



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“REMOCIÓN DE TETRACICLINA EN SOLUCIÓN
ACUOSA MEDIANTE CÁSCARA DE NARANJA (*Citrus
sinensis*) Y CÁSCARA DE NARANJA MODIFICADA CON
HIERRO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

P R E S E N T A:

GUADALUPE JOCELINE MENDOZA GÓMORA

DIRIGIDA POR:

DRA. EDITH ERIELIA GUTIERREZ SEGURA



TOLUCA, MEXICO

NOVIEMBRE, 2021

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO DE CIENCIAS AMBIENTALES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
Capítulo 1.- Antecedentes	4
1.1.- La naranja	4
1.1.1.- Celulosa	4
1.1.2.- Hemicelulosa	5
1.1.3.- Pectina.....	5
1.1.4.- Utilización de residuos	6
1.1.5.- Utilización de los residuos de naranja	7
1.1.6.- La cáscara de naranja como adsorbente	8
1.2 La tetraciclina	8
1.2.1.- ¿Qué cura la tetraciclina?	8
1.2.2.- Contraindicaciones y advertencias de la Tetraciclina	10
1.2.3 Efectos secundarios de la Tetraciclina	11
1.2.4.- Farmacocinética	12
1.2.5 Toxicidad	13
1.3.- Adsorción	15
1.3.1.- Empleo de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente.....	17
1.3.2.- Tipos de preparaciones de cáscaras de naranja utilizados para incrementar su capacidad de adsorción.....	19
1.3.3.- Adsorción de compuestos orgánicos empleando residuos agroindustriales para su uso como biosorbentes.....	19
1.3.4.- Preparación mediante uso de H ₂ SO ₄	20
1.3.5.- Preparación mediante uso de distintos tipos de ácidos y bases	20
1.3.6.- Preparación mediante uso de NaOH y posterior tratamiento con MgCl ₂ y KCl.....	21
1.3.7.- Preparación mediante uso de NaOH	21
1.3.8.- Preparación mediante uso de NaOH - CaCl ₂	22
1.3.9.- Preparación mediante uso de ácido tioglicólico	22
1.3.10.- Preparación mediante uso de HNO ₃	22
1.3.11.- Descompresión instantánea controlada	24
1.3.11.- Adsorción	27
1.3.12.- Biosorción	27
1.3.13.- Tipos de adsorción	28

1.3.14.- Ventajas de la adsorción	30
1.3.15.- Desventajas de la adsorción.....	31
1.3.16.- Mecanismos de biosorción	31
1.3.17.- Isotermas de adsorción.....	32
1.3.18.- Modelo de Langmuir	34
1.3.20.- Parámetros que influyen en el proceso de adsorción	35
1.3.21.- Molienda y Tamizado.....	36
1.3.22.- Fe (Hierro)	40
1.3.23.- Modelo de Elovich.....	42
1.3.24.- Modelo de Thomas	42
1.3.24.- Espectroscopía UV-Vis	43
Capítulo 2. Justificación, hipótesis y objetivos	44
2.1.- Justificación.....	44
2.2 Objetivo General	46
2.2.1.- Objetivos Específicos.....	46
2.3.- Hipótesis.....	46
Capítulo 3.- Metodología	47
3.1.- Diseño de la investigación.....	47
3.2.- Procedimiento.....	47
3.3 Materiales, equipo y reactivos	48
3.4.- Obtención del material bioadsorbente.....	49
3.5.- Acondicionamiento y modificación del material con hierro.....	49
3.6.- Caracterización de adsorbentes.....	50
3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDS).....	50
3.7 Adsorción de tetraciclina en sistema por lotes	50
3.7.1 Cinética de adsorción	50
3.7.2 Isoterma de adsorción.....	51
3.8 Adsorción de tetraciclina en un sistema de flujo continuo.....	52
Capítulo 4.- Resultados y discusión.....	53
4.1 Caracterización de los adsorbentes	53
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDS).....	53
4.2. Sistema por lotes.....	57
4.2.1. Cinética de adsorción	57
4.2.2. Isotermas de adsorción	61

4.3 Sistema de columnas.....	63
Capítulo 5.- Conclusiones y Recomendaciones.....	68
6.- REFERENCIAS.....	70
10.- ANEXOS.....	73

Índice de figuras

Figura 1.- Formula química de la Celulosa. Méndez K., 2018.	5
Figura 2.- Formula química de la Hemicelulosa. Óp. Cit. pág. 36.	5
Figura 3.- Formula química de la Pectina. Tapia, 2013.....	6
Figura 4.- Partes de la naranja. Fuente. Floricultura 34.	6
Figura 5.- Proceso de absorción en columna.....	17
Figura 6.- Incremento del área superficial de las cascaras de naranja debido al tipo de preparación del material.....	23
Figura 7.- Diagrama esquemático Tecnología DIC. 1) Caldera. 2) Reactor DIC. 3) Válvula de apertura rápida. 4) Tanque de vacío. 5) Bomba de vacío. 6) Contenedor de extracción.	25
Figura 8.- Diferentes procesos de sorción (Appelo & Postma, 2010)	28
Figura 9.- Aproximación conceptual al modelo de Thomas.....	43
Figura 10.- Diagrama general de la metodología experimental.	48
Figura 11.- Esquema representativo del sistema flujo continuo en columna.....	52
Figura 12.- Gráficas IR- ATR.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 13.- Cinética de adsorción de tetraciclina con ajuste de datos	¡Error! Marcador no definido.
Figura 14.- Isotermas de adsorción.....	61
Figura 15.- Curvas de avance.....	64

Índice de tablas

Tabla 1.- Comparativa de capacidades de adsorción (q_m en mg/g) entre adsorbentes	16
Tabla 2.- Recopilación de capacidades de adsorción (q_m , mg/g) de colorantes orgánicos.....	19
Tabla 3.- Efecto en el incremento en la capacidad de adsorción de Cu (II) sobre cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material.	24
Tabla 5.- Diferencias entre Fisisorción y Quimisorción.	30
Tabla 6.- Análisis elemental de CN, CN/tetraciclina, CN- Fe y CN-Fe/tetraciclina	54
Tabla 7.- Parámetros cinéticos calculados a partir de datos experimentales	59
Tabla 8.- Parámetros obtenidos.....	61
Tabla 9.-Parámetros del sistema de columna calculados para la adsorción de tetraciclina por CN a partir de los datos experimentales y los modelos de Thomas, Bohart- Adams y Yoon-Nelson.66	
Tabla 10.- Parámetros del sistema de columna calculados para la adsorción de tetraciclina por CN-Fe a partir de los datos experimentales y los modelos de Thomas, Bohart- Adams y Yoon-Nelson.	67

INTRODUCCIÓN

La naranja es un fruto cítrico que aporta agua, vitamina C, ácido fólico y minerales, este fruto es aprovechado por la industria de jugos. No obstante, la cáscara no es utilizada y puede convertirse en un residuo. Este residuo puede convertirse en un material adsorbente para la remoción de colorantes, metales pesados o compuestos orgánicos, tales como la tetraciclina.

Este trabajo se encuentra en 5 capítulos que desarrollan los aspectos teóricos con los métodos que se aplicaron para la adsorción de la tetraciclina a partir de la cáscara de naranja.

En el capítulo 1 se muestran los aportes teóricos realizados por autores reconocidos que se han dado a la tarea de exponer estos descubrimientos y han fundamentado sus resultados en base a sus conocimientos.

En el capítulo 2 se presentan los objetivos, hipótesis y justificación del proyecto.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo metodológico donde se describe paso a paso los procedimientos que se realizaron para el análisis de la capacidad de adsorción de tetraciclina tiene la cáscara de naranja natural y acondicionada con hierro.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos con base a los procedimientos aplicados y que en capítulos anteriores fue explicado de manera detallada para la comprensión de los lectores.

En el capítulo 5 se presentan las recomendaciones que se les brindan en base a la experiencia vivida y así también se citan las medidas que se deben tomar para que el proceso de aplicación sea más eficaz y exitoso.

Finalmente, se presentan los anexos donde se describe la hoja de seguridad del hierro que es uno de los elementos principales de este trabajo.

RESUMEN

El uso de la cáscara de naranja dentro y fuera de la industria ha sido de mucho uso últimamente gracias a los campos de aplicación a los que se puede incluir, es por esto que en este trabajo se desarrolla la adsorción de tetraciclina utilizando la cáscara de naranja, al ser un método sencillo y económico en comparación de otros es que se considera eficaz y rápido de realizar.

En este trabajo se propone el uso de la cáscara de naranja para calcular la concentración que puede adsorber de tetraciclina, los resultados arrojaron que los espectros IR-ATR de CN y CN-Fe de ambos materiales muestran picos en 3308 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de estiramiento O-H de celulosa, pectina, hemicelulosa, lignina y agua absorbida.

Las muestras del efluente se recogieron en diferentes intervalos de tiempo para determinar las curvas de ruptura, la concentración fue determinada por espectrofotometría UV-Vis. Cada experimento se realizó por duplicado. Las curvas de ruptura fueron obtenidas trazando la relación de C_e/C_0 (C_e y C_0 son las concentraciones de tetraciclina del efluente y el influente, respectivamente) contra el tiempo. Posteriormente, los datos obtenidos fueron analizados con los modelos matemáticos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson.

ABSTRACT

The use of the orange peel inside and outside the industry has been widely used lately thanks to the fields of application to which it can be included, that is why in this work the adsorption of tetracycline using the orange peel is developed. As it is a simple and inexpensive method compared to others, it is considered efficient and quick to perform.

Throughout this work, the theoretical contributions made by recognized authors who have been given the task of exposing these discoveries and have based their results based on their knowledge are shown.

Likewise, there is a part of methodological development where the procedures that were carried out for the analysis of the adsorption capacity of tetracycline have the orange peel are described step by step.

The purpose of this work is to ensure that those interested in this topic have secure bases where they understand and quickly develop the steps to be carried out and be able to obtain their results.

In this work the use of orange peel is proposed to calculate the concentration that can be adsorbed by tetracycline, the results showed that the IR-ATR spectra of CN and CN-Fe of both materials show peaks at 3308 cm^{-1} that is attributed to O – H stretching vibrations of cellulose, pectin, hemicellulose, lignin and absorbed water.

The effluent samples were collected at different time intervals to determine the breakdown curves, the concentration was determined by UV-Vis spectrophotometry. Each experiment was done in duplicate. The breakdown curves were obtained by plotting the C_e / C_0 relationship (C_e and C_0 are the tetracycline concentrations of the effluent and influent, respectively) against time. Subsequently, the data obtained were analyzed with the mathematical models of Thomas, Adams-Bohart and Yoon-Nelson.

Capítulo 1.- Antecedentes

1.1.- La naranja

La naranja específicamente conocida como *Citrus sinensis*, es una de las más exquisitas frutas subtropicales del mundo. El fruto es globoso y achatado, con una anchura de 6.5 a 9.5 cm. El epicarpio exterior es de color naranja cuando está maduro, mientras que el mesocarpio interno es blanco y esponjoso y no aromático.

Tradicionalmente, las cáscaras de naranja (CN) eran procesadas para obtener las fracciones volátiles y no volátiles de los aceites esenciales y aromas en las bebidas gaseosas, helados, pasteles, ambientadores, perfumes y los productos cosméticos. Hoy en día, se han reportado diversas aplicaciones en el ámbito farmacéutico, gracias a sus propiedades antioxidantes como desinfectante. Sin embargo, la aplicación de estos componentes es limitada debido a que la demanda global de estos productos con valor agregado es relativamente insignificante (Foo, 2011). Como se puede observar en la Tabla 1, la cáscara de naranja está compuesta básicamente de hemicelulosa, celulosa, azúcares esenciales y pectina.

Tabla 1.- Contenido porcentual de la cáscara de naranja, Rincón A., 2010.

Componentes	Contenido porcentual
Azúcares solubles	16.9%
Celulosa	9.21%
Hemicelulosa	10.5%
Pectina	42.5%

1.1.1.- Celulosa

La celulosa es un polímero con cadenas largas sin ramificaciones de β D-Glucosa y se distingue del almidón por tener grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ alternando por arriba y por debajo del plano de la molécula. La ausencia de cadenas laterales permite a las moléculas de celulosa acercarse unas a otras para formar estructuras rígidas.

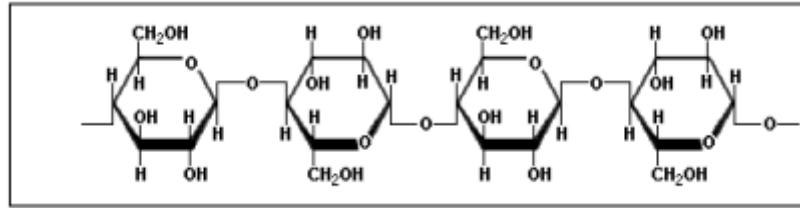


Figura 1.- Fórmula química de la Celulosa. Méndez K., 2018.

1.1.2.- Hemicelulosa

Las hemicelulosas son polisacáridos que, excluyendo la celulosa, constituyen las paredes celulares de las plantas y se pueden extraer con soluciones alcalinas diluidas. Las hemicelulosas forman aproximadamente una tercera parte de los carbohidratos en las partes maderosas de las plantas. La estructura química de las hemicelulosas consiste de cadenas largas con una gran variedad de pentosas, hexosas, y sus correspondientes ácidos urónicos.

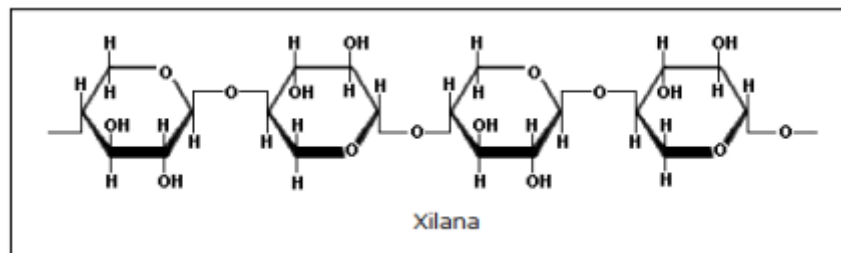


Figura 2.- Fórmula química de la Hemicelulosa.

1.1.3.- Pectina

Las pectinas son una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados. Constituyen el 30 % del peso seco de la pared celular primaria de células vegetales. Determinan la porosidad de la pared, y por tanto el grado de disponibilidad de los sustratos de las enzimas implicadas en las modificaciones de la misma. Las pectinas también proporcionan superficies cargadas que regulan el pH y el balance iónico.

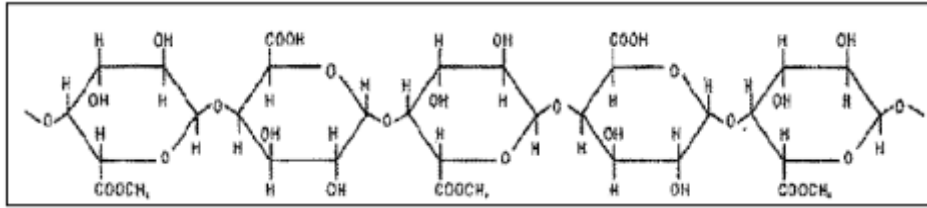


Figura 3.- Formula química de la Pectina. Tapia, 2013.

La naranja es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece al género *Citrus* de la familia de las Rutáceas. Esta familia comprende más de 1.600 especies. El género botánico *Citrus* es el más importante de la familia, y consta de unas 20 especies con frutos comestibles todos ellos muy abundantes en vitamina C, flavonoides y aceites esenciales. Los frutos, llamados hespérides, tienen la particularidad de que su pulpa está formada por numerosas vesículas llenas de jugo (Sierra, 2014). El naranjo dulce es el más cultivado de todos los cítricos, siendo la especie más importante del género *Citrus*. Tras ella le siguen en importancia sus parientes más próximos: mandarinos, limoneros, pomelos, limeros y kumquats (Sierra, 2014).



Figura 4.- Partes de la naranja. Fuente. Floricultura 34.

1.1.4.- Utilización de residuos

El manejo adecuado de residuos sólidos y procesos de reciclaje, busca generar una conciencia de reducción y consumo responsable, mostrando que la elevada generación de residuos sólidos, comúnmente conocidos como basura y su manejo inadecuado son uno de los grandes problemas

ambientales y de salud, los cuales se han acentuado en los últimos años debido al aumento de la población y a los patrones de producción y consumo, mostrando algunas alternativas y usos que se pueden dar a materiales que comúnmente son desechados como "basura".

1.1.5.- Utilización de los residuos de naranja

Cada una de las partes de la naranja posee ciertas características que hacen posible su uso, actualmente se sabe de la utilidad de ciertas partes de la naranja los cuales están destinadas para la extracción de aceite esencial de naranja, la obtención de pectina cítrica, concentrado para animales y vitamina E; así pues, para la obtención de aceite esencial se requiere de la parte externa de la naranja conocida como flavedo; dicho aceite es actualmente usado por la industria alimenticia y farmacéutica, quienes lo consumen en grandes cantidades y generalmente lo importan con altísimos costos.

De la extracción del albedo (capa blanca entre la cáscara y la pulpa) se obtiene, mediante hidrolización ácida de la pectina cítrica, que es un espesante usado comúnmente en la industria alimenticia y que gracias a su origen natural posee propiedades curativas como la reducción del colesterol en la sangre (Soto, 2009).

Los concentrados para animales son elaborados con el bagazo de la naranja (fibra blanca que queda después de la extracción del zumo), rico en fibra y carbono, elemento que combinado con otros componentes en distintas proporciones, se convierte en un alimento balanceado para diferentes animales: en el caso de las vacas, el carbono ayuda a evitar la podredumbre de los cascos y para los conejos es un apetitoso manjar; incluso se ha investigado el uso de la cáscara como alimento para peces (Moreno et al., 2000).

En el caso de las semillas de la naranja, estas son usadas para la obtención de vitamina E, actualmente esta alternativa es objeto de análisis pues las naranjas que provienen de cultivos tecnificados muestran un número de semillas disminuido, lo que obligaría a un estudio de factibilidad para determinar su uso como alternativa, lo que generaría mayores utilidades en el aprovechamiento económico y de recursos (Rivera, 2003). Además, se

están encontrando otros usos para la utilización de residuos de la industria de jugos de naranja, así por ejemplo como fuente de fibra dietética en la elaboración de alimentos (Sáenz et al., 2007).

1.1.6.- La cáscara de naranja como adsorbente


Actualmente hay expectativa en la utilización de desechos o residuos generadas por el comercio, en especial existe en nuestro país un notorio comercio de jugo de naranja, las cuales obviamente generan desechos y que generalmente no generan ninguna utilidad; entre los desechos podemos encontrar lo que comúnmente se denomina cáscara de naranja que está conformada por dos partes claramente visibles, el flavedo (parte externa de color amarillo) y el albedo (parte interna esponjosa de color blanco), este último es de interés dentro de los estudios de adsorción puesto que contiene pectina en su estructura y que junto con las manzanas y uvas se consideran como potenciales materiales adsorbentes, pero además se considera que el fruto cítrico es la más promisoría entre las otras (Muñoz, 2007).


1.2 La tetraciclina


La Tetraciclina es un fármaco de la familia de antibióticos de amplio espectro, ya que sirve para combatir gran variedad de bacterias y por lo tanto para tratar gran cantidad de infecciones en diversas partes del cuerpo como los ojos, vías respiratorias, órganos genitales y entre otras partes del cuerpo.

Generalmente este antibiótico requiere de muchas evaluaciones previas para verificar la efectividad contra la bacteria que causa la infección a tratar. Por ningún motivo deberá suspender el tratamiento hasta que el médico lo indique y es importante usar el medicamento adecuadamente en cuanto a dosis y duración del tratamiento.

1.2.1.- ¿Qué cura la tetraciclina?

-  Actinomicosis

-  Neumonía

-  Laringitis

- ✚ Bronquitis
- ✚ Infecciones con inflamación en el oído medio.
- ✚ Conjuntivitis
- ✚ Sinusitis
- ✚ Infecciones en la piel
- ✚ Infecciones de transmisión sexual (sífilis, chancros, gonorrea)
- ✚ Inflamación e infección de la uretra
- ✚ Infecciones en vías urinarias
- ✚ Fiebre del tifo
- ✚ Fiebre Q
- ✚ náuseas
- ✚ Fiebre
- ✚ Granuloma inguinal
- ✚ Fiebre manchada de las montañas rocosas (infección por bacterias que se transmite por picaduras de garrapata)
- ✚ Fiebre recurrente
- ✚ Como antibiótico alternativo en personas alérgicas a la penicilina
- ✚ Brucelosis
- ✚ Tracoma
- ✚ Cólera
- ✚ Infecciones dentales
- ✚ Coadyuvante para el acné
- ✚ Carbunco
- ✚ Tétanos
- ✚ Gangrena gaseosa

1.2.2.- Contraindicaciones y advertencias de la Tetraciclina

Este medicamento está contraindicado para personas con los siguientes padecimientos y características:

- Lupus eritematoso
- Trastornos del hígado o riñón
- Alergias o hipersensibilidad a la Tetraciclina, Doxiciclina o Minociclina

No mezclar con los siguientes medicamentos o sustancias

- Penicilinas como Fenoximetilpenicilina
- Acicretina
- Tretinoína
- Isotretinoína
- Caolín con Pectina
- Vitamina A
- Subsalicinato de Bismuto
- Insulina
- Gliclazida
- Glibenclamida
- Diuréticos
- Anticoagulantes
- Anticonceptivos orales
- Atovacuona
- Metoxiflurano

- Antiácidos basados en el bismuto, aluminio, hierro, magnesio, calcio o zinc
- Alcohol

La Tetraciclina se debe de evitar en el embarazo, sin embargo, si el médico considera que los beneficios son mayores a los riesgos, por ejemplo, en una condición que amenaza la vida de la madre, puede ser usado.

Tetraciclina es compatible con la lactancia.

1.2.3 Efectos secundarios de la Tetraciclina

La Tetraciclina puede llegar a causar los siguientes efectos secundarios:

- Náusea
- Vómito
- Diarrea
- Falta de apetito
- Inflamación del páncreas
- Úlceras esofágicas
- Dificultad para pasar alimentos
- Inflamación del esófago
- Picazón
- Sensibilidad a la luz
- Formación de erupciones
- Manchas rojas
- Zonas de piel muerta
- Mareos
- Dolor de cabeza

- Alteraciones visuales
- Escuchar sonidos que no existen
- Aumento de la presión interior del cráneo
- Reacciones alérgicas (Urticaria, inflamación de la membrana delgada que cubre el corazón, inflamación y sangrado de pequeños vasos sanguíneos, dolor en varias articulaciones, reacción alérgica generalizada).
- Anemia
- Disminución de las plaquetas y glóbulos blancos
- Insuficiencia renal
- Dientes manchados de forma permanente

1.2.4.- Farmacocinética

Suministradas por vía oral, las tetraciclinas se absorben bien a nivel gástrico y de intestino delgado proximal, alcanzando picos séricos entre 1 y 3 h después. Su absorción es de 90-100 % para la doxiciclina y minociclina y de 75-80 % para la tetraciclina, pero de solo el 30 % para la clortetraciclina. La doxiciclina y la minociclina tienen una mayor unión a las proteínas que la tetraciclina (60-95, 55-76 y 20-65 % respectivamente).

Presentan una buena difusión hística y humoral, con una importante penetración intracelular, lo cual les justifica su efectividad frente a los microorganismos intracelulares (brucelas, rickettsias, micoplasmas, clamidias). Alcanzan concentraciones terapéuticas en pulmón, vía biliar, hígado y riñón, así como en las cavidades serosas. Difunden al humor acuoso, saliva y orina, concentrándose especialmente en tejido óseo, encías y dientes.

La doxiciclina y la minociclina, que son compuestos lipofílicos, penetran mejor en cerebro, ojo y próstata, pero los niveles alcanzados en LCR son bajos, incluso cuando las meninges están inflamadas, excepto para la minociclina. Atraviesan la barrera placentaria y por tal razón están contraindicadas en el embarazo, así como en la lactancia, pues pasan a la leche materna.

Su excreción es fundamentalmente renal, a través del filtrado glomerular, excepto la clortetraciclina y la minociclina que lo hacen por la bilis y secundariamente por las heces, y la doxiciclina que se elimina en un 90 % en las heces, por lo cual ante fallo renal se utiliza este antibiótico cuando se piensa en una tetraciclina.

Existen diferencias en la actividad y farmacocinética de este grupo, siendo la minociclina y la doxiciclina las que tienen una vida media más prolongada, entre 16-18 h, 6-8 h la tetraciclina y clortetraciclina, 9-10 h la oxitetraciclina, y 12-14 h la demeclociclina y metaciclina.

Los alimentos interfieren su absorción, por lo que debe administrarse horas después de las comidas; con la leche y otros alimentos y medicamentos, como los antiácidos, forma compuestos insolubles llamados quelatos de Ca, Fe, Zn, Mg, Al y Bi, y pierden su actividad. La doxiciclina también forma quelatos, pero en menor proporción y no se considera se vea afectada en su absorción por los alimentos, mientras que la minociclina mejora su absorción con los alimentos.

Disminuyen el efecto de los anticonceptivos orales y cuando se administran concomitantemente con warfarina es necesario un monitoreo estricto, ya que potencian la anticoagulación. Los antiepilépticos y el etanol disminuyen la vida media de la doxiciclina y la minociclina.

1.2.5 Toxicidad

La toxicidad crónica se lleva a cabo a nivel óseo y dentario. La primera se ha descrito en los huesos de fetos y niños pequeños provocando retardo en el crecimiento por su acción sobre el esqueleto.

En el caso de los fenómenos dentarios, aparecen en los niños menores de 10 años, caracterizados por una pigmentación amarillenta brillante, que se oscurece con el tiempo y se torna parda por efecto de la luz.

Puede aparecer tanto en niños como adultos el llamado pseudotumor cerebral o hipertensión endocraneana benigna, caracterizada por cefalea, vómitos, edema papilar, daños en las fontanelas, síntomas que desaparecen con la suspensión del medicamento.

Reacciones de fotosensibilidad son frecuentes, manifestadas en forma de hiperpigmentación o eritema de la piel después de exposición a la luz.

Las más frecuentes son las manifestaciones digestivas por la administración oral: náuseas, vómitos, diarreas, quemazón, cólicos abdominales, gastritis y enterocolitis. Estas reacciones las producen todas las tetraciclinas, pero son mayores con la tetraciclina que con la doxiciclina y la minociclina que son las más usadas.

Su administración durante el embarazo puede provocar la aparición de cataratas congénitas en el recién nacido.

La minociclina en particular provoca con frecuencia (70 % de los pacientes) una toxicidad vestibular caracterizada fundamentalmente por vértigos y ataxia, que suele aparecer 24-48 h después de comenzado el tratamiento, y es reversible con la suspensión de este.

Se reportan afecciones candidiásicas a distintos niveles (lengua, boca, esófago, vagina).

Pueden provocar tubulopatía renal con manifestaciones similares al síndrome de Fanconi.

1.3.- Adsorción

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación recientemente debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes demasiado estables para los métodos convencionales, dando como resultado efluentes de alta calidad. Además, se considera un proceso económicamente factible (Choy y col., 1999).

El tratamiento que emplea carbón activado como adsorbente es el procedimiento más utilizado para la remoción de colorantes por adsorción (Nassar & El-Geundi 1991) ya que es muy efectivo adsorbiendo colorantes catiónicos, ácidos, dispersos, directos y reactivos (Raghavacharya 1997; Rao y col., 1994).

Además, numerosos estudios lo colocan como el adsorbente más utilizado para remoción de compuestos fenólicos tales como fenol, o-clorofenol, p-clorofenol, p-nitrofenol, (Ahmaruzzaman, 2008). Lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas estudiadas que resultan costosas (Ramakrishna & Viraraghavan, 1997). Sin embargo, el carbón activado presenta varias desventajas (Babel & Kurniawan, 2003) la principal de ellas son los altos costos del material y de su regeneración, la cual no es sencilla y resulta en pérdida del adsorbente.

Debido a lo anterior, investigaciones recientes se han interesado en estudiar la producción de adsorbentes alternativos más económicos para sustituir el carbón activado. La atención se ha centrado en varios soportes sólidos naturales, que son capaces de eliminar contaminantes del agua a bajo costo. Es así como se ha iniciado el estudio de adsorbentes económicos y eficaces, encontrándose como alternativa el uso de materiales naturales, biosorbentes, residuos de la industria y del área agrícola.

De acuerdo con lo reportado por Bailey y col., 1999; un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere de poco procesamiento, es abundante en la naturaleza o es un sub-producto o residuo de otra industria. Por lo anterior, los materiales mencionados anteriormente resultan potencialmente económicos. Mucho de ellos han sido probados y propuestos como alternativas para sustituir al carbón activado para la eliminación de colorantes.

En la Tabla 1 se presentan una comparación entre las capacidades de adsorción de algunos Carbones Activados Comerciales (CAC) contra el uso de adsorbentes alternativos, se puede observar que las capacidades de adsorción obtenidas son competitivas, además debido a que estos adsorbentes son residuos que se encuentran disponibles en grandes cantidades, pueden tener potencial de aplicación como adsorbentes capaces de sustituir al carbón activado comercial. Para estos materiales los gastos de su regeneración son baratos e incluso algunas veces no necesarios, ya que existe la posibilidad de ser utilizados como sustratos en fermentación en estado sólido (SSF) para el enriquecimiento de proteínas.

Estos resultados han dado lugar al estudio de la biosorción, la cual estudia fenómenos de adsorción en los cuales se estudia el comportamiento de biomasa como adsorbente.

Tabla 1.- Comparativa de capacidades de adsorción (q_m en mg/g) entre adsorbentes

Adsorbente	Colorante	q_m	Referencia
Quitosano	Rojo directo 81	2383	Chiou y col., (2004)
<i>Merck Co. (Taiwán)</i>	Rojo directo 81	240.7	Chiou y col., (2004)
Mazorca de maíz	Rojo básico 22	790	Juang, y col., (2002)
<i>Chemviron Carbon (Reino Unido)</i>	Rojo básico 22	720	Allen y col., (2003)
Desecho de periódico	Azul básico 9	390	Okada y col., (2003)
<i>E. Merck (India)</i>	Azul básico 9	296.3	Kannan & Sundaram, (2001)
Biomasa	Rojo reactivo 5	555.6	Aksu, Z. (2005)
<i>Filtrisorb Corporation (USA)</i>	Rojo reactivo 5	278	Aksu, Z. (2005)

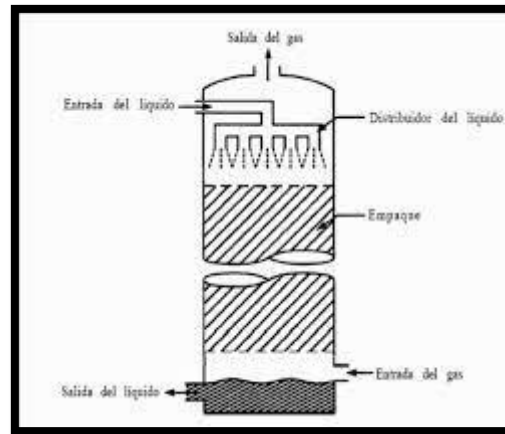


Figura 5.- Proceso de absorción en columna.

1.3.1.- Uso de cáscaras de naranja como biosorbente

Uno de estos materiales que nos resulta de interés son las cáscaras de cítricos ya que México se coloca en la quinta posición como productor de naranja en el mundo con 4.4 millones de toneladas, cifra que significó un récord en 2008, según la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA).

Debido a la estacionalidad de la producción se tiene como consecuencia que el mercado del producto fresco está saturado y por tanto existe la necesidad de encontrar una manera de aplicar la tecnología para un aprovechamiento integral del fruto, así como para obtener diversos subproductos y elaborar productos diferenciados que permitan llegar a nichos de mercado específicos y alcanzar una mayor competitividad en esta actividad.

La mayoría de la naranja que se produce en el país es empleada como materia prima en la industria del jugo. Estas industrias de alimentos generan gran cantidad de residuos, la legislación exige que se aprovechen para obtener productos a partir de los desechos, de este modo se reducen los residuos y se valorizan y aumentan su valor. En el caso de la naranja se pueden obtener multitud de subproductos como los aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimenticias, farmacéuticas y cosméticas.

La cáscara, pulpa y bagazo actualmente se destinan como alimento para ganado, sin embargo, otra opción para valorizar los residuos de las naranjas

es la de obtener sorbentes alternativos de bajo costo capaces de competir contra el CAC para ser empleados en la remoción de compuestos orgánicos.

Pinzón-Bedoya & Cardona, (2008) ha realizado estudios recientes desarrollados en la Universidad de Pamplona, Colombia, 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 de 44.4%, 6.1%, 0.89% y 4.90% respectivamente. Se determinó también que el poder calorífico de estas cáscaras es de 15,910 kJ/Kg y la capacidad de intercambio iónico que posee el material es de 8.04 meq/100g muestra. No obstante, su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material puede ser diferente dependiendo de la especie, la textura (joven o vieja), el periodo estival, la zona geográfica, etc.

En base a estos resultados puede concluirse que las cáscaras de naranja pueden ser utilizadas como material adsorbente alternativo potencialmente económico.

El estudio de este material ha sido ampliamente estudiado en el retiro de metales pesados, sin embargo, existen muy pocos reportes de estudios para el retiro de contaminantes orgánicos, tales como colorantes y compuestos fenólicos.

La Tabla 2 muestra una recopilación de capacidades de adsorción ($q_{máx}$, mg/g) para colorantes orgánicos utilizando cáscaras de naranja como adsorbente. Se puede observar que la capacidad de adsorción del material aumenta significativamente dependiendo del tipo de preparación que se le otorgue.

Si bien en la Tabla 2 solo se muestran dos tipos de preparación del material, lavado-secado convencional y digestión con H_2SO_4 , existen varios reportes que detallan diferentes tipos de preparaciones de las cáscaras de naranja utilizados con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de metales pesados, los cuales resultan de interés debido a que pueden aplicarse en el material para estudiar la posibilidad de incrementar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, colorantes tipo azo y compuestos fenólicos.

Tabla 2.- Recopilación de capacidades de adsorción (q_m , mg/g) de colorantes orgánicos.

Colorante	q_m , mg/g	Tipo de preparación del material	Referencia
Naranja de metilo	20.50	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Azul de metileno	18.60	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Rodamina B	14.30	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Rojo Congo	14.00	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Violeta de Metilo	11.50	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Negro Amido 10B	7.90	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Violeta Ácido 17	19.88	Lavado convencional	Sivaraj y col., 2001
Rojo Directo 23	10.72	Lavado convencional	Doulati y col., 2007
Rojo Directo 80	21.05	Lavado convencional	Doulati y col., 2007
Azul Directo 106	107.58	Digestión con H ₂ SO ₄	Khaled y col., 2009
Amarillo Directo 12	75.76	Digestión con H ₂ SO ₄	Khaled y col., 2009b
Azul Directo 86	33.78	Digestión con H ₂ SO ₄	Nemr y col., 2009

1.3.2.- Tipos de preparaciones de cáscaras de naranja utilizados para incrementar su capacidad de adsorción

Preparación mediante lavado y secado convencional Annadurai y col., (2002) reportan una metodología que consiste en lavado y secado como tratamiento a las cáscaras de naranja.

En esta metodología, las cáscaras son lavadas con agua desionizada para remover la suciedad adherida y posteriormente trituradas. El secado se realiza a 100-120°C durante 24 h en un horno convencional. Después del secado se tamizan para obtener tamaños de partícula de 5 mm.

Este tipo de preparación ha sido la más utilizada en los reportes de remoción de compuestos orgánicos utilizando diferentes tipos de biomásas como adsorbentes.

1.3.3.- Adsorción de compuestos orgánicos empleando residuos agroindustriales para su uso como biosorbentes

Crini, (2006) ha realizado una recopilación de los resultados hasta ahora publicados, en los cuales se estudian diferentes tipos de sorbentes

alternativos de bajo costo. De acuerdo a la revisión que realiza, se puede observar que generalmente los adsorbentes estudiados son obtenidos a partir de cualquier material carbonoso. Estos materiales pueden provenir de residuos que tienen problemas para su disposición y que no representan ningún valor económico, un ejemplo claro de ello son los residuos provenientes de la industria y del área agrícola, como lo son las mazorcas de maíz, las cascarillas de arroz, corteza de árboles, paja, aserrín, cáscaras de naranja, cáscaras de plátano, cáscaras de huevo, plumas de gallina, etc. Los estudios hasta ahora realizados muestran que la capacidad de adsorción de estos materiales no solo depende del área superficial, sino que también depende de su química superficial debido a la presencia de grupos químicos activos en sus estructuras.

1.3.4.- Preparación mediante uso de H₂SO₄

Khaled y col., (2009) reportan el uso de una digestión con ácido sulfúrico para mejorar la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja. Debido al tratamiento aumenta la aromaticidad, descomposición y agrietamiento de las estructuras del material. Además de que posterior al tratamiento se observa la presencia de complejos SO₂ en la superficie.

Este tipo preparación ha sido estudiado para la remoción de colorantes obteniendo capacidades de adsorción de 107.58 y 75.76 mg/g para el Azul Directo 106 y Amarillo Directo 12, respectivamente. Nemr y col., (2009) reportan el uso de este tipo de preparación para la remoción de Azul Directo 86, para el cual obtuvieron una capacidad de adsorción de 33.78 mg/g

1.3.5.- Preparación mediante uso de distintos tipos de ácidos y bases

Li y col., (2008) reportan la preparación de cáscaras de naranja mediante la modificación con diferentes tipos de ácidos y bases para incrementar la capacidad de adsorción de metales pesados. Para ello estudiaron diferentes tipos de bases (NaOH / NH₄OH / Ca (OH)₂) con la finalidad de promover la reacción de reticulación, aumentar algunos sitios de unión y eliminar pigmentos de la cáscara de naranja. Así también, estudiaron diferentes ácidos

(H₂C₂O₄ / H₃PO₄ / C₆H₆O₇*H₂O) para lograr la reticulación de las cáscaras después de la desmetoxilación con NaOH e introducir el grupo carboxilo en la celulosa.

Aplicando esta metodología en la preparación del biosorbente, reportan incrementos en la capacidad de adsorción del 130%, 60%, 178%, 95% para la remoción de Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) respectivamente, en comparación con la cascaras de naranja que no tuvieron ningún tipo de preparación.

1.3.6.- Preparación mediante uso de NaOH y posterior tratamiento con MgCl₂ y KCl

Guo y col., (2010) reportan el uso de MgCl₂ y KCl como agente para llevar acabo la reticulación de las cáscaras de naranja posterior a la desmetoxilación con NaOH. Realizan un pre-tratamiento a las cáscaras de naranja utilizando etanol para su lavado, con la finalidad de quitar el color y remover algunos compuestos orgánicos polares presentes en el material.

El NaOH es utilizado para remover hemicelulosa, pigmentos y otros compuestos de bajo peso molecular, así como para llevar acabo la desmetilación del grupo -COOCH₃ aumentando la cantidad de grupo carboxilo presente en la superficie. El uso de MgCl₂ y KCl son con el fin de cambiar el H⁺ del grupo carboxilo por Mg²⁺ o K⁺ con la intención de aumentar la capacidad de intercambio iónico del material.

El material obtenido fue estudiado en la remoción de Cu(II) obteniendo capacidades de adsorción de 40.3 y 59.7 mg/g para las modificaciones con MgCl₂ y KCl, respectivamente.

1.3.7.- Preparación mediante uso de NaOH

Feng y col., (2010) reportan una preparación del material mediante modificación con NaOH con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de Cu(II). Mediante esta preparación es posible modificar sitios de unión. Las cáscaras de naranja contienen ésteres metílicos los cuales pueden ser modificados a ligandos carboxilato mediante la reacción de hidrolisis:



Los ésteres metílicos son modificados a ligandos carboxilato mejorando así la capacidad de unión de la biomasa.

Además, la textura de la superficie y la morfología del material se ven modificadas, ya que después de la preparación la superficie se vuelve más irregular y porosa.

El área superficial para las cáscaras de naranja también se ve modificada, pudiéndose observar que antes y después de la preparación fue de 0.83 y 1.17 m²/g respectivamente. Concluyen que la capacidad de adsorción para Cu (II) utilizando el material es de 50.25 mg/g.

1.3.8.- Preparación mediante uso de NaOH - CaCl₂

Feng y col., (2012) reportan el uso de CaCl₂ para llevar a cabo la reticulación de las cáscaras de naranja. El material obtenido mediante esta preparación presenta un área superficial mayor que las cáscaras que no recibieron ningún tipo de preparación 1.496 m² /g y 0.828 m² /g respectivamente. Las capacidades de adsorción obtenidas fueron de 70.73 mg/g para Cu(II), 209.8 mg/g para Pb(II) y 56.18 mg/g para Zn(II).

1.3.9.- Preparación mediante uso de ácido tioglicólico

Sha y col., (2009) reportan el uso de ácido tioglicólico en la preparación de cáscara de naranja para mejorar la adsorción de Cu(II) y Cd(II). Después de la preparación el material presenta potenciales zetas más negativos, lo que ayuda a mejorar su capacidad de adsorción. Además, el estudio por espectroscopia infrarroja muestra la presencia de grupos de azufre. Las capacidades de adsorción reportadas son de 70.6 mg/g para Cu(II) y 136 mg/g para Cd(II). Las pruebas de adsorción-desorción mostraron que las cáscaras de naranja pueden ser reutilizadas por lo menos durante 5 ciclos sin cambiar su capacidad de adsorción.

1.3.10.- Preparación mediante uso de HNO₃

Lasheen y col., (2012) reportaron el uso de ácido nítrico como tratamiento para aumentar la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja para la adsorción de Cd(II), Cu(II) y Pb(II).

El tratamiento consiste en la protonación de la superficie la cual se lleva a cabo sumergiendo la cáscara de naranja en HNO₃. Mediante esta protonación se logra eliminar el exceso de cationes como calcio y sodio presentes naturalmente en el material, los cuales interfieren en la adsorción de metales, además se logra un aumento en la cantidad de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo presentes en la celulosa de las cáscaras. Utilizando esta metodología de preparación se obtienen capacidades de adsorción de 13.7, 15.2 y 63.5 mg/g para Cd(II), Cu(II) y Pb(II) respectivamente.

A partir de esta revisión bibliográfica se puede observar que el efecto del tipo de preparación del material para su uso como biosorbente es significativo. Un efecto importante que se logra con las preparaciones mediante modificaciones químicas a la cáscara de naranja, es el aumento del área superficial, tal como se puede observar en la Figura 6, se logran incrementos de hasta del 79.5% realizando una preparación a las cáscaras de naranja antes de su uso como biosorbente.

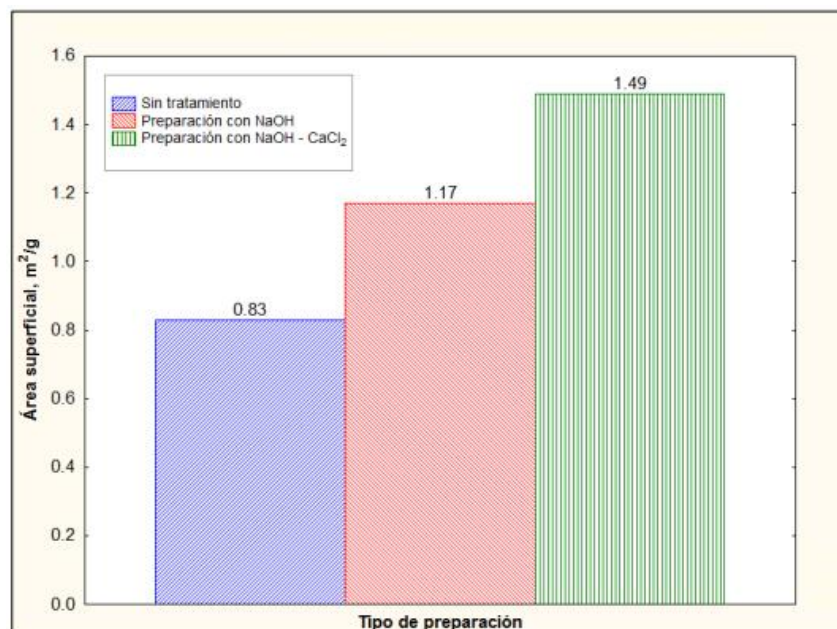


Figura 6.- Incremento del área superficial de las cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material.

Otra forma de observar el efecto que tiene el tipo de preparación del material es realizando una comparación de las capacidades de adsorción. La Tabla 3 presenta las capacidades de adsorción reportadas para la eliminación de Cu (II) utilizando cáscaras de naranja como biosorbente empleando diferentes tipos de preparación del material.

Se puede observar que la capacidad de adsorción para la muestra que no cuenta con ningún tipo de preparación es baja (3.65 mg/g), y se ve incrementada considerablemente dependiendo del tipo de preparación que se emplea.

Tabla 3.- Efecto en el incremento en la capacidad de adsorción de Cu (II) sobre cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material.

Tipo de preparación	q_m, mg/g	Referencia
<i>Sin preparación</i>	3.65	<i>Annadurai y col., 2003</i>
<i>Mediante uso de HNO₃</i>	15.27	<i>Lashee y col., 2012</i>
<i>Mediante uso de NaOH y MgCl₂</i>	40.37	<i>Guo y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de NaOH</i>	50.25	<i>Feng y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de NaOH y KCl</i>	59.77	<i>Guo y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de ácido Tioglicólico</i>	70.67	<i>Sha y col., 2009</i>
<i>Mediante uso de NaOH y CaCl₂</i>	72.73	<i>Feng y col., 2012</i>

1.3.11.- Descompresión instantánea controlada

Una tecnología de reciente creación que pudiera ser utilizada como pretratamiento en la preparación de biosorbentes es la Descompresión Instantánea Controlada (DIC), desarrollada en 1988, debido a que mediante este tratamiento es posible lograr un cambio en la textura del material. La tecnología DIC es un proceso termo mecánico de tipo HTST (High Temperature and Short Time) combinado con una descompresión instantánea (200 mbar) al vacío. El tratamiento se realiza en una cámara mediante inyección de vapor. La Figura 7 muestra el diagrama esquemático de la tecnología empleada.

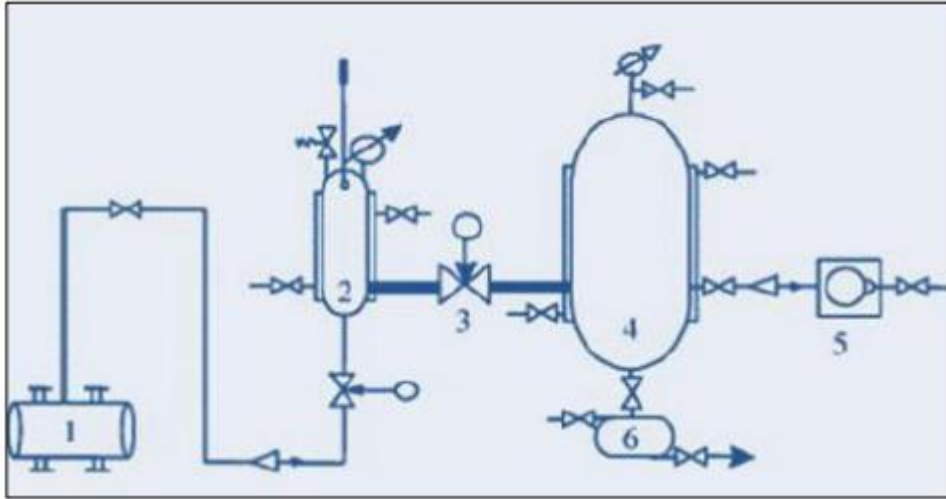


Figura 7.- Diagrama esquemático Tecnología DIC. 1) Caldera. 2) Reactor DIC. 3) Válvula de apertura rápida. 4) Tanque de vacío. 5) Bomba de vacío. 6) Contenedor de extracción.

La muestra a tratar es depositada en el Reactor DIC y en cuestión de segundos se alcanzan la temperatura ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la presión programadas, que se mantienen durante un corto espacio de tiempo, normalmente inferior a un minuto. Tras este periodo de tiempo, y de manera casi instantánea, se induce una pérdida de presión mediante la conexión de la cámara a un depósito de vacío. De este modo, se provoca la pérdida de agua por evaporación y de sustancias volátiles, así como el enfriamiento del producto. Mediante el control de cada una de las fases, el producto se puede someter a diferentes tratamientos tomando como variables del proceso la presión dentro del reactor, la presión de vacío, el tiempo de proceso, la velocidad de despresurización de la cámara de tratamiento y el número de ciclos. (Rezzoug y col., 2008).

Como consecuencia de la abrupta caída de presión, que generalmente corresponde desde 3 bar hasta el vacío (200 mbar), se produce la evaporación súbita de agua en el interior del producto tratado, teniendo como consecuencia que el material se expanda y rompa las paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro y macro estructura, la magnitud de esta expansión depende de las propiedades reológicas del producto (Allaf, 2002). De tal forma que posterior al empleo de la tecnología DIC, el material tratado aumenta su porosidad, así como el área específica de su superficie, además

de que se induce la descontaminación microbiológica del material (Setyoprato y col., 2009).

Esta tecnología ha sido utilizada principalmente para la texturización de productos vegetales. La expansión en la estructura de estos productos, ha sido puesta en evidencia a través del análisis del coeficiente de expansión y de la microscopia electrónica, por tal razón se facilita la deshidratación y la extracción de componentes. (Casellas, 2011)

Rezzoug y col., (2000) han realizado estudios en papas, zanahorias, cebollas, brócoli y tomates, llegando a concluir que el efecto determinante para que ocurra la expansión de la materia es la presión de vapor empleada. A bajas presiones se obtienen bajas relaciones de expansión, sin embargo, en un rango de 2 a 5 bar se observan modificaciones estructurales en el material, debido a que las fuerzas mecánicas inducidas por el vapor de agua son lo suficientemente fuertes para rebasar el límite de la resistencia de la materia a la deformación. El tiempo en el cual se lleva a cabo el tratamiento DIC también resulta de interés. Los resultados muestran una relación casi lineal entre el tiempo del tratamiento y la expansión del material, sin embargo, para tratamientos prolongados pueden conducir a un colapso total de la estructura del material. Por tal razón los tiempos empleados durante el tratamiento DIC son cercanos a 60 segundos.

Esta tecnología también ha sido empleada como pre-tratamiento en la extracción de aceites esenciales de la lavanda y en la extracción de cafeína a partir de granos de café verde (Besombes y col., 2010) evidenciando que, debido al aumento en la porosidad del material a consecuencia de la expansión de la materia, algunos disolventes pueden difundirse con mayor facilidad dentro de la nueva estructura, logrando así que las extracciones se intensifiquen considerablemente (Kamal y col., 2012).

Hasta el momento no han sido reportados estudios que empleen el uso de Tecnología DIC en la preparación de biosorbentes. Debido a que se ha sido evidenciado la modificación en la estructura y aumento en la porosidad en materiales vegetales empleando DIC, el presente estudio tiene como objetivo la evaluación de esta tecnología como pre-tratamiento en la preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja. Se espera que, bajo las

condiciones adecuadas, el uso de DIC les confiera a las cáscaras de naranja propiedades adsorbentes.

1.3.11.- Adsorción

La adsorción de gases está basada en la transferencia de materia entre dos fases (gaseosa y líquida) entre las que existe un gradiente de concentración del componente que se separa. La transferencia de materia tiene lugar al poner ambas fases en contacto, generalmente por medio del relleno de una columna o torre de absorción.

La absorción es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que este disuelva determinados componentes del gas, que queda libre de los mismos. La absorción puede ser física o química, según el gas que se disuelva en el líquido absorbente o reaccione con él dando un nuevo compuesto químico.

1.3.12.- Biosorción

El hecho de denominar el fenómeno como biosorción se debe a la naturaleza del sorbente. La biosorción se basa en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasas inactivas para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos como la adsorción física (fuerzas de Van der Waals), la absorción, el cambio iónico, etc. (Aksu y col., 1991; Volesky, 1995; Ceribasi & Yetis, 2004). La diferencia entre estos mecanismos, se puede observar en la Figura 4.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama biosorbente. La adsorción puede tener lugar en sistemas diferentes siendo el sistema líquido-sólido el más común. Mientras que la absorción que es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda. Por otro lado, el cambio iónico supone un intercambio de una

sustancia o ion por otra sobre la superficie del sólido. (Appelo & Postma, 2010)

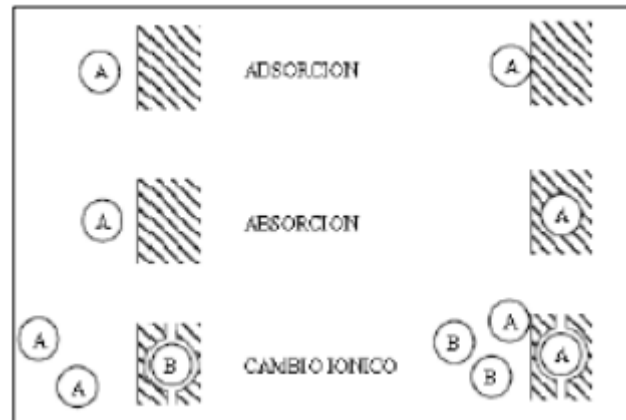


Figura 8.- Diferentes procesos de sorción (Appelo & Postma, 2010)

Esta tecnología está dirigida a la remoción de compuestos orgánicos y metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos polímeros) (Simon, 1991; Volesky, 1990; Kirchmer, 1986) estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

En esta técnica la biomasa extrae los compuestos orgánicos, tales como colorantes, compuestos fenólicos, pesticidas y metales pesados del efluente contaminado; luego por filtración sólido-líquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera se puede recuperar el contaminante aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta última la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción.

1.3.13.- Tipos de adsorción

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos límites, denominados fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

a) FISISORCIÓN

También llamada adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interfase. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química. La adsorción con estas fuerzas no altera la naturaleza química de la especie adsorbida. Es un fenómeno más general y menos específico. La adsorción de la mayoría de sustancias orgánicas en el agua con carbón activo es de naturaleza física.

b) QUIMISORCIÓN

En la adsorción química se forman enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente, también llamadas sitios activos. Los ensayos de quimisorción se emplean para evaluar cuantitativamente el número de sitios activos en la superficie, estos sitios en catalizadores son los que luego actuarán para promover reacciones químicas. La interacción química entre el adsorbente y el adsorbato viene favorecida por una temperatura más elevada, debido a que las reacciones químicas tienen lugar más rápidamente a temperaturas elevadas que a temperaturas más bajas (Driss, 2010).

Tabla 4.- Diferencias entre Fisisorción y Quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
Enlaces débiles. Interacciones de van der Waals.	Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos)
Entalpía de adsorción está entre los 10 y 20 kJ/mol.	Entalpía de adsorción se encuentra entre 40 y 400 kJ/mol.
Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible.	Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible.
La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente.	La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos en la superficie.
Se lleva a cabo en una monocapa o en multicapa.	Se realiza la adsorción en una monocapa.
No existen reacciones superficiales tales como de neutralización, descomposición, etc.	Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reconstrucción, etc.)
El adsorbato mantiene su identidad.	El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor.

1.3.14.- Ventajas de la adsorción

- Se trata de una tecnología de bajo costo, por el reducido coste de los materiales adsorbentes, la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
- Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja, situación, por otro lado, en la que las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
- Es posible la regeneración de un gran número de adsorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración en el que se obtiene una solución concentrada en el compuesto de interés.

- Frente a la precipitación, la adsorción no genera fangos químicos, y el único residuo del proceso es el adsorbente agotado tras sucesivos ciclos de adsorción/regeneración.
- Permite la valorización de residuos que se utilizan como adsorbentes. Al emplearse materiales residuales de diversa procedencia sin tratamiento previo, y en especial sin carbonización previa, el impacto ambiental se reduce considerablemente frente al de los adsorbentes tradicionales como los carbones activados (Ríos, 2014)

1.3.15.- Desventajas de la adsorción

Los inconvenientes más importantes con los que se enfrenta esta tecnología son los siguientes:

- Las técnicas convencionales están ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución.
- Las interacciones de los metales de la disolución y de los adsorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. Por ello, es importante caracterizar adecuadamente las aguas residuales a tratar para evita interacciones indeseables, y programar adecuadamente los ciclos de operación, para conseguir el máximo aprovechamiento del sistema manteniendo las condiciones de calidad requeridas al efluente.
- La selección de los materiales adsorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos en cantidad y reducido coste para conseguir una aplicación extendida de la adsorción a nivel industrial (Ríos, 2014)

1.3.16.- Mecanismos de biosorción

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción (Seki & Susuki, 2002).

- a) Desplazamiento del contaminante desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.

b) Difusión externa: Desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente.

c) Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.

d) Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

La complejidad de las estructuras biosorbente implican que existan diferentes maneras en que los contaminantes sean capturados. Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso de la sustancia a ser retenida y del material sorbente.

Se ha venido estudiando que el proceso de biosorción, se caracteriza por la retención de los contaminantes, en la superficie del biosorbente, esta retención puede darse mediante la interacción del contaminante a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie tales como carboxilos, hidroxilos y fosfatos, además también ocurren procesos de difusión. En general pueden ser considerados como mecanismos de cinética rápida que no presentan alta dependencia en la temperatura y puede estudiarse en detalle mediante la utilización de modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich (Ho & MacKay, 2000)

1.3.17.- Isothermas de adsorción

La adsorción es un proceso en el cual una sustancia presente en una fase fluida es acumulada sobre una superficie sólida y entonces eliminada de la fase líquida. Los procesos de adsorción son utilizados en el tratamiento de agua potable para la eliminación de compuestos que causan color, olor y sabor, orgánicos sintéticos y subproductos de los procesos de desinfección. En el proceso de adsorción, al compuesto que será eliminado se le conoce como adsorbato y el sólido en el cual el compuesto es adsorbido se le conoce como adsorbente. Esta acumulación se puede llevar a cabo a través de reacciones químicas (quimisorción) o atracciones físicas (fisorción).

La fisorción es un proceso causado por mecanismos de enlace no específicos, tales como las fuerzas de Van der Waals y en la fase gas es similar

a la condensación de vapor o a la precipitación líquida. Este tipo de adsorción es reversible, esto es, el adsorbato puede ser desorbido en respuesta a un cambio de gradiente de la concentración en la solución. El proceso de adsorción física tiene un calor de adsorción que varía entre 4 y 40 kJ/mol. La quimisorción es más específica ya que ocurre una reacción química que involucra una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente y pueden ocurrir enlaces químicos con la superficie. El calor de adsorción de la quimisorción es, generalmente, mayor a 200 kJ/mol. La quimisorción es generalmente no reversible ya que el adsorbato está enlazado químicamente con la superficie del adsorbente y la desorción, si es que está ocurriendo, es acompañada por un cambio químico en el adsorbato. (Crittenden, 2005).

La afinidad del adsorbato por el adsorbente es cuantificada utilizando las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido sobre un adsorbente y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

Las isotermas de adsorción se llevan a cabo colocando un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. La mezcla se mantiene a temperatura y agitación constante hasta que alcanza el equilibrio. Cuando esto sucede la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento se calcula utilizando el balance de masa siguiente:

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e)$$

Donde:

Qe: Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).

C0: Concentración inicial del adsorbato (mg/L).

Ce: Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

V: Volumen de la fase acuosa (L). M Masa del adsorbente (g).

El equilibrio que se establece entre el adsorbato en solución y las moléculas adheridas en la superficie del biosorbente puede ser representado mediante isothermas de sorción.

Existen diversos modelos teóricos, sin embargo, los más comunes son los modelos de Langmuir y Freundlich. Los modelos interpretativos de la biosorción en solución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de las sustancias entre la fase líquida y la fase sólida. Las isothermas de adsorción se definen como la relación matemática entre la masa del soluto retenido por unidad de masa del sorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

1.3.18.- Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: La sorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del biosorbente, únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios. (Oliveira y col., 2008) Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Donde $q_{m\acute{a}x}$ es la constante de Langmuir que denota la capacidad máxima de adsorción del biosorbente (mg/g). b es la constante de Langmuir que indica la afinidad por los sitios activos y se relaciona con el calor de adsorción.

1.3.19.- Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es otro modelo ampliamente usado para sistemas líquido-sólido. Este supone que la superficie del biosorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto (Oliveira y col., 2008) Matemáticamente este modelo se describe como:

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

Donde k_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción en el biosorbente y n representa la intensidad de la adsorción.

Este modelo de isoterma es generalmente utilizado en la adsorción en sistemas líquido-sólido y se basa en que la distribución de la energía de adsorción en los sitios es exponencial, es decir, existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes ocasionando que se forme una multicapa.

1.3.20.- Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

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 a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Kuyucak N. & Volesky B. 2008) Existen tres vías de influencia del pH en la adsorción del metal:

1. El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente, en este caso los microporos del carbón) podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión 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 (pK_a) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.
2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del carbón activo, podría dañar la estructura (carbón mas quitosano), creando pérdidas significativas de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores.
3. 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 (Schiewer S. 2008).

II. Tiempo de equilibrio en la adsorción

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isotermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y Freundlich han sido posiblemente los 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 lineal 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 B. 1990).

III. 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 adsorbe, 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.

1.3.21.- Molienda y Tamizado.

Molienda:

Es una operación unitaria que reduce el volumen promedio de las partículas de una muestra sólida. Generalmente se habla de molienda cuando se tratan partículas de tamaños inferiores a 1" (1" = 2.54 cm) siendo el grado de desintegración mayor al de trituración.

La reducción se lleva a cabo dividiendo o fraccionando la muestra por medios mecánicos hasta el tamaño deseado. Los métodos de reducción más empleados en las máquinas de molienda son compresión, impacto, rotamiento de cizalla y cortado.

Según las estadísticas comunicadas, la demanda agregada anual del mundo mineral es de unos 100 millones de toneladas, los diferentes tipos de

rectificadoras para llevar a cabo esta enorme tarea. Analizando cuidadosamente la aplicación de una serie de operaciones de pulido, esmerilado operaciones se pueden dividir en cuatro categorías.

Molienda disociada

El objetivo principal de esta molienda es hacer que los minerales útiles y los minerales de ganga y minerales útiles a la disociación entre el monómero completo y consistente trabajo de seguimiento sobre los requisitos de tamaño de partícula. No es una molienda de minerales metálicos y mineral de minerales no metálicos antes de la trituración, molienda húmeda antes de la metalurgia de extracción y así sucesivamente.

Molienda de trituración

Tal molienda para aplastar los agregados minerales con el fin de aplastar sobrevivido bien, incluso mejor. Cuanto más detallada, tales como clinker de cemento en bruto, más rápida será la hidratación del cemento, la calidad es también mayor.

Molienda fregada

El propósito de minerales tales moler ni disociación ni agregado mineral triturado, pero totalmente expuestos a las partículas minerales de la superficie fresca para facilitar la unión y la unión adhesiva, y obtener buena calidad.

Molino

Se llaman así a las máquinas donde se produce la operación de molienda. Existen diversos tipos según sus distintas aplicaciones, los más importantes son:

Molino de rulos y muelas

Los de rulos y muelas consisten en una pista similar a un recipiente de tipo balde, y un par de ruedas (muelas) que ruedan por la pista aplastando al material.

Molino de discos

El molino de discos consiste en dos discos, lisos o dentados, que están enfrentados y giran con velocidades opuestas; el material a moler cae por gravedad entre ambos. Actualmente no se utiliza. Este tipo de molinos ha ido evolucionando hacia el molino que hoy se conoce como molino de Rodillos.

- Molino de Barras
- Molino de bolas
- Molino de rodillos
- Molinos de martillos
- Molinos de tubo

Existe una serie de elementos importantes que influyen en la molienda de los materiales.

Estos son:

Velocidad instantánea. Cuando esto ocurre, los elementos moledores quedan "pegados" a las paredes internas del molino y no ejercen la fuerza de rozamiento necesaria sobre el material para producir la molienda. El molino, entonces, deberá trabajar a velocidades inferiores a la crítica.

Relaciones entre los elementos variables de los molinos

El diámetro del molino, su velocidad, y el diámetro de los elementos moledores son los elementos variables del proceso. Teniendo en cuenta que en la molienda se emplean elementos moledores de distintos tamaños, las relaciones entre los elementos variables son:

- A mayor diámetro de bolas, mayor es la rotura de partículas grandes (percusión)
- A menor diámetro de bolas, mayor es la molienda de partículas pequeñas
- Mayor superficie de los elementos moledores (fricción).
- A mayor diámetro de bolas, mejora la molienda de material duro (percusión).

- Para igual molienda, a mayor diámetro del molino o mayor velocidad, menor el diámetro necesario de bolas.

Existen dos tipos de molienda:

Molienda seca

Molienda húmeda

Molienda seca

Hacer a materiales secos o a suspensiones de sólidos en líquido (agua), el cual sería el caso de la molienda húmeda. Es habitual que la molienda sea seca en la fabricación del cemento y que sea húmeda en la preparación de minerales para concentración.

Molienda húmeda

En la molienda húmeda el material a moler es mojado en el líquido elevando su humedad, favoreciéndose así el manejo y transporte de pulpas, que podrá ser llevado a cabo por ejemplo con bombas en cañerías. En la molienda húmeda moderna, luego del proceso de desintegración, la clasificación de partículas se llevará a cabo en hidrociclones y si se desea concentrar el mineral se podrá hacer una flotación por espumas. El líquido, además, tiene un efecto refrigerante con los calores generados en el interior.

Tamizado

El tamizado es un método simple que permite separar sustancias sólidas; separa partículas de diferentes tamaños al pasarlas a través de un tamiz (un filtro con malla de alambre) o colador fino. Durante este proceso, las partículas pequeñas pasan por los orificios del colador y las de mayor tamaño quedan retenidas.

Puede tamizarse una misma sustancia sólida o sólidos combinados entre sí. El tamizado se utiliza, por ejemplo, para separar los frijoles de los restos de hojas, insectos, cáscaras.

Los tamices pueden ser de diferentes formas y pueden estar elaborados con materiales muy diversos. Por ejemplo, pueden ser cilindros de metal con un

tejido de alambre en su base, redondos y de madera con un tramado de varillas o de tela en su parte inferior, de madera en forma de bastidor con un tejido de malla, en forma de cuenco hechos de plástico o silicona, entre otros.

El entrelazado de la malla o el tejido de alambre consta de una trama (conjunto de hilos cruzados y entrelazados) y la luz de la malla (la abertura útil por donde pasan las partículas más pequeñas de la sustancia a tamizar).

En el ámbito profesional, como los laboratorios o la industria química, el proceso de tamizado resulta muy importante para definir la calidad de los productos finales. En el ámbito de la construcción también se realiza el proceso de tamizado para separar la arena de partículas más grandes (como piedras), especialmente para preparar la mezcla del revoque de las paredes.

1.3.22.- Fe (Hierro)

Elemento químico, símbolo Fe, número atómico 26 y peso atómico 55.847. El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los cuatro isótopos estables, que se encuentran en la naturaleza, tienen las masas 54, 56, 57 y 58.

Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las piritas, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente. El hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre.

La presencia del hierro en el agua provoca precipitación y coloración no deseada. Existen técnicas de separación del hierro del agua.

El uso más extenso del hierro (fierro) es para la obtención de aceros estructurales; también se producen grandes cantidades de hierro fundido y de hierro forjado. Entre otros usos del hierro y de sus compuestos se tienen la fabricación de imanes, tintes (tintas, papel para heliográficas, pigmentos pulidores) y abrasivos (colcótar).

Existen varias formas alotrópicas del hierro. La ferrita es estable hasta 760°C (1400°F). El cambio del hierro B comprende principalmente una pérdida de permeabilidad magnética porque la estructura de la red (cúbica centrada en

el cuerpo) permanece inalterada. La forma alotrópica tiene sus átomos en arreglos cúbicos con empaquetamiento cerrado y es estable desde 910 hasta 1400°C (1670 hasta 2600°F).

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado $^{2+,3+,6+}$. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro (II), o el ion férrico, hierro (III), como una unidad distinta. Por lo común, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro; el ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, que se encuentra en muchos compuestos y en solución, es verde claro. Este ion presenta poca tendencia a formar complejos de coordinación, excepto con reactivos fuertes, como el ion cianuro, las poliaminas y las porfirinas. El ion férrico, por razón de su alta carga ($^{3+}$) y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. El ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, que se encuentra en solución, se combina con OH^- , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y otros aniones para formar complejos de coordinación.

Un aspecto interesante de la química del hierro es el arreglo de los compuestos con enlaces al carbono. El cementita, Fe_3C , es un componente del acero. Los complejos con cianuro, tanto del ion ferroso como del férrico, son muy estables y no son intensamente magnéticos, en contraposición a la mayor parte de los complejos de coordinación del hierro. Los complejos con cianuro forman sales coloradas.

El Hierro puede ser encontrado en carne, productos integrales, patatas y vegetales. El cuerpo humano absorbe Hierro de animales más rápido que el Hierro de las plantas. El Hierro es una parte esencial de la hemoglobina: el agente colorante rojo de la sangre que transporta el oxígeno a través de nuestros cuerpos.

Puede provocar conjuntivitis, coriorretinitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada siderosis, que es observable como un cambio en los rayos X. Ningún daño físico de la función pulmonar se ha asociado con la siderosis. La inhalación de concentraciones excesivas de óxido de hierro puede incrementar el riesgo de desarrollar

cáncer de pulmón en trabajadores expuestos a carcinógenos pulmonares. LD50 (oral, rata) =30 g/kg. (LD50: Dosis Letal 50. Dosis individual de una sustancia que provoca la muerte del 50% de la población animal debido a la exposición a la sustancia por cualquier vía distinta a la inhalación. Normalmente expresada como miligramos o gramos de material por kilogramo de peso del animal.)

Ver ficha técnica en Anexo I.

1.3.23.- Modelo de Elovich

Se utiliza comúnmente para describir la adsorción de gases, pero también ha sido usado para describir la sorción de contaminantes sólidos en solución acuosa. Incorpora α como la velocidad inicial de adsorción ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), β (g.mg^{-1}) como constante de desorción relacionada con el alcance de la superficie, y la energía de activación para la quimisorción q_t , que representa la cantidad de gas quimisorbido en t .

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

1.3.24.- Modelo de Thomas

El modelo de Thomas fue desarrollado como su nombre lo indica por Thomas en 1981, el cual se le conoce también como modelo abcd. Éste modelo de balance hídrico de carácter agregado establece mediante la determinación de cuatro (4) parámetros el caudal afluente en una cuenca.

Para la explicación del modelo de Thomas se debe tener claro que el suelo está dividido en tres (3) zonas. Una primera parte que es donde se presenta todo lo relacionado al almacenamiento superficial y es representado como S_c . Para la segunda zona que es la no saturada S_w , se puede asimilar la recarga que experimenta el acuífero R_g a la infiltración I debido a que el caudal subsuperficial Q_s es despreciado por el modelo por ser en comparación con la precipitación muy pequeño.

La última zona que es la zona saturada presenta un almacenamiento S_g . Así como se puede observar en la Figura No.9. La primera zona se puede despreciar debido a que es muy pequeña en comparación con la segunda.

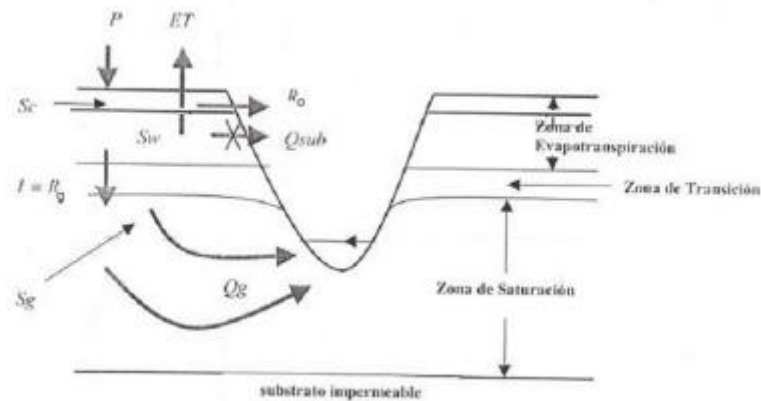


Figura 9.- Aproximación conceptual al modelo de Thomas.

1.3.24.- Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

Es un equipo que permite la determinación y, sobre todo, la cuantificación de componentes orgánicos e inorgánicos que absorben la radiación en la zona del ultravioleta o visible, que corresponden a las longitudes de onda entre 190 nm hasta 1100 nm.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo.

Capítulo 2. Justificación, hipótesis y objetivos

2.1.- Justificación

Con el desarrollo de la tecnología, se han producido una gran cantidad de medicamentos entre ellos antibióticos, que después de su uso no son tratados adecuadamente y al ser desechados, representan una potencial amenaza al ambiente y para todo organismo vivo que tenga contacto con ellos.

Sin embargo, no se conoce realmente el impacto toxicológico y ecológico que este tipo de medicamentos produce en los ecosistemas acuáticos, que es donde principalmente se depositan.

Las posibles preocupaciones por la presencia de estos compuestos en el ambiente incluyen los efectos sobre los procesos fisiológicos anormales y deterioro reproductivo, aumento de la incidencia de cáncer, el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos y el posible aumento de su toxicidad por las mezclas químicas (Gogoi A. 2018).

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación recientemente debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes demasiado estables para los métodos convencionales. De todos los materiales utilizados como adsorbentes, el carbón activado es el más popular ya que es excelente para el retiro de una amplia variedad de contaminantes, esta capacidad se debe principalmente a sus características estructurales y su textura porosa que le da una gran área superficial, lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas estudiadas.

Sin embargo, presenta varias desventajas las más importantes son que el material adsorbente es bastante caro al igual que su regeneración. Esto ha llevado a buscar adsorbentes más económicos, lo que ha dado lugar al estudio de fenómenos de adsorción en los cuales se estudia el comportamiento de algunos tipos de biomasa como adsorbentes. Actualmente se encuentran en estudio adsorbentes alternativos que pudieran competir contra el carbón activado.

Se han realizado estudios aprovechando la propiedad que tienen algunos tipos de biomásas inactivas o muertas para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos como la adsorción física (Fuerzas de Van der Waals), complejación, intercambio iónico, etc. Las biomásas estudiadas (algas, hongos, bacterias, frutos, productos y subproductos agrícolas, así como algunos polímeros) se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbente no es un proceso costoso.

Con el uso de este método de absorción se busca que sea un proceso más práctico que no recurra al uso constante de la tecnología para que sea un proceso accesible para las personas interesadas en la remoción de la tetraciclina. Un adsorbente alternativo de interés son las cáscaras de naranja, debido a que corresponden a un subproducto agrícola abundante en México, que tienen problemas para su disposición y que no representan ningún valor económico. Estudios previos las muestran como un biosorbente prometedor en el retiro de metales pesados. Han sido estudiados diferentes tipos de preparaciones con tratamientos físicos y químicos de activación, los cuales logran aumentar su capacidad de adsorción.

Hasta el momento no han sido reportados estudios que empleen el uso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) para la preparación de biosorbentes. Debido a que se ha sido evidenciado la modificación en la estructura y aumento en la porosidad en materiales vegetales empleando DIC, el presente estudio tiene como objetivo la evaluación de esta tecnología como pre-tratamiento en la preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja. Se espera que, bajo las condiciones adecuadas, el uso de DIC les confiera a las cáscaras de naranja propiedades adsorbentes.

Teniendo en cuenta esta información, el propósito de esta investigación fue conocer la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja natural y modificada con hierro en solución acuosa para la remoción de tetraciclina, para proponer una alternativa accesible y económica en el tratamiento de aguas residuales.

2.2 Objetivo General

Remover tetraciclina en solución acuosa mediante una biomasa basada en cáscara de naranja y hierro.

2.2.1.- Objetivos Específicos

- Preparar una biomasa basada en cáscara de naranja y acondicionarla con una solución de hierro.
- Caracterizar los materiales tanto en su forma natural como modificadas, antes y después del proceso de remoción.
- Evaluar el proceso de remoción de tetraciclina mediante sistemas en lotes y sistemas en continuo.

2.3.- Hipótesis

La cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con hierro empleada como material adsorbente presenta una alta capacidad de remoción de tetraciclina en solución acuosa.

Capítulo 3.- Metodología

3.1.- Diseño de la investigación

Para la realización de este trabajo se realizó una investigación con diseño exploratorio bajo el método cuantitativa debido a que se realizaron y emplearon métodos y técnicas de laboratorio aprendidas a lo largo del curso los cuales permiten calcular la capacidad de absorción del material, así mismo se utilizó la aplicación del método cualitativo ya que me base en los diferentes autores para conocer los antecedentes que se tienen del tema; los resultados que ya se han obtenido para predecir los errores que se pueden esperar y hasta cierta medida evitarlos.

3.2.- Procedimiento

El procedimiento realizado para el análisis de la capacidad de adsorción del material y su comportamiento se resume en los siguientes tres puntos:

- Obtención, modificación y caracterización de la cáscara de naranja
- Evaluación de la sorción en lote del material sin modificar y modificado
- Evaluación de la sorción en columna por ambos materiales

En la Figura 10. se muestra la metodología:

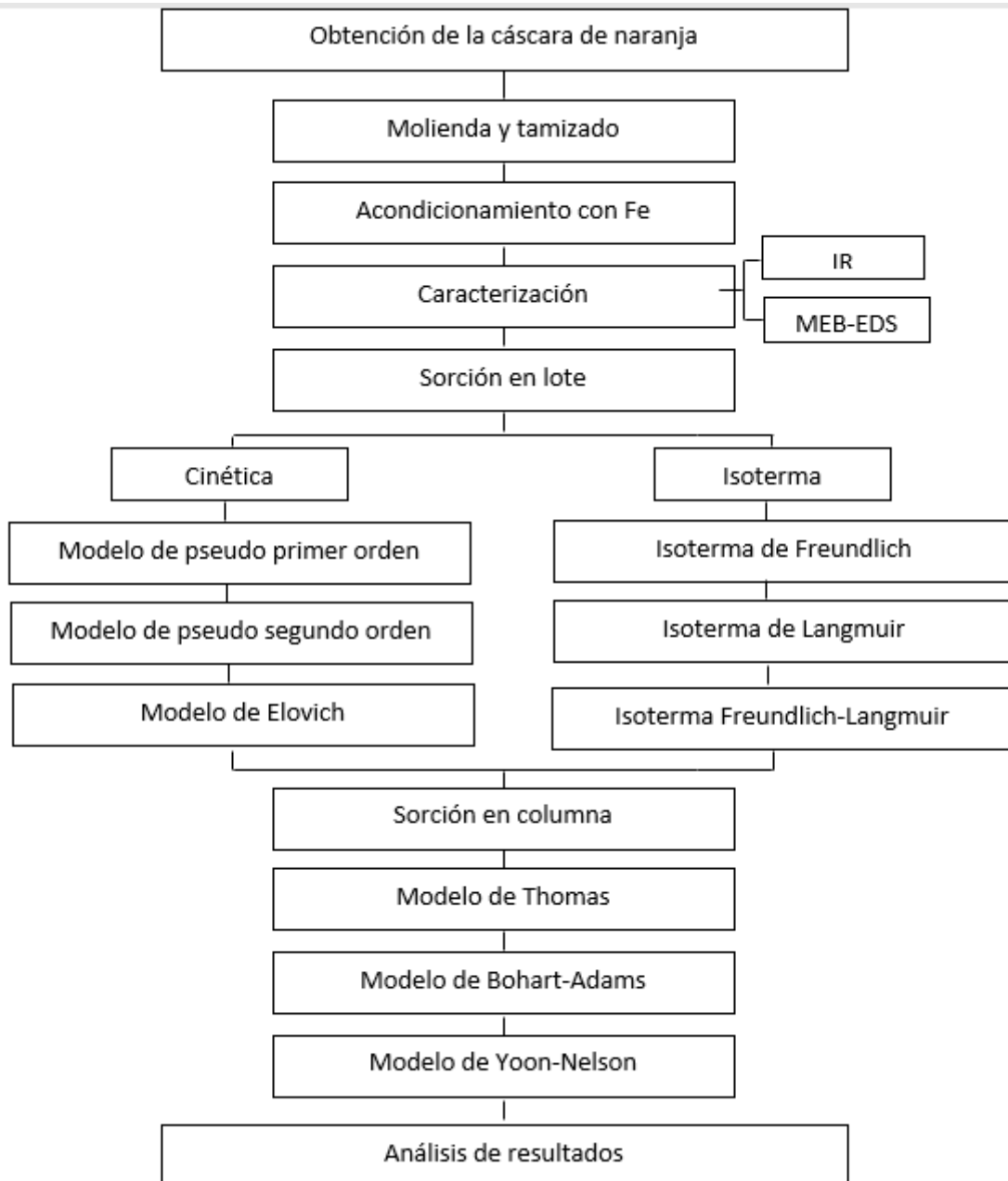


Figura 10.- Diagrama general de la metodología experimental.

3.3 Materiales, equipo y reactivos

- a. Material de vidrio y plástico: tubos cónicos, gradillas, pipetas y matraces volumétricos, columnas de vidrio, frascos.

- b. Material de metal: soporte universal, pinzas para bureta, pinzas de nuez, espátula, tamices.
- c. Equipo de laboratorio: molino de trituración, espectrofotómetro UV-Visible, microscopio electrónico de barrido, espectrofotómetro infrarrojo (IR), espectroscopio de rayos X de energía dispersiva, bomba peristáltica, balanza analítica, rotor, estufa.
- d. Reactivos y soluciones: etanol al 5%, agua destilada, formaldehído al 10%, acetato de hierro 0.01M, clorhidrato de tetraciclina (Guyatetra®)

3.4.- Obtención del material bioadsorbente

La cáscara de naranja empleada en esta investigación se obtuvo de la fruta (*Citrus sinnensis*) de los mercados locales en la ciudad de Toluca, México.

Para la deshidratación de la cáscara de naranja se expuso a la luz solar durante 72 horas, luego se trituró y se tamizó entre tamices del No. 20 y No. 40 para obtener un tamaño promedio de partícula entre 0,84-0,42 mm.

Para eliminar el color de la cáscara de naranja se dejaron 80 g de cáscara con una solución de etanol grado industrial al 5% durante 3 horas, luego se lavó con agua destilada 3 veces. Posteriormente, el material se sumergió en una solución de formaldehído al 10% por 12 horas para fijar el color que no se pudo remover, para después dejar secar el material en la estufa a 45°C durante 2 días.

3.5.- Acondicionamiento y modificación del material con hierro

La biomasa obtenida se dividió en dos lotes, el primero se utilizó sin ningún otro tratamiento (CN) y el segundo se modificó con hierro (CN-Fe). El segundo lote, correspondiente a 40g a cáscara de naranja, se dejó con 1L de solución de acetato de hierro 0.01M durante 6 horas, al finalizar este tiempo las fases se separaron por decantación y la cáscara modificada se dejó secar a temperatura ambiente durante 72 horas.

3.6.- Caracterización de adsorbentes

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDS)

La morfología de las superficies de las muestras (CN y CN-Fe) antes y después de la remoción de tetraciclina fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), se montaron directamente las muestras en los soportes y luego se observaron usando un bombardeo de electrones con 20 kV en un microscopio electrónico JEOL JSM-5900-LD. El microanálisis para conocer la composición elemental de los materiales se determinó utilizando un sistema de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

3.6.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

Las vibraciones de unión características de los materiales naturales (CN) y modificados con hierro (CN-Fe) antes y después del contacto con la solución de tetraciclina se determinaron por espectroscopia infrarroja (IR), con un Bruker modelo TENSOR 27 equipado con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR), en el rango de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 3 cm^{-1} y 300.

3.7 Adsorción de tetraciclina en sistema por lotes

3.7.1 Cinética de adsorción

La determinación de la adsorción por lotes relaciona la cantidad de tetraciclina adsorbida por la cáscara de naranja natural (CN) y la modificada con hierro (CN-Fe) respecto a la concentración en el equilibrio, para ello se preparó una solución de tetraciclina de 10 mg/L usando polvo de clorhidrato de tetraciclina (Guayatetra®). Se tomaron 10 mg de los materiales adsorbentes (cáscara de naranja o cáscara de naranja modificada con hierro) se dejaron en contacto con 10 mL de la solución de tetraciclina por diferentes tiempos (5, 10, 15 y 30 minutos, 1, 3, 5, 8, 16, 24, 48 y 72 horas) con agitación mecánica a temperatura ambiente, después de cada tiempo de contacto se separaron

las fases y se determinó la concentración de tetraciclina en un espectrofotómetro UV-Vis (Genesys 10S) a una longitud de onda de 357 nm.

Los datos cinéticos sobre la adsorción de tetraciclina se ajustaron al pseudo primer orden, pseudo segundo orden, segundo orden y modelo de difusión intrapartícula para determinar los parámetros cinéticos y el mecanismo dinámico que controla el proceso de adsorción de tetraciclina en la superficie.

3.7.2 Isotherma de adsorción

Las capacidades máximas de adsorción de tetraciclina por materiales CN y CN-Fe fueron determinadas poniendo 10 mg de adsorbente (CN o CN-Fe) y 10 mL de soluciones de diferentes concentraciones de tetraciclina (1, 5, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 250 y 300 mg/L) se dejaron en contacto con agitación mecánica, durante 24 horas, transcurrido este tiempo, las fases se separaron y la concentración de tetraciclina fue determinado en las fases líquidas como se describe anteriormente. La capacidad de adsorción de la cáscara natural (CN) y el material modificado con hierro (CN-Fe) en cada concentración inicial fue determinado mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg/g); C_0 es la concentración inicial de tetraciclina en la solución (mg/L); C_e es la concentración de tetraciclina en equilibrio (mg/L) en la solución restante; V el volumen de solución (L) y m la masa de adsorbente (g).

Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips y fueron analizados con la ayuda del programa Origin Pro 8.0.

3.8 Adsorción de tetraciclina en un sistema de flujo continuo

La adsorción de tetraciclina en una columna de lecho fijo depende de la cantidad de adsorbente en la columna. En los experimentos se utilizó una columna de vidrio de 1 cm de diámetro, se utilizó fibra de vidrio colocado en la parte superior de la columna para evitar la pérdida del material adsorbente. Se utilizaron tres diferentes concentraciones de tetraciclina (10, 20 y 30 mg/L), tres masas (0.5, 1 y 1.5 g) y tres velocidades de flujo (1, 2 y 3 mL/min) para ambos materiales adsorbentes (CN y CN-Fe), las soluciones se pasaron a través de la columna con flujo ascendente utilizando una bomba peristáltica marca Masterflex como se muestra la figura 9:

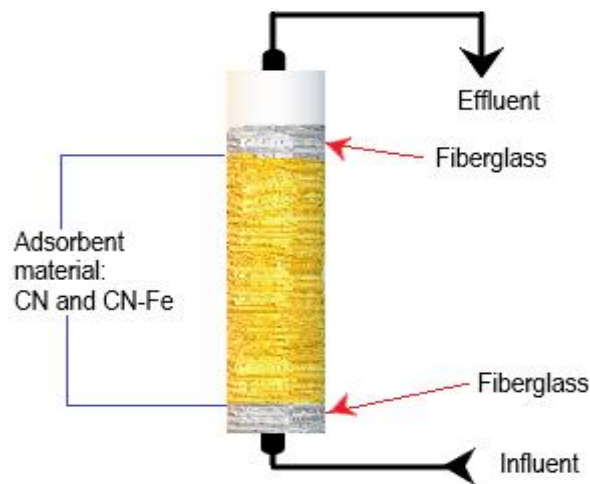


Figura 11.- Esquema representativo del sistema flujo continuo en columna.

Las muestras del efluente se recogieron en diferentes intervalos de tiempo para determinar las curvas de ruptura, la concentración fue determinada por espectrofotometría UV-Vis. Cada experimento se realizó por duplicado. Las curvas de ruptura fueron obtenidas trazando la relación de C_e/C_0 (C_e y C_0 son las concentraciones de tetraciclina del efluente y el influente, respectivamente) contra el tiempo. Posteriormente, los datos obtenidos fueron analizados con los modelos matemáticos de Thomas, Adams-Bohart y Yoon-Nelson.

Capítulo 4.- Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los adsorbentes

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (EDS)

El tamaño de partícula, la morfología y el análisis elemental se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de la cáscara de naranja y de la cáscara de naranja modificada con hierro antes y después la adsorción de tetraciclina se muestran en la Figura 11.

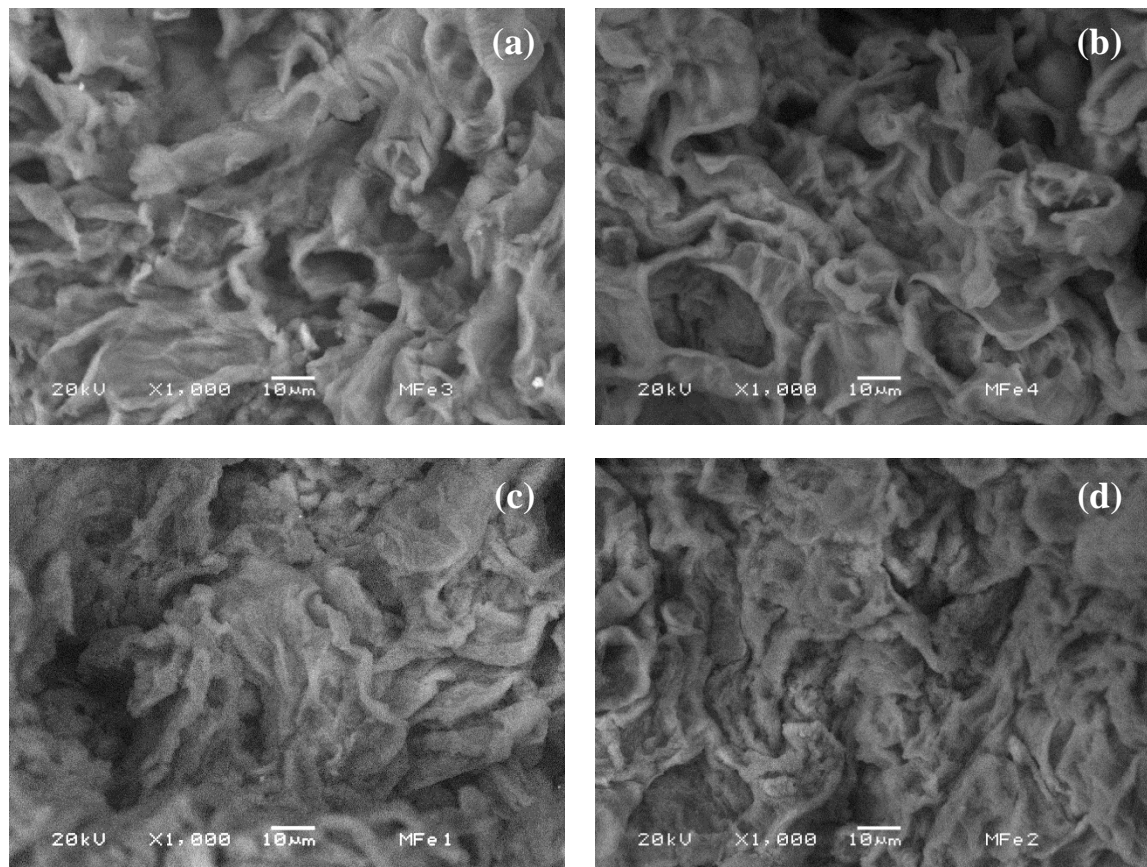


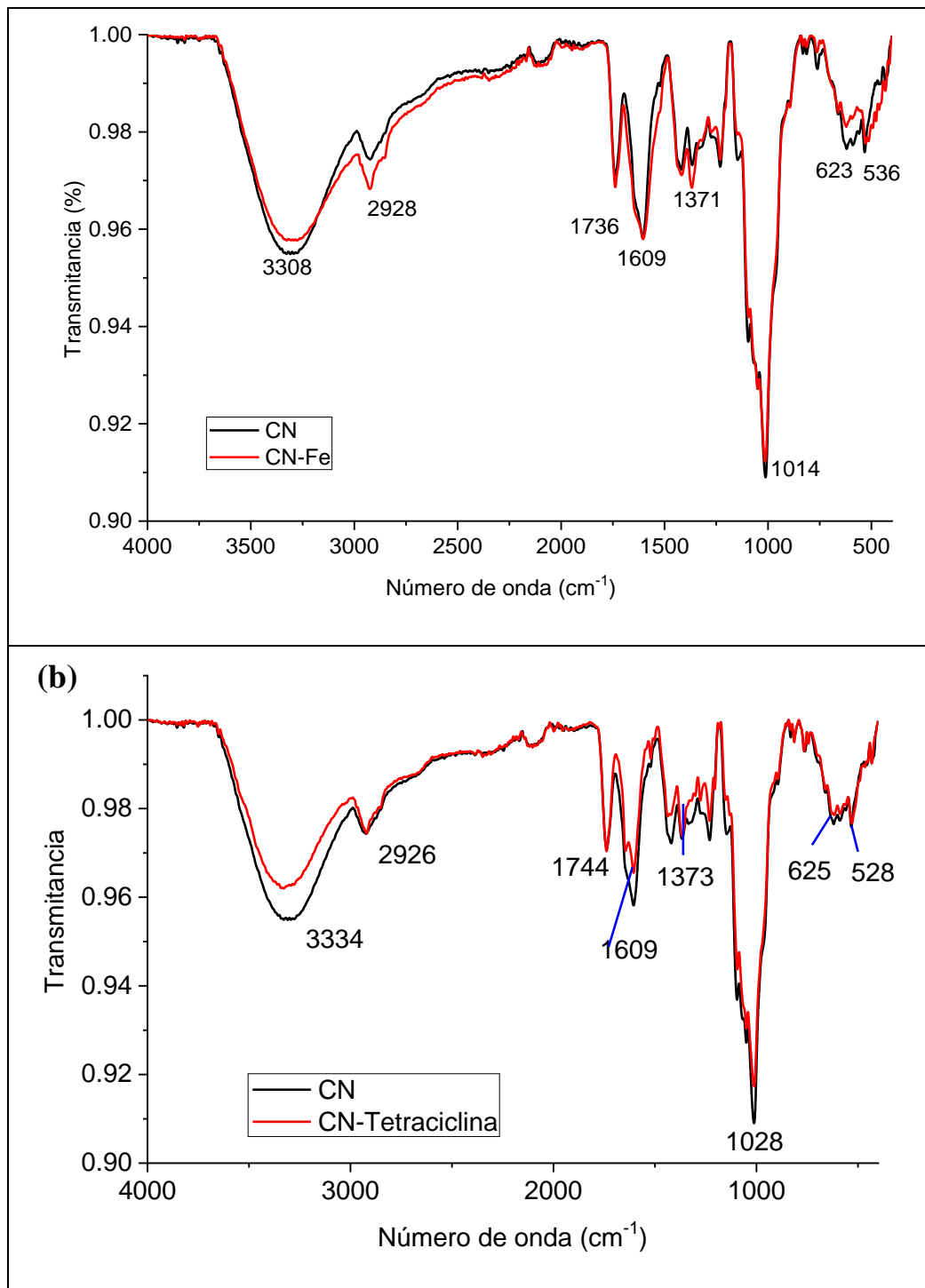
Figura 11. Imagen SEM de (a) CN, (b) CN/tetraciclina, (c) CN-Fe y (d) CN-Fe/ tetraciclina.

Las imágenes de los materiales antes del proceso de adsorción muestran una morfología irregular plegada y estructura porosa. El material CN muestra pequeños cambios en su superficie después el tratamiento con hierro. Ahmed 2020 informó resultados similares utilizando cáscara de naranja magnetizado con hierro. La morfología de ambos materiales no mostró cambios importantes después de la adsorción de tetraciclina. El análisis (EDS) muestra que los elementos principales en las muestras son carbono y oxígeno y en mucha menor concentración están el aluminio, el silicio y el calcio, la concentración de este último elemento disminuyó después de que el material estuvo en contacto con la solución de hierro, este efecto indica que parte de este elemento se intercambió con hierro (Tabla 6).

Tabla 5.- Análisis elemental de CN, CN/tetraciclina, CN- Fe y CN-Fe/tetraciclina

Elemento	Porcentaje en peso CN	Porcentaje en peso CN-Tetraciclina	Porcentaje en peso CN-Fe	Porcentaje en peso CN-Fe/Tetraciclina
C	49.79±0.85	50.05±1.74	47.58±0.54	46.74±1.19
O	47.38±0.71	46.67±1.59	43.22±4.49	45.68±2.05
Al	0.33±0.16	0.85±0.54	1.76±0.14	0.48±0.22
Si	0.11±0.05	0.10±0.02	0.13±0.10	0.12±0.05
K	-	0.22±0.14	-	-
Ca	2.38±0.65	2.10±0.32	1.30±0.31	1.43±0.43
Fe	-	-	6.00±1.62	5.55±1.99

La caracterización por IR-ATR (Figura 10.) se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales (OP y Fe-OP) antes y después de la adsorción de tetraciclina.



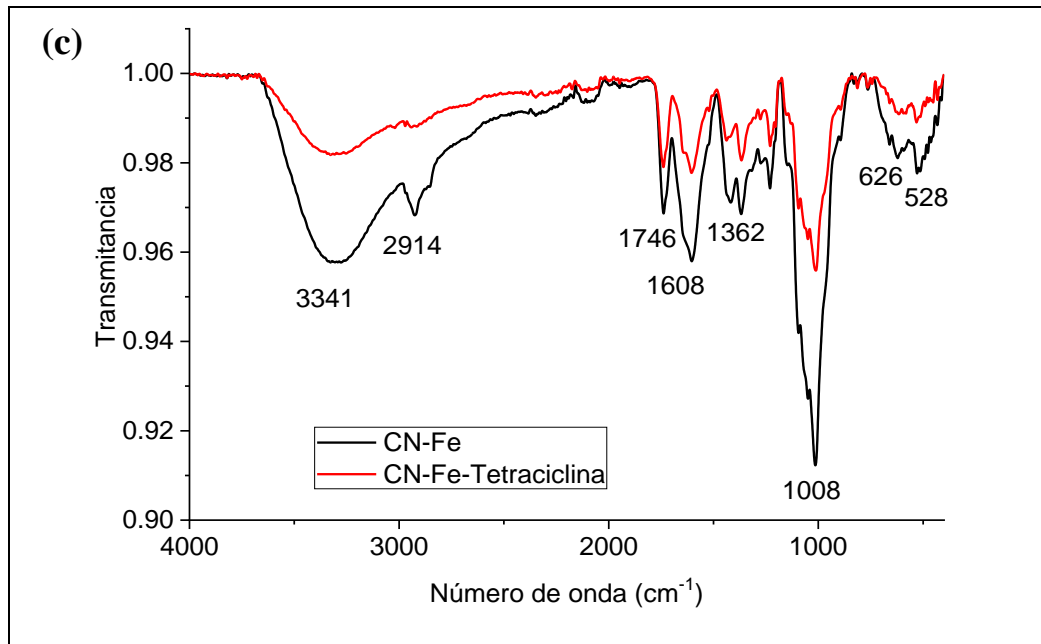


Figura 12. IR-ATR de (a) CN y CN-Fe, (b) CN antes y después de la adsorción de tetraciclina y (c) CN-Fe antes y después de la adsorción de tetraciclina.

Los espectros IR-ATR de CN y CN-Fe se muestran en la Figura 12a, ambos materiales muestran picos en 3308 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de estiramiento O-H de celulosa, pectina, hemicelulosa, lignina y agua absorbida (Munagapati, Kim, 2016). Los picos a 2928 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento del grupo -CH alifático de las cáscaras de naranja (Chen *et al*, 2018; Thambiraj *et al*, 2018). El pico a 1736 cm^{-1} se debe a los grupos C=O de ésteres/grupos ceto (Shakoor, Nasar, 2016) y el pico a 1609 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del ácido carboxílico C=O de la cáscara natural (Chen *et al*, 2018). Los picos a $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración del estiramiento -CH del plano de deformación angular en el anillo aromático (Thambiraj *et al*, 2018). El pico a 1014 cm^{-1} corresponde a la vibración de polisacáridos C-O-C, C-O-P y O-H (Li *et al*, 2008; Kebaili *et al*, 2018). Después de acondicionar la cáscara de naranja con hierro como bioadsorbente (CN-Fe), esta mostró una reducción del pico a 625 y 536 cm^{-1} correspondiente al enlace Fe-O que confirma la presencia de Fe en la

estructura (Mohammadian *et al*, 2018; Liu *et al*, 2020; Yu *et al*, 2019). Además, el material CN-Fe muestra que la intensidad del pico en 3308 cm^{-1} fue reducida, este comportamiento probablemente se deba a la presencia de la adsorción de tetraciclina. Ambos espectros son similares, excepto que hubo presencia de hierro en el sistema.

La figura 10b mostró el material CN antes y después de la adsorción de tetraciclina, se observan pequeños cambios o reducciones de picos en 3334 y 1609 cm^{-1} que se debe a la interacción con los grupos hidroxilo y/o carboxilo.

La Figura 12c muestra el material CN-Fe antes y después de la adsorción de tetraciclina; hubo reducciones significativas de la intensidad de los picos en 3341 , 2914 , 1746 , 1608 , 1342 , 1008 , 626 y 528 cm^{-1} , correspondiente a grupos hidroxilo, ésteres, ceto y carboxilo en la superficie de CN-Fe. Por tanto, los resultados indican que CN-Fe tiene más grupos funcionales que CN, esto podría facilitar la adsorción de tetraciclina. Resultados similares fueron reportados para la adsorción de tetraciclina usando ácido húmico carbonizado funcionalizado con Fe (III) (Xie *et al*, 2020), que indica la formación de un enlace metal-oxo entre los grupos COOH / -OH de biomateriales e iones Fe.

4.2. Sistema por lotes

4.2.1. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción representa la tasa de absorción de solutos y es una de las más importantes consideraciones para la aplicación del tratamiento de aguas residuales (Wang *et al*, 2006). La figura 13 muestra la relación entre el tiempo de contacto y las capacidades de adsorción de ambos adsorbentes CN y CN-Fe. Según a la Figura 13, el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 24 horas para CN y en menos de 10 horas para CN-Fe.

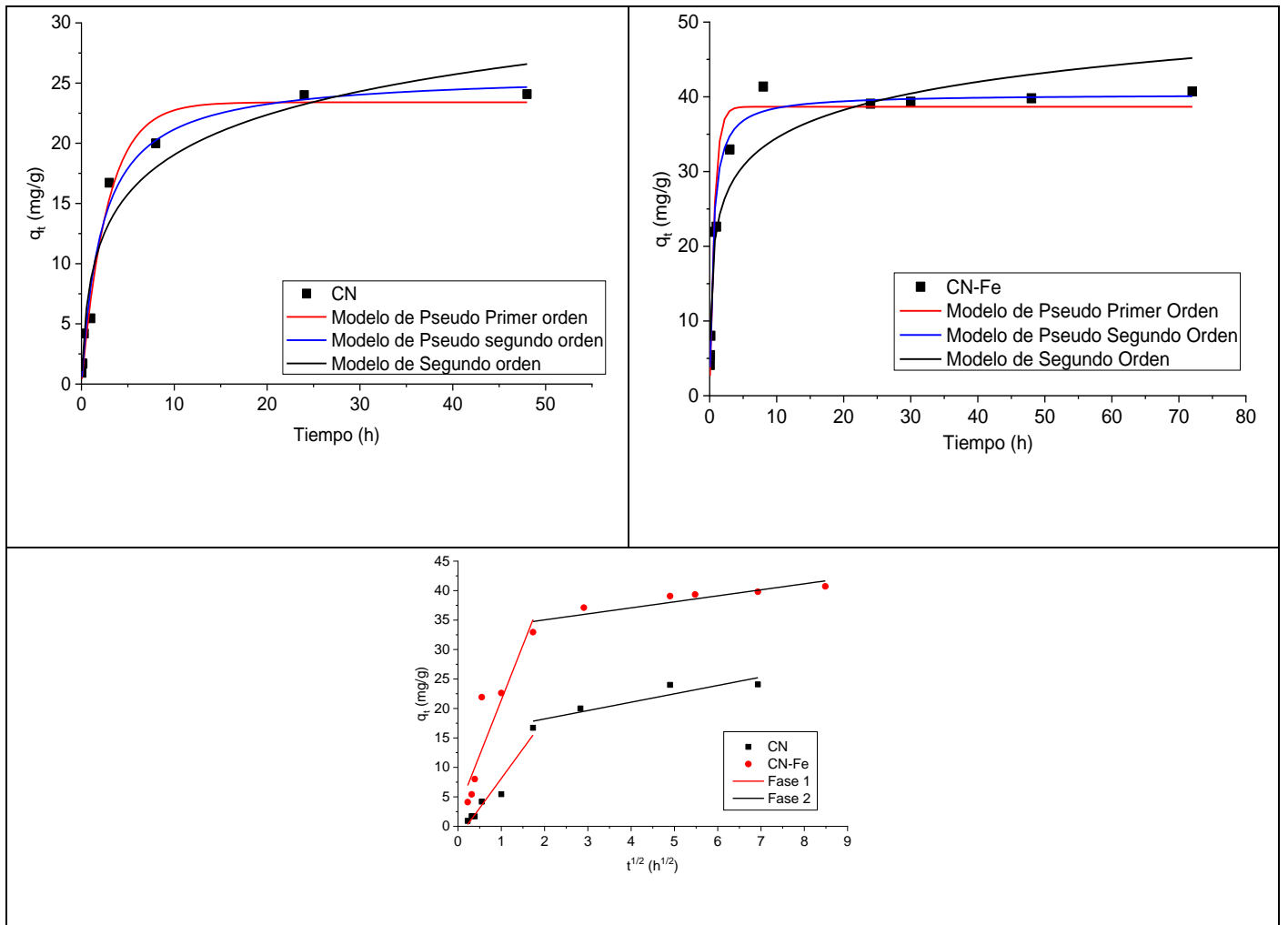


Figura 13. Cinética de adsorción de tetraciclina por (a) CN y (b) CN-Fe con ajuste de datos a modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, segundo orden y (c) modelo de difusión intrapartícula para CN y CN-Fe.

El coeficiente de correlación (R^2), Chi cuadrado (χ^2) y el error cuadrático medio (SE) se utilizan para evaluar el modelo de adsorción. R^2 cerca de 1 indica una alta precisión en el análisis y pequeños valores de chi cuadrado y SE indican un mejor ajuste de modelo de sorción (Ahmed y Hameed, 2018; Munagapati *et al*, 2019).

Se encontró que el sistema de adsorción se describía mejor por el modelo de pseudo-segundo orden, este comportamiento indica un mecanismo de quimisorción. La Figura 14 muestra el ajuste de los datos experimentales a estos modelos, la Tabla 7 muestra los parámetros calculados, es claro que la tasa de adsorción es mayor para CN-Fe que para CN y las constantes de adsorción α de Elovich son más altas que las constantes de desorción β , este comportamiento indica que la fuerza de adsorción es mayor que la desorción de tetraciclina.

Tabla 6.- Parámetros cinéticos calculados a partir de datos experimentales

Modelo cinético	Material	
	CN	CN-Fe
Pseudo primer orden		
q_t cal (mg/g)	23.40	38.67
q_t exp (mg/g)	24.08	40.72
k_1 (h^{-1})	0.35	1.42
R^2	0.9802	0.9221
χ^2	1.99	17.79
SE	0.90	1.74
Pseudo segundo orden		
q_e cal (mg/g)	25.79	40.35
k_2 (g/mg·h)	0.01	0.05
R^2	0.9824	0.9598
χ^2	1.77	9.18
SE	1.11	1.38
Segundo orden		
\langle (mg/g·h)	24.07	312.96
\otimes (g/h)	0.20	0.18
R^2	0.9528	0.8964
χ^2	4.74	23.66

<i>SE</i>	10.07	195.96
Difusión intrapartícula		
Fase 1		
k_1 (mg/g h ^{1/2})	10.05	18.65
C_1 (mg/g)	0.0	2.76
R_2^1	0.9313	0.8019
Fase 2		
k_2 (mg/g h ^{1/2})	15.38	1.13
C_2 (mg/g)	1.42	32.11
R_2^2	0.7739	0.8152
<i>SE</i>	1.92	0.26

Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos experimentales y ajustados a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, segundo orden y de difusión intrapartícula.

El modelo de difusión intrapartícula muestra que la adsorción de tetraciclina por los adsorbentes se lleva a cabo en dos pasos. Las gráficas de q_t vs $t^{1/2}$ muestran líneas rectas (Figura 11c) y de acuerdo con este modelo, la adsorción del soluto se controla mediante el proceso de difusión intrapartícula (Chakrapani *et al*, 2010).

La Figura 11c muestra dos etapas separadas, en la primera etapa la mayor parte de la tetraciclina es adsorbida tanto por CN como CN-Fe en aproximadamente 3 horas, la tasa de adsorción fue mayor para CN-Fe que para CN, se observa el mismo comportamiento con el modelo de pseudo segundo orden, esto significa que los sitios de adsorción en los adsorbentes estaban ocupados y luego, en la segunda etapa, ocurrió una difusión lenta de tetraciclina desde la superficie hacia los poros internos del adsorbente.

4.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción, los cuales muestran las capacidades de CN y CN-Fe para remover tetraciclina en solución acuosa, se observan en la figura

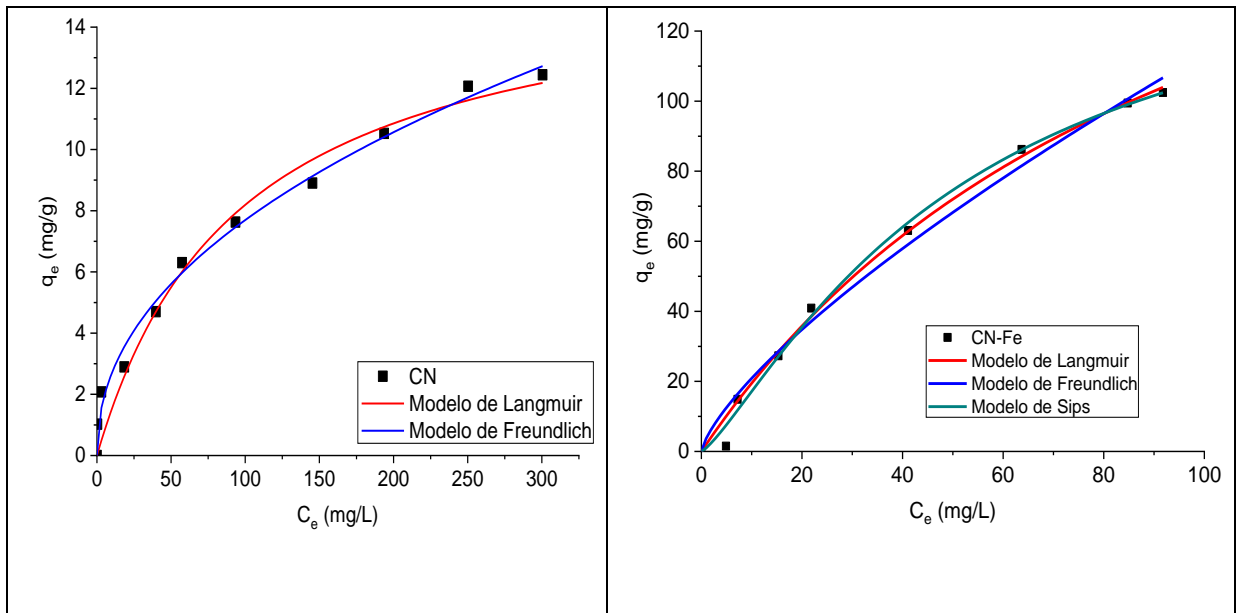


Figura 12.- Isotermas de adsorción

Figura 14. Isotermas de adsorción de tetraciclina para (a) CN y (b) CN-Fe con ajuste de datos a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips.

Tabla 8 muestra los parámetros obtenidos aplicando estos modelos a los resultados experimentales

Tabla 7.- Parámetros obtenidos

Isoterma	Material	
	CN	CN-Fe
Langmuir		
q_e cal (mg/g)	16.07	221.40
q_e exp (mg/g)	12.44	102.47
k_l (h^{-1})	0.01	0.009
R^2	0.9737	0.9926

χ^2	0.51	12.21
<i>SE</i>	1.32	26.88
Freundlich		
<i>k</i> (h)	0.93	3.83
<i>N</i>	2.18764	1.3592
R^2	0.9918	0.9834
χ^2	0.16	27.58
<i>SE</i>	0.11	0.93
Sips		
q_e cal (mg/g)	-	151.33
K_a	-	0.02
$1/n$	-	1.26
R^2	-	0.9944
χ^2	-	9.32
<i>SE</i>	-	23.68

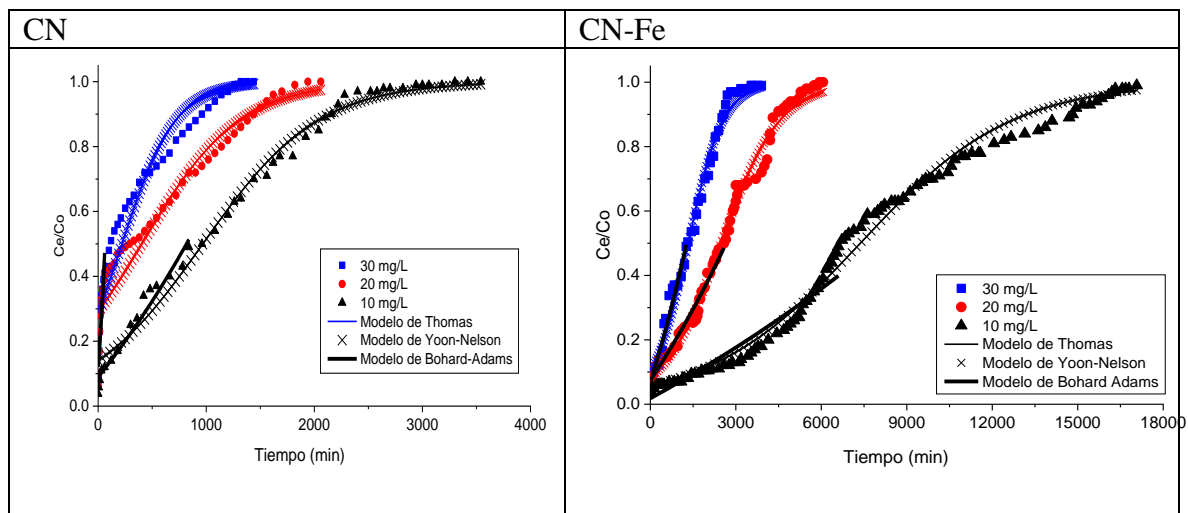
De acuerdo con la forma de las isothermas (Figura 14), son similares a las del modelo de Freundlich, por lo que es mejor tratar los datos experimentales con este modelo, este comportamiento indica que tanto CN y CN-Fe son materiales heterogéneos y se considera la formación de multicapas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. El valor de $1/n$ es menor para CN que para CN-Fe y menor que la unidad, lo que implica una estructura de superficie heterogénea con mínima interacción entre átomos adsorbidos.

Aunque la forma de las isothermas es de tipo no Langmuir, se calcularon las capacidades de sorción para tetraciclina de los materiales, para CN el valor experimental y el calculado fueron similares (12.4 y 16 mg/g, respectivamente); sin embargo, para CN-Fe la capacidad de sorción calculada fue mucho mayor (221.4 mg/g) respecto a la experimental (102.4 mg/g) y de manera general CN-Fe muestra un mayor capacidad que CN.

4.3 Sistema de columnas

Los estudios de adsorción por lotes son importantes porque brindan información sobre la capacidad de adsorción, mecanismos y características de los adsorbentes. Sin embargo, los datos obtenidos sobre lecho fijo de columna son esenciales para los diseños industriales (Kalavathy *et al*, 2010). El comportamiento de adsorción de tetraciclina es diferente en columna y en lote porque el equilibrio se alcanza en el último al ser un sistema cerrado y en el sistema de columna no se alcanza al ser uno abierto. El punto de ruptura puede ser establecido considerando las regulaciones nacionales o internacionales, pero para la tetraciclina no existe un valor establecido, si el 10% de la concentración inicial se considera como el punto de avance, entonces el punto de ruptura sería $C/C_0 = 0.1$. En la mayoría de los casos, las concentraciones de las soluciones del efluente eran superiores a este valor desde el principio y solo la columna con CN-Fe, $C_0 = 10$ mg/L, masa = 1.5g y flujo = 1.5 ml/minuto mostró que alrededor de 2000 ml pueden ser tratados antes de que se alcanzara el punto de ruptura (Figura 7b).

La Figura 13 muestra las curvas de avance utilizando diferentes masas (0.5, 1, 1.5 g), flujos (1, 2 y 3 mL/minuto) y concentraciones iniciales (10, 20 y 30 mg/L) para CN y CN-Fe.



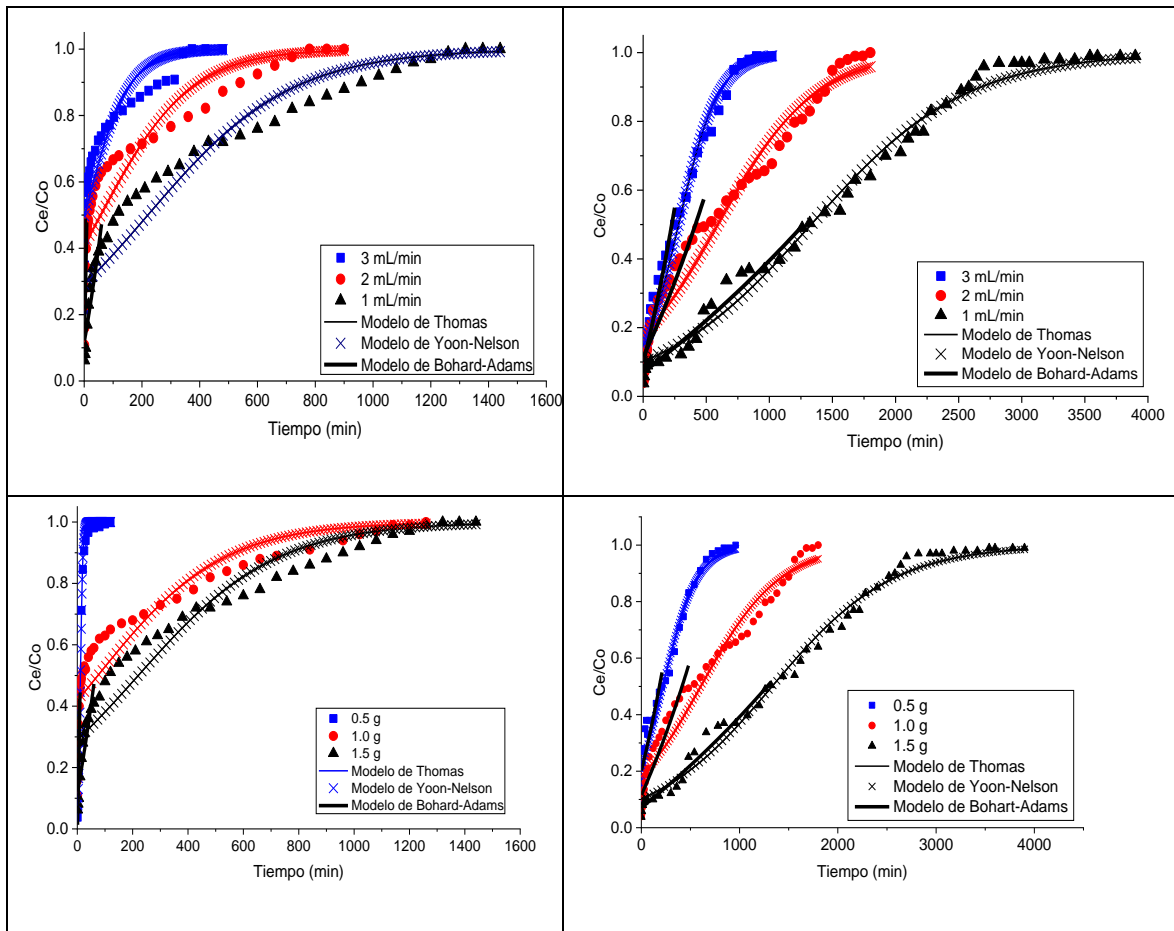


Figura 13.- Curvas de avance

Curvas de avance con diferentes masas (0.5, 1, 1.5 g), velocidad de flujo (1, 2 y 3 mL/minuto) y concentraciones iniciales (10, 20 y 30 mg/L) para CN y CN-Fe.

En general, las capacidades de adsorción fueron aproximadamente la mitad de los valores obtenidos en los estudios de sistema en lote. Las capacidades máximas en el lecho fijo de adsorción en columna (Tablas 4 y 5) de los adsorbentes, según el modelo de Thomas, fueron 6,45 y 49,5 mg/g para CN y CN-Fe respectivamente, estos valores fueron inferiores a los obtenidos en el sistema por lotes como se esperaba, este comportamiento es razonable ya que la sorción en columnas no está en equilibrio.

Tabla 8.-Parámetros del sistema de columna calculados para la adsorción de tetraciclina por CN a partir de los datos experimentales y los modelos de Thomas, Bohard- Adams y Yoon-Nelson.

No.	Modelo de Thomas						Modelo de Yoon-Nelson				Modelo de Bohard-Adams		
	C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	m (g)	q_0 (mg/g)	$K_{Th} \times 10^{-4}$ (L/mg min)	R^2	q_0 (mg/g)	K_{YN} (L/min)	τ (min)	R^2	N_0 (mg/L)	$k_{BA} \times 10^{-4}$ (L/mg min)	R^2
1	10	1	1.5	0.01	130	0.9818	0.01	0.15	2.5	0.9800	-	-	-
2	20	1	1.5	0.1	50	0.9973	0.2	0.12	12	0.9969	203.6	8.7	0.9443
3	30	1	1.5	6.2	0.8	0.9205	6.3	0.002	318	0.9205	1771.8	1.0	0.7345
4	30	1	1.5	6.2	0.8	0.9205	6.3	0.002	318	0.9205	1771.8	1.0	0.7345
5	30	2	1.5	2.8	1.8	0.8220	2.3	0.006	57	0.8220	492.8	7.8	0.8862
6	30	3	1.5	0.1	3.8	0.8295	0.1	0.01	1.6	0.8295	423.6	11.7	0.7790
7	30	1	0.5	0.6	70	0.9922	0.6	0.23	11	0.9922	488.0	10.0	0.9767
8	30	1	1.0	5.4	1.0	0.8885	5.7	0.003	190	0.8885	1244.9	1.8	0.7461
9	30	1	1.5	6.3	0.8	0.9205	6.3	0.002	318	0.9205	1771.8	1.0	0.7345

Tabla 9.- Parámetros del sistema de columna calculados para la adsorción de tetraciclina por CN-Fe a partir de los datos experimentales y los modelos de Thomas, Bohard- Adams y Yoon-Nelson.

No.	Modelo de Thomas						Modelo de Yoon-Nelson				Modelo de Bohard- Adams		
	C ₀ (mg/L)	Q (mL/min)	m (g)	q ₀ (mg/g)	K _{Th} X10 ⁻⁵ (L/mg min)	R ²	q ₀ (mg/g)	K _{YN} X10 ⁻³ (L/min)	τ (min)	R ²	N ₀ (mg/L)	k _{BA} X10 ⁻⁵ (L/mg min)	R ²
1	10	1	1.5	49.3	3.73	0.9908	49.1	0.37	7369	0.9908	64317.1	0.48	0.9304
2	20	1	1.5	32.2	5.13	0.9922	33.0	0.97	2480	0.9922	41668.6	0.70	0.9727
3	30	1	1.5	27.1	5.33	0.9890	26.6	1.63	1330	0.9890	32112.3	0.91	0.9542
4	30	1	1.5	27.1	5.33	0.9890	26.6	1.63	1330	0.9890	32112.3	0.91	0.9542
5	30	2	1.5	24.9	8.20	0.9555	23.6	2.61	589	0.9537	22600.0	2.48	0.8880
6	30	3	1.5	17.5	19.0	0.9777	16.8	6.30	280	0.9777	19080.3	4.52	0.9257
7	30	1	0.5	12.8	19.7	0.9723	13.1	5.76	219	0.9723	15980.8	4.88	0.7684
8	30	1	1.0	17.8	8.54	0.9475	18.1	2.49	604	0.9475	16026.2	2.69	0.8880
9	30	1	1.5	27.1	5.33	0.9890	26.6	1.63	1330	0.9890	32112.3	0.91	0.9542

Capítulo 5.- Conclusiones y Recomendaciones

Las capacidades de adsorción disminuyen a medida que aumentan las concentraciones iniciales para ambos materiales.

Se observó un comportamiento similar al aumentar el flujo, a medida que aumentaba el flujo, la capacidad de adsorción disminuía, la tetraciclina no tiene tiempo suficiente para difundirse en la superficie de adsorbentes y se produce una reducción de la capacidad de adsorción. Aumentando la masa del lecho, el tiempo de residencia de la solución de tetraciclina aumentó dentro de la columna, permitiendo que la tetraciclina se pudiera difundir más profundamente en el adsorbente.

El diseño de una columna para la adsorción de tetraciclina requiere una descripción dinámica del comportamiento del soluto en un sistema de lecho fijo. Se han desarrollado modelos matemáticos que describen el comportamiento dinámico de los solutos en el rendimiento de la columna (Aksu y Gönen, 2004). Los datos experimentales fueron tratados con los modelos de Thomas, Bohard-Adams y Yoon-Nelson.

Los datos experimentales se trataron con estos modelos (Figura 7) y se determinaron los parámetros para las curvas de ruptura que se muestran en las Tablas 4 y 5. Los datos experimentales podrían ajustarse bien al modelo de Thomas, en todas las condiciones experimentales del lecho fijo en columna examinadas, la correlación de los coeficientes fueron más bajos para CN (entre 0.8220 y 0.9870) que para CN-Fe (entre 0.9475 y 0,9922), este comportamiento indica que los datos obtenidos con CN-Fe se ajustan mejor a este modelo que los datos de CN y que las difusiones externas e internas no son los pasos de limitación de la velocidad (Aksu y Gönen, 2004). En general, la constante de velocidad (K_{Th}) disminuyó al aumentar la masa del lecho, esto indica que la resistencia al transporte de masa aumenta, este comportamiento es similar a los resultados reportados para la remoción de fluoruro por toba zeolítica modificada con aluminio y hematita (Teutli-Sequeira *et al*, 2015).

Los valores de K_{YN} y τ a diferentes concentraciones, flujos y masas se muestran en las tablas 4 y 5 para CN y CN-Fe, respectivamente. El comportamiento de la

constante del modelo de Yoon-Nelson (K_{YN}), en la mayoría de los casos, es similar a la tendencia de las constantes de velocidad del modelo de Thomas (K_{Th}). El tiempo requerido para el 50% de la curva de ruptura (τ) obtenido del modelo de Yoon-Nelson disminuye a medida que la concentración inicial de tetraciclina aumenta y la velocidad de flujo aumenta, el comportamiento opuesto se observó con la masa, τ aumenta a medida que aumenta la masa tanto para CN como para CN-Fe.

Esto se ha reportado como error resultante del uso del modelo de Thomas que es mayor que al usar este modelo, especialmente en períodos de tiempo más bajos o más altos de la curva de ruptura (Yan *et al*, 2001). La constante de velocidad K_{YN} aumentó al aumentar la velocidad de flujo, mientras que τ disminuyó debido a la disminución del tiempo de contacto. Estos resultados muestran que el tiempo de contacto no fue suficiente para permitir a la tetraciclina difundir en los poros de modo que los sitios de grupos funcionales disponibles no pueden ser ocupados por más tetraciclina dentro o alrededor del adsorbente. Este comportamiento muestra que la capacidad de adsorción se alcanzó rápidamente debido a las limitaciones de difusión del adsorbato en el adsorbente, se informaron resultados similares para la eliminación por adsorción de boro de salmuera geotermal por una fibra quelante (Recepoğlu *et al*, 2018). Aparentemente, las curvas de avance estimadas son consistentes con los experimentales como se muestra en la Figura 7, aunque el ajuste de los datos al modelo fue mejor para los resultados de CN que para CN-Fe.

Las constantes k_{BA} y N_0 del modelo de Adams-Bohard (Tablas 4 y 5) se determinaron a partir de un gráfico de C/C_0 vs t (Figura 7). Los valores de R^2 resultaron entre 0,7684 y 0,9767 para CN y CN-Fe respectivamente. En general, los valores de k_{BA} aumentaron y N_0 disminuyeron como el valor inicial de la concentración, la velocidad de flujo aumentó, este comportamiento se esperaba ya que el equilibrio de los sistemas en flujo continuo no se alcanza.

6.- REFERENCIAS

- Adriano, D. (2001). Trace Elements in the terrestrial Environment: Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. Springer Verlag. New York.
- Cañizares, R. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. rev. Latinoam Microbiol.
- Carrington, C. D. (1992). An Assessment Of The Hazards Of Lead In Food, Regulatory Toxicology And Pharmacology.
- Chen et al. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide.
- Corapcioglu, M., & Huang, C. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. Water Res. 9., 1031–1044.
- Delgado et al. (1998). Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum*. Water Environ. Res. 70., 370–375.
- Dionicio. (2012). aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presentes en medio acuoso mediante sorción.
- Doesburg, J. J. (1965). Pectin Substances in Fresh and Prepared Fruits and Vegetables. Institute for Research on Storage and Processing of Horticulture Product: Wageningen, The Netherlands.
- Domechech, X. (1995). Química de la Hidrosfera, Origen y Destino de los Contaminantes Madrid Miraguano, pp. 174, España.
- Driss, A. (2010). Aprovechamiento de hueso de aceituna, biosorción de iones metálicos.
- Dzombak, D., & Morel, F. (1990). Surface complexation modelling, Hydrous ferric oxide. . Wiley-Interscience Publication, New York.
- Febrianto, K. S.-H. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, 162, 616-645.
-

Fennema, D. (1993). Química de los alimentos. Zaragoza.

Garces, J. L., & Coavas, R. S. (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. Programa de Ingeniería Química – Universidad de Cartagena, Pág. 52.

Gogoi, A, Mazumder, P, Tyagi, VK, Tushara Chaminda, GG, An, AK & Kumar, M 2018, 'Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review', Groundwater for Sustainable Development, vol. 6, pp. 169-180.

Noble et al. (2004). principles of chemical separation with environmental applications.

Oliveira, J. (2003). Estudio de la biosorción de cobre (II) por perlas de alginato de calcio” Tesis para optar el título de profesional Químico. unmsm.

Rios, P. (2014). Cinética de la bioadsorción de arsénico utilizando cascara de Banano maduro en polvo.

Sáenz, C., Estévez, A. M., & Sanhueza, S. (2007). Utilización de residuos de la industria de jugos de naranja como fuente de fibra dietética en la elaboración de alimentos. Archivos latinoamericanos de nutrición, Volumen 57, (2).

Sierra, H. A. (2014). Obtenido de <http://hemeroteca.cofco.org/ficheros/Naranja2.pdf>

Tapia. N, Biosorbente de Pb (II) por cáscara de naranja, *Citrus sinensis*, modificada. Rev química, vol 5 No. 2, pág 48-53, 2003.

The Scientific Association Dedicated to Analytical Excellence (AOAC), The Official Methods of Analysis, 1990.

Volesky B., Removal and recovery of heavy metals by biosorption, in Biosorption of heavy metals, Volesky, B., CRC Press, INC. 1990, Boca Raton (Florida), USA.

Wang L., Lin C., Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. Revista del Instituto Chino de Ingenieros Químicos Volumen 39, Número 4, julio de 2008, páginas 367 a 373.

WengWai W., F.M. AlKarkhi, Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin. *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 584–589.

10.- ANEXOS

ANEXO I.

Ficha de datos de seguridad

conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) modificado por 2015/830/UE



Hierro \geq 99,5%, p.a., polvo

número de artículo: **3718**
Versión: **1.0 es**

fecha de emisión: 01.03.2017

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Identificación de la sustancia	Hierro
Número de artículo	3718
Número de registro (REACH)	01-2119462838-24-xxxx
Número CE	231-096-4
Número CAS	7439-89-6

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados: producto químico de laboratorio

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Carl Roth GmbH + Co KG
Schoemperlenstr. 3-5
D-76185 Karlsruhe
Alemania

Teléfono: +49 (0) 721 - 56 06 0

Fax: +49 (0) 721 - 56 06 149

e-mail: sicherheit@carlroth.de

Sitio web: www.carlroth.de

Persona competente responsable de la ficha de datos de seguridad : Department Health, Safety and Environment

e-mail (persona competente) : sicherheit@carlroth.de

1.4 Teléfono de emergencia

Servicios de información para casos de emergencia

Poison Centre Munich: +49/(0)89 19240

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado según el Reglamento (CE) no 1272/2008 (CLP)

Palabra de advertencia **Peligro**

Pictogramas



Indicaciones de peligro

H228 Sólido inflamable
H251 Se calienta espontáneamente; puede inflamarse

Consejos de prudencia

Consejos de prudencia - prevención

P210 Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.
P243 Tomar medidas de precaución contra las descargas electrostáticas.

Consejos de prudencia - respuesta

P370+P378 En caso de incendio: Utilizar polvo extintor para metales.

Etiquetado de los envases cuyo contenido no excede de 125 ml

Palabra de advertencia: **Peligro**

Símbolo(s)



H251 Se calienta espontáneamente; puede inflamarse.

3.1 Sustancias

Nombre de la sustancia	carbonilo polvo de hierro
Número de registro (REACH)	01-2119462838-24-xxxx
Número CE	231-096-4
Número CAS	7439-89-6
Fórmula molecular	Fe
Masa molar	55,85 g/mol

4.1 Descripción de los primeros auxilios

**Notas generales**

Quitar las prendas contaminadas.

En caso de inhalación

Proporcionar aire fresco. Si aparece malestar o en caso de duda consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Lavar con abundante agua y jabón abundantes.

En caso de contacto con los ojos

Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Si aparece malestar o en caso de duda consultar a un médico.

En caso de ingestión

Enjuagarse la boca. Llamar a un médico si la persona se encuentra mal.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Efectos irritantes, Náuseas, Vómitos, Diarrea, Irregularidades del ritmo cardíaco

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

ninguno

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Para el personal que no forma parte de los servicios de emergencia

Control del polvo. Prevención de las fuentes de ignición.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

Manteniendo el producto alejado de los desagües y de las aguas superficiales y subterráneas. Peligro de explosión.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Consejos sobre la manera de contener un vertido

Cierre de desagües.

Indicaciones adecuadas sobre la manera de limpiar un vertido

Recoger mecánicamente. Control del polvo.

Otras indicaciones relativas a los vertidos y las fugas

Colocar en recipientes apropiadas para su eliminación.

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Aspecto

Estado físico	sólido (polvo)
Color	gris
Olor	inodoro
Umbral olfativo	No existen datos disponibles

Otros parámetros físicos y químicos

pH (valor)	Esta información no está disponible.
Punto de fusión/punto de congelación	1.538 °C
Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	2.735 °C
Punto de inflamación	Esta información no está disponible.
Tasa de evaporación	no existen datos disponibles
Inflamabilidad (sólido, gas)	Sólido inflamable conforme con los criterios del SGA Sustancia autocalentable según los criterios del SGA

Límites de explosividad

• límite inferior de explosividad (LIE)	(100 g/m ³)
• límite superior de explosividad (LSE)	esta información no está disponible
Límites de explosividad de nubes de polvo	estas informaciones no están disponibles
• límite inferior de explosividad (LIE)	100 g/m ³
Presión de vapor	Esta información no está disponible.
Densidad	7,87 g/cm ³ a 20 °C
Densidad de vapor	Esta información no está disponible.
Densidad aparente	2.500 - 3.500 kg/m ³

Densidad relativa	Las informaciones sobre esta propiedad no están disponibles.
-------------------	--

Solubilidad(es)

Hidrosolubilidad	insoluble
------------------	-----------

Coefficiente de reparto

n-octanol/agua (log KOW)	Esta información no está disponible.
Temperatura de auto-inflamación	>150 °C
Temperatura de descomposición	no existen datos disponibles
Viscosidad	no relevantes (materia sólida)
Propiedades explosivas	No se clasificará como explosiva
Propiedades comburentes	ninguno

9.2 Otros datos

Tamaño de partícula	~ 10 µm
Clase de temperatura (UE según ATEX)	T4 (Temperatura de superficie máxima admisible en el equipo: 135°C)