Cobalto (Co)	Sintética	94	Majeed, 2017
		Plomo (Pb)		96,2	
		Níquel (Ni)		94	
		Cadmio (Cd)		95,6	
2	Cáscara de naranja	Plomo (Pb)	Residual	32,4	Chittora & Gawande, 2017



## **VI. CONCLUSIONES**

El estudio mostró que la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja depende fuertemente del pH de la solución. La adsorción es mayor en soluciones neutras, siendo 7 el pH óptimo de adsorción dentro del rango de pH estudiado.

La cinética de adsorción del ion mercurio (II) ( $Hg^{2+}$ ) con cáscara de naranja se ajusta mejor al modelo de pseudo - segundo orden, esto explica que la etapa controlante del sistema es la adsorción en la superficie de la biomasa y no la transferencia de masa.

Las isotermas de adsorción del ion mercurio (II) no se ajustan muy bien al modelo de Langmuir y Freundlich, sin embargo, los datos se ajustan de mejor forma al modelo de Sips (Langmuir - Freundlich) indicando que la superficie del adsorbente es heterogénea teniendo una adsorción multicapa. Esto indica que existe una deposición de mercurio (II) en la superficie de la cáscara de naranja con una capacidad máxima de adsorción de 13,981  $\mu g/g$ .

En columnas empacadas con un caudal bajo se notan resultados más eficientes debido a que se satura en un tiempo relativamente corto (20 – 30 min) obteniendo así porcentajes de remoción del metal de hasta 72,77%, a diferencia que, con caudales altos, que tiende a ser más lenta ( $t \geq 120$  min) obteniendo al final del experimento una remoción de 52,81% independientemente la altura del lecho.

La adsorción del mercurio (II) en columnas empacadas utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente en la experimentación, depende mayormente del caudal de entrada en comparación a la altura del lecho, ya que los datos obtenidos a diferentes alturas de lecho son muy parecidos utilizando un mismo caudal de entrada.

## **VII. RECOMENDACIONES**

- Repetir el lavado con alcohol hasta disminuir el color propio de la cáscara de naranja.
- Identificar soluciones básicas que logren darle mayor estabilidad a la cáscara de naranja para obtener un mejor rendimiento del bioadsorbente.
- Evaluar el ciclo de regeneración de la biomasa para determinar la vida útil del biofiltro.
- Determinar la disposición final de la biomasa cargada con el metal.
- Determinar la cinética de adsorción de  $Hg^{2+}$  a diferentes tamaños de partícula y velocidad de agitación.
- Realizar la experimentación en columnas empacadas con un tiempo más prolongado y poder observar el comportamiento de forma más clara.
- Usar distintas especificaciones en columnas empacadas, debido a que la cáscara de naranja aumenta su tamaño en volumen de 3 - 4 veces el inicial.
- Comprobar la eficiencia de remoción de  $Hg^{2+}$  en soluciones acuosas con presencia de otros metales.
- Aplicar el estudio realizado a aguas naturales o residuales y así comprobar si se logran resultados similares a los obtenidos.

## VIII. REFERENCIAS

- Acosta, L., Cardenas, J., & Martínez, V. (2010). Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de tamarindo. México: Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería. Obtenido de [http://www.smbb.com.mx/revista/Revista\\_2010\\_3](http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2010_3)
- ARAMI, L. (2005). *Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies*. J. Colloid Interface Sci, 288.
- Avilés, M. R. (2004). *Remoción de arsénico con quitosana en fuentes de agua de consumo en la comunidad El Limón, Managua*. El Limón, Managua: Facultad de Ingeniería Química, BUAP.
- Benavente, M. (2008). ADSORPTION. En M. Benavente, *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies* (págs. 14-21). Stocckholm, Sweden: KTH Chemical Science and Engineering.
- Cardozo, X., Muñoz, R., & González, G. (2011). Uso de sólidos mesoporosos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas. *Ingeniería UC*, 55 - 62.
- Carro de Diego, L. M. (2012). *Eliminación de Mercurio de Efluentes Acuosos con Materiales de Bajo Coste: Proceso Combinado de Bioadsorción - Reducción*. España: Universidade Da Coruña; Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I.
- Chittora, S., & Gawande, S. (2017). *Removal of lead (Heavy Metal) From Industrial Wastewater by Orange Peel Column Filter*. Pune, India: Department of Civil Environmental Engineering, Anantrao Pawar C.O.E & R.
- CONAGUA. (2014). *Estadísticas del agua en Mexico*. Mexico, D.F.: Comisión Nacional del Agua.
- Crockford, H. D., & Knight, S. B. (1964). *Fundamentals of Physical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Daniel, S. (2004). *Determinación de Isotermas de Adsorción*. Obtenido de <http://www.monografía.com/trabajo14/esquema.shtm/#top>
- Demain, A., & Solomon, N. (1986). *Producción de enzimas pectinasas por actinomicetos en cultivo sumergido utilizando pectina y cáscara de naranja*. Tesis Digitales UNMSM.
- Diallo, M., & Fromer, N. (2014). *Nanotechnology for Sustainable Development: Springer International Publishing*.
- Díaz, F. A. (2014). *Mercurio en la minería del oro: Impacto en las fuentes hídricas destinadas para consumo humano*. Colombia: Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering.

- Do, D. (1998). Sips Equations (Langmuir - Freundlich). En *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics* (págs. 57 - 78). London, England: Imperial College Press.
- Doulati, Y. (2007). *Numerical modeling and laboratory studies on the removal of DirectRed 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel a low-cost adsorbent, Dyes and Pigments, vol 38.*
- Dullien, F. (1996). *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure.* Academic Press.
- Egwuatu, C. (2015). *Use of unmodified orange peel for the adsorption of Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions in aqueous solutions.* Awka, Nigeria: Nnamdi Azikiwe University.
- Fagundo, J. R., & González, P. (2006). *Aguas naturales, minerales y mineromedicinales.*
- Flores, C. I., & Barahona, X. Y. (2008). *Estudio de la Biosorción de plomo (II) en quitosana.* Managua, Nicaragua: UNI.
- Fu, F., & Qi, W. (2011). *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.* Journal of Environmental Management.
- Gerente, C. (2007). *Aplicación de Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption - Mechanisms and Models Review.* Critical Reviews in Environmental Science & Technology.
- Gil, J., & Zavala, L. (2005). *Acidez y capacidad de intercambio catiónico en los suelos afectados por incendio. Método de determinación e interpretación de resultados.* Sevilla, España: Química Agrícola y Edafología.
- GreenFacts. (24 de Marzo de 2020). *Facts on Health and the Environment.* Obtenido de <https://www.greenfacts.org/es/mercurio/n-3/mercurio-5.htm#1p0>
- Huerta, C. C. (2006). *Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de Citrus Sinensis (naranja), Citris Limonium (limón) y Opuntia Ficus (palmeta de nopal).* Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Jara, M. (2003). *Análisis de Aguas.* Obtenido de [https://www.upct.es/minaeees/analisis\\_aguas.pdf](https://www.upct.es/minaeees/analisis_aguas.pdf)
- Jaraba, L. E., & Romero, S. C. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus Sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales.* Cartagena de Indias, Colombia: Universidad de Cartagena.
- Jiménez, A. M. (2005). *Interacción del Mercurio con los Componentes de las Aguas Residuales.* Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Kuyucak, N., & Volesky. (2008). *Accumulation of cobalt by marine alga: In Biotechnology and Bioengineering.* Wiley Online Library.
- La Vanguardia. (16 de Marzo de 2017). *La piel de una naranja puede servir para limpiar aguas contaminadas.* Obtenido de <https://www.lavanguardia.com/vivo/ecologia/20170316/42923181476/aguas-contaminadas-depurar-cascara-naranja-citricos-material-adsorbente.html>

- LENNTECH. (2015). *Mercurio - Hg*. Obtenido de <https://www.lennotech.es/periodica/elementos/hg.htm>
- Majeed, M. (2017). *Removal efficiency of heavy metals from aqueous solutions by albedo of pomelo fruit*. Baghdad, Iraq: Department of Biotechnology, College of Science, University of Baghdad.
- Martínez, X. G. (2004). *El mercurio como contaminante global*. Barcelona: Universitat autònoma de Barcelona.
- Muñoz, C. J. (2007). *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus Sinensis" pretratada*. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Muñoz, J. (2007). *Biosorción de plomo (II) con cáscara de naranja (Citrus Sinensis) pretratada*. Lima, Perú: Universidad de Lima.
- NOBBOT. (15 de Marzo de 2017). *NOBBOT, Tecnología para las personas*. Obtenido de <https://www.nobbot.com/otros-medios/naranjas-limpiar-aguas-contaminadas/>
- Olivarez, N., & Guevara, R. (2016). *Estudio de la cinética de adsorción y desorción de Mercurio en sistema batch y su remoción en columnas empacadas con quitosano*. Managua, Nicaragua: UNI.
- OMS. (31 de Marzon de 2017). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
- Osbeck, P. (13 de Julio de 2012). *EcuRed*. Obtenido de Tropicos: [https://www.ecured.cu/Naranja\\_\(fruta\)](https://www.ecured.cu/Naranja_(fruta))
- Pérez, M., & Saenz, O. (2009). *Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus Sinensis) waste: Batch and continous studies*. Chemical Engineering Journal 155.
- Pinzón, M. L., & Vera, L. E. (2009). *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja*. Santander, Colombia: Universidad de Pamplona.
- Pinzón-Bedoya, M. L., & Cardona Tamayo, A. M. (2008). Caracterización de la cáscara de naranja pasa su uso como material bioadsorbente. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 1-23.
- PNUMA. (2005). *Programa Interorganismos para la Gestión de las Substancias Químicas Evaluación Mundial sobre Mercurio*. Suiza: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Rasmuson, A. (1978). *Water Flow in an Unsaturated Porus Medium*. Suecia: Department of Chemical Engineering, Royal institute of Technology.
- Rodas , M. I., & Ñurinda, E. d. (2016). *Estudio de adsorción de cromo hexavalente en columna de lecho fijo con biomasa de tamarindo*. Managua, Nicaragua: Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).
- Rodier, J. (1989). *Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar*. Barcelona, España: Omega.

- Rubio, D., Muñoz, R., & Gualtero, A. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales: Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 3.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Sánchez, L., Sierra, M. J., & Millán, R. (2013). *Aplicabilidad de Técnicas de Volatilización Controlada de Mercurio en el Cerco Minero de Almadenejos*. España: Informes Técnicos Ciemat.
- Sandoval, F., & López, J. L. (Octubre de 2015). *Langmuir's Equation for simple liquids and surfactant*. Obtenido de SciELO: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0187-893X2015000400307](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2015000400307)
- Serrano, Y. (2004). *Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Stolzenburg, S. (1986). *Campos de estabilidad para especies de mercurio acuoso en varios valores de Eh - pH*. München.
- Tarazona, F. (2018). *Effective removal of mercury from aqueous streams via electrochemical alloy formation on platinum*. *Nature Communications*. Suecia: UTEC, Universidad de Ingeniería y Tecnología.
- Vammen, K., & García, I. (2019). Nicaragua. En *Calidad de Agua de las Américas* (pág. 483). Managua, Nicaragua: IANAS 2019.
- Vera, S. K. (2014). Remoción de arsénico del agua residual industrial de proceso mediante el método de bioadsorción. Coahuila.
- Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. St. Lambert, Quebec: Bv Sorbex.
- Wang, L., Chang, J., & Shamas, N. (2009). *Heavy Metals in the Environment*. Boca Raton: CRS Press Taylor & Francis.
- Wase, J., & Forster, C. (1990). *Biosorbent*. Taylor & Francis, Published since 1798.
- Wikipedia. (2011). *Wikipedia*. Obtenido de [https://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio\\_\(elemento\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento))
- Wikipedia. (17 de Febrero de 2018). *Mercurio (Elemento)*. Obtenido de [https://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio\\_\(elemento\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Mercurio_(elemento))
- WIKIPEDIA. (17 de Septiembre de 2019). *Isoterma de Freundlich*. Obtenido de Wikipedia, La enciclopedia libre: [https://es.wikipedia.org/wiki/Isoterma\\_de\\_Freundlich](https://es.wikipedia.org/wiki/Isoterma_de_Freundlich)
- Works, D. (2004). *Deltawerken*. Obtenido de <http://www.deltawerken.com/Superficies-de-Agua/1569.html>

# ANEXOS

## **ANEXO A. Procedimiento para el tratamiento del bioadsorbente de la cáscara de naranja.**

Descripción detallada del proceso de obtención del material bioadsorbente a partir de cáscara de naranja:

**Recolección:** La materia prima se adquirió de residuos de las ventas ambulantes de jugos de naranja de los mercados Roberto huembés y Oriental.

**Lavado 1:** El material vegetal se sometió a lavados con agua tibia a 60°C (aproximadamente) y un tiempo de agitación de 10 minutos esto se hizo con una varilla de agitación, con el objetivo de eliminar compuestos indeseables como azúcares, ácido cítrico, glucósidos aceites esenciales y polímeros de cadena corta que están presente en la cáscara.

**Triturado:** Se pasó por un molino de disco marca UNIVERSAL, modelo L14200 a una temperatura de 27°C y un tiempo de triturado de 45 minutos, con el fin de extraer el aceite esencial a un presente en la cáscara y la reducción de la misma para facilitar los demás procesos.

**Secado 1:** Una vez limpia y triturada la cáscara de naranja, se sometió a un proceso de secado, utilizando un horno convectivo marca FISHER SCIENTIFIC modelo 825, a una temperatura de 80°C durante 24 horas para obtener un peso constante del material bioadsorbente.

**Lavado 2:** Se lavó dos veces con agua fría a una temperatura de 15°C y tiempo de agitado de cada lavado de 10 minutos, con el fin de disminuir la temperatura de cáscara previo al lavado que se hará con alcohol y evitar que este se volatilice.

**Lavado 3:** Se lavó con alcohol al 96%, y a una temperatura de 27°C y un tiempo de agitado de 30 minutos, este agitado se llevó a cabo en un shaker marca SUPREMA CONTINENTAL INSTRUMENT Mat N.º 4025/91, con el propósito de extraer partículas y polímeros de desechos de la cáscara.

**Secado 2:** Se utilizó un horno convectivo marca FISHER SCIENTIFIC modelo 825, a una temperatura de 76°C durante 22 horas para obtener eliminar el exceso de alcohol.

**Lavado 4:** Se adicionó NaOH 0,2 M a una temperatura de 27°C y un tiempo de agitado lento de 2 horas, este agitado se llevó a cabo en un shaker marca SUPREMA



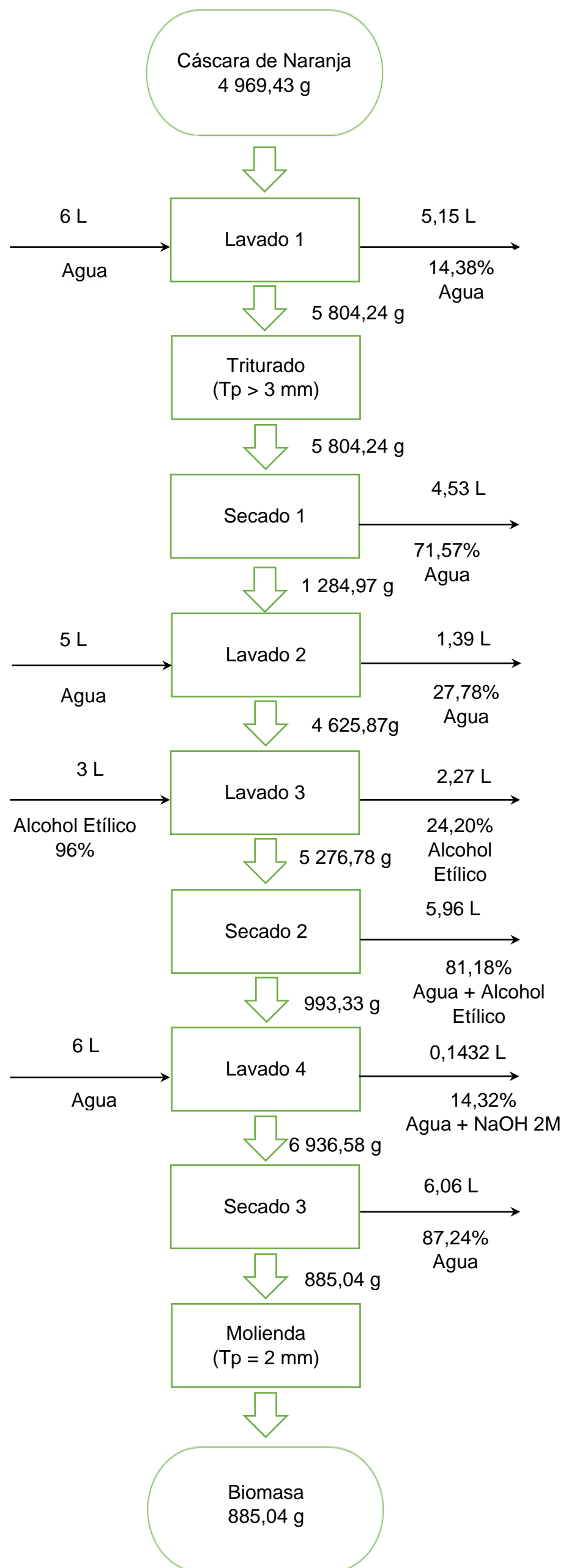
CONTINENTAL INSTRUMENT Mat N.º 4025/91, con el fin de dar estabilidad al material filtrante.

**Secado 3:** Se utilizó un horno convectivo marca FISHER SCIENTIFIC modelo 825, a una temperatura de 80°C durante 20 horas para eliminar el exceso de NaOH.

**Molienda:** Se procedió a pasar por un molino de disco marca UNIVERSAL, modelo L14200 a una temperatura de 27°C y un tiempo de triturado de 45 minutos, con el fin de reducir el tamaño de partícula hasta obtener un diámetro inferior a 2 mm.

**Almacenamiento:** La biomasa ya preparada se guardará en bolsas Ziploc donde permanecerá hasta el momento de su uso.

A1. Flujograma del procedimiento para el tratamiento del bioadsorbente de la cáscara de naranja.



## ANEXO B: Método de análisis

### Determinación de mercurio (II) por Espectrometría de Absorción Atómica (Técnica de vapor frío en soluciones acuosas).

Todas las soluciones fueron preparadas con mucho cuidado, utilizando los equipos y utensilios de laboratorio adecuado y bien lavados con ácidos minerales y agua desionizada, para evitar la contaminación de los materiales y la alteración de los resultados que se pretenden obtener.

### Discusión General

El método vapor frío incrementa la sensibilidad en la técnica de adsorción atómica para el mercurio. El método de cloruro estañoso ( $\text{SnCl}_2$ ), hace reaccionar al elemento a analizar en una solución ácida para formar mercurio (II).

### Equipos y Materiales

- Equipo de adsorción atómica marca GBC, modelo 932 plus.
- Generador de vapor frío marca GBC, modelo HG3000.
- Balones de 50 y 100 mL para estándares y muestras

### Reactivos

**Solución de  $\text{SnCl}_2$** : Para 500 mL de solución, pesar 50 g de  $\text{SnCl}_2$  dihidratado en un beaker de 200 mL. Añadir 100 mL de HCl concentrado, grado reactivo y calentar hasta que la solución esté clara. Enfriar y transferir cuantitativamente la mezcla a un frasco volumétrico de 500 mL. Aforar a la marca.

**Ácido clorhídrico 3M**: 500 mL de HCl 3 M.

**1000 mg/L de mercurio (II)**: Solución estándar de nitrato de mercurio.

### Procedimiento

**Preparación de la muestra para la determinación de Mercurio (II)**: La sensibilidad y la reproducibilidad de las determinaciones del mercurio (II) se mejoran si la muestra se acidifica con HCl concentrado por lo menos una solución del 30% v/v.

La representan las condiciones que se debe cumplir en el equipo para una correcta operación.

**Tabla B1. Condiciones de operación**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>Mercurio</b>
Longitud de onda	253,7 nm
Bandpass	0,5 nm
Corriente de lámpara	4,0 mA
Condiciones del análisis	SIN LLAMA

## ANEXO C: Resultados experimentales de la influencia de pH en la capacidad de adsorción en soluciones de mercurio (II) utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente

**C1.** Tabla de resultados obtenidos de la influencia del pH en la capacidad de adsorción. Parámetros:  $C_0 = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 0,35 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla C1. Resultados experimentales de la influencia de pH en la capacidad de adsorción con cáscara de naranja**

N°	Error pH: $\pm 0,1$		Concentración	%REMOCION
	Inicial	Final	Final	
1	4	5,92	6,13	69,35
2	5	7,80	6,38	68,09
3	6	7,73	7,51	62,46
4	7	8,33	3,07	84,65
5	8	7,78	3,22	83,90

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.

## ANEXO D: Resultados experimentales de la cinética de adsorción de mercurio (II) utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente.

D1: Tabla de resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 15 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 7 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

Tabla D1. Resultados de cinética de adsorción en sistemas batch:  $15 \mu\text{g/L}$  y  $7\text{g}$

N°	t (min)	pH	Concentración Final	$q_t$ (exp)	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden
					$q_e - q_t$	$\text{Log}(q_e - q_t)$	$t/q_t$
1	0	7	15,027	0	3,220	0,508	0
2	0,5	7,94	5,481	2,046	1,175	0,070	0,244
3	1	8,08	6,170	1,898	1,322	0,121	0,527
4	2	8,13	5,941	1,947	1,273	0,105	1,027
5	3	8,14	5,740	1,990	1,230	0,090	1,507
6	4	8,16	5,324	2,079	1,141	0,057	1,924
7	5	8,17	5,600	2,020	1,200	0,079	2,475
8	10	8,25	4,765	2,199	1,021	0,009	4,548
9	20	8,16	5,960	1,943	1,277	0,106	10,294
10	30	8,29	7,056	1,708	1,512	0,180	17,564
11	60	7,94	7,362	1,643	1,578	0,198	36,530
12	90	7,84	6,893	1,743	1,477	0,169	51,635
13	120	7,79	6,768	1,770	1,450	0,161	67,805
14	150	7,61	6,172	1,898	1,323	0,121	79,051
15	180	7,48	6,460	1,836	1,384	0,141	98,051
16	240	7,41	5,829	1,971	1,249	0,097	121,766
17	300	7,27	5,576	2,025	1,195	0,077	148,132
18	360	7,06	5,595	2,021	1,199	0,079	178,117
19	420	6,89	5,916	1,952	1,268	0,103	215,125
20	480	6,70	6,263	1,878	1,342	0,128	255,591

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.

**D2:** Tabla de resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 25 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 7 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla D2. Resultados de cinética de adsorción en sistemas batch:  $25 \mu\text{g/L}$  y  $7\text{g}$**

N°	t (min)	pH	Concentración Final	$q_t$	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden
					$q_e - q_t$	$\text{Log}(q_e - q_t)$	$t/q_t$
1	0	7	24,199	0	5,186	0,715	0
2	0,5	8,026	23,454	0,160	5,026	0,701	0,021
3	1	8,404	13,588	2,274	2,912	0,464	0,074
4	2	8,569	14,836	2,006	3,179	0,502	0,135
5	3	8,603	10,730	2,886	2,299	0,362	0,280
6	4	8,633	14,018	2,182	3,004	0,478	0,285
7	5	8,639	13,042	2,391	2,795	0,446	0,383
8	10	8,632	9,024	3,252	1,934	0,286	1,108
9	20	8,698	9,221	3,210	1,976	0,296	2,169
10	30	8,738	10,268	2,985	2,200	0,342	2,922
11	60	8,781	10,843	2,862	2,323	0,366	5,534
12	90	8,856	10,210	2,998	2,188	0,340	8,815
13	120	8,792	8,878	3,283	1,902	0,279	13,516
14	150	8,728	10,131	3,015	2,171	0,337	14,807
15	180	8,643	9,292	3,194	1,991	0,299	19,371
16	240	8,481	8,584	3,346	1,839	0,265	27,959
17	300	8,353	8,062	3,458	1,728	0,237	37,212
18	360	8,239	8,666	3,329	1,857	0,269	41,542
19	420	8,161	8,467	3,371	1,814	0,259	49,605
20	480	8,016	8,677	3,326	1,859	0,269	55,319

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.

**D3:** Tabla de resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 15 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 3 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla D3. Resultados de cinética de adsorción en sistemas batch:  $15 \mu\text{g/L}$  y  $3\text{g}$**

N°	t (min)	pH	Concentración Final	$q_t$	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden
					$q_e - q_t$	$\text{Log}(q_e - q_t)$	$t/q_t$
1	0	7	15,345	0	7,673	0,885	0
2	0,5	7,27	12,504	1,420	6,252	0,796	0,040
3	1	7,42	12,735	1,305	6,368	0,804	0,079
4	2	7,56	7,828	3,759	3,914	0,593	0,255
5	3	7,56	12,816	1,264	6,408	0,807	0,234
6	4	7,52	13,229	1,058	6,615	0,821	0,302
7	5	7,51	8,380	3,482	4,190	0,622	0,597
8	10	7,63	5,020	5,162	2,510	0,400	1,992
9	20	7,78	3,319	6,013	1,659	0,220	6,027
10	30	7,76	4,608	5,369	2,304	0,362	6,511
11	60	7,73	3,568	5,888	1,784	0,251	16,815
12	90	7,72	3,418	5,963	1,709	0,233	26,330
13	120	7,56	2,942	6,202	1,471	0,168	40,794
14	150	7,49	3,181	6,082	1,590	0,201	47,162
15	180	7,35	3,554	5,896	1,777	0,250	50,654
16	240	7,05	3,050	6,147	1,525	0,183	78,677
17	300	6,77	3,596	5,874	1,798	0,255	83,426
18	360	6,64	3,131	6,107	1,566	0,195	114,964
19	420	6,53	3,581	5,882	1,791	0,253	117,272
20	480	7,41	2,778	6,283	1,389	0,143	172,766

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.



**D4:** Tabla de resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 25 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 1,5 \text{ L}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 3 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$

**Tabla D4. Resultados de cinética de adsorción en sistemas batch:  $25 \mu\text{g/L}$  y  $3\text{g}$**

N°	t (min)	pH	Concentración Final	$q_t$	Pseudo Primer Orden		Pseudo Segundo Orden
					$q_e - q_t$	$\text{Log}(q_e - q_t)$	$t/q_t$
1	0	7	25,395	0	12,698	1,104	0
2	0,5	7,59	16,967	4,214	8,484	0,929	0,029
3	1	7,78	12,256	6,569	6,128	0,787	0,082
4	2	7,90	8,357	8,519	4,178	0,621	0,239
5	3	7,95	9,878	7,758	4,939	0,694	0,304
6	4	7,99	8,971	8,212	4,486	0,652	0,446
7	5	8,00	9,726	7,835	4,863	0,687	0,514
8	10	8,13	10,611	7,392	5,306	0,725	0,942
9	20	8,04	9,515	7,940	4,758	0,677	2,102
10	30	8,01	8,727	8,334	4,364	0,640	3,438
11	60	7,89	7,018	9,188	3,509	0,545	8,549
12	90	7,78	7,163	9,116	3,582	0,554	12,564
13	120	7,68	7,176	9,110	3,588	0,555	16,723
14	150	7,54	6,933	9,231	3,467	0,540	21,635
15	180	7,34	7,087	9,154	3,544	0,549	25,398
16	240	7,04	6,005	9,695	3,003	0,477	39,966
17	300	6,83	5,400	9,998	2,700	0,431	55,561
18	360	6,70	4,835	10,280	2,417	0,383	74,463
19	420	6,57	5,217	10,089	2,609	0,416	80,504
20	480	6,54	5,389	10,003	2,694	0,430	89,072

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.

**ANEXO E: Tablas de resultados experimentales del equilibrio de adsorción del ión mercurio (II) utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente.**

**E1:** Resultados obtenidos de las isothermas de adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $VA = 260 - 280 \text{ RPM}$ ;  $m = 0,35 \text{ g}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla E1. Resultados de isothermas de adsorción en sistemas batch:**

N°	Concentración		pH final	$q_e(\text{exp})$	Isotherma de Langmuir $C_{eq}/q_e$	Isotherma de Freundlich	
	Inicial	Final				Log $C_{eq}$	Log $q_e$
1	2	0,456	6,86	0,441	1,0337	-0,341	-0,355
2	5	0,761	6,38	1,211	0,6283	-0,119	0,083
3	7	2,017	7,05	1,424	1,4167	0,305	0,153
4	10	2,181	7,50	2,234	0,9763	0,339	0,349
5	20	4,054	7,07	4,556	0,8898	0,608	0,659
6	30	5,003	8,11	7,142	0,7005	0,699	0,854
7	50	35,486	7,11	4,147	8,5573	1,550	0,618
8	70	48,352	6,48	6,185	7,8174	1,684	0,791
9	100	63,205	6,65	10,513	6,0122	1,801	1,022
10	150	97,117	7,40	15,109	6,4276	1,987	1,179

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen,  $VA$  = Velocidad de agitación,  $m$  = masa de cáscara de naranja,  $T_p$  = Tamaño de partícula.

## ANEXO F. Resultados experimentales de remoción de mercurio (II) utilizando cáscara de naranja en columnas empacadas

### F1. Propiedades de la cáscara de naranja tratada

- Densidad de conjunto de la biomasa
- 

**Tabla F1. Resultados de la densidad de conjunto de la biomasa**

Volumen (mL)	Masa (g)	Densidad (g/mL)
20	9,3	0,4650
40	17,9168	0,4479
60	27,2821	0,4547
80	36,1483	0,4519
	<b>Densidad promedio</b>	<b>0,4549</b>

- Densidad de partícula de la biomasa

**Tabla F2. Resultados de la densidad de partícula de la biomasa**

	Masa (g)
<b>pi</b>	21,0179
<b>pi + B</b>	22,0243
<b>pi +B + w</b>	70,8075

$$Dp = \frac{(22,0243 - 21,0179)}{50 - \left(\frac{70,8075 - 22,0243}{0,997}\right)} \quad (15)$$

$$Dp = 0,9406$$

- Porosidad total de la biomasa

$$\varepsilon_T = \left(1 - \frac{0,4549}{0,9406}\right) * 100 = 0,516373 \quad (16)$$

$$\varepsilon_T = 51,6373$$

## F2. Tablas de resultados experimentales de adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas utilizando cáscara de naranja como bioadsorbente.

F2.1 Resultados obtenidos de la columna de adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_o = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 15 \text{ L}$ ;  $P_w = 280 \text{ RPM}$ ;  $Q = 2 \text{ mL/s}$ ;  $H = 2 \text{ cm}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

Tabla F3. Resultados de adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas con caudal de 2 mL/s y 2 cm de altura de lecho

N°	Tiempo (min)	Concentracion Final ( $\mu\text{g/L}$ )	$C/C_o$	$V_f$ (L)	$B_v$
1	1	7,279	0,36	0,1	1,1
2	2	6,717	0,34	0,2	2,3
3	3	7,606	0,38	0,4	3,4
4	4	7,371	0,37	0,5	4,5
5	5	9,808	0,49	0,6	5,7
6	10	12,834	0,64	1,2	11,3
7	20	18,456	0,92	2,4	22,6
8	30	17,487	0,87	3,6	33,9
9	50	16,620	0,83	6,0	56,5
10	70	14,103	0,71	8,4	79,1
11	90	12,956	0,65	10,8	101,7
12	120	13,974	0,70	14,4	135,6

Siendo:

$C_o$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen;  $V_f$ : Volumen final;  $P_w$ : Potencia de la bomba;  $Q$ : Caudal de entrada;  $H$  = Altura de la biomasa en la columna;  $T_p$  = Tamaño de partícula;  $B_v$ : Bed volume.

**F2.2** Resultados obtenidos de la columna de adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_o = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 15 \text{ L}$ ;  $P_w: 280 \text{ RPM}$ ;  $Q: 2 \text{ mL/s}$ ;  $H: 6 \text{ cm}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla F4. Resultados de adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas con caudal de 2 mL/s y 6 cm de altura de lecho**

N°	Tiempo (min)	Concentration Final ( $\mu\text{g/L}$ )	C/C <sub>o</sub>	V <sub>f</sub> (L)	B <sub>v</sub>
1	1	6,879	0,34	0,1	1,1
2	2	6,163	0,31	0,2	2,3
3	3	5,986	0,30	0,4	3,4
4	4	6,143	0,31	0,5	4,5
5	5	5,719	0,29	0,6	5,7
6	10	5,447	0,27	1,2	11,3
7	20	5,725	0,29	2,4	22,6
8	30	11,279	0,56	3,6	33,9
9	50	11,727	0,59	6,0	56,5
10	70	11,742	0,59	8,4	79,1
11	90	11,159	0,56	10,8	101,7
12	120	9,884	0,49	14,4	135,6

Siendo:

$C_o$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen;  $V_f$ : Volumen final;  $P_w$ : Potencia de la bomba;  $Q$ : Caudal de entrada;  $H$  = Altura de la biomasa en la columna;  $T_p$  = Tamaño de partícula;  $B_v$ : Bed volume.

**F2.3** Resultados obtenidos de la columna de adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_0 = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 30 \text{ L}$ ;  $P_w$ : 75 RPM;  $Q$ : 4 mL/s;  $H$ : 2 cm;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla F5. Resultados de adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas con caudal de 4 mL/s y 2 cm de altura de lecho**

N°	Tiempo (min)	Concentration Final ( $\mu\text{g/L}$ )	$C/C_0$	$V_f$ (L)	$B_v$
1	1	21,189	1,00	0,2	3,4
2	2	19,471	0,92	0,5	6,9
3	3	18,674	0,88	0,7	10,3
4	4	18,366	0,87	1,0	13,7
5	5	18,649	0,88	1,2	17,1
6	10	17,266	0,81	2,4	34,3
7	20	16,086	0,76	4,8	68,5
8	30	15,478	0,73	7,2	102,8
9	50	12,859	0,61	12,0	171,4
10	70	12,088	0,57	16,8	239,9
11	90	11,424	0,54	21,6	308,4
12	120	9,438	0,45	28,8	411,3

Siendo:

$C_0$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen;  $V_f$ : Volumen final;  $P_w$ : Potencia de la bomba;  $Q$ : Caudal de entrada;  $H$  = Altura de la biomasa en la columna;  $T_p$  = Tamaño de partícula;  $B_v$ : Bed volume.

**F2.4** Resultados obtenidos de la columna de adsorción de mercurio (II). Parámetros:  $C_o = 20 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 30 \text{ L}$ ;  $P_w: 75 \text{ RPM}$ ;  $Q: 4 \text{ mL/s}$ ;  $H: 6 \text{ cm}$ ;  $T_p = 2 \text{ mm}$ .

**Tabla F6. Resultados de adsorción de mercurio (II) en columnas empacadas con caudal de 4 mL/s y 6 cm de altura de lecho**

N°	Tiempo (min)	Concentration Final ( $\mu\text{g/L}$ )	$C/C_o$	$V_f$ (L)	$B_v$
1	1	18,350	0,92	0,2	3,4
2	2	18,873	0,94	0,5	6,9
3	3	18,282	0,91	0,7	10,3
4	4	18,063	0,90	1,0	13,7
5	5	18,011	0,90	1,2	17,1
6	10	17,559	0,88	2,4	34,3
7	20	16,409	0,82	4,8	68,5
8	30	10,877	0,54	7,2	102,8
9	50	14,237	0,71	12,0	171,4
10	70	12,781	0,64	16,8	239,9
11	90	11,700	0,59	21,6	308,4
12	120	10,332	0,52	28,8	411,3

Siendo:

$C_o$  = Concentración inicial,  $V$  = volumen;  $V_f$ : Volumen final;  $P_w$ : Potencia de la bomba;  $Q$ : Caudal de entrada;  $H$  = Altura de la biomasa en la columna;  $T_p$  = Tamaño de partícula;  $B_v$ : Bed volume.

### **F3. Estudios preliminares para la remoción de mercurio (II) utilizando cáscara de naranja en columnas empacadas**

Se pretendió buscar un tamaño de porosidad ideal con las muestras sacadas del secado de la naranja llegando a una porosidad total de 32,042%, determinada partir de la densidad de conjunto y de partícula (0,592947 g/mL y 0,872520 g/mL, respectivamente).

Para ensayos de prueba y error con flujo descendente, se montó una columna de adsorción con un diámetro interno de 2,8 cm y una altura de 17 cm, se calculó el volumen resultando ser 104,6778 cm<sup>3</sup> equivalente a 104,6778 mL. Primeramente, se pretendió usar 3 alturas (5, 10 y 15 cm) y tres caudales (2, 3 y 4 mL/s).

- Primer ensayo se calculó la masa para la altura más baja (5 cm) siendo 18,2554 g, aproximadamente, usando la densidad de conjunto para este resultado. Se ajustó la bomba al caudal más bajo (2 mL/s) y se encendió. El agua comenzó a caer en la parte superior de la columna y se comenzó a llenar lentamente, al estar en contacto con la biomasa se saturó y el peso de la columna de agua no permitía la salida del aire atrapado quedando estancada, sin el paso de agua hacia el beaker.
- Segundo ensayo se calculó la masa para la altura más baja (5 cm) siendo de 18,2554 g, aproximadamente, usando la densidad de conjunto para este resultado. Se ajustó la bomba al caudal más alto (4 mL/s) y se encendió. El propósito de usar el caudal más alto era para ver si al aumentar la presión de agua contra el lecho hacía que este permitiera el flujo más rápido y así obtener una salida de la columna del líquido, pero el resultado fue el mismo, la columna se llenó más rápido y la columna se saturó impidiendo el paso del agua.
- Tercer ensayo se calculó la masa para una altura de 2 cm en la columna siendo de 7,3022 g, aproximadamente, usando la densidad de conjunto para este resultado. Se ajustó la bomba al caudal de 4 mL/s y se encendió. El agua comenzó a caer de la parte superior de la columna, mojando el lecho y pasando el agua por este obteniendo resultados, con un tiempo de retención de 1,7 s, aproximadamente, el cual el flujo saliente de la columna se iba reduciendo al pasar el tiempo, debido a que la biomasa de cascara de naranja se expandió al punto que, se comprimió contra las paredes del tubo impidiendo el flujo normal del agua, al pasar alrededor de 15 minutos.
- Cuarto ensayo se redujo el tamaño de las partículas de biomasa hasta obtener una porosidad total del 39,6156% con una densidad de conjunto de 0,528677 g/mL y así



obtener la masa necesaria para una altura de 5 cm en la columna resultado de 16,2767 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba peristáltica al caudal de 4 ml/s y se encendió. Se pensó que al aumentar la porosidad total de la biomasa el paso del agua sería mejor, pero no resultó así, el agua comenzó a caer de la parte superior de la columna, mojando el lecho una cuarta parte del lecho, llegando a saturarse nuevamente y el paso del agua fue interrumpida.

- Quinto ensayo se calculó la masa para esta altura y se redujo el tamaño de las partículas de la biomasa hasta obtener una porosidad total del 39,6156% con una densidad de conjunto de 0,528677 g/mL. Para una altura de 5 cm en la columna la masa fue de 16,2767 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba peristáltica al caudal de 2 mL/s y se encendió. Se pensó que al aumentar la porosidad total de la biomasa el paso del agua sería mejor usando un caudal más bajo, pero no resultó así, el agua comenzó a caer de la parte superior de la columna, mojando una pequeña parte del lecho, llegando a saturarse nuevamente y evitando el paso del agua.
- Sexto ensayo se utilizó una biomasa con un tamaño de partícula más grande con una porosidad total del 74,3155% con una densidad de conjunto de 0,292656 g/mL para una altura de 5 cm resultando una masa de 9,0102 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba al caudal de 4 mL/s y se encendió. Al tener unas partículas más grandes, habría más espacio, así que al caer el agua de la parte superior de la columna el paso del agua sería muy rápido, con un tiempo de retención menor a 0,5 s, al transcurrir el tiempo alrededor de 25 minutos, la cascara de naranja aumento su tamaño ocasionando la interrupción del paso del agua, llegando a saturarse el lecho.
- Séptimo ensayo se usó una biomasa con un tamaño de partícula más grande con una porosidad total del 74,3155% con una densidad de conjunto de 0,292656 g/mL, para una altura de 7 cm resulto una masa de 12,6142 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba al caudal de 4 mL/s y se encendió. Al tener unas partículas más grandes, el paso del agua fue más rápido, con un tiempo de retención menor a 0,5s, al transcurrir el tiempo alrededor de 18 minutos, la cascara de naranja aumento su tamaño ocasionando la interrupción del paso del agua, llenando todo el espacio que había en la columna.
- Al notar tantas interrupciones de la biomasa en el paso del agua con flujo descendente, se realizó un octavo ensayo con el fin de observar y analizar el crecimiento de la biomasa de manera superficial, utilizando una regla. Se le colocó una altura de 2 cm a la columna de adsorción con un diámetro interno de 2,8 cm y

una altura de 17 cm, a la cual se le calculó un volumen de 104,6778 mL, se dejó fluir el agua durante un tiempo de 30 minutos, aproximadamente. La biomasa aumento su tamaño hasta una altura de 6,4 cm, siendo el crecimiento de la biomasa un poco más de tres veces su tamaño inicial (3,2 veces).

Dado este resultado los ensayos posteriores se realizaron teniendo en cuenta el crecimiento de la biomasa en la columna para así no afectar el paso del agua.

- Octavo ensayo se usó una biomasa con un tamaño de partícula pequeño con una porosidad total de 54,44% con una densidad de conjunto de 0,4067 g/mL, para una altura de 5 cm en la columna resultando una masa de 21,3942 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba peristáltica al caudal de 4 mL/s y se encendió. Al haber menos espacio entre cada partícula ocurrió lo mismo que al comienzo, al caer el agua desde la parte superior de la columna esta se empezó a saturar la biomasa impidiendo el flujo de agua por el lecho completo.
- Noveno ensayo se usó una biomasa con una porosidad total de 32,779% con una densidad de conjunto de 0,5474 g/mL, para una altura de 5 cm en la columna resulto una masa de 28,7956 g, aproximadamente. Se ajustó la comba peristáltica al caudal de 4 mL/s y se encendió. Los primeros segundos el agua comenzó a bajar poco a poco, pero transcurrido 3 minutos, ésta aumentó su tamaño y obstruyendo el paso del agua.
- Decimo ensayo se usó una biomasa con una porosidad total de 75,2732% con una densidad de conjunto de 0,295239 g/mL, para una altura de 5 cm en la columna resultando una masa de 15,5308 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba peristáltica al caudal de 2 mL/s y se encendió. El agua pasó muy rápido por el lecho debido al espacio entre cada partícula de la cascara de naranja, pero luego de 30 - 35 minutos el flujo comenzó a reducirse debido al crecimiento de la naranja, se completó la hora obteniendo un volumen cercano a los 2 litros.
- Undécimo ensayo se usó una biomasa con una porosidad total de 75,2732% con una densidad de conjunto de 0,295239 g/mL, para una altura de 15 cm en la columna resultando una masa de 46,5924 g, aproximadamente. Se ajustó la bomba peristáltica al caudal de 4 mL/s y se encendió. El agua fluyo rápido, teniendo un tiempo de retención de 1,14 s, con un goteo constante a la salida de la columna, hasta que se llegó a un tiempo aproximado de 22 minutos donde la biomasa se expandió e impidió el libre paso del agua y el goteo desapareció.

- Unión de dos tubos
- Llenar la columna, se reventó
- Mezcla de dos porosidades distintas (ambos casos), (fina abajo - gruesa arriba y fina arriba – gruesa abajo).
- Se ajustaron las nuevas alturas de 5, 10 y 15 cm a 2, 4 y 7 cm para reducir la carga de la columna debido a la expansión de 3,2 veces de la cascara, Siendo estos demasiados altos
- Saturación del flujo descendente.
- Flujo ascendente con el fin de verificar el funcionamiento durante una hora:
  1. Biomasa de 2 cm y caudal de 2 mL/s
  2. Biomasa de 7 cm y caudal de 2 mL/s
  3. Biomasa de 2 cm y caudal de 4 mL/s
  4. Biomasa de 7 cm y caudal de 4 mL/s