

Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*)

Lead removal in aqueous solution using orange peel (*Citrus sinensis*)

Marusia Rentería Villalobos¹, Leonela Ramírez Marfil², Nelson Aguilar Palma³, Héctor Rubio Arias⁴, Carmelo Pinedo Álvarez¹, Cristina Vélez Sánchez Verín^{1*}

Rentería Villalobos, M., Ramírez Marfil, L., Aguilar Palma, N., Rubio Arias, H., Pinedo Álvarez, C. y Vélez Sánchez Verín, C. Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. Número 62: 5-10, mayo-agosto 2014.

RESUMEN

Existen problemas de toxicidad asociados a acumulación de metales pesados en ecosistemas acuáticos del estado de Chihuahua. La biosorción es una tecnología de bajo costo para remover iones solubles con grupos químicos electronegativos. En este estudio se evaluó la eficiencia de remoción (RE) de Pb^{+2} soluble, utilizando cáscara de naranja desmetilada. Como tratamiento de referencia (T_1), la cáscara se lavó, secó y molió. Para desmetilar (T_2), porciones de T_1 se lavaron con NaOH 2M a pH 10. La eficiencia de remoción se evaluó en soluciones entre 0.3-0.8 ppm a pH 3.0 y tiempos de agitación de 1h, 3 h y 6 h. El Pb^{+2} remanente se midió por absorción atómica a 283 nm. T_2 mostró el máximo valor ($85.8 \pm 4.0\%$) a 0.38 ppm de Pb. La correlación de concentración y tiempos de agitación mostró

Palabras clave: sitios quelantes, materiales adsorbentes, metales pesados, desmetilación.

Keywords: sites chelating, adsorbent materials, heavy metals, demethylation.

Recibido: 12 de septiembre de 2013, aceptado: 12 de mayo de 2014

¹ Departamento de Recursos Naturales, Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua.

² Posgrado, Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua.

³ Departamento de Estadísticas, Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua.

⁴ Departamento de Recursos Naturales, Facultad de Zootecnia y Ecología, Universidad Autónoma de Chihuahua.

* Autor para correspondencia: crisvelsv@gmail.com

tendencias descendentes de remoción en 0.38 y 0.44 ppm después de 3 h en ambos tratamientos.

ABSTRACT

There are problems associated with toxicity and accumulation of heavy metals discharged into natural water bodies in the state of Chihuahua. Thus, Biosorption is a low-cost technology that can be applied to remove soluble ions. In this study the removal efficiency (RE) of Pb^{+2} soluble was assessed, using des-methylated orange peel. As reference process (T_1), the orange peel was washed, dried, and milled. Orange peel portions from T_1 were washed with 2M NaOH to pH 10, to obtain the demethylated process (T_2). The removal efficiency was evaluated in solutions at pH 3.0, to lead concentrations from 0.3 to 0.8 ppm and to mixing times of 1 h, 3 h and 6 h. Remaining Pb^{+2} was measured by atomic absorption. T_2 showed the highest RE value ($85.8 \pm 3.9\%$) to 0.38 ppm. The correlation of lead concentration and mixing times showed decreasing removal trends from 0.375 to 0.444 ppm after 3 h in both treatments.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la acumulación de metales pesados en los ecosistemas, agua y suelo, se ha incrementado alrededor del mundo (Doumet et al., 2008). A nivel nacional se reporta una superficie de 25,967 km² de suelo degradado por contaminación, mostrando como promedio 550 casos declarados como emergencias ambientales debido a vertidos de sustancias peligrosas de naturaleza orgánica e

inorgánica, así como más del 70% de los cuerpos de agua con algún grado de contaminación de metales pesados tales como Pb, Hg, Cd, Cr y otros compuestos derivados de actividades mineras, agropecuarias y petroquímicas. En el estado de Chihuahua, los vertidos más comunes en cauces hídricos y suelos se atribuyen a metales como Pb, Cd, Hg y As, donde las máximas concentraciones se alcanzan cerca del sitio de descarga y ponen en riesgo el equilibrio de los ecosistemas y la salud pública (Puga et al., 2006).

Entre los efectos nocivos que se atribuyen a los metales pesados es su toxicidad (aun a bajas concentraciones), bioacumulación y persistencia; dichos efectos inhiben diversos procesos biológicos, lo que da lugar a desequilibrios en el funcionamiento de la biota del ecosistema (Davydova, 2005).

Una vez que los metales ingresan a los medios acuosos y terrestres participan en interacciones químicas como la complejación, óxido-reducción y precipitación. Así, la conversión interna de unas formas químicas a otras modifican sus características de movilidad, toxicidad y biodisponibilidad, por lo que su efecto tóxico y facilidad de remoción varían considerablemente con la especie química del ion, el grado de acidez-basicidad y componentes orgánicos e inorgánicos que conforman el medio (Du-Laing et al., 2007). Estos factores determinan el comportamiento químico del ion metálico, en la formación de formas químicas solubles o insolubles que condicionan los riesgos hacia la biota y la salud pública (Violante et al., 2010). Aunque los mecanismos de complejación, óxido-reducción y precipitación pueden retardar el movimiento de los metales, también representan una fuente de contaminación a largo plazo, la cual está sujeta a la disposición del ion a la biota que conforma cada ecosistema (Mbhele, 2007).

De manera particular, la solubilidad del Pb^{+2} es principalmente controlada por el grado de acidez-basicidad del medio, de modo que en aguas duras y alcalinas se favorece la formación de compuestos metálicos de carbonatos e hidroxilos que tienden a precipitarse y reducir los riesgos de toxicidad a la biota; mientras a pH's ácidos, las concentraciones del ion soluble podrían ser superiores a las recomendadas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y que están relacionadas con riesgos de enfermedades y a los efectos nocivos a la parte biótica del ecosistema

(Srinivasa y Govil, 2008). Asimismo, las reacciones de óxido-reducción (redox) involucran cambios en el estado de oxidación de algunos metales que podrían modificar su comportamiento y destino en el ecosistema (Borch et al., 2010). Debido a lo anterior, la biodisponibilidad y efectos nocivos del metal transferido a la biota del ecosistema tiene una mayor relación con su forma química o especiación que con la cantidad total que alcanza en el medio (Rodríguez et al., 2007).

Para el caso del ion Pb la insolubilidad de muchas formas químicas, tales como $Pb(OH)_{2(s)}$, $PbCl_{2(s)}$ y $PbSO_{4(s)}$, se manifiestan en su estado de oxidación Pb^{+2} . Además, existe una fuerte tendencia para que las formas de Pb^{+4} reaccionen y formen compuestos con Pb^{+2} (Schiewer y Santosh, 2007). Debido a esta interacción, las reacciones redox que favorecen la formación de estos tipos de compuestos, son consideradas en los procesos de remoción del ion metálico de los sistemas acuáticos (Borch et al., 2010).

En este sentido, el empleo de tecnologías para la remoción de metales pesados han adquirido gran interés. Entre ellas, la biosorción permite la adsorción o retención de los iones metálicos disueltos por materiales con capacidad bioadsorbente (Gadd, 2008). Los componentes estructurales de los materiales usados en la biosorción contienen moléculas como proteínas, polisacáridos o nucleótidos con diversos grupos polares, como carboxílicos (COOH), aminos (NH), fosfatos (PO_4), tioles (SH), e hidroxilos (OH), con capacidad de enlazar al ion metálico por atracción de cargas opuestas (Asma et al., 2005). La fuerza de unión del material bioadsorbente depende del pH, temperatura, fuerza iónica del medio, características químicas del metal, así como de la capacidad adsorbente, la cual se encuentra en función de su contenido de grupos funcionales, lo que a su vez depende de la especie, textura, período estival y zona geográfica (Zhexian et al., 2006).

La búsqueda de materiales de bajo costo con capacidad adsorbente, como desechos agrícolas y materiales biológicos que permitan la estabilidad del ion y sean resistentes a la desintegración y disolución en el medio, han sido probados para evaluar la eficiencia de remoción de iones metálicos solubles (Bhatnagar y Sillanpaa, 2010). Ashen et al. (2007) y Pinzón-Bedoya y Cardona (2008) atribuyen a la cáscara de naranja características bioadsorbentes

debido a su bajo contenido de materia inorgánica, así como a su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y pectinas. Con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de varios materiales, algunos autores (Teskova et al., 2010; Eggs et al., 2012) han inducido cambios físicos o químicos en diferentes estructuras con el fin de incrementar el área superficial específica de contacto de dos maneras: 1) entre el material bioadsorbente y el ion y 2) número de cargas y actividad de los grupos enlazantes.

El objetivo del presente estudio fue evaluar la eficiencia en la remoción de iones Pb^{+2} de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) tratada con un proceso de desmetilación en soluciones con concentraciones de plomo por encima del valor de 0.2 ppm que establece la NOM 001- ECOL-1996.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se obtuvo un lote de desechos de cáscara de naranja de diversas fuentes comerciales de la ciudad de Chihuahua, entre el periodo invernal 2010-2011. Las cáscaras se cortaron en pequeños trozos y se homogenizaron. Varias porciones fueron sometidas al tratamiento de referencia (T_1), el cual consistió en múltiples lavados con agua desionizada a 60 °C durante 1 h de agitación a 3,000 rpm, esto con el fin de eliminar algunas impurezas como azúcares, ácido cítrico, polímeros de bajo peso molecular y además desactivar algunas enzimas. Posteriormente, el material fue secado en una estufa a 60 °C durante 24 h, luego se molió hasta tener una consistencia de polvo, el cual se mantuvo por 30 min en alcohol etílico al 70%. Finalmente, se secó a 60 °C por 24 h. Para el tratamiento de desmetilación (T_2), una porción de la cáscara del tratamiento T_1 , se sometió a agitación constante por 2 h con NaOH 0.2 M a pH 10, se lavó con alcohol etílico al 96% y se secó a 60 °C por 24 h.

El proceso de remoción del ion Pb^{+2} se realizó en volúmenes de 50 mL de soluciones de plomo, previamente preparadas a pH 3.0 y rangos de 0.3-0.8 ppm (>0.2 ppm establecido de la NOM 001-Ecol-1996). La eficiencia de remoción del ion se evaluó para cada tratamiento (T_1 y T_2) en triplicados de cada concentración, a los que previamente se adicionaron 0.5 g de biomasa correspondiente a cada tratamiento. Los preparados se sometieron a tiempos de agitación constante de 1 h, 3 h y 6 h. Una vez completado este periodo, la cáscara se separó

de la solución y se cuantificaron los niveles remanentes del ion Pb^{+2} , disuelto por absorción atómica a 283.3 nm. Los valores de absorbancia que se obtuvieron se interpolaron con los parámetros de concentración en las curvas de calibración. El porcentaje de remoción de Pb^{+2} se evaluó por diferencia de la concentración inicial y su correspondiente remanente de la solución mediante la expresión:

$$\% \text{ de remoción del Pb} = \frac{\text{Concentración (inicial - remanente)}}{\text{Concentración inicial}} \times 100$$

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos se diseñó un experimento completamente al azar en un arreglo factorial de tres efectos fijos: tratamiento (T_1 y T_2), concentraciones de Pb^{+2} (0.3 - 0.8 ppm) y tiempo de agitación (1 h, 3 h y 6 h). Las lecturas obtenidas del porcentaje de remoción en cada repetición y cada tratamiento se capturaron en el paquete de análisis estadístico Minitab 16® (2008). Se consideró como nivel de significancia $P \leq 0.05$ para las pruebas de hipótesis del modelo lineal general. Las interacciones triples del modelo completo resultaron no significativas, por lo que se simplificó el diseño manteniendo las interacciones dobles significativas, lo cual consistió en: a) el tratamiento en combinación con las soluciones estándares de concentración y b) los tiempos de agitación en combinación con las soluciones estándares de concentración.

RESULTADOS

La capacidad bioadsorbente de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) se incrementó con el tratamiento T_2 desde un 65% hasta $86 \pm 4\%$ (Figura 1). Este incremento se atribuye a la modificación de los grupos funcionales contenidos en las estructuras celulares de la misma tales como la pectina (Figura 2), en las que la desmetilación con soluciones de NaOH a pH 10 pudo remplazar grupos metilester ($COOCH_3$) a grupos carboxílicos ($-COOH$) con carácter ácido, que al ionizarse dejan cargas negativas expuestas en el polímero que facilitan el enlazamiento del catión (Pb^{+2}) disuelto en agua (Hestekin et al., 2001).

En la Figura 3 se muestra el análisis de la interacción entre los diferentes niveles de concentración y tiempos de contacto (1 h, 3 h y 6 h) que se establecieron entre el ion soluble y los sitios enlazantes de las estructuras celulares. El tiempo de contacto en los diferentes niveles de concentración >0.2 ppm de Pb^{+2} resultó significativo ($P \leq 0.013$) en la interacción



Figura 1. Remoción de plomo por la cáscara de naranja.

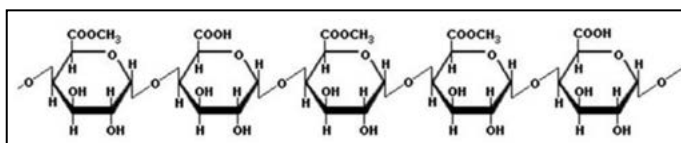


Figura 2. Estructura de la pectina.

Imagen tomada de www.scientificpsychic.com/fitness/pectin.gif

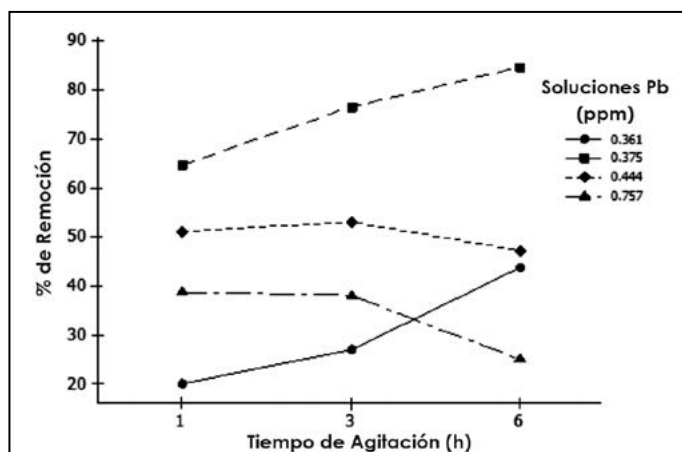


Figura 3. Efecto del tiempo de incubación sobre la remoción de plomo en solución.

doble, donde combinado con el estándar 0.38 ppm presentan el mayor potencial de biosorción con una media de remoción $85.8 \pm 4.0\%$. Las combinaciones con menor efectividad resultaron en el estándar de 0.36 ppm para ambos tratamientos.

Para la cantidad de cáscara usada, el mayor tiempo para alcanzar el estado de saturación se observa en soluciones de 0.38 ppm de Pb^{+2} . A

concentraciones mayores la saturación de los sitios activos del material para la adsorción del ion se lleva a cabo a las 3 h de tiempo de contacto, debido probablemente a la mayor población de iones para ocupar los sitios activos existentes en la estructura.

El análisis estadístico de la triple interacción de los niveles de plomo, tratamientos y tiempos de agitación, no reflejó respuesta significativa, por lo que se recomienda una mayor cantidad de datos para sustentar el modelo de interacción triple de las variables tratamiento, concentración y tiempo de contacto en los rangos de concentraciones y tiempos que maximizan la capacidad de biosorción de la cáscara de naranja.

DISCUSIÓN

En esta investigación se trabajó a un sólo pH en las soluciones de plomo con valor de 3. Esto fue debido a que Navarro et al. (2006) y Aguilar-González et al. (2009) reportaron eficiencias mayores de remoción del ion Pb^{+2} en soluciones con pH desde 3.0 hasta 5.0 utilizando materiales bioadsorbentes, argumentando que en medios alcalinos ciertos iones metálicos como el plomo tienden a formar complejos hidroxilados que favorecen la precipitación en forma de $Pb(OH)_2$. Además, otros autores han encontrado que a valores más ácidos, la cantidad de iones Pb^{+2} removidos se hace menos considerable, debido a que el exceso de iones (H_3O^+) en la solución evita que los grupos carboxílicos de la pectina se desprotonen (García et al., 2011). Esto también queda demostrado por los resultados de Tapia et al. (2003), quienes obtuvieron menor eficiencia de remoción de la cáscara de naranja en soluciones de plomo a un pH de 2.0, lo que es atribuible a la competencia entre los iones metálicos e hidronio (H_3O^+) por los grupos negativos presentes en el material bioadsorbente.

Los resultados del análisis de interacción de tiempos de remoción (1 h, 3 h y 6 h) y diferente concentración del Pb^{+2} mostraron que la retención se incrementa a mayor tiempo; sin embargo, disminuye al alcanzar el equilibrio. Dicho efecto coincide con el reportado por Pacheco et al. (2010) y García et al. (2011), que proponen el incremento de la cantidad de biomasa tratada, con el fin de incrementar los sitios activos enlazantes de las estructuras y mejorar el porcentaje de remoción del ion a menor tiempo de contacto.

CONCLUSIONES

La calidad bioadsorbente de estructuras celulares puede mejorarse al modificar algunas de sus características físicas y químicas, lo que contribuye a mejorar la eficiencia de remoción de iones metálicos solubles, al reorientar (modificar) e incrementar el número de sitios enlazantes del material.

La capacidad de adsorción (85.8%) de la cáscara de naranja desmetilada permite el ajuste de los niveles de Pb^{+2} a los establecidos en la NOM 001-ECOL-1996 en soluciones de hasta dos veces el valor permisible para cuerpos de agua de uso público y para la vida acuática

El estudio aporta información indirecta que sugiere la existencia de la disponibilidad de sitios activos que proporcionen una cantidad determinada de material adsorbente. Sin embargo, se requiere precisar la interacción existente entre la concentración del ion, tiempo de saturación y cantidad del adsorbente, así como definir el efecto

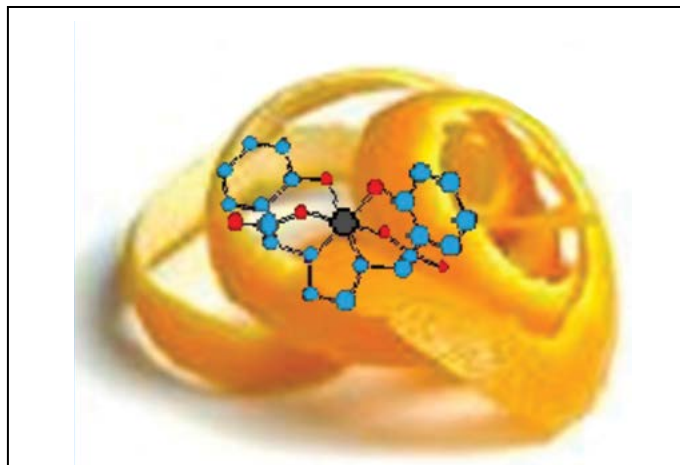


Figura 4. Se estudia la remoción de plomo mediante cáscara de naranja.

Imagen compuesta por Cristina Vélez Sánchez Verín a partir de <http://scientificpsychic.com/fitness/pectin.gif> y <https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSOu-zqhbPtXV72uE-HvGfzm1vdxXQvDfEATea7EoLsEYLmlyf70Yg>

de temperatura, pH del medio para alcanzar la máxima remoción del ion Pb^{+2} .

LITERATURA CITADA

- AGUILAR GONZÁLEZ, M. A. et al. Remoción de plomo en soluciones acuosas por titanato de potasio dopado con silice. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(3): 125-132. Enero, 2009.
- ASHEN, H. et al. Remover of copper from aqueous solution using orange peel sawdust and bagasse. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 8(1): 21-25, April 2007.
- ASMA, S. et al. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45: 25-31, September 2005.
- BHATNAGAR, A. y SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal*, 157: 277-296, March 2010.
- BORCH, T. R. et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44: 15-23, November 13, 2010.
- DAVYDOVA, S. Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal*, 79: 133-136, January 2005.
- DOUMETT, S. et al. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. *Chemosphere*, 72:1481-1490, April 29, 2008.
- DU- LAING, G. et al. Factors affecting metal mobility and bioavailability in the superficial intertidal sediment layer of the Scheldt estuary Aquatic. *Ecosystem Health & Management*, 10(1): 33-40, April 2007.
- EGGS, N. et al. Adsorción de Cromo Hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3(3): 141-151, julio-septiembre 2012.
- GADD, J. M. Transformation and mobilization of metals, metalloids, and radionuclides by microorganisms. In: *Biophysico-Chemical Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments Parte I*, pp 53- 56. Hoboken, NY, USA: Wiley-Jupac Series, 1 John Wiley & Sons, 2008.
- GARCÍA, V. R. et al. Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. *Revista de la Sociedad de Química del Perú*, 77: 173-181, enero 11, 2011.

- HESTEKIN, J. A. et al. Poly(aminoacid)-functionalized cellulosic membranes: Metal sorption mechanisms and results. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 2668-2678, May 8, 2001.
 - MBHELE, P. P. Remediation of soil and water contaminated by heavy metals and hydrocarbons using silica encapsulation. Tesis University of the Witwatersand, 270 pp., 2007.
 - NAVARRO, A. E. et al. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante bio-polímeros naturales, cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(2): 113-126, marzo 2006.
 - PACHECO, T. J. et al. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(3): julio/diciembre 2010.
 - PINZÓN-BEDOYA, M. L. y CARDONA, A. M. Caracterización de la cáscara de naranja para uso como material bioadsorbente. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 6(1): 1-23, mayo 2008.
 - PUGA, S. et al. Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada*, 5: 49-155, diciembre 2006.
 - RODRÍGUEZ, R. A. et al. Distribución química de plomo, cromo y cadmio en lodos cloacales y sus cenizas. *Ingeniería*, 11(2): 31-38, julio 12, 2007.
 - SCHIEWER, M., y SANTOSH, B. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. *Journal Hazardous Materials*, 157: 8-17, July 2007.
 - SRINIVASA, G. y GOVIL, P. K. Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136: 197-207, January 2008.
 - TAPIA, H. N. et al. Biosorción de Pb (II) por cáscara de naranja, *Citrus cinesis*, modificada. *Revista Peruana de Ingeniería Química*, 5(2): 48-53, septiembre 2003.
 - TESKOVA, K. et al. Biosorption of Cooper (II) and Cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillum niger*. *Bioresource Technology*, 101: 1727-1731, October 2010.
 - VIOLANTE, A. et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3): 268-292, July 2010.
 - ZHEXIAN, X. et al. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. *Biochemical Engineering Journal*, 31(2): 160-164, July 2006.
- De páginas electrónicas**
- NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. De: <http://enviro.lclark.edu:8002/rid/>, 20 mar. 2012.