Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Ingeniería Química

Adsorción de iones de cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico

AUTORES

Mara Alicia GARCÍA CHÁVEZ

Walter Joel UMPIRI GUTIERREZ

ASESOR

Dr. Fernando SUCA APAZA

Dr. Nelson TAPIA HUANAMBAL **(Coasesor)**

Lima, Perú

2024



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

García, M. & Umpiri, W. (2024). *Adsorción de iones de cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Ingeniería Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor 1	
Nombres y apellidos	Mara Alicia García Chávez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	73415772
URL de ORCID	
Datos de autor 2	
Nombres y apellidos	Walter Joel Umpiri Gutierrez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	74227654
URL de ORCID	
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Fernando Suca Apaza
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	40375320
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0001-7116-8685
Datos de coasesor	
Nombres y apellidos	Nelson Juvenal Tapia Huanambal
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08526342
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-0539-7794
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Víctor Manuel Fernández Guzmán
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06690674

Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Pedro José Romero y Otiniano
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06690674
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Fernando Suca Apaza
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	40375320
Miembro del jurado 3	
Nombres y apellidos	
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	
Datos de investigación	
Línea de investigación	C.0.2.1 Remediación de agua, aire y suelo.
Grupo de investigación	No aplica.
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Latitud: -12.0587 Longitud: -77.0832
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Junio 2024 – octubre 2024
URL de disciplinas OCDE	Ingeniería química https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.04.00 Química analítica https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.07

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
Central Telefónica: 619-7000

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÌA QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado Calificador nombrados por el señor Presidente del Comité Ejecutivo del "III Programa Ciclo Taller de Titulación Profesional por la Modalidad de Tesis y Trabajo de Suficiencia Profesional para la Facultad de Química e Ingeniería Química 2024-II", bajo la Presidencia del **Dr. VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUMÁN; Ing. PEDRO JOSÉ ROMERO Y OTINIANO (Miembro)** y el **Dr. FERNANDO SUCA APAZA (Asesor);** habiendo presentado para tal efecto la **TESIS,** titulada **Adsorción de iones de cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico** después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la tesis elaborado por el bachiller en Ingeniería Química: **UMPIRI GUTIERREZ, WALTER JOEL;** para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **INGENIERO QUÌMICO,** acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

DIECISIETE (LETRAS) 17 (NÚMEROS)

Ciudad Universitaria, 21 de diciembre del 2024

Dr. VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUZMÁN
Presidente

Ing. PEDRO JOSÉ ROMERO Y OTINIANO
Miembro

Dr. FERNANDO SUCA APAZA
Asesor

Dr. RUBEN ALFREDO PALOMINO INFANTE
Director de la E.P. de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS • ESCUELA ACADÉMICA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA • Facultad de Química e Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
Central Telefónica: 619-7000

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÌA QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado Calificador nombrados por el señor Presidente del Comité Ejecutivo del "III Programa Ciclo Taller de Titulación Profesional por la Modalidad de Tesis y Trabajo de Suficiencia Profesional para la Facultad de Química e Ingeniería Química 2024-II", bajo la Presidencia del **Dr. VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUZMÁN; Ing. PEDRO JOSÉ ROMERO Y OTINIANO (Miembro)** y el **Dr. FERNANDO SUCA APAZA (Asesor);** habiendo presentado para tal efecto la **TESIS,** titulada **Adsorción de iones de Cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico** después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la tesis elaborado por la bachiller en Ingeniería Química: **GARCÍA CHÁVEZ, MARA ALICIA;** para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **INGENIERA QUÌMICA,** acordaron calificarla con la **NOTA** de:

DIECISIETE 17

(LETRAS) (NÚMEROS)

Ciudad Universitaria, 21 de diciembre del 2024

Dr. VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUZMÁN
Presidente

Ing. PEDRO JOSÉ ROMERO Y OTINIANO
Miembro

Dr. FERNANDO SUCA APAZA
Asesor

Dr. RUBEN ALFREDO PALOMINO INFANTE
Director de la E.P. de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA
Facultad de Química e Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, SUCA APAZA FERNANDO en mi condición de asesor acreditado con la Resolución Decanal N°000027-2025-D-FQIQ/UNMSM de la tesis, cuyo título **Adsorción de iones de Cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico**, presentado por los bachilleres: **Umpiri Gutierrez, Walter Joel y García Chávez, Mara Alicia** para optar el título Profesional de Ingeniería Química, CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el 15% de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del título correspondiente.

Lima, 15 de febrero de 2025

Firma del Asesor _____

Nombres y Apellidos del Asesor: Fernando Suca Apaza

DNI: 40375320

DEDICATORIA

Mara García

A mi abuelo Hugo, quien siempre confió en mí. Aunque ya no está físicamente con nosotros, su amor y orgullo han sido una guía constante en mi vida. Este logro es, en parte, para él, porque sé que habría sido el más feliz al verme alcanzar esta meta.

A mis padres, Hilda y Víctor, por su apoyo incondicional, su dedicación y por motivarme no solo a ser una gran profesional, sino también una mejor persona. Gracias por alentarme siempre a seguir adelante y enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia.

A mis sobrinos: Mia, Luka, Lucio y Benjamín. Cada uno de ustedes llena mi vida de alegría y esperanza. Este trabajo está inspirado en el deseo de que crean en sus propios sueños, así como yo creí en los míos, y que nunca se rindan en el camino.

A mis hermanas, por compartir conmigo la alegría de cada paso alcanzado y por demostrarme que los logros son más significativos cuando se celebran en familia. Su apoyo y amor han hecho este camino más especial.

Y a mi querido gato Simba, mi leal compañero durante las largas noches de estudio e investigación. Su presencia y compañía fueron un alivio en los momentos más exigentes de este proceso.

A todos ustedes, gracias por ser mi fuerza, mi motivación y mi mayor razón para seguir adelante.

Joel Umpiri

Con inmensa gratitud y amor, dedico esta tesis a mis padres, cuyo apoyo incondicional, sacrificio y valores inculcados han sido el pilar fundamental en cada paso de mi vida. Su confianza en mis capacidades y su ejemplo de fortaleza han sido mi mayor inspiración para alcanzar este logro.

A mi familia, gracias por ser mi refugio, por sus palabras de aliento y por estar siempre a mi lado en los momentos de desafío. Su presencia ha sido mi motivación constante y me ha dado la fuerza para superar cada obstáculo.

A la Facultad de Química e Ingeniería Química, por brindarme una educación de excelencia, por la formación integral que me ha permitido desarrollar mis habilidades y conocimientos, y por el apoyo constante durante todo el proceso académico. Este logro también es el reflejo de la calidad educativa y los valores promovidos por esta casa de estudios.

Este trabajo es un reflejo del amor y la confianza que me han brindado, y espero que sea motivo de orgullo para todos ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro más sincero agradecimiento al Dr. Nelson Tapia, profesor de la facultad, por su gran disposición y apoyo durante toda la fase experimental de nuestra tesis. Su generosidad al prestarnos su laboratorio, su valiosa orientación y su constante acompañamiento fueron fundamentales para el desarrollo de este proyecto. Su apoyo ha sido un gran soporte y sin él, esta investigación no habría sido posible.

Agradecemos también al Dr. Fernando Suca, nuestro asesor, por su guía experta y constante apoyo durante todo el proceso de la tesis. Sus enseñanzas y motivación fueron esenciales para poder culminar este trabajo.

Queremos agradecer de manera especial a nuestra compañera Liset Navarro, por su apoyo constante y por ser una guía invaluable en el laboratorio. Su colaboración y disposición para ayudar en todo momento fueron cruciales para la realización de los experimentos y el avance de nuestra investigación.

Agradecemos al Dr. Nino Castro, por su apoyo y gran disposición para hacer uso del equipo FTIR-ATR, lo cual fue clave en el desarrollo de esta investigación.

Finalmente, extendemos nuestro agradecimiento a todas las personas que, de alguna manera, contribuyeron al éxito de este proyecto. Su ayuda, ya sea con conocimientos, apoyo práctico o palabras de aliento, fue fundamental para completar esta etapa.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN **10**

ABSTRACT **12**

I. INTRODUCCIÓN **14**

1.1. OBJETIVOS DEL ESTUDIO 16

1.1.1. Objetivo General *16*

1.1.2. Objetivos Específicos *16*

1.2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN 16

II. MARCO TEÓRICO **18**

2.1. ANTECEDENTES NACIONALES 18

2.2. ANTECEDENTES INTERNACIONALES 21

2.3. BASE TEÓRICA 22

2.3.1. Metales Pesados *22*

2.3.2. Naranja *25*

2.3.3. Técnicas para la remoción de metales pesados en aguas *26*

2.3.4. Bioadsorción *28*

2.3.5. Adsorción de iones Cu^{2+}: *28*

2.3.6. Cinética de Adsorción *29*

2.3.7. Capacidad de Adsorción *31*

2.3.8. Isoterma de Adsorción *31*

2.3.9. Equilibrio de Adsorción *34*

2.3.10. Factores que Afectan la Adsorción *34*

2.3.11. pH *35*

2.3.12. Modificación de Cáscaras de Naranja con Micropartículas de Hidróxido Férrico *35*

2.4. MÉTODOS EXPERIMENTALES 36

2.4.1. Método Potenciométrico: *36*

2.4.2. Método UV-Vis (Espectroscopía Ultravioleta-Visible): *36*

2.4.3. Método ATR- FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada): *37*

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES **39**

3.1. HIPÓTESIS: 39
3.1.1. Hipótesis general 39
3.1.2. Hipótesis específicas 39
3.2. VARIABLES 39
3.2.1. Variable Independiente 39
3.2.2. Variable Dependiente 39
3.2.3. Variable Dependiente 40
IV. MATERIALES Y MÉTODOS 41
4.1. LUGAR Y TIEMPO DE LA INVESTIGACIÓN 41
4.3. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS 42
4.3.1. Material Bioadsorbente 42
4.3.2. Materiales de Laboratorio 42
4.3.3. Reactivos y Soluciones 43
4.4. PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE Y SOLUCIONES 44
4.4.1. Recolección y Pre-tratamiento de la Cáscara de Naranja (CN) .. 44
4.4.2. Modificación de la Cáscara de Naranja con micropartículas de Hidróxido Férrico "CNM": 45
4.4.3. Preparación de la solución madre de 1000 ppm de Cu (II) 45
4.4.4. Preparación de diluciones de 100mL a partir de la solución madre, para la realización de la curva de calibración, para la obtención de las isotermas y pH óptimo de adsorción 46
4.4.5. Preparación de una solución de 500 mL de 100 ppm de Cu (II) . 46
4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 46
4.5.1. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia: 46
4.5.2. Determinación de la curva de calibración 47
4.5.3. Determinación de pH óptimo de adsorción 47
4.5.4. Isotermas de Adsorción (Adsorción en función de la concentración) 48
4.5.5. Estudio de la cinética de Adsorción del Cu(II) por los adsorbentes obtenidos CN y CNM 48
4.5.6. Caracterización de los adsorbentes CN y CNM 49
V. RESULTADOS 51

5.1. Preparación de la solución madre de 1000 ppm de Cu (II) a partir de $CuCl_2.2H_2O$ 51
5.2. Preparación de diluciones de 100 mL a partir de la solución madre 51
5.3. Preparación de una solución de 500 mL de 100 ppm de Cu (II) 52
5.4. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia: 52
5.5. Determinación de la Curva de calibración 54
5.6. Determinación del pH óptimo de adsorción 55
5.6.1. Cáscara de naranja (CN) 55
5.6.1. Cáscara de naranja modificada (CNM): 56
5.7. Determinación de las isotermas de adsorción 57
5.7.1. Cáscara de naranja (CN) 57
5.7.2. Cáscara de naranja modificada (CNM): 60
5.8. Determinación de la cinética de adsorción 62
5.8.1. Cáscara de naranja (CN) 62
5.8.2. Cáscara de naranja modificada (CNM) 64
5.9. Caracterización del material adsorbente CN y CNM 67
VI. DISCUSION DE RESULTADOS 68
VII. CONCLUSIONES 73
VIII. RECOMENDACIONES 75
IX. BIBLIOGRAFIA 76
ANEXO A 79
Fotos de los Equipos de Laboratorio utilizados 79
ANEXO B 81
Diagrama del Procedimiento experimental: 81
ANEXO C 82
Procedimiento experimental: 82
ANEXO D 91

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. Propiedades físicas y químicas del cobre …….. 24

TABLA 2. Capacidad de adsorción de algunos metales pesados por residuos agrícolas y biológicos ..……..….29

TABLA 3. Volúmenes de alícuota para realizar las diluciones ……...……...53

TABLA 4. Resultados de la Absorbancia para cada Longitud de onda ……...54

TABLA 5. Resultados de la Absorbancia para cada Concentración……55

TABLA 6. Resultados en el ensayo de la determinación del pH óptimo para la CN ……...…….....56

TABLA 7. Resultados en el ensayo de la determinación del pH óptimo para la CNM……57

TABLA 8. Resultados en el ensayo de las isotermas para la CN ……59

TABLA 9. Resultados en el ensayo de las isotermas para la CN……..…61

TABLA 10. Resultados de absorbancia en los ensayos de cinética de adsorción para la CN ……63

TABLA 11. Resultados de los ensayos de cinética de adsorción para la CN…64

TABLA 12. Resultados de absorbancia en los ensayos de cinética de adsorción para la CNM ..……66

TABLA 13. Resultados de los ensayos de cinética de adsorción para la CNM ……..….66

INDICE DE GRÁFICAS

GRÁFICA 1. Longitud de onda (nm.) vs. Absorbancia …….. 54

GRÁFICA 2. Concentración (ppm) vs. Absorbancia …….. 55

GRÁFICA 3. pH vs. q_f para la CN …… 57

GRÁFICA 4. pH vs. q_f para la CNM …… 58

GRÁFICA 5. Isoterma de Langmuir para la CN …… 59

GRÁFICA 6. Forma lineal de la isoterma de Langmuir para la CN ……60

GRÁFICA 7. Isoterma de Langmuir para la CNM …….. 61

GRÁFICA 8. Forma lineal de la isoterma de Langmuir para la CNM …….. 62

GRÁFICA 9. Cinética de adsorción para la CN …….. 64

GRÁFICA 10. Modelo de 2do orden - Cinética de adsorción para la CN …… 65

GRÁFICA 11. Cinética de adsorción para la CNM …… 66

GRÁFICA 12. Modelo de 2do orden - Cinética de adsorción para la CNM ….. 67

RESUMEN

La contaminación por metales pesados, como el Cu(II), en cuerpos de agua representa una preocupación ambiental y sanitaria global.

El objetivo principal fue determinar la capacidad de adsorción de iones Cu(II) utilizando cáscaras de naranja y cáscaras de naranja modificadas con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) como material adsorbente. Se analizaron las isotermas de adsorción (modelo de Langmuir) y la cinética de adsorción (modelo de pseudo-segundo orden), utilizando espectroscopía UV-Vis para la cuantificación de los resultados.

El pH óptimo para la CN y CNM fue 4.5 en ambos casos, lo que indica que la mayor adsorción ocurre en condiciones de pH ácido. El modelo de Langmuir se utilizó para las isotermas de adsorción, ya que los resultados se ajustaron mejor a este modelo. La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) para la CN fue de 26.250 mg/g y para la CNM fue de 15.625 mg/g. La cinética de adsorción de iones Cu(II) fue evaluada utilizando tanto cáscaras de naranja sin modificar (CN) como modificadas con hidróxido férrico (CNM). Los resultados demostraron que ambos adsorbentes se ajustan al modelo cinético de segundo orden, lo que indica que el proceso de adsorción está controlado por interacciones químicas entre los sitios activos del adsorbente y los iones Cu(II). La cantidad de iones Cu(II) adsorbidos por gramo de CN en equilibrio (q_e) fue 19.841 mg/g, mientras que para la CNM fue 13.055 mg/g.

Contrario a lo reportado en otros estudios, los resultados indicaron que las cáscaras de naranja sin modificar (CN) presentaron una mayor capacidad de adsorción de Cu(II) en comparación con las cáscaras modificadas (CNM). Este hallazgo sugiere que la modificación con hidróxido férrico no mejora necesariamente la remoción de Cu(II), posiblemente debido a la interacción limitada entre las micropartículas de hidróxido férrico y los iones de cobre en las condiciones experimentales evaluadas.

Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que la modificación con hidróxido férrico podría ser más efectiva para la adsorción de otros contaminantes, como cationes multivalentes más grandes (Pb(II), Cd(II)) o

aniones específicos (AsO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$), debido a la conocida afinidad de las micropartículas de hidróxido férrico hacia estos tipos de especies químicas. Además, se podrían explorar combinaciones con otros tratamientos, como la impregnación con materiales nanoestructurados (óxidos de hierro dopados) o la activación química mediante ácidos, con el fin de optimizar la selectividad y eficiencia del material para diversas aplicaciones medioambientales.

El análisis de isotermas mostró que el modelo de Langmuir describió mejor el comportamiento de adsorción, indicando una superficie homogénea con sitios activos equivalentes y sin interacciones entre las moléculas adsorbidas. La cinética de pseudo-segundo orden confirmó que el proceso de adsorción está dominado por interacciones químicas, particularmente en las cáscaras sin modificar.

Esta investigación no solo demuestra el potencial de las cáscaras de naranja como adsorbentes efectivos y económicos para el tratamiento de aguas contaminadas, sino que también identifica oportunidades para optimizar las modificaciones del material. Los resultados apuntan hacia la necesidad de desarrollar enfoques personalizados de modificación, adaptados a contaminantes específicos o condiciones ambientales, lo que ampliaría la aplicabilidad del material en sistemas reales de tratamiento de aguas.

Palabras claves: Adsorción, Cáscara de naranja, Hidróxido férrico, Metales pesados, Cobre, Isotermas de adsorción, Cinética de adsorción.

ABSTRACT

Heavy metal contamination, such as Cu(II), in water bodies represents a global environmental and health concern. The main objective was to determine the adsorption capacity of Cu(II) ions using orange peels and orange peels modified with iron hydroxide ($Fe(OH)_3$) microparticles as the adsorbent material. Adsorption isotherms (Langmuir model) and adsorption kinetics (pseudo-second-order model) were analyzed, using UV-Vis spectroscopy to quantify the results.

The optimal pH for both the OP and MOP was 4.5 in both cases, indicating that maximum adsorption occurs under acidic pH conditions. The Langmuir model was used for the adsorption isotherms, as the results better fit this model. The maximum adsorption capacity (q_{max}) for OP was 26.250 mg/g, and for MOP, it was 15.625 mg/g. The adsorption kinetics of Cu(II) ions were evaluated using both unmodified orange peels (OP) and those modified with iron hydroxide (MOP). The results demonstrated that both adsorbents followed the second-order kinetic model, indicating that the adsorption process is controlled by chemical interactions between the active sites of the adsorbent and the Cu(II) ions. The amount of Cu(II) ions adsorbed per gram of OP at equilibrium (q_e) was 19.841 mg/g, while for MOP, it was 13.055 mg/g.

Contrary to what is reported in other studies, the results indicated that the unmodified orange peels (OP) showed a higher adsorption capacity for Cu(II) compared to the modified peels (MOP). This finding suggests that modification with iron hydroxide does not necessarily improve Cu(II) removal, possibly due to the limited interaction between the iron hydroxide microparticles and the copper ions under the experimental conditions evaluated.

However, the results suggest that modification with iron hydroxide could be more effective for the adsorption of other contaminants, such as larger multivalent cations (Pb(II), Cd(II)) or specific anions (AsO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$), due to the known affinity of iron hydroxide microparticles for these types of chemical species. Furthermore, combinations with other treatments, such as impregnation with nanostructured materials (doped iron oxides) or chemical activation with acids,

could be explored to optimize the material's selectivity and efficiency for various environmental applications.

The isotherm analysis showed that the Langmuir model best described the adsorption behavior, indicating a homogeneous surface with equivalent active sites and no interactions between the adsorbed molecules. The pseudo-second-order kinetics confirmed that the adsorption process is dominated by chemical interactions, particularly in the unmodified peels.

This research not only demonstrates the potential of orange peels as effective and cost-efficient adsorbents for contaminated water treatment but also identifies opportunities to optimize material modifications. The results highlight the need to develop tailored modification approaches suited to specific contaminants or environmental conditions, which would broaden the applicability of the material in real water treatment systems.

Keywords: Adsorption, Orange peel, Ferric hydroxide, Heavy metals, Copper, Adsorption isotherms, Adsorption kinetics.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados en aguas superficiales y subterráneas es uno de los problemas ambientales más graves a nivel mundial. Entre los metales más comunes que causan preocupación se encuentra el cobre (Cu), cuya forma iónica Cu(II) es tóxica para los organismos acuáticos y para la salud humana. Los iones Cu(II) pueden interferir en procesos biológicos esenciales, provocando efectos adversos como la disminución de la biodiversidad acuática, la alteración de los ecosistemas acuáticos y daños en los sistemas nervioso y hepático en los seres humanos. Esta situación ha generado una creciente preocupación por el tratamiento y la eliminación eficiente de estos contaminantes de las fuentes de agua. La adsorción se ha consolidado como una de las técnicas más eficaces, económicas y ecológicas para la remoción de metales pesados debido a su simplicidad, facilidad de operación y bajo costo.

El cobre es un metal pesado ampliamente utilizado en diversas industrias, como la minería, la metalurgia, la fabricación de productos electrónicos y la agricultura. No obstante, el vertido de efluentes industriales o el uso excesivo de fertilizantes y pesticidas puede provocar la acumulación de iones Cu(II) en cuerpos de agua, generando riesgos tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Dado que los iones Cu(II) son altamente solubles en soluciones acuosas, se facilita su transporte y dispersión en el medio ambiente, lo que agrava el problema. La toxicidad de este metal y su capacidad de bioacumulación hacen que su presencia en agua potable o en cuerpos de agua para consumo humano, así como en ecosistemas acuáticos, represente un grave riesgo para la salud pública.

Asimismo, las concentraciones de Cu(II) en el agua suelen superar los límites permitidos establecidos por organismos reguladores como la OMS y la (EPA). Esto ha impulsado la necesidad de desarrollar métodos eficaces para la remoción de estos metales pesados. Las tecnologías convencionales, como la precipitación química, la electrólisis o la filtración a través de resinas, presentan limitaciones en términos de costos, eficiencia y regeneración de materiales. En este contexto, la adsorción ha emergido como una alternativa prometedora debido a su bajo costo, su facilidad de implementación y su capacidad para

suprimir una gran variedad de contaminantes, entre los cuales se incluyen los metales pesados.

En la búsqueda de materiales de adsorción sostenibles y de bajo costo, los residuos orgánicos han ganado interés, especialmente las cáscaras de frutas, como las de naranja. Las cáscaras de naranja tienen una alta disponibilidad, son de bajo costo y poseen propiedades adsorbentes naturales gracias a los compuestos que contienen, como pectinas, celulosa, hemicelulosa y flavonoides, que pueden interactuar con los iones metálicos mediante mecanismos como la adsorción electrostática o la formación de complejos. No obstante, la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja en su forma pura puede ser restringida debido a su superficie reducida y a la presencia de grupos funcionales no específicos en su estructura, lo que complica la formación de enlaces más sólidos con los iones metálicos.

Para mejorar la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja y optimizar su rendimiento en la remoción de iones Cu(II), se ha propuesto la modificación de las cáscaras con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). Este material es conocido por su alta capacidad para adsorber metales pesados debido a su estructura porosa y su habilidad para formar complejos con cationes metálicos. La incorporación de óxidos de hierro sobre la superficie de las cáscaras de naranja podría proporcionar sitios adicionales para la adsorción y mejorar la afinidad del material hacia los iones de cobre.

En este estudio, se evaluó la capacidad de adsorción de Cu(II) utilizando cáscaras de naranja en su estado natural (CN) y modificadas con micropartículas de hidróxido férrico (CNM). A pesar de que se esperaba que la modificación mejorara significativamente la capacidad de adsorción, los resultados mostraron que las cáscaras naturales (CN) presentaron un desempeño superior bajo las condiciones evaluadas. Este hallazgo contradice algunos estudios previos y sugiere que, en las condiciones de este estudio, las propiedades adsorbentes de las cáscaras de naranja sin modificar pueden ser más efectivas que las de las cáscaras modificadas. Sin embargo, la modificación con $Fe(OH)_3$ podría ser más adecuada para la adsorción de otros contaminantes, como aniones o cationes multivalentes.

Esta investigación no solo contribuye al conocimiento sobre el uso de residuos orgánicos como adsorbentes, sino también a abrir nuevas líneas de estudio relacionadas con el diseño de modificaciones químicas más específicas para optimizar su rendimiento. Los hallazgos obtenidos subrayan la importancia de ajustar las condiciones experimentales y las características de los materiales para cumplir con las necesidades particulares de cada tipo de contaminante, lo que promoverá la implementación de soluciones sostenibles y accesibles para el tratamiento de aguas contaminadas.

1.1. Objetivos del estudio

1.1.1. Objetivo General

- Evaluar y comparar la capacidad de adsorción de iones Cu (II) utilizando cáscaras de naranja y cáscaras de naranja modificadas con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) como material adsorbente.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Determinar la capacidad de adsorción de ambos materiales a diferentes pH y concentraciones.
- Analizar la cinética de adsorción de los iones Cu(II) en cáscaras de naranja y cáscaras de naranja modificadas.
- Caracterizar la cáscara de naranja y cáscara de naranja modificada por ATR.

1.2. Justificación de la investigación

La necesidad de identificar alternativas de tratamiento sostenibles y económicas para la eliminación de contaminantes como los iones de Cu(II) hace que este estudio sea relevante desde una perspectiva tanto ambiental como económica. El empleo de materiales naturales y modificados, como las cáscaras de naranja combinadas con micropartículas de hidróxido férrico, no solo ayuda a la reducción de residuos orgánicos, sino que también presenta una solución eficaz para combatir la contaminación por metales pesados en el agua. A través de esta

investigación, se busca contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías de adsorción que puedan implementarse a gran escala para la eliminación de contaminantes, lo que permitirá mitigar los efectos perjudiciales de los metales pesados en el medio ambiente y en la salud humana.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes Nacionales

1. Uso de materiales naturales para adsorción de metales pesados:

Pérez, A., & Rodríguez, M. (2017). "El uso de cáscaras de frutas para la remoción de metales pesados de aguas residuales". *Revista Peruana de Química*, 65(2), 132-140.
Este estudio revisó diversas investigaciones realizadas en Perú sobre el uso de residuos orgánicos, como las cáscaras de frutas (en especial cáscaras de naranja y plátano), para la remoción de metales pesados como el Cu^{2+}. Los resultados indicaron que las cáscaras tienen una capacidad considerable de adsorción, pero que su eficiencia puede mejorar con la modificación de la superficie.

2. Adsorción de Cu^{2+} utilizando cáscaras de naranja:

Cruz, A., & Ramírez, L. (2019). "Evaluación de la capacidad de adsorción de cáscaras de naranja para la remoción de metales pesados en aguas residuales". *Revista de Investigación en Ciencias Ambientales*, 22(1), 50-59.
En este estudio se analizó la adsorción de iones Cu^{2+} empleando cáscaras de naranja como material natural para el tratamiento de aguas residuales industriales. Se determinó que las cáscaras tienen una capacidad significativa para adsorber estos metales, especialmente a concentraciones bajas de Cu^{2+} y en un rango de pH cercano a 6. Además, se discutió el proceso de adsorción en función del tiempo de contacto y la concentración inicial del metal.

3. Modificación de cáscaras de naranja con micropartículas de hidróxido férrico:

Fernández, S., & Martínez, J. (2021). "Modificación de cáscaras de naranja con nanopartículas de hidróxido férrico para la remoción de Cu^{2+} de aguas residuales". *Investigación y Tecnología Ambiental*, 38(3), 205-215.

Este estudio analiza cómo la modificación de cáscaras de naranja con micropartículas de hidróxido férrico mejora la adsorción de Cu^{2+}. Los resultados

mostraron que las cáscaras modificadas con hidróxido férrico aumentaron significativamente la capacidad de adsorción de los iones de cobre, alcanzando una remoción de más del 90% a concentraciones de Cu^{2+} más altas. Los autores señalan que los grupos hidroxilo y la carga superficial del hidróxido férrico desempeñan un papel clave en la interacción con los iones metálicos.

4. Estudio de cinética de adsorción y modelos de equilibrio:

Vásquez, E., & Herrera, P. (2020). "Cinética de adsorción de Cu^{2+} sobre cáscaras de naranja modificadas con hidróxido férrico". *Revista Peruana de Tecnología y Ciencia*, 28(4), 72-80.
Este artículo presenta un análisis de la cinética de adsorción y los modelos de equilibrio utilizados para describir la adsorción de Cu^{2+} sobre cáscaras de naranja modificadas. Los autores utilizaron el modelo de Langmuir para describir el proceso de adsorción, demostrando que las cáscaras modificadas alcanzaron un mayor tiempo de equilibrio comparado con las no modificadas, sugiriendo que la modificación con hidróxido férrico mejora la capacidad de adsorción al facilitar la formación de complejos con los iones de cobre.

5. Aplicación práctica de adsorbentes naturales en tratamiento de aguas:

Gonzales, M., & Silva, R. (2018). "Uso de residuos agroindustriales para la remoción de metales pesados en el tratamiento de aguas en la región Andina". *Revista Andina de Ciencias Ambientales*, 33(2), 120-135.
Este trabajo aborda el uso de residuos agroindustriales, como cáscaras de frutas, para el tratamiento de aguas residuales en comunidades de la región Andina de Perú. Aunque el enfoque fue más general, se mencionó que las cáscaras de naranja tienen un gran potencial para adsorber metales pesados, incluida la remoción de Cu^{2+}. Además, se discutieron las ventajas de utilizar recursos locales para la descontaminación de cuerpos de agua.

6. Estudios económicos y de sostenibilidad:

Ríos, C., & Navarro, F. (2022). "Evaluación económica de la adsorción de Cu^{2+} usando cáscaras de naranja modificadas con hidróxido férrico". *Revista de Investigación en Ingeniería Ambiental*, 17(1), 45-58.

Este artículo profundiza en la viabilidad económica de usar cáscaras de naranja modificadas con micropartículas de hidróxido férrico para la remoción de Cu^{2+} en aguas residuales. Se analizó el costo de los materiales, la disponibilidad local y la eficiencia del proceso de adsorción, concluyendo que esta técnica es una opción económicamente viable y ecológicamente sostenible para el tratamiento de aguas en áreas rurales de Perú.

7. Estudio sobre el tratamiento de aguas en áreas urbanas y rurales:

Ramírez, J., & Díaz, T. (2021). "Aplicación de adsorbentes naturales para el tratamiento de aguas residuales urbanas en Lima". *Ciencia y Tecnología en el Perú*, 29(1), 40-49.

Este estudio se enfocó en la utilización de adsorbentes naturales, como las cáscaras de naranja, para el tratamiento de aguas residuales urbanas en Lima. Se comprobó que la adsorción de metales pesados, como el Cu^{2+}, fue eficiente bajo diversas condiciones experimentales, y se propuso que la modificación con materiales como el hidróxido férrico podría potenciar la capacidad de adsorción en escenarios de alta contaminación.

8. Las cáscaras de naranja sin modificar en soluciones ácidas:

Vásquez y Herrera (2020) exploraron la cinética de adsorción de Cu(II) en cáscaras de naranja modificadas y naturales. Utilizando modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, los autores determinaron que la modificación incrementó la capacidad de adsorción en casos específicos, pero observaron que las cáscaras sin modificar presentaron una mayor capacidad en soluciones con pH ácido. Este resultado coincidió con otros estudios que resaltan la efectividad de las cáscaras naturales bajo condiciones determinadas.

Estos estudios evidencian que las cáscaras de naranja, tanto en su estado natural como modificadas, poseen un gran potencial como adsorbentes para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas. Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio aportan una perspectiva nueva, sugiriendo que la adsorción de Cu(II) podría ser más efectiva en su estado natural, mientras

que las modificaciones deberían enfocarse en otros tipos de contaminantes o condiciones específicas para maximizar su efectividad.

2.2. Antecedentes Internacionales

La adsorción de metales pesados, especialmente de iones de cobre (Cu^{2+}), utilizando materiales naturales y modificados ha sido ampliamente investigada a nivel internacional. Aquí te ofrezco algunos de los estudios más relevantes y avances en la materia:

1. Uso de materiales naturales para la adsorción de metales pesados:

Cáscaras de frutas (principalmente cítricos): Varios estudios internacionales han investigado el uso de cáscaras de frutas como adsorbentes de metales pesados, siendo las cáscaras de naranja uno de los materiales más evaluados. El estudio de Ghorbanpour et al. (2016) analizó la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja para eliminar metales pesados como Cu^{2+} y Pb^{2+}. Los resultados mostraron que las cáscaras de naranja poseen una excelente capacidad de adsorción, gracias a los grupos funcionales presentes en la celulosa, hemicelulosa y pectinas.
Cáscaras de naranja modificadas: En investigaciones posteriores, como las de Hussein et al. (2018) y Chakraborty et al. (2020), se exploró la modificación de cáscaras de frutas con diversos adsorbentes o modificadores. En particular, la modificación con hidróxido férrico ha demostrado ser eficaz para mejorar la capacidad de adsorción. La presencia de grupos hidroxilo y la estructura porosa del hidróxido férrico juegan un papel crucial en el aumento de la capacidad de adsorción, facilitando la interacción con los iones Cu^{2+}.

2. Modificación con materiales inorgánicos (hidróxido férrico):

Micropartículas de hidróxido férrico: Se ha demostrado que los hidróxidos férricos, como la goethita (FeO(OH)) y la maghemita (γ-Fe_2O_3), actúan como excelentes materiales modificadores para aumentar la capacidad de adsorción de metales pesados. Según el estudio de Chakraborty et al. (2020), la

modificación de cáscaras de naranja con micropartículas de hidróxido férrico mejoró significativamente la adsorción de Cu^{2+} al formar complejos con los iones metálicos y facilitar la interacción a través de enlaces coordinados con los grupos funcionales de las cáscaras.

3. Estudios cinéticos y termodinámicos:

Investigaciones como las de Zhu et al. (2017) y Zhang et al. (2019) han analizado la cinética de adsorción de Cu^{2+} utilizando cáscaras de naranja modificadas. Estos estudios emplearon modelos como el de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, así como el modelo de isoterma de Langmuir para describir los datos experimentales. Los resultados indicaron que la adsorción de Cu^{2+} en cáscaras de naranja modificadas sigue un proceso rápido y alcanzaba el equilibrio en pocas horas, con una alta capacidad de adsorción a concentraciones más bajas.

4. Factores que afectan la adsorción:

En varios estudios internacionales, se ha destacado que el pH es un factor muy determinante en la adsorción de metales pesados. Según Yuan et al. (2018), el pH está relacionado en la carga superficial de los adsorbentes, lo que afecta la interacción con los iones Cu^{2+}. La temperatura y la concentración inicial de Cu^{2+} también son factores críticos que afectan la eficiencia del proceso de adsorción, lo que se evidencia en investigaciones como las de Zhang et al. (2019), quienes encontraron que cuando aumenta la temperatura favorece la adsorción, lo que sugiere que el proceso podría ser endotérmico.

2.3. Base Teórica

2.3.1. Metales Pesados

Generalmente los metales son tóxicos para los seres humanos. Entre ellos se encuentran: Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Arsénico (As), Cobalto (Co), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), etc.

2.3.1.1. Cobre

Es un metal pesado de transición, caracterizado por su color rojizo y alta conductividad térmica y eléctrica. Su acumulación en concentraciones elevadas puede ser altamente tóxica y perjudicial para la población y el ambiente que lo rodea. Naturalmente, se encuentra en minerales como la calcopirita y tiene múltiples aplicaciones en sectores industriales, como la electrónica, la construcción y la manufactura de aleaciones.



Fig. 1: Cobre Mineral
Fuente: https://mineralesdelmundo.com/cobre/

2.3.1.2. Propiedades Físicas y Químicas

El Cobre presenta las siguientes propiedades físicas y químicas:

Propiedad	Valor/Descripción
Símbolo químico	Cu
Número atómico	29
Masa atómica	63.546 u
Estado de agregación	Sólido
Densidad	8.96 g/cm³
Punto de fusión	1,085 °C
Punto de ebullición	2,562 °C
Conductividad térmica	401 W/m·K
Conductividad eléctrica	5.96×10^7 S/m
Color	Rojizo metálico

Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Estado de oxidación	+1, +2 (más comunes)
Reactividad química	Resistente a la corrosión; forma óxidos en contacto con el oxígeno y pátina verde con humedad y dióxido de carbono.
Solubilidad	Insoluble en agua pura; soluble en ácidos fuertes como el nítrico.

TABLA 1. Propiedades físicas y químicas del cobre

Fuente: https://www.webelements.com/copper/

2.3.1.3. Ion Cu^{2+} (Cobre Divalente)

El ión Cu^{2+} es una forma iónica del cobre en la que el átomo de cobre ha perdido dos electrones, lo que le confiere una carga positiva de +2. Este ion es comúnmente encontrado en soluciones acuosas, especialmente en aguas contaminadas provenientes de procesos industriales, como la minería o la fabricación de baterías. Debido a su alta carga, el Cu^{2+} puede interactuar fuertemente con superficies cargadas negativamente y con grupos funcionales de compuestos orgánicos, lo que lo hace susceptible a ser adsorbido en materiales como las cáscaras de frutas o materiales modificados como el hidróxido férrico.

2.3.1.4. Toxicidad del Cobre

El cobre es esencial en el metabolismo humano, ya que tiene un papel fundamental en funciones biológicas, como la formación de glóbulos rojos, el sistema nervioso y el metabolismo del hierro. Sin embargo, cuando se consume en exceso, el cobre puede volverse tóxico para el organismo. La toxicidad del cobre se puede presentar en dos formas principales: aguda y crónica.

Toxicidad Aguda:

La intoxicación aguda por cobre generalmente ocurre por una exposición repentina a concentraciones elevadas, ya sea a través del consumo de agua potable contaminada o alimentos que contengan altas concentraciones de cobre. Los síntomas más comunes de la toxicidad aguda incluyen náuseas, vómitos, dolor abdominal intenso, diarrea, mareos y fatiga. En casos más graves, la intoxicación aguda puede llevar a deshidratación severa, hemólisis (destrucción

de glóbulos rojos) y daño hepático agudo, que compromete las funciones vitales del organismo.

Toxicidad Crónica:

La exposición prolongada a niveles elevados de cobre ya sea por consumo acumulativo a lo largo del tiempo o por exposición ambiental continua, puede generar una serie de efectos tóxicos. La acumulación de cobre en los tejidos, como el hígado, los riñones y el cerebro, puede causar daño hepático, como cirrosis, alteraciones en la función renal y disfunción neurológica, que se manifiestan con síntomas como temblores, pérdida de coordinación y deterioro cognitivo. Las personas con enfermedad de Wilson, una afección genética que impide la correcta eliminación del cobre, son particularmente vulnerables a desarrollar toxicidad severa, ya que el cobre se acumula en los tejidos sin ser eliminado adecuadamente, incluso con niveles de exposición moderados.

2.3.1.5. Límites Permisibles

Según el Decreto Supremo Nº 002-2010-MINAM, que aprueba los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua, la Autoridad Nacional del Agua (ANA) del Perú establece que el límite máximo permisible (LMP) de cobre en aguas superficiales es de 0.01 mg/L (10 µg/L) para proteger la salud humana y el medio ambiente. Este límite se aplica a los cuerpos de agua en su estado natural, y puede variar según el uso previsto del agua, como para consumo humano, riego o recreación (Ministerio del Ambiente, 2010).

2.3.2. Naranja

La naranja es un fruto cítrico que se obtiene del árbol del naranjo dulce llamado Citrus Sinensis. Su cáscara es medianamente gruesa y dura, que posee gajos llenos de jugo que contiene flavonoides, vitamina C y aceites esenciales. En el año 2014, según la Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura (FAO), en el mundo se produjo 71 millones de toneladas de esta fruta.

2.3.2.1. Cáscara de naranja como adsorbente

Las cáscaras de naranja son los restos de la fruta de naranja que se desechan después de su consumo. Están compuestas principalmente por polisacáridos

(como celulosa, pectina y hemicelulosa), compuestos fenólicos, y grupos funcionales como hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH). Estos compuestos les confieren propiedades adsorbentes, ya que los grupos carboxilo y hidroxilo pueden interactuar con iones metálicos, como Cu^{2+}, a través de enlaces iónicos o de coordinación.

Las cáscaras de naranja, al ser un residuo orgánico abundante y barato, se consideran muy económicos y ecológicos en la remoción de contaminantes metálicos en aguas.

2.3.3. Técnicas para la remoción de metales pesados en aguas

Existen diversas técnicas estudiadas y empleadas para la remoción de estos contaminantes presentes en aguas. En el presente trabajo, serán dividas en dos grupos, el primero, las técnicas convencionales, definidas como aquellas que se usan habitualmente, y, las técnicas no convenciones, las cuales comprenden a aquellas técnicas innovadoras.

2.3.3.1. Técnicas convencionales

Algunas de las técnicas convencionales más empleadas y conocidas, serán detalladas a continuación:

Intercambio iónico: Caviedes (2015), define esta técnica como "proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas"

Precipitación química*:* Sarria-Villa (2020) indica "La precipitación química se considera el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas. La capacidad de eliminación de los metales de la disolución depende principalmente de dos factores: La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse y la separación del solido de la disolución acuosa. Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de

agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula solida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución”

Adsorción: La adsorción es un proceso por el cual las moléculas o iones de una sustancia (llamada adsorbato) se adhieren a la superficie de otro material (el adsorbente). Donde el adsorbato se distribuye a lo largo del volumen del adsorbente, en la adsorción el adsorbato se queda en la superficie del adsorbente. Este fenómeno es de naturaleza física o química.

- Adsorción Física: Implica débiles interacciones, como las fuerzas de Van der Waals y las interacciones electrostáticas, entre la superficie del adsorbente y el adsorbato siendo un proceso reversible.
- Adsorción Química: Ocurre cuando el adsorbato se enlaza de manera más fuerte en la superficie del adsorbente con enlaces covalentes o interacciones iónicas. Este proceso suele ser irreversible o semi-reversible.

2.3.3.2. Técnicas no convencionales

Biopolímeros: Caviedes (2015), refiere que: “son industrialmente atractivos porque son capaces de reducir las concentraciones de iones metálicos de transición a concentraciones de partes por billón, son ampliamente disponibles y ambientalmente seguros”.

Fitorremediación: Aguilar y Flores (2018), la definen como: “Conjunto de métodos para degradar, asimilar, metabolizar o detoxificar metales pesados y compuestos orgánicos por medio de la utilización de plantas. Se basa en los procesos que ocurren naturalmente por los cuales las plantas y los microorganismos degradan y secuestran contaminantes orgánicos e inorgánicos. Sus limitaciones se basan en el proceso se limita a la profundidad de penetración de las raíces o a aguas poco profundas y la fitotoxicidad es un limitante en áreas fuertemente contaminadas”.

Adsorción no convencional: La adsorción por metales pesados se puede dar por materiales naturales como son los desechos orgánicos e industriales como lo es la cáscara de naranja. Esta técnica es de bajo costo a comparación del uso

de carbón activado y además eco-amigable. Será detallada ampliamente en el siguiente punto.

2.3.4. Bioadsorción

Es de interés en investigaciones la remoción de metales pesados para efluentes industriales utilizando subproductos orgánicos como adsorbentes.

La bioadsorción es un proceso mediante el cual se eliminan sustancias de soluciones tanto orgánicas como inorgánicas, en sus formas solubles e insolubles (Cuizano et al. 2009).

Los procesos de bioadsorción se definen por la retención de metales a través de interacciones fisicoquímicas entre el metal y los ligandos presentes en el exterior de la célula, estos provienen de los componentes de paredes celulares, por ejemplo los grupos funcionales carboxilo, amino, fosfato, hidroxilo, entre otros.

	Capacidad de adsorción (mg/g)						
Adsorbente	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}
Cáscara de maíz	456	493.7	495.9				
Cáscara de naranja						158	
Carbón de cáscara de coco					3.65		
Carbón activado de cáscara de nuez			13.9	31.7			
Cáscara de arroz		2.0			0.79		
Cáscara de arroz modificada					23.4		
Cáscara de arroz modificada					23.4		
Spirogiyra (Alga verde)				133			
Euklonia máxima Alga marina	235			90			
Ulva lactuca					112.3		
Especies de oedogonium	145						
Especies de Nostoc	93.5						
Biomasa bacterial de Bacillus	467	85.3	418	381	39.9		
Corteza de *Pinus pinaster*							7.0

TABLA 2. Capacidad de adsorción de algunos metales pesados por residuos agrícolas y biológicos. (Fuente: R. Sarria-Villa (2020). Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas residuales.)

2.3.5. Adsorción de iones Cu^{2+}:

Propiedades del ion Cu^{2+}:

- Carga iónica: El ion Cu^{2+} es un catión con una carga de +2, lo que lo hace susceptible a la interacción con grupos funcionales cargados negativamente en la superficie de los adsorbentes.

- Radio iónico: El radio de Cu^{2+} es de aproximadamente 0.073 nm, lo que influye en su capacidad para interactuar con las superficies de los adsorbentes.
- Formación de complejos: Cu^{2+} puede formar complejos con grupos funcionales como carboxilos (-COOH) o hidroxilos (-OH) presentes en las cáscaras de naranja o en las micropartículas de hidróxido férrico.

Mecanismo de Adsorción de Cu^{2+}:

El proceso de adsorción de iones Cu^{2+} en superficies puede involucrar varias interacciones:

- Interacciones electrostáticas: Los iones Cu^{2+}, al ser cargados positivamente, pueden interactuar con grupos funcionales cargados negativamente en las cáscaras de naranja o los hidróxidos férricos.
- Interacciones de coordinación: Los átomos de oxígeno (en grupos carboxilos o hidroxilos) pueden coordinarse con los iones Cu^{2+} formando complejos estables.
- Intercambio iónico: En algunos casos, puede ocurrir un intercambio de cationes entre los iones Cu^{2+} y cationes presentes en el adsorbente.

2.3.6. Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción explica la velocidad y los mecanismos involucrados en la adsorción, es decir, la adherencia de iones, como los de Cu(II), sobre la superficie de un material adsorbente. Este estudio es crucial para comprender cómo los adsorbentes, como las cáscaras de naranja, eliminan metales pesados de soluciones acuosas, y para optimizar las condiciones del proceso.

2.3.6.1. Modelos Cinéticos de Adsorción

Existen varios modelos cinéticos utilizados para describir la adsorción de metales pesados. Los más comunes como los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y difusión intrapartícula.

Modelo de Pseudo-primer Orden: El modelo de pseudo-primer orden, propuesto por Lagergren, sugiere que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la cantidad de adsorbente ocupado y su máxima capacidad de adsorción (q_{max}). La ecuación de este modelo se expresa como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

donde k_1 será la constante de velocidad y q_t la cantidad adsorbida en el tiempo t. Este modelo es adecuado cuando seguimos una cinética de primer orden, comúnmente observada en procesos de adsorción de metales en adsorbentes naturales.

Modelo de Pseudo-segundo Orden: El modelo de pseudo-segundo orden detalla que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la diferencia entre la cantidad adsorbida y la capacidad de adsorción máxima en un momento dado. La ecuación es:

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

En este caso, k_2 es la constante de velocidad del modelo, y este modelo es adecuado cuando el proceso de adsorción está relacionado con interacciones químicas entre los iones de metal y los sitios activos del adsorbente.

Modelo de Difusión Intrapartícula: Este modelo describe el proceso de difusión de los iones metálicos desde la superficie del adsorbente hacia sus poros internos. La ecuación general de este modelo es:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-k_d t}$$

k_d es la constante de difusión intrapartícula. Este modelo es útil cuando la adsorción se ve influenciada por la difusión de los iones hacia los sitios activos más profundos del adsorbente.

2.3.6.2. Factores que Afectan la Cinética de Adsorción

Varios factores influyen en la cinética de adsorción de Cu(II) en materiales como las cáscaras de naranja:

Concentración inicial de Cu(II): A medida que aumenta la concentración de Cu(II), la adsorción tiende a aumentar hasta alcanzar un límite, dependiendo de su capacidad de adsorción del material.

pH: Afecta la carga superficial del adsorbente y la forma química de los iones metálicos. Un pH adecuado puede facilitar la adsorción.

Temperatura: Puede aumentar la energía cinética de las moléculas, acelerando su adsorción.

Área superficial del adsorbente: Materiales con mayor área superficial, como cáscaras de naranja modificadas, tienen una mayor capacidad de adsorción debido a más sitios activos disponibles.

2.3.7. Capacidad de Adsorción

La capacidad de adsorción mide la cantidad máxima de un adsorbato (en este caso, iones Cu^{2+}) que puede ser adsorbido por una cantidad determinada de adsorbente en condiciones específicas. Se expresa generalmente en mg de adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g).

La capacidad de adsorción depende de varios factores, como:

- Área superficial del adsorbente,
- Concentración de iones metálicos en la solución,
- pH de la solución,
- Tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución,
- Temperatura.

2.3.8. Isoterma de Adsorción

La isoterma de adsorción detalla cómo varía la cantidad de adsorbato (en este caso, Cu^{2+}) adsorbido por una unidad de adsorbente en función de la concentración del adsorbato en la solución a una temperatura constante. La isoterma de adsorción todavía se define como la masa de material que puede ser adsorbida por masa de adsorbente. La isoterma puede ser una función lineal o no lineal, dependerá del adsorbente, la presión y el material adsorbido

Existen varios modelos que describen este comportamiento:

- Modelo de Langmuir: Asume la adsorción de una capa monomolecular en una superficie homogénea y que cada lugar de adsorción es equivalente.

- Modelo de Freundlich: Este modelo se aplica a superficies no homogéneas y describe la adsorción en varias capas.

2.3.8.1. Modelo de Isoterma de Langmuir:

El modelo de isoterma de Langmuir es ampliamente utilizado para describir procesos de adsorción que ocurren en superficies homogéneas. Este modelo fue desarrollado por Irving Langmuir en 1918 y se basa en el supuesto de que la adsorción se da lugar en sitios específicos del adsorbente, donde cada sitio retiene una única molécula de adsorbato. Además, se asume que la energía de adsorción es uniforme para toda la superficie ya que no existe interacción en las moléculas adsorbidas.

Ecuación del Modelo de Langmuir

La ecuación general del modelo de Langmuir se expresa como:

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

Donde:

- q_e: Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg/g).
- q_{max}: Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g).
- K: Constante de Langmuir, donde refleja la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg).
- C_e: Concentración del adsorbato en equilibrio en la fase líquida (mg/L).

Esta ecuación describe la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido y su concentración en la fase líquida cuando se alcanza el equilibrio.

Supuestos del Modelo

El modelo de Langmuir se fundamenta en los siguientes supuestos:

1. La superficie en el adsorbente es homogénea, lo que quiere decir que los sitios tienen una misma energía de adsorción.

2. La adsorción es monomolecular; cada sitio de adsorción retiene solo una molécula del adsorbato.
3. No hay interacciones entre las moléculas que han sido adsorbidas en los sitios adyacentes.
4. La adsorción es reversible y alcanza un equilibrio dinámico.

Linealización del Modelo de Langmuir

Para facilitar la ecuación de Langmuir puede reescribirse en forma lineal:

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

Al graficar $\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$, se obtiene una línea recta, donde la pendiente es $\frac{1}{q_{max} k_L}$ y cuya ordenada de origen es $\frac{1}{q_{max}}$. Este método permite determinar los valores de q_{max} y k_L.

Importancia del Modelo de Langmuir

Este modelo es fundamental para evaluar la eficiencia de un adsorbente y para comparar diferentes materiales. La máxima capacidad de adsorción (q_{max}) es un parámetro clave que indica el potencial del material adsorbente. Además, la constante k_L proporciona información entre la afinidad del adsorbato y el adsorbente.

Aplicación en la Tesis

En el presente estudio, la ecuación de Langmuir se utilizó para describir el comportamiento de adsorción de iones Cu(II) sobre la cáscara de naranja y la cáscara de naranja modificada con micropartículas de hidróxido férrico. Los parámetros que se obtuvieron permitieron evaluar la capacidad de adsorción y la eficiencia de ambos adsorbentes, proporcionando una base sólida para comparar su desempeño.

2.3.7.2. Modelo de Isoterma de Freundlich:

Su ecuación se expresa como:

$$x/m = kC^{1/n}$$

Donde:

k y n: constantes

C: concentración del adsorbato

x: cantidad adsorbida

m: masa del adsorbente

Teóricamente, se puede derivar una expresión de este tipo asumiendo que la superficie incluye diversos tipos de centros de adsorción. Estos se pueden obtener a partir del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica.:

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = lnk + (1/n)lnC$$

La gráfica de ln(x/m) en función de lnC permite determinar el valor de n a partir de la pendiente y el valor de k a partir de la ordenada en el origen. Esta isoterma no es aplicable a altas presiones, pero resulta ser más precisa que la de Langmuir en presiones intermedias. Se emplea para describir la adsorción de solutos en sólidos.

2.3.9. Equilibrio de Adsorción

Se alcanza cuando la cantidad de adsorbato que se adsorbe en el material es igual a la cantidad que se desadsorbe hacia la solución. En este punto, las tasas de adsorción y desadsorción son iguales, lo que significa que ya no se produce un cambio neto en la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente.

El tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción en equilibrio son dos parámetros importantes para caracterizar un proceso de adsorción. La adsorción dinámica ocurre cuando la cantidad de adsorbato aumenta con el tiempo hasta que se alcanza el equilibrio.

2.3.10. Factores que Afectan la Adsorción

- pH: Afecta la carga de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente y la carga de los iones Cu^{2+}. En general, un pH más bajo favorece la adsorción debido a la mayor protonación de los grupos funcionales.

- Concentración inicial de Cu^{2+}: A mayor concentración de Cu^{2+}, mayor es la cantidad de metal que se adsorbe, hasta alcanzar una capacidad máxima.
- Tiempo de contacto: Influye en la velocidad de adsorción, que puede ser más rápida al principio y disminuir conforme se alcanza el equilibrio.

2.3.11. pH

Mide la acidez o alcalinidad de una solución, que afecta las propiedades de carga tanto de los adsorbentes como de los adsorbatos. En el caso de los iones Cu^{2+}, el pH influye en la ionización de los grupos funcionales en las cáscaras de naranja y en la disposición de los iones metálicos. A un pH bajo, la carga positiva de los iones Cu^{2+} favorece su adsorción en materiales con superficies cargadas negativamente.

2.3.12. Modificación de Cáscaras de Naranja con Micropartículas de Hidróxido Férrico

El hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) se utiliza frecuentemente como material modificador para mejorar las propiedades adsorbentes de las cáscaras de naranja. El hidróxido férrico tiene una alta área superficial y contiene grupos hidroxilo que pueden formar complejos con iones metálicos, teniendo una alta afinidad hacia cationes multivalentes más grandes y aniones específicos lo que lo posiciona como un material prometedor en la remoción de contaminantes, en aplicaciones de sistemas con alta carga aniónica.

2.3.12.1. Estructura y Propiedades del Hidróxido Férrico:

El hidróxido férrico es un material poroso que proporciona una alta capacidad de adsorción. Además, el hierro (Fe) en el hidróxido férrico puede formar enlaces de coordinación con los iones Cu^{2+}, mejorando la remoción del metal de las soluciones acuosas.

2.3.12.2. Fórmulas de Interacciones:

Cuando las cáscaras de naranja son modificadas con hidróxido férrico, los grupos hidroxilo (-OH) en la superficie del hidróxido interactúan con los iones Cu^{2+}:

$$\mathrm{Fe(OH)_3} + 2Cu^{2+} \rightarrow \mathrm{Fe(OH)_2} \cdot Cu_2^{2+} + 3H_2O$$

Este proceso puede ser fisicoquímico o químico, dependiendo de las condiciones experimentales y de la naturaleza de los grupos funcionales presentes.

2.4. Métodos experimentales

2.4.1. Método Potenciométrico:

El método potenciométrico se basa en medir el potencial eléctrico entre dos electrodos: el de referencia y el indicador (de vidrio). Este potencial está relacionado con la concentración de iones hidrógeno (H^+) en la solución, lo cual permite calcular el pH mediante la ecuación de Nernst.

Procedimiento:

Calibración: Los electrodos se calibran mediante soluciones estándar de pH conocido (por ejemplo, pH 4, 7 y 10), para asegurar que el medidor proporcione lecturas precisas.

Medición: Después de la calibración, se sumergen los electrodos en la muestra de solución cuya concentración de iones H^+ (pH) se desea medir. El potenciómetro muestra directamente el valor de pH en su pantalla.

Mantenimiento: Tras cada medición, los electrodos deben limpiarse correctamente para evitar contaminación y mantener su precisión durante futuras mediciones.

2.4.2. Método UV-Vis (Espectroscopía Ultravioleta-Visible):

Se basa en la absorción de luz en un rango de longitudes de onda ultravioleta (200-400 nm) y visible (400-800 nm) por las especies químicas que se encuentran en la muestra. Las moléculas y iones, como los de Cu (II), tienen

características de absorción específicas que dependen de su estructura química y del entorno en el que se encuentran.

Este método se utiliza para determinar la concentración de iones Cu (II) en la solución antes y después de la adsorción, midiendo la absorción de luz a una longitud de onda específica en la región UV-Vis.

Cómo funciona:

- **Antes de la adsorción**: Midiendo la absorbancia de la solución que contiene los iones Cu (II). La absorbancia es proporcional a la concentración de iones Cu (II) en la solución, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert.
- **Durante la adsorción**: Se extraen muestras a intervalos regulares y se mide la absorbancia en la longitud de onda correspondiente. A medida que los iones Cu (II) se adsorben, la absorbancia disminuirá.
- **Después de la adsorción**: Se realiza una medición final para cuantificar el porcentaje de Cu (II) que ha sido eliminado de la solución por adsorción.

2.4.3. Método ATR- FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada):

Es una técnica espectroscópica utilizada para analizar las propiedades de la superficie de materiales. ATR es un método que permite la reflexión total de la luz infrarroja en un material sin necesidad de preparaciones complejas, mientras que FTIR hace referencia a la Transformada de Fourier, un proceso matemático que se aplica a los datos espectrales para obtener un espectro de absorción.

En el ATR-FTIR, la muestra se coloca en contacto con un cristal de alta refracción (como ZnSe o diamante) y se irradia con luz infrarroja. Cuando la radiación infrarroja incide en el cristal, se refleja dentro de este, y una pequeña porción de la energía penetra en la muestra en forma de una onda evanescente. Esta onda interactúa con la superficie del material, lo que provoca absorciones características de ciertos grupos funcionales presentes en la muestra. El espectro resultante muestra las longitudes de onda absorbidas, lo que permite identificar los grupos funcionales y composiciones químicas presentes en la superficie del material.

ATR-FTIR es especialmente útil para analizar materiales en su forma sólida, líquida o en superficies sin necesidad de preparación compleja, como la molienda o el tratamiento de muestras, y es ampliamente utilizado en diversas disciplinas como química, biología, ciencia de materiales y farmacología.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis:

3.1.1. Hipótesis general

- La capacidad de adsorción de iones Cu(II) en soluciones acuosas utilizando cáscaras de naranja está influenciada por la modificación con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). Sin embargo, bajo las condiciones experimentales planteadas, las cáscaras de naranja sin modificar pueden presentar un mayor desempeño debido a factores como la interacción natural de los grupos funcionales presentes en su estructura.

3.1.2. Hipótesis específicas

- Las cáscaras de naranja sin modificar presentarán una mayor capacidad de adsorción de iones Cu(II) que las cáscaras modificadas con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) bajo las condiciones experimentales de pH ácido y concentración de Cu(II) utilizadas.

- El pH tendrá un efecto significativo en la capacidad de adsorción de Cu(II), y se espera que las cáscaras de naranja, tanto modificadas como no modificadas, sean más efectivas en condiciones de pH ácido.

3.2. Variables

3.2.1. Variable Independiente

- Concentración inicial de Cu (II) (50, 80, 100, 120, 200, 250 ppm).
- pH de la solución (3, 3.5, 4, 4.5, 5).
- Tiempo de contacto (para la cinética).

3.2.2. Variable Dependiente

- Capacidad de adsorción de Cu (II)

3.2.3. Variable Dependiente

- Cantidad de adsorbente (0.3 g para isotermas y pH, 2 g para cinética)
- Tamaño de partícula (250 µm.)
- Temperatura ambiente

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Lugar y Tiempo de la investigación

Lugar de la Investigación:

El estudio se realizó en los Laboratorios de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Contando con equipos adecuados para la preparación y caracterización de materiales adsorbentes, así como para la realización de experimentos de adsorción.

El equipo instrumental utilizado para caracterizar los materiales y medir los resultados de los experimentos incluyó un espectrofotómetro UV-VIS para la determinación de la concentración de Cu (II) en las soluciones, y un espectrómetro de infrarrojo (FTIR-ATR) para estudiar los grupos funcionales presentes en los adsorbentes.

Tiempo de la Investigación:

La investigación se desarrolló durante el período de setiembre a noviembre del 2024.

4.2. Diseño de la investigación

Según el Propósito: Investigación Aplicada

El principal objetivo es desarrollar y optimizar un método sostenible y económico en la remoción de iones Cu (II) de soluciones acuosas. A diferencia de la investigación básica, que busca generar conocimiento fundamental sin una aplicación inmediata, la investigación aplicada se orienta a resolver problemas específicos. En este caso, el problema se relaciona con las consecuencias de los metales pesados presentes en el agua, particularmente por el cobre, que es ampliamente utilizado en diversas industrias y puede ser tóxico en concentraciones altas.

El estudio busca utilizar un bioadsorbente basado en materiales naturales (cáscaras de naranja) y mejorar su capacidad de adsorción mediante una modificación con micropartículas de hidróxido férrico. La finalidad es optimizar el proceso de adsorción para que sea más efectivo y accesible, lo que lo hace

aplicable a tratamientos de aguas residuales industriales o urbanas. Este tipo de investigación tiene implicaciones directas para el diseño de sistemas de tratamiento ambiental más eficientes y sostenibles.

Según el Nivel de Profundidad: Investigación Experimental

La investigación es experimental, pues se manipulan variables independientes (como el tipo de adsorbente, la concentración de Cu^{2+}, el pH de la solución, el tiempo de contacto, etc.) para observar sus efectos sobre las variables dependientes, que en este caso son la capacidad de adsorción de Cu (II) y la eficiencia de eliminación del cobre.

El diseño experimental implica la preparación de diferentes tratamientos en condiciones controladas para estudiar cómo el tipo de adsorbente (cáscaras de naranja naturales versus cáscaras modificadas) y otros factores afectan el proceso de adsorción de los iones Cu (II).

Según el Enfoque: Cuantitativa

El enfoque de la investigación es cuantitativo, ya que se van a realizar mediciones numéricas precisas que permitirán analizar los resultados mediante modelos matemáticos como las isotermas de adsorción y las cinéticas de adsorción. Este enfoque es adecuado para estudios que buscan establecer relaciones cuantitativas entre variables controladas (como la concentración de Cu^{2+} y el tiempo de contacto) y los efectos que estas tienen sobre el proceso de adsorción.

4.3. Materiales, reactivos y equipos

4.3.1. Material Bioadsorbente

Cáscara de Naranja (Citrus Cinensis), proveniente de los residuos de los puestos que venden jugos de naranja en el mercado Santa Rosa, ubicado en Cercado de Lima.

4.3.2. Materiales de Laboratorio

- Fiolas de 1000 mL, 500 mL, 250mL, 100 mL. Clase A
- Vasos de precipitado de 25, 150, 250, 500 y 1000 mL

- Pipetas volumétricas (2 mL, 5 mL, 10 mL y 25 mL). Clase A
- Baguetas de vidrio
- Probetas de vidrio
- Luna de reloj
- Placa de Petri
- Espátula de acero inoxidable
- Piscetas
- Papel filtro Whatman N°42
- Filtro membrana de Nylon, poro 0.45 µm, ⌀ 25 mm
- Portafiltros de ⌀ 25 mm
- Cinta de pH
- Bandejas de aluminio
- Mortero de Porcelana
- Cucharillas
- Frascos de polietileno de 100ml
- Frascos de vidrio
- Etiquetas de rotulación
- Jeringas de 5 mL
- Embudo Buchner
- Kitasato

4.3.3. Reactivos y Soluciones

- Solución reguladora de pH=4, J.T. Baker
- Solución reguladora de pH=7, J.T. Baker
- Solución reguladora de pH=10, J.T. Baker
- Solución de HCl 0.1 N
- Solución de NaOH 0.1 M
- Solución de $CaCl_2$ 0.2 M
- Cloruro de Cobre (II) dihidratado ($CuCl_2.2H_2O$)
- Amoniaco concentrado (NH_3)
- Agua destilada
- Cloruro Férrico hidratado ($FeCl_3.6H_2O$)

4.3.4. Equipos de Laboratorio

- Balanza analítica SARTORIUS
- Potenciómetro HANNA INSTRUMENTS
- Estufa LAB INCUBATOR
- Agitador magnético VELP SCIENTIFICA
- Agitador orbital BOECO
- Espectrofotómetro UV – Vis 752P
- Deshidratador
- Tamiz
- Molino de cuchillas inoxidables
- Agitador de paletas
- Bomba de vacío
- Cocinilla

4.4. Preparación del material adsorbente y soluciones

4.4.1. Recolección y Pre-tratamiento de la Cáscara de Naranja (CN)

i. Las Cáscaras de naranja (CN) (3 kg aproximadamente) fueron recogidas de un puesto de jugo de naranja del Mercado Santa Rosa, ubicado en Cercado de Lima.
ii. Posteriormente, se lavó con abundante agua de grifo para eliminar los rastros de impurezas como ácido cítrico, azucares, aceites esenciales, pulpa, etc; y se secaron en el deshidratador a 60°C por un periodo de cuatro horas hasta que estuvieran secas.
iii. La CN seca fue triturada con un molino de cuchillas inoxidables, y reservadas en un envase de vidrio.
iv. En un vaso de precipitado de 1 L, se le agregó 500 mL de agua destilada y se acondicionó a pH 3 con HCl 0,1 N.
v. Se tomó 70 g del polvo obtenido y se añadió a esta solución preparada, la cual estuvo en agitación constante durante una hora.
vi. Luego se esperó a que sedimente y se decantó la mezcla a otro vaso de precipitado. Al vaso con la CN sedimentada se le añadió agua (hasta 700 mL aprox.) y se agitó por 15 minutos. Se realizaron lavadas sucesivas hasta que el agua se aclare.

vii. Posteriormente, se filtró la mezcla con Papel filtro Whatman N°42 con el embudo Buchner, el Kitasato y la bomba de vacío. La CN filtrada se puso en dos placas de Petri.

viii. Se llevó a la estufa a 60°C hasta que se encuentre seco (4 horas aproximadamente).

ix. Con la ayuda del mortero, se trituró la CN y se pasó por un tamiz de 250 µm, el cual se reservó.

4.4.2. Modificación de la Cáscara de Naranja con micropartículas de Hidróxido Férrico "CNM":

i. En un vaso de precipitado de 1 L, se añadió 600 mL de agua destilada y se calentó a 70°C.

ii. Se añadió 35 gotas de $FeCl_3.6H_2O$ y se agitó vigorosamente.

iii. Se pesó 10 g de la CN tamizada y se añadió a la solución previamente preparada. Se agitó por 30 minutos con el agitador de paletas.

iv. La solución sedimentó y se procedió a decantar, se añadió 500 mL más de agua destilada y se agitó nuevamente.

v. Se realizaron estos pasos hasta que la solución haya aclarado. Posteriormente se filtró con la bomba de vacío y el embudo Buchner.

vi. La cáscara de naranja modificada con $Fe(OH)_3$ "CNM" filtrada se puso en dos placas de Petri y se llevó al deshidratador por 4 horas hasta que se encuentre seca.

4.4.3. Preparación de la solución madre de 1000 ppm de Cu (II)

i. Se pesó 2.68 g de Cloruro de Cobre (II) dihidratado ($CuCl_2.2H_2O$)

ii. Se disolvió en un vaso de precipitado con 150 mL de agua destilada aproximadamente.

iii. Una vez disuelto, se transfirió en un fiola de 1 L, se lavó el vaso con agua destilada y se aforó.

4.4.4. Preparación de diluciones de 100mL a partir de la solución madre, para la realización de la curva de calibración, para la obtención de las isotermas y pH óptimo de adsorción

Dilución de 100 ppm de Cu:

i. Se tomó una alícuota de 10 mL de la solución de 1000 ppm de Cu (II) y se agregó en una fiola de 100 mL. Posteriormente se aforó.
ii. De la misma manera se realizaron para las demás diluciones.

4.4.5. Preparación de una solución de 500 mL de 100 ppm de Cu (II)

Para la realización de la cinética de adsorción del Cu (II), se preparó 500 mL de una solución de 100 ppm. Para ello, se tomó una alícuota de 50 mL de la solución madre, y se aforó con agua destilada en una fiola de 500 mL. Luego de ello, se trasvasó en un vaso de precipitado de 1 L y acondicionó a un pH de 4.5.

4.5. Procedimiento Experimental

4.5.1. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia:

La determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia es un paso clave en el uso de espectrofotometría para analizar soluciones. Este procedimiento identifica la longitud de onda donde la solución del analito (en este caso, Cu (II) acomplejado con amoniaco) tiene su mayor absorbancia. Para ello se realizaron los siguientes pasos:

i. Se tomó una alícuota de 10 mL de la solución madre de 1000 ppm de Cu(II) y se le añadió aproximadamente 20 gotas de amoniaco concentrado hasta que el color de la solución cambie a azul profundo, indicando la formación del complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, y se aforó a 100 mL con agua destilada.
ii. Según la literatura, el complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ típicamente presenta absorción en el rango de 500-700 nm. Por lo que se leyó las absorbancias a partir de 500 nm, y se fue aumentando a intervalos de 10nm.
iii. Se anotó los valores de absorbancia obtenidos para cada longitud de onda y se realizó el gráfico de absorbancia vs. Longitud de onda;

se identificó el pico de esta gráfica. La longitud de este pico nos indicó la longitud de onda máxima.

4.5.2. Determinación de la curva de calibración

i. Para la determinación de la curva de calibración se utilizaron diluciones de Cu(II) de 50, 100, 200, 250, 300 y 400 ppm.
ii. En un vaso de precipitado de 25 mL, con ayuda de una jeringa, se tomó 5 mL de la solución de Cu (II) de 50 ppm y se acomplejó con 5 gotas de NH_3.
iii. Se trasvasó a la cubeta de cuarzo y se procedió a lecturar. De la misma forma se realizó para las demás diluciones.

4.5.3. Determinación de pH óptimo de adsorción

PARA LA CN

Para la determinación del pH óptimo de adsorción se realizaron los siguientes pasos:

i. Se tomaron 5 fiolas de 100 mL de 100 ppm de Cu (II), las cuales fueron trasvasadas en vasos de 150 mL.
ii. Cada vaso se llevó a un pH de 3, 3.5, 4, 4.5 y 5 respectivamente, utilizando NaOH 0,1 M y HCl 0,1 N.
iii. Posteriormente, se trasvasó a frascos de polietileno rotulados.
iv. Se pesó 0.3 g de CN, y se añadió a cada frasco.
v. Se agitó por 2 horas con el agitador orbital.
vi. Pasado el tiempo, se dejó reposar por 5 minutos y se tomó una muestra de 5 mL, la cual se filtró en vasos de 25 mL.
vii. Se acomplejó con 5 gotas de amoniaco concentrado, se agitó y se procedió a leer las absorbancias.

PARA LA CNM:

Se realizaron los mismos pasos que para la cáscara de naranja sin modificar.

4.5.4. Isotermas de Adsorción (Adsorción en función de la concentración)

PARA LA CN:

Para la realización de las isotermas de Adsorción:

i. Se tomaron 6 fiolas de 100 mL de 50, 80, 100, 120,200 y 250 ppm de Cu (II), las cuales fueron trasvasadas en vasos de 150 mL.
ii. Cada vaso se llevó a un pH de 4.5 utilizando NaOH 0,1 M y HCl 0,1 N.
ii. Posteriormente, se trasvasó a frascos de polietileno rotulados.
iii. Se pesó 0.3 g de CN, y se añadió a cada frasco.
iv. Se agitó por 2 horas con el agitador orbital.
v. Pasado el tiempo, se dejó reposar por 5 minutos y se tomó una muestra de 5 mL, la cual se filtró en vasos de 25 mL.
vi. Se acomplejó con 5 gotas de amoniaco concentrado, se agitó y se procedió a leer las absorbancias.

PARA LA CNM:

Para la realización de las isotermas de adsorción con las cáscaras de naranja modificadas, se realizaron los mismos pasos, esta vez con la CNM:

4.5.5. Estudio de la cinética de Adsorción del Cu(II) por los adsorbentes obtenidos CN y CNM

PARA LA CN:

i. A la solución preparada de 100 ppm de Cu (II), se sacó una muestra de 5 mL con ayuda de una jeringa y se acomplejó con amoniaco, posteriormente se le realizó la medida de su absorbancia (Ai)
ii. Luego, se le añadió 1.9999 g de CN a esta solución y se agitó.
iii. Se tomaron muestras de 5 mL en intervalos de tiempo (según el cuadro) por un periodo de 1 hora. Se procedió a filtrar en vasos de 25 mL.
iv. Se acomplejó con 5 gotas de amoniaco y se procedió a leer las absorbancias.

PARA LA CNM:

Del mismo modo se realizó con la CNM, y se pesó 2.0000 g de CNM.

4.5.6. Caracterización de los adsorbentes CN y CNM

La caracterización de la cáscara de naranja se realizó utilizando la técnica de Espectroscopía de Reflectancia Total Atenuada (ATR), utilizando un espectrómetro Nicolet Summit con accesorio ATR Everest. El procedimiento de análisis fue el siguiente:

i. Preparación de la muestra: Se seleccionó una muestra CN y CNM, las cuales fueron previamente secadas en estufa a 60°C por el periodo de 1 hora.

ii. Colocación de la muestra: Una pequeña cantidad de la cáscara triturada (aproximadamente 10-20 mg) fue colocada sobre el cristal de diamante del accesorio Everest ATR. La muestra se presionó ligeramente para asegurar un buen contacto entre la superficie de la muestra y el cristal de ATR, optimizando así la transmisión de la radiación infrarroja.

iii. Condiciones instrumentales: El análisis fue realizado utilizando el espectrómetro Nicolet Summit, bajo las siguientes condiciones instrumentales:

   - Número de barridos de muestra: 16
   - Número de barridos de fondo: 16
   - Tipo de cristal: Diamante (ATR)
   - Detector: DTGS KBr
   - Fuente: IR
   - Dispersor: KBr
   - Espaciado de muestra: 1.0 cm^{-1}
   - Velocidad óptica: 0.4747 cm/s
   - Muestra ganancia: 1.0
   - Filtros: Filtro de alta frecuencia 1.0, filtro de baja frecuencia 11000.0 cm^{-1}

El espectro fue registrado en el rango de 4000-400 cm^{-1}. Los espectros de la muestra fueron obtenidos con un número de barridos adecuado (16), asegurando una buena calidad y resolución de la señal. Además, se realizó un barrido de fondo antes de cada medición para eliminar cualquier interferencia de la atmósfera o del equipo.

iv. Obtención del espectro: Una vez colocada la muestra, se iniciaron los barridos espectrales para obtener el espectro ATR. Durante el proceso, se tomó especial cuidado para evitar el contacto físico con el cristal para evitar contaminación de la superficie y asegurar la exactitud de los resultados.

v. Análisis de los espectros: Después de obtener los espectros, se procedió a la identificación y análisis de los picos característicos, lo cual permitió identificar los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja.

V. RESULTADOS

5.1. Preparación de la solución madre de 1000 ppm de Cu (II) a partir de $CuCl_2.2H_2O$

Se sabe que:

$\bar{M}$ ($CuCl_2.2H_2O$) = 170.48 g/mol

$\bar{M}$ (Cu) = 63.55 g/mol

Reemplazando en:

$$Fracción\ de\ masa\ de\ Cu = \frac{\bar{M}Cu}{\bar{M}CuCl_2.2H_2O}$$

$$Fracción\ de\ masa\ de\ Cu = \frac{63.55}{170.48} = 0.3727$$

Para obtener 1000 mg de Cu:

$$Masa\ de\ CuCl_2.2H_2O = \frac{Masa\ de\ Cu}{Fracción\ de\ masa\ de\ Cu}$$

$$Masa\ de\ CuCl_2.2H_2O = \frac{1000}{0.3727}$$

$$\boldsymbol{Masa\ de\ CuCl_2.2H_2O = 2.68\ g}$$

5.2. Preparación de diluciones de 100 mL a partir de la solución madre

Para preparar una solución de 50 ppm a partir de la solución madre, se realizó una dilución. Para hallar la cantidad necesaria de la solución madre (volumen de alícuota) para hacer las diluciones, se calculó de la siguiente manera:

Para dilución de 50 ppm:

$$\boldsymbol{C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2}$$

$$1000\ ppm\ \times V_1\ =\ 50\ ppm\ \times\ 100\ mL$$

$$V_1 = \frac{50\ ppm\ x\ 100\ mL}{1000\ ppm}$$

$$V_1 = 5\ mL$$

De la misma forma se realizó para las demás concentraciones:

Concentración de Cu (II) (ppm)	Volumen de alícuota de Sol. De 1000 ppm de Cu (II) (mL)
50	5
80	8
100	10
120	12
200	20
250	25
300	30
400	40

TABLA 3. Volúmenes de alícuota para realizar las diluciones

5.3. Preparación de una solución de 500 mL de 100 ppm de Cu (II)

Para preparar 500 mL de una solución de 100 ppm de Cu (II), se tomó una alícuota de la solución madre de 1000 ppm de Cu (II), el volumen de esta alícuota se halló de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2}$$

$$1000\ ppm\ \times V_1\ =\ 100\ ppm\ \times\ 500\ mL$$

$$V_1 = \frac{100\ ppm\ x\ 500\ mL}{1000\ ppm}$$

$$V_1 = 50\ mL$$

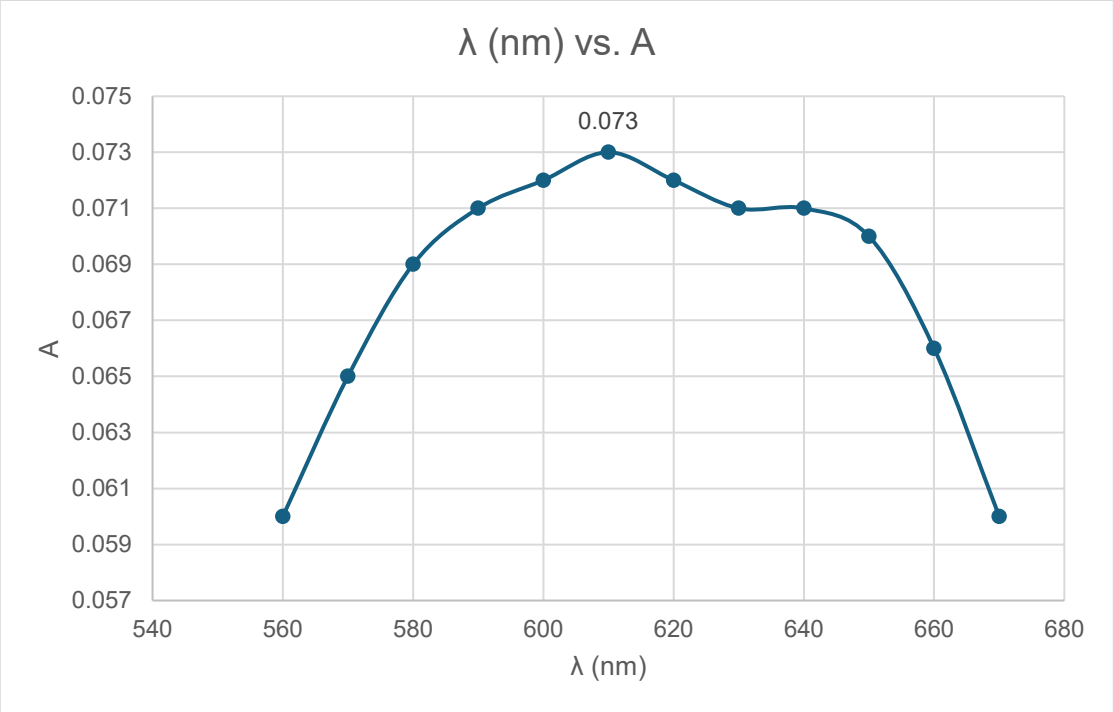
5.4. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia:

Los resultados para hallar la longitud de onda de máxima absorbancia fueron los siguientes:

λ (nm)	A
560	0.060
570	0.065
580	0.069
590	0.071
600	0.072
610	0.073
620	0.072
630	0.071
640	0.071
650	0.070
660	0.066
670	0.060

TABLA 4. Resultados de la Absorbancia para cada Longitud de onda (nm.)

Con los datos de la Tabla 4 se realizó la gráfica de λ vs. A:



GRÁFICA 1. Longitud de onda (nm.) vs. Absorbancia

Se obtuvo que el pico de la curva se ubicó en el punto (610,0.073). Finalmente, tenemos que la longitud de onda de absorbancia máxima es de 610 nm.

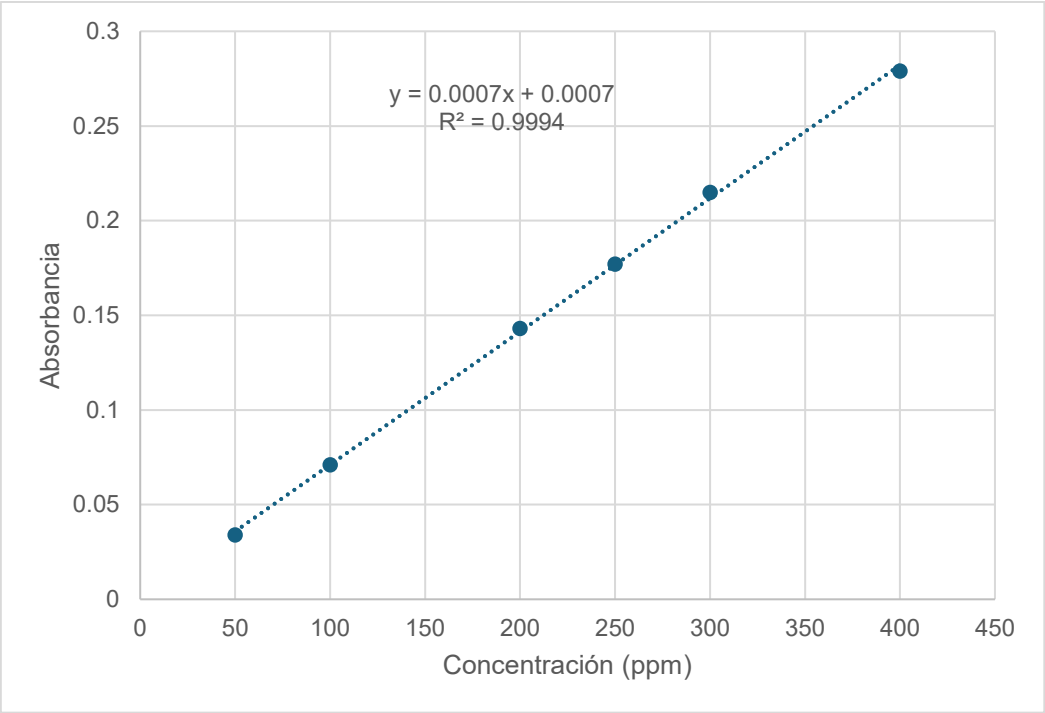
5.5. Determinación de la Curva de calibración

Los resultados de la absorbancia para las distintas concentraciones fue la siguiente:

A	CC teórica (ppm)
0.034	50
0.071	100
0.143	200
0.177	250
0.215	300
0.279	400

TABLA 5. Resultados de la Absorbancia para cada Concentración

La gráfica A vs. CC obtenida fue:



GRÁFICA 2. Concentración (ppm) vs. Absorbancia

Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{A = 0.0007\,(C) + 0.0007}$$

Con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9994.

5.6. Determinación del pH óptimo de adsorción

Es un factor crítico en los procesos de adsorción debido a su influencia en la carga superficial del adsorbente y la especiación química de los iones Cu(II). En este estudio, se evaluaron valores de pH entre 3 y 5, observando que ambos materiales, CN y CNM, alcanzaron su máxima capacidad de adsorción a un pH de **4.5**.

- A pH menores a 4.5, la adsorción se reduce debido a la competencia entre los iones H^+ y los iones Cu^{2+} por los sitios activos.
- A pH mayores a 4.5, se observó una posible formación de precipitados de $Cu(OH)_2$, disminuyendo la eficiencia de adsorción.

5.6.1. Cáscara de naranja (CN)

Para cada pH se pesó 0.3 g aproximadamente, se obtuvieron los resultados de las absorbancias mostradas en la tabla 6.

pH	W(g)	C_0 (ppm)	A_f	C_f (ppm)	q_f (mg/g)	%Adsorción
3	0.3002	100	0.063	89.000	3.664	11.00%
3.5	0.3001	100	0.051	71.857	9.378	28.14%
4	0.2997	100	0.036	50.429	16.540	49.57%
4.5	**0.2999**	**100**	**0.030**	**41.857**	**19.387**	**58.14%**
5	0.3000	100	0.032	44.714	18.429	55.29%

TABLA 6. Resultados en el ensayo de la determinación del pH óptimo para la CN

Sabiendo el valor de las absorbancias, utilizando la ecuación hallada en la sección 5.5.,

$$\boldsymbol{A = \ 0.0007\ (C) + 0.0007}$$

Para el pH = 3, se tiene que la concentración final se puede hallar de la siguiente manera:

$$0.063 = \ 0.0007\ \left(C_f\right) + 0.0007$$

$$C_f = \frac{0.063 - 0.0007}{0.0007} = 89\ ppm$$

Además, el q_f se calculó con la siguiente fórmula:

$$\boldsymbol{q_f = \frac{(C_0 - C_f).V}{m}}$$

Sabiendo que:

V = 0.1 L

m = 0.3002 g

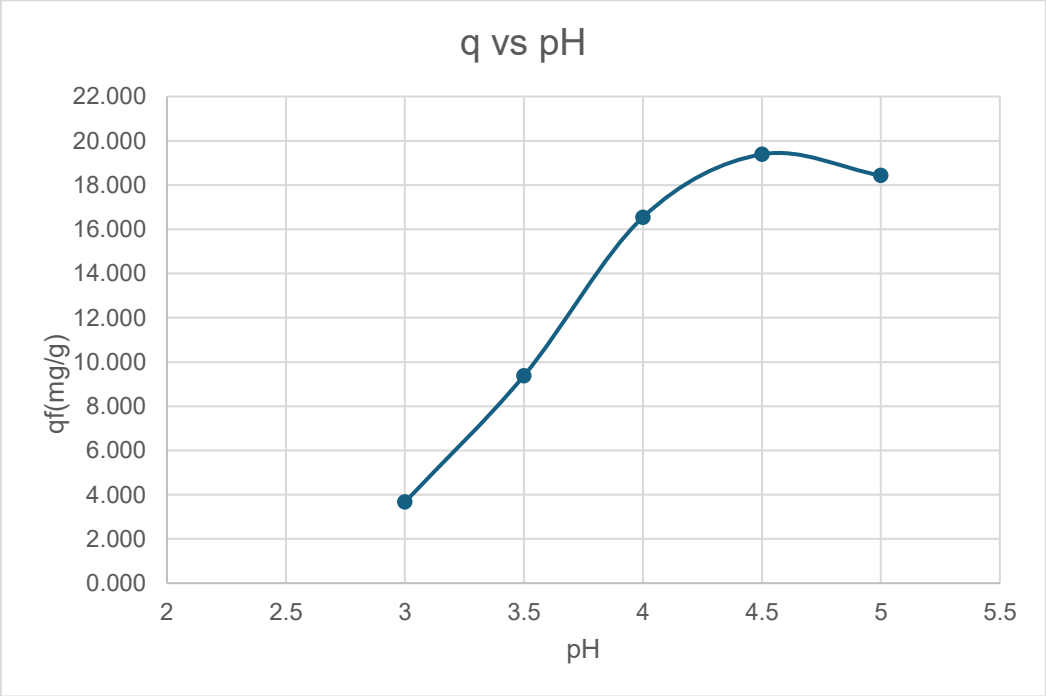
C_0 = 100 ppm

Reemplazando,

$$q_f = \frac{(100 - 89) \times 0.1}{0.3002}$$

$$q_f = 3.664\ mg/g$$

Graficamos q_f vs. pH, y se obtiene que la mayor capacidad de adsorción se da a un pH de 4.5.



GRÁFICA 3. pH vs. q_f para la CN

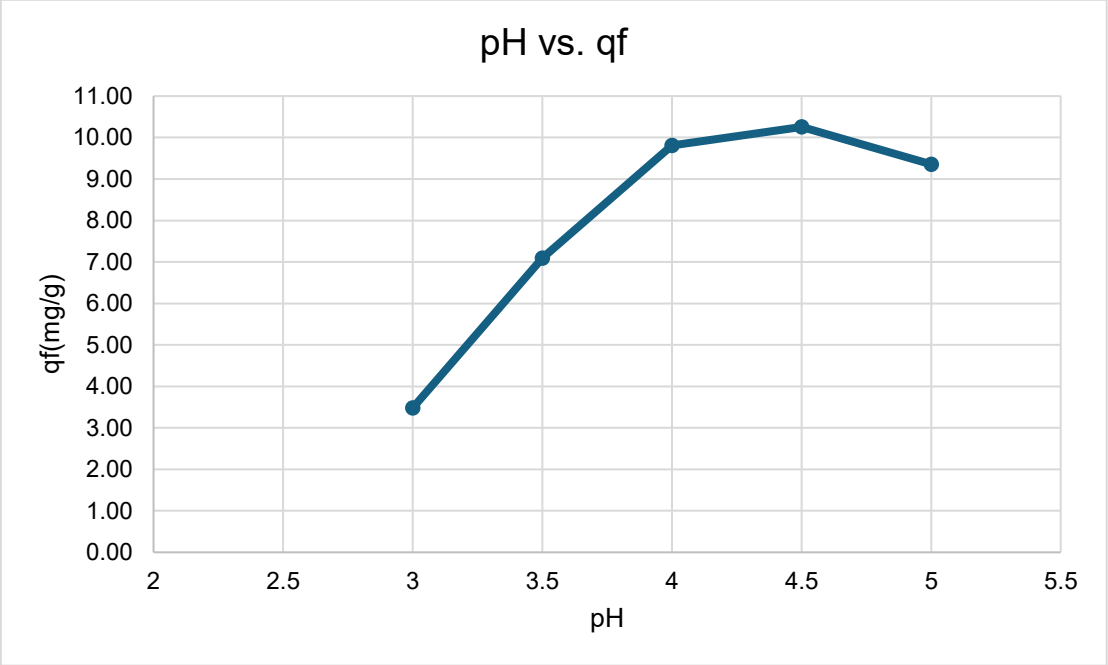
5.6.1. Cáscara de naranja modificada (CNM):

Los resultados obtenidos para este ensayo fueron las siguientes:

pH	W(g)	C_0 (ppm)	A_f	C_f (ppm)	q_f (mg/g)	%Adsorción
3	0.3001	100	0.063	89.000	3.482	11.00%
3.5	0.3004	100	0.055	77.571	7.093	22.43%
4	0.3002	100	0.049	69.000	9.810	31.00%
4.5	**0.3004**	**100**	**0.048**	**67.571**	**10.255**	**32.43%**
5	0.3003	100	0.050	70.429	9.355	29.57%

TABLA 7. Resultados en el ensayo de la determinación del pH óptimo para la CNM

Graficamos q_f vs. pH, y se obtiene que la mayor capacidad de adsorción para la CNM también se da a un pH de 4.5.



GRÁFICA 4. pH vs. q_f para la CNM

5.7. Determinación de las isotermas de adsorción

5.7.1. Cáscara de naranja (CN)

Para determinar q_{max} (capacidad máxima de adsorción) de las cáscaras de naranja, se utilizará la isoterma de Langmuir, para ello se tiene que:

La ecuación linealizada del modelo de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}}$$

Donde:

q_e: Cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g)

C_e: Concentración del adsorbato en solución en equilibrio (mg/L)

q_{max}: Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

K_L: Constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L/mg)

Además, para el cálculo de qe, se tiene la siguiente ecuación:

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

C_O: Concentración inicial del adsorbato (mg/L)

V : Volumen de solución (L)

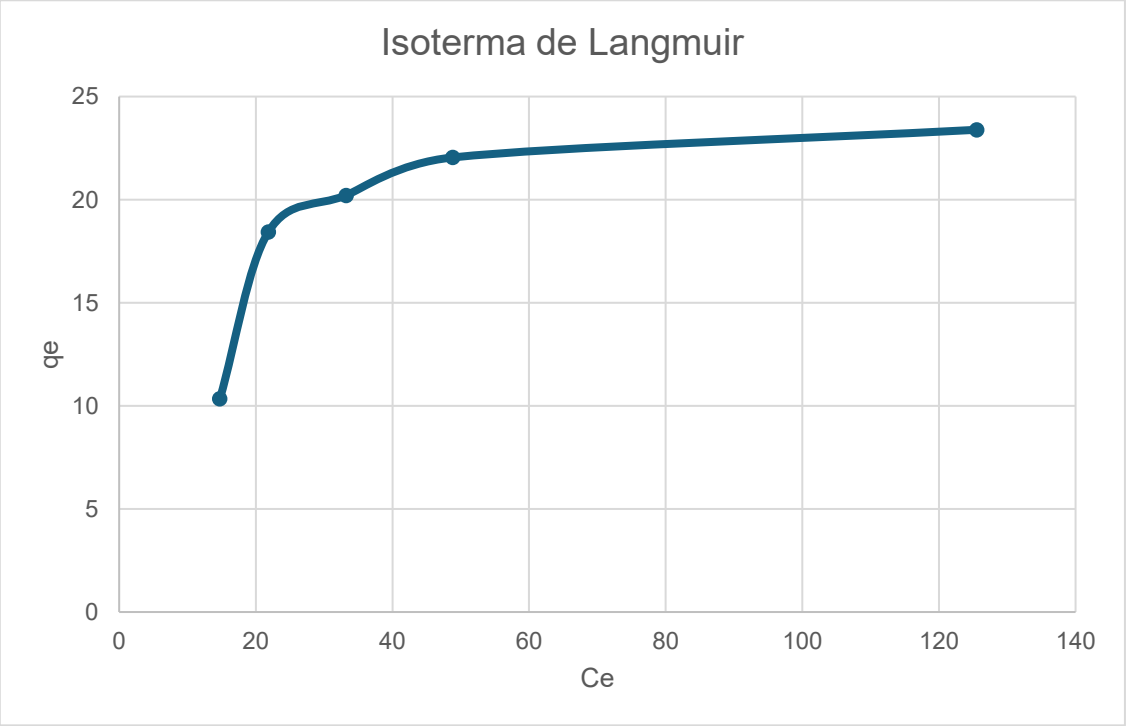
m : masa del adsorbente (g)

Los cálculos obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

$C_{teórica}$ (mg/L)	W(g)	A_0	C_0 (mg/L)	A_f	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
50	0.3002	0.034	47.4096	0.011	14.7404	10.338	1.426
80	0.3001	0.057	80.0788	0.016	21.8424	18.435	1.185
100	0.3005	0.069	97.1236	0.024	33.2056	20.207	1.643
120	0.2999	0.084	118.4296	0.035	48.8300	22.047	2.215
200	0.3000	0.141	199.3924	0.089	125.5316	23.389	5.367

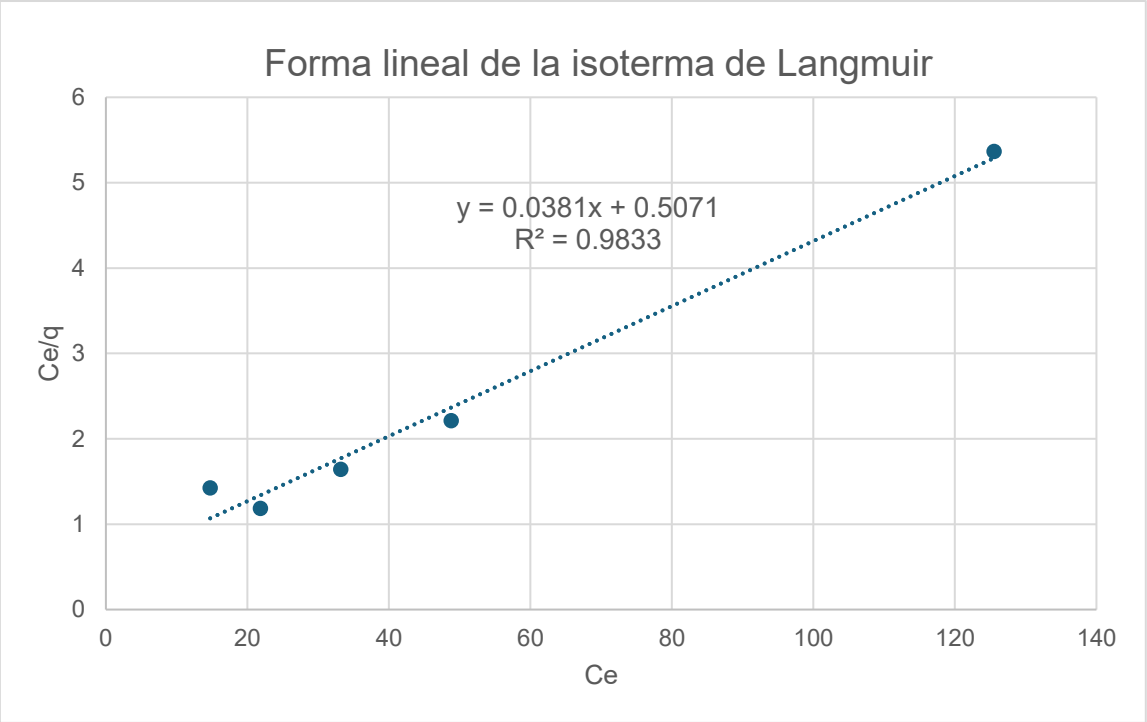
TABLA 8. Resultados en el ensayo de las isotermas para la CN

Posteriormente, se graficó C_e (mg/L) vs. q_e (mg/g):



GRÁFICA 5. Isoterma de Langmuir para la CN

Se graficó también C_e (mg/L) vs. C_e/q_e:



GRÁFICA 6. Forma lineal de la isoterma de Langmuir para la CN

Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.0381x + 0.5071$$

Con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9833.

$$\frac{C_e}{q_e} = 0.0381C_e + 0.5071$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}}$$

Se tiene que:

$$0.0381 = \frac{1}{q_{max}}$$

$$q_{max} = \frac{1}{0.0381} = 26.25\frac{mg}{g}$$

Y :

$$\frac{1}{K_L \cdot q_{max}} = 0.5071$$

$$\frac{1}{K_L \cdot 26.25} = 0.5071$$

$$K_L = 0.0751\ l/mg$$

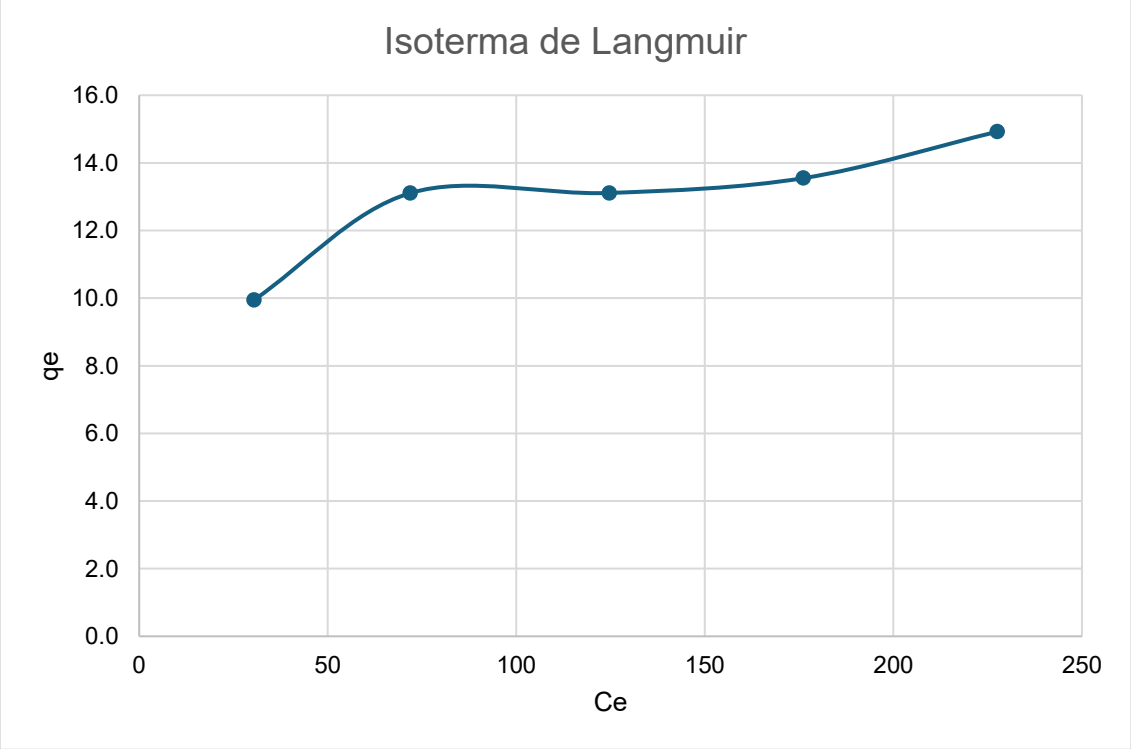
5.7.2. Cáscara de naranja modificada (CNM):

De la misma forma se obtuvo para la CNM:

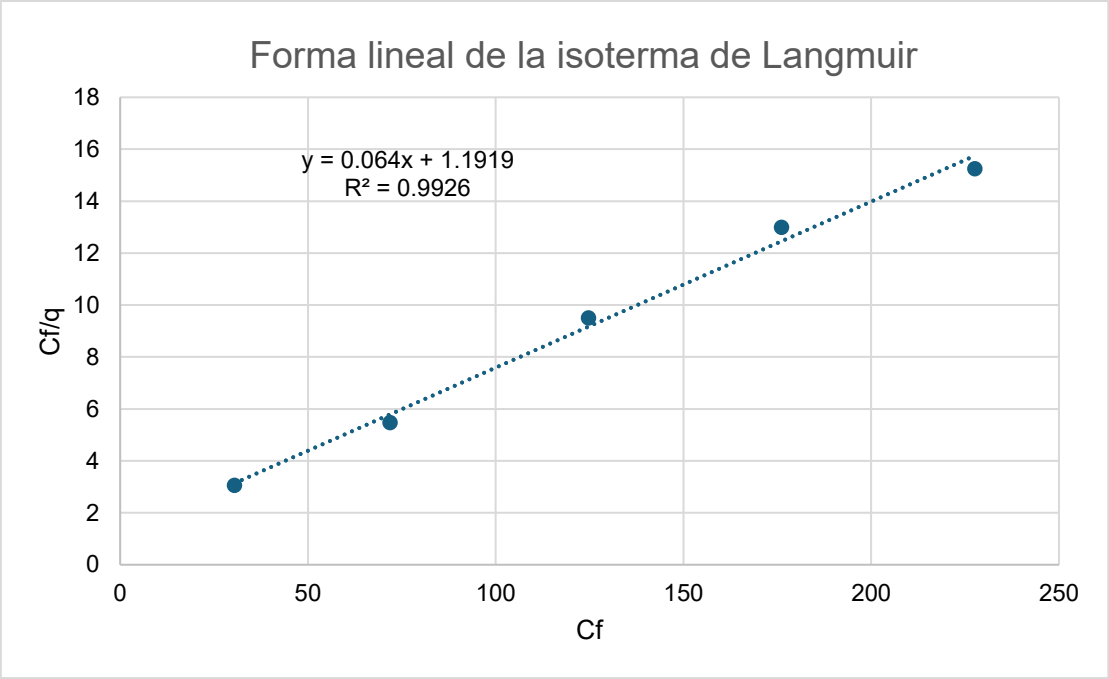
$C_{teórica}$ (mg/L)	W(g)	A_0	C_0 (mg/L)	A_f	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e
50	0.3002	0.044	61.857	0.022	30.429	9.946	3.059
100	0.3003	0.080	113.286	0.051	71.857	13.106	5.483
150	0.3002	0.117	166.143	0.088	124.714	13.110	9.513
200	0.3005	0.154	219.000	0.124	176.143	13.549	13.001
250	0.3001	0.193	274.714	0.160	227.571	14.924	15.249

TABLA 9. Resultados en el ensayo de las isotermas para la CNM

Se graficó C_e (mg/L) vs. q_e (mg/g):



GRÁFICA 7. Isoterma de Langmuir para la CNM



GRÁFICA 8. Forma lineal de la isoterma de Langmuir para la CNM

Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.064x + 1.1919$$

Con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9926.

$$\frac{C_e}{q_e} = 0.064C_e + 1.1919$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}}$$

Por lo que se tiene que:

$$0.064 = \frac{1}{q_{max}}$$

$$q_{max} = \frac{1}{0.064} = 15.625 \frac{mg}{g}$$

Y

$$\frac{1}{K_L \cdot q_{max}} = 1.1919$$

$$\frac{1}{K_L \cdot 15.625} = 1.1919$$

$$K_L = 0.05369\ l/mg$$

5.8. Determinación de la cinética de adsorción

5.8.1. Cáscara de naranja (CN)

Se tiene que las absorbancias obtenidas a lo largo del tiempo fueron:

Vsol (L)	**0.5**
pH	4.5
Cc inicial (mg/L)	100
W CN (g)	1.9999
t (min)	**Absorbancia**
0	0.070
2	0.038
6	0.026
12	0.024
20	0.017
40	0.016
60	0.016
1440	0.012

TABLA 10. Resultados de absorbancia en los ensayos de cinética de adsorción para la CN

Se sabe que la cantidad de soluto adsorbido en el adsorbente en el tiempo t se calcula usando la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Donde:

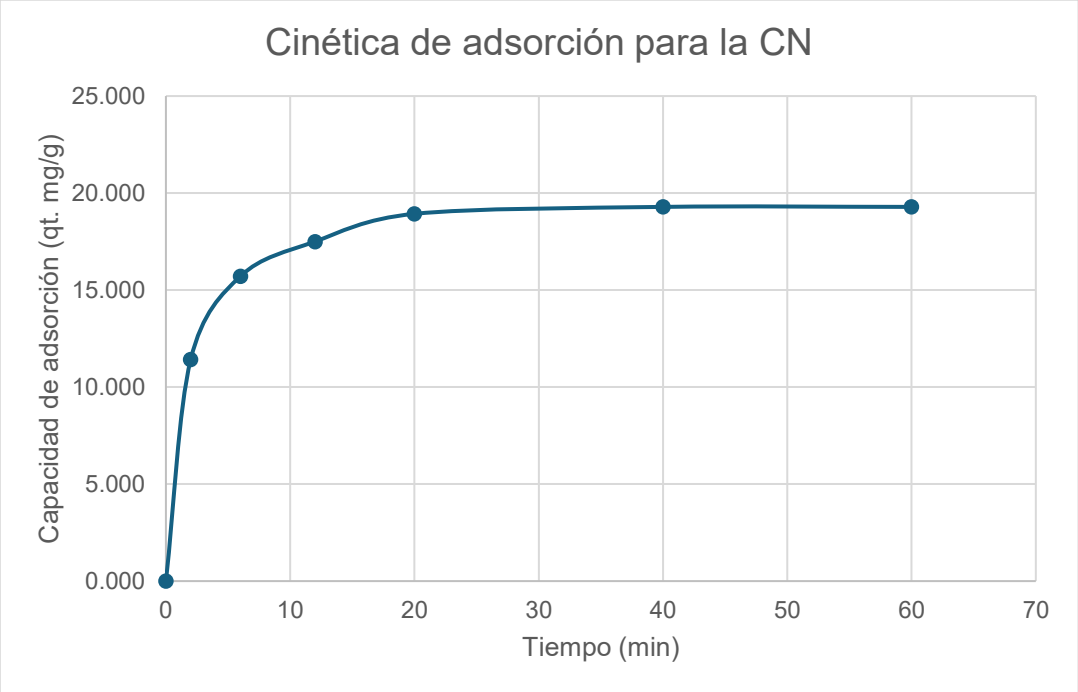
- q_t cantidad de soluto adsorbido en el tiempo t
- C_0 concentración inicial del soluto
- C_t concentración del soluto en el tiempo t
- V volumen de la solución = 0.5 L
- m masa del adsorbente = 1.9999 g

Se halló q_t para cada tiempo:

t (min)	Absorbancia	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0.070	99.000	$q_0 = 0$	-
2	0.038	53.286	11.429	0.175
6	0.026	36.143	15.715	0.382
12	0.021	29.000	17.501	0.686
20	0.017	23.286	18.930	1.057
40	0.016	21.857	19.287	2.074
60	0.016	21.857	19.287	3.111
1440	0.012	$C_e = 16.143$	20.715	69.514

TABLA 11. Resultados de los ensayos de cinética de adsorción para la CN

Se graficó el tiempo vs. Capacidad de adsorción (q_t):

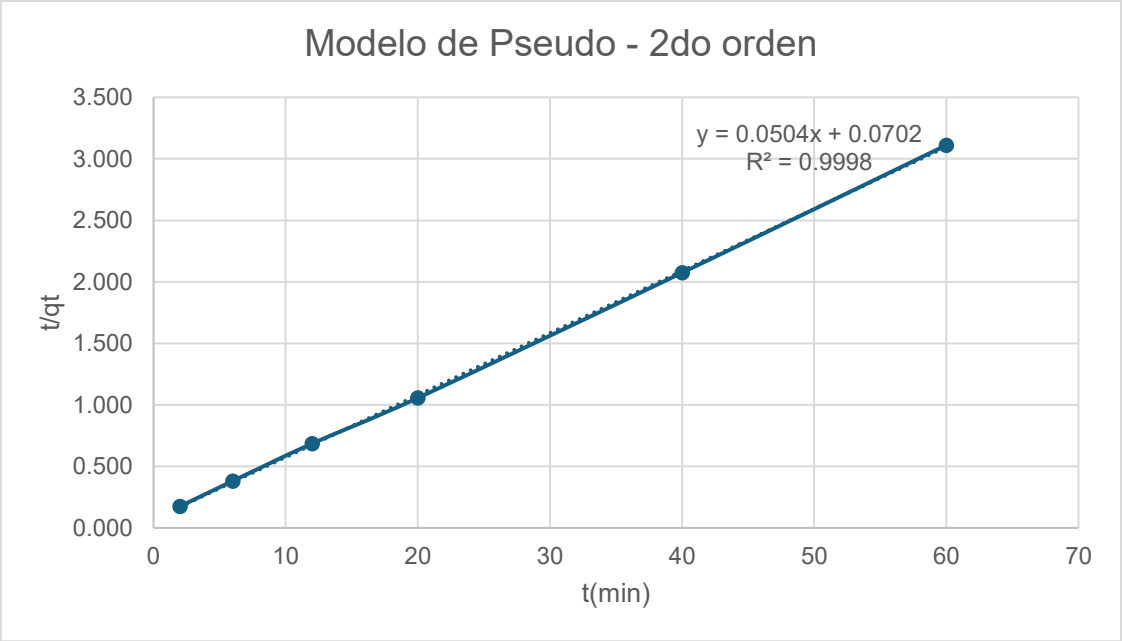


GRÁFICA 9. Cinética de adsorción para la CN

Con los datos obtenidos, se evaluó con que modelo se ajustaban mejor nuestros resultados, que resulto ser la ecuación de pseudo-segundo orden:

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

Graficamos **t/q_t** vs. **t:**



GRÁFICA 10. Modelo de 2do orden - Cinética de adsorción para la CN

De la gráfica se obtiene que:

$$y = 0.0504x + 0.0702$$

Con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9998

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

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = 0.0702$$

$$\frac{1}{q_e} = 0.0504$$

$$q_e = 19.841\ mg/g$$

Y:

$$k_2 = 0.036\ mg^{-1}min^{-1}$$

5.8.2. Cáscara de naranja modificada (CNM)

Se tiene que las absorbancias obtenidas a lo largo del tiempo fueron:

Vsol (L)	**0.5**
pH	4.5
Cc inicial (ppm)	200

Peso cáscara de naranja (g)	2.0000
t (min)	**Absorbancia**
0	0.153
2	0.128
5	0.122
10	0.120
22	0.119
60	0.117
1440	0.114

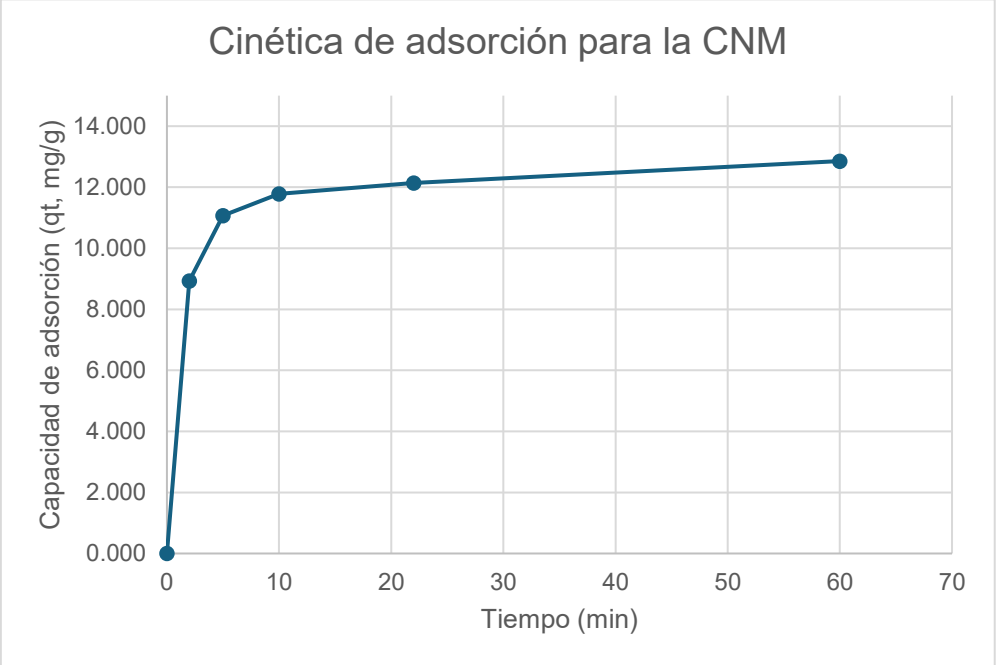
TABLA 12. Resultados de absorbancia en los ensayos de cinética de adsorción para la CNM

Se realizaron los cálculos de manera similar como con la CN, dando como resultados, lo siguiente:

t (min)	Absorbancia	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0.153	217.571	0.000	-
2	0.128	181.857	8.929	0.224
5	0.122	173.286	11.071	0.452
10	0.120	170.429	11.786	0.848
22	0.119	169.000	12.143	1.812
60	0.117	166.143	12.857	4.667
1440	0.114	161.857	13.929	113.929

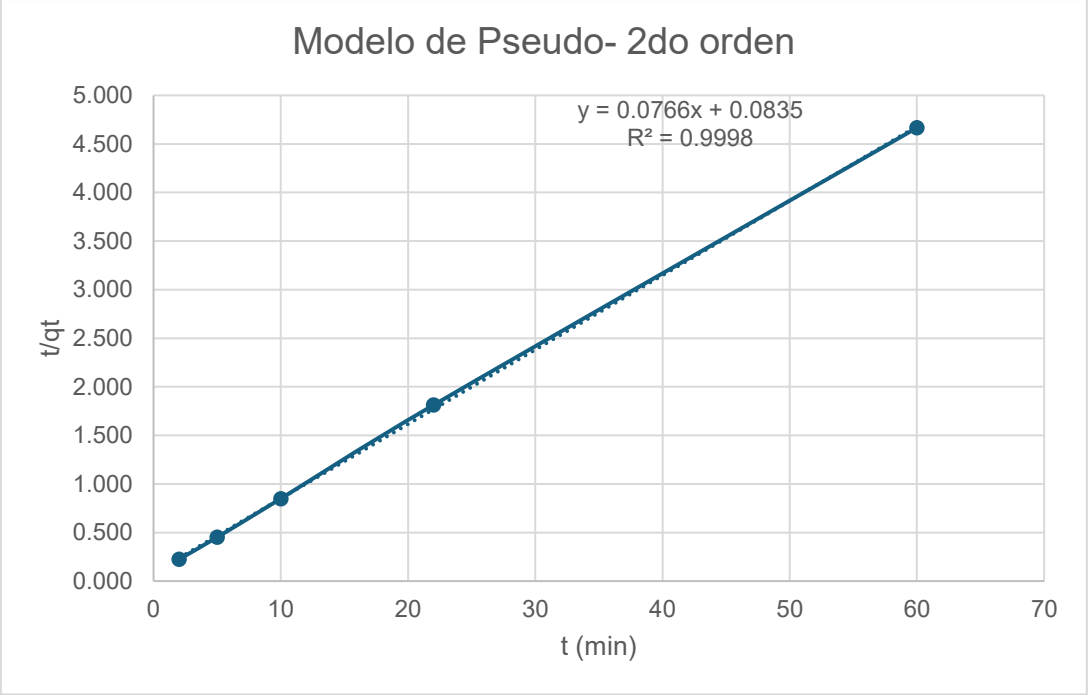
TABLA 13. Resultados de los ensayos de cinética de adsorción para la CNM

Se graficó el tiempo vs. Capacidad de adsorción (q_t):



GRÁFICA 11. Cinética de adsorción para la CNM

Graficamos **t/q_t** vs. **t:**



GRÁFICA 12. Modelo de 2do orden - Cinética de adsorción para la CNM

Se obtiene que:

$$y = 0.0766x + 0.0835$$

Con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9998

Reemplazando en:

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

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = 0.0835$$

$$\frac{1}{q_e} = 0.0766$$

$$q_e = 13.055\ mg/g$$

$$k_2 = 0.0703\ mg^{-1}min^{-1}$$

5.9. Caracterización del material adsorbente CN y CNM

En el Espectro ATR de la cáscara de naranja (CN) y cáscara de naranja modificada (CNM) (Véase Anexo C) se muestran picos y bandas presentes que nos permiten identificar los compuestos claves presentes en cada muestra de los materiales adsorbentes.

El espectro fue adquirido en el rango de 4000-500 cm^{-1} y fue utilizado para identificar los principales grupos funcionales presentes en la muestra.

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

1. Determinación de la Longitud de Onda de Máxima Absorbancia

En el análisis espectrofotométrico, la determinación de la longitud de onda de máxima adsorción fue fundamental para establecer condiciones experimentales óptimas. El complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ formado con amoniaco mostró una absorbancia máxima en un rango de 500-700 nm, lo cual está de acuerdo con la literatura. La longitud de onda máxima absorbancia fue: 610 nm. Esta longitud de onda es crucial para garantizar mediciones precisas y minimizar interferencias en los análisis posteriores.

2. Curva de Calibración:

Los valores obtenidos en diferentes concentraciones de Cu (II) (50-400 ppm) mostraron una relación lineal con las concentraciones. Este comportamiento lineal de la curva de calibración es típico para una interacción de adsorción simple, lo que valida el uso de espectrofotometría como técnica confiable para determinar la concentración de Cu (II) en las soluciones experimentales. Los valores de absorbancia aumentaron proporcionalmente con la concentración, lo que es indicativo de que las condiciones experimentales favorecen la formación del complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

3. Determinación del pH Óptimo de Adsorción:

Es un factor crucial en la adsorción, ya que influye en la disponibilidad de sitios activos y en la carga de las especies involucradas. En este estudio, se observó que la mejor adsorción de Cu (II) se alcanzó a un pH de 4.5 para ambas cáscaras. Esto indica que en valores de pH más bajos (pH 3 y 3.5), la adsorción fue menos eficiente debido a que las especies de Cu (II) permanecen más solubles y no se fijan fácilmente a los sitios activos del adsorbente. En pH 4.5, el Cu (II) se encuentra predominantemente como complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, lo cual es ideal para la adsorción en los sitios activos de la cáscara de naranja.

4. Isotermas de Adsorción:

Se encontró que el Cu (II) se adsorbió eficientemente en la cáscara de naranja (CN) en concentraciones que varían desde 50 hasta 250 ppm. Los valores de q_e aumentaron con la concentración, lo cual es típico de un proceso de adsorción que sigue el modelo de Langmuir.

El q_{max} para la CN fue de 26.250 mg/g y para la CNM fue de 15.625 mg/g.

5. Estudio de la Cinética de Adsorción:

La cinética de adsorción de Cu(II) en las CN y CNM siguen un modelo de adsorción que se ajusta a la ecuación de pseudo-segundo orden, lo indicando que el proceso se controla por la formación de enlaces entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente.
Para la CN, los valores obtenidos de la constante de velocidad (K_2) fue de 0.036 mg^{-1} min^{-1} y la capacidad máxima de adsorción en las condiciones experimentales de la cinética (q_e) fue de 19.841 mg/g, además del buen ajuste de los datos experimentales con el modelo de pseudo-segundo orden, con un coeficiente de correlación (r^2) de 0.9998 refuerzan esta conclusión.

Para la CNM, K_2 resultó con un valor de 0.0703 mg^{-1} min^{-1}, q_e fue de 13.055 mg/g y r^2=0.9998.

Además, el tiempo de equilibrio obtenido de la cinética de adsorción sugiere que el proceso de adsorción se alcanza relativamente rápido, con un cambio significativo en la cantidad de iones adsorbidos en los primeros minutos de contacto. Estos resultados proporcionan evidencia de que el adsorbente tiene una buena capacidad para capturar los iones Cu(II) en un corto período de tiempo, lo que podría ser útil para aplicaciones de remoción de metales pesados en soluciones acuosas.

6. Comparación de la Cáscara de Naranja (CN) y la Cáscara de Naranja Modificada (CNM):

La cáscara de naranja (CN) demostró un mejor desempeño en términos de capacidad máxima de adsorción y capacidad cinética. Sin embargo, la cáscara modificada (CNM) exhibió una mayor rapidez en la adsorción. Esto sugiere que la modificación con hidróxido férrico podría ser beneficiosa en aplicaciones donde se requiera una adsorción rápida, aunque sacrifica parte de la capacidad máxima.

- La CN sería adecuada para sistemas donde se priorice la capacidad total de adsorción, como tratamiento de aguas con altas concentraciones de Cu(II).

- La CNM podría usarse en procesos de tratamiento con tiempos de contacto limitados, dada su velocidad de adsorción más alta.

7. Análisis de los picos observados de los espectros ATR de la CN

Se describen los principales picos observados en el espectro ATR (Anexo C) y su relación con los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja:

- **Picos en el rango de 700-900 cm^{-1}**: Estos picos se relacionan con las vibraciones C-H y C-C de compuestos orgánicos presentes en la cáscara de naranja, como flavonoides y aceites esenciales. Los picos a 722 cm^{-1}, 735 cm^{-1}, 744 cm^{-1} y 771 cm^{-1} corresponden a estos compuestos.

- **Picos alrededor de 1000-1300 cm^{-1}**: Este rango está asociado con vibraciones C-O y C-H, típicas de polisacáridos y pectinas, los cuales son abundantes en la cáscara de naranja. Los picos a 1132 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} están relacionados con estos enlaces.

- **Picos en el rango de 2000-3500 cm^{-1}**: Los picos a 2018 cm^{-1}, 2045 cm^{-1} y en el rango de 3292 cm^{-1} a 3454 cm^{-1} corresponden a vibraciones O-H, asociadas con compuestos fenólicos y ácidos orgánicos presentes en la cáscara de naranja, como el ácido cítrico.

8. Análisis de los picos observados de los espectros ATR de la CNM

Este espectro refleja los cambios inducidos por la modificación de la cáscara de naranja con hidróxido férrico, especialmente en los grupos funcionales relacionados con la interacción de este.

Los picos observados en el espectro de la cáscara de naranja modificada presentan algunas diferencias con respecto al espectro de la cáscara no modificada, lo que indica que la modificación con hidróxido férrico ha alterado la estructura química de la muestra. A continuación, se destacan algunos picos importantes:

- **Picos en el rango de 700-900 cm^{-1}**: Se observan picos a 694.898 cm^{-1}, 721.131 cm^{-1}, 735.467 cm^{-1}, 817.022 cm^{-1}, que corresponden a las vibraciones **C-H** y **C-C** de compuestos orgánicos como flavonoides y aceites esenciales. La intensidad de estos picos es ligeramente diferente en comparación con la muestra sin modificar, lo que podría indicar una interacción con el hidróxido férrico.
- **Picos en el rango de 900-1200 cm^{-1}**: En esta región se observan picos a 909.702 cm^{-1}, 925.913 cm^{-1}, 943.110 cm^{-1}, que están asociados con vibraciones C-O de polisacáridos y pectinas. Los picos muestran una intensidad similar a la muestra sin modificar, lo que indica que estos compuestos no han sido significativamente alterados por la modificación.
- **Picos en el rango de 2000-3500 cm^{-1}:** Los picos en 1953.496 cm^{-1}, 2008.015 cm^{-1}, y 2017.172 cm^{-1} podrían estar relacionados con la presencia de grupos C=O y O-H, lo que sugiere interacciones entre los grupos funcionales de la cáscara de naranja y el hidróxido férrico. Además, los picos en 3457.656 cm^{-1} y 3490.011 cm^{-1} están relacionados con vibraciones O-H de compuestos fenólicos, lo que indica que el hidróxido férrico interactuó con los compuestos fenólicos de la cáscara.

A pesar de las interacciones observadas entre los compuestos fenólicos de la cáscara de naranja y las micropartículas de hidróxido férrico, los resultados experimentales en cuanto a la capacidad de adsorción indican que la cáscara de

naranja modificada no mostró un mejor desempeño que la cáscara de naranja sin modificar.

Aunque la modificación con hidróxido férrico podría haber favorecido la interacción entre los grupos funcionales de la cáscara, los resultados experimentales sugieren que esta modificación no fue suficiente para mejorar significativamente la capacidad de adsorción. Es posible que la cantidad de hidróxido férrico aplicada no haya sido suficiente para generar una alteración significativa en la estructura de la cáscara que mejore su capacidad de adsorción de iones metálicos. Además, la estructura química de la cáscara de naranja, rica en compuestos fenólicos y polisacáridos, podría haber sido suficiente para la adsorción de los iones sin necesidad de modificación.

VII. CONCLUSIONES

1. La comparación de la capacidad de adsorción de Cu (II) entre las cáscaras de naranja (CN) y las cáscaras de naranja modificadas (CNM) con micropartículas de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) ha mostrado que las CN presentan una mayor capacidad máxima de adsorción (qmax = 26.250 mg/g) en relación con las CNM (qmax = 15.625 mg/g). Esto demuestra que, bajo las condiciones experimentales de pH ácido y concentración de Cu (II), las cáscaras de naranja sin modificar tienen un mejor desempeño en la adsorción de Cu (II), lo que valida la hipótesis de que las cáscaras no modificadas poseen una mayor capacidad de adsorción en estas condiciones.

2. La adsorción de Cu (II) en ambas cáscaras (CN y CNM) fue más eficaz a un pH de 4.5, lo que demuestra que el pH influye de manera significativa en la capacidad de adsorción. A pH más bajos (3 y 3.5), la eficiencia de adsorción disminuyó, ya que las especies de Cu (II) permanecieron más solubles. Estos resultados respaldan la hipótesis de que se anticipa una mayor eficiencia de adsorción en condiciones de pH ácido.

3. La cinética de adsorción de Cu (II) se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, lo que indica que la adsorción está determinada por la formación de enlaces entre los iones Cu (II) y los grupos funcionales de las cáscaras. La cáscara de naranja presentó una mayor capacidad de adsorción (qe = 19.841 mg/g) en comparación con la cáscara modificada (qe = 13.055 mg/g), aunque la CNM mostró una adsorción más rápida, alcanzando el equilibrio en menor tiempo. El modelo cinético mostró una excelente correlación ($r^2 = 0.9998$) para ambas cáscaras, lo que refuerza la hipótesis de que la adsorción en ambas sigue un proceso controlado por los enlaces entre los iones metálicos y los grupos funcionales de los adsorbentes.

4. Se esperaba que la modificación con $Fe(OH)_3$ mejore la capacidad de adsorción pero a pesar de la expectativa de una mayor eficiencia, las cáscaras modificadas no superaron la capacidad de adsorción de las cáscaras naturales bajo las condiciones experimentales evaluadas. Se

sugiere que la modificación podría ser más efectiva para la adsorción de otros contaminantes, como cationes multivalentes (Pb(II), Cd(II)) o aniones específicos (AsO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$), debido a la mayor afinidad de las micropartículas de hidróxido férrico hacia estos tipos de especies químicas.

5. El espectro ATR de la cáscara de naranja revela la presencia de diversos compuestos orgánicos, como flavonoides, ácidos carboxílicos, pectinas y aceites esenciales. Estos resultados confirman la composición química esperada en la cáscara de naranja, destacándose las bandas características de los grupos hidroxilo y carboxilo. Por otro lado, el espectro ATR de la cáscara de naranja modificada muestra que la modificación con hidróxido férrico generó algunas interacciones con los compuestos fenólicos, aunque estas no resultaron en una mejora significativa en la capacidad de adsorción de la cáscara. En comparación con la cáscara de naranja sin modificar, la modificación no demostró ser beneficiosa para la adsorción de iones metálicos bajo las condiciones experimentales utilizadas.

6. Los resultados experimentales indican que, aunque la modificación con hidróxido férrico puede aumentar la velocidad de adsorción, no fue suficiente para mejorar de manera significativa la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja. En consecuencia, la cáscara de naranja sin modificar se presenta como un material eficiente para la remoción de Cu (II) en soluciones acuosas, destacándose por su buen rendimiento tanto en términos de capacidad como de cinética de adsorción.

VIII. RECOMENDACIONES

1. Evaluar métodos alternativos de incorporación de $Fe(OH)_3$, como técnicas de impregnación por solución, activación química o uso de nanopartículas más pequeñas para mejorar la accesibilidad de los sitios activos.
2. Probar diferentes proporciones de cáscara de naranja y micropartículas para maximizar la sinergia entre los materiales.
3. Extender el estudio a otros metales pesados (como Pb(II) y Cd(II)) y aniones específicos (como AsO_4^{3-} y $Cr_2O_7^{2-}$) para determinar la eficiencia de los adsorbentes modificados en la remoción de una variedad más amplia de especies químicas.
4. Probar los adsorbentes en sistemas de aguas contaminadas reales para evaluar su efectividad bajo condiciones más complejas y con presencia de múltiples contaminantes.
5. Investigar la posibilidad de integrar los adsorbentes estudiados con otras tecnologías de remoción, como membranas de filtración o procesos de electrocoagulación, para mejorar la eficiencia general del tratamiento de aguas.
6. Llevar a cabo un análisis económico y ambiental del proceso de producción y uso de los adsorbentes para asegurar que su aplicación sea viable en escenarios de gran escala.
7. Promover la capacitación de comunidades locales en el uso de materiales adsorbentes derivados de residuos orgánicos para el tratamiento de aguas contaminadas, fomentando prácticas sostenibles y accesibles.

IX. BIBLIOGRAFIA

1. Sarria, R., Gallo, J., & Benítez, R. (2020). Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas. Caso Cromo y Mercurio. Journal de Ciencia e Ingeniería, 12 (Septiembre N° 1), 94–109. https://doi.org/10.46571/JCI.2020.1.8

2. Aguilar, M., & Flores, C. (2018). Evaluación de la cáscara de naranja (citrus cinensis) como material adsorbente natural de Ion Metálico Cu(II). 129. http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/7105/IQagsamb.pdf?sequence=1&isAllowed=y

3. Ramos, P. A., & Souza, F. G. (2018). "Orange peel waste as a biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions." Environmental Science and Pollution Research, 25(2), 1421-1430. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0399-9

4. Palomino, P. R. S., & Villanueva, L. S. (2017). Eliminación de plomo y fierro por bioadsorción con cascara de naranja (citrus sinensis) en residuos líquidos provenientes de Southern Perú. Ii, 1–74.

5. Tejada Tovar, C., Herrera, A., & Nuñez Zarur, J. (2016). REMOCIÓN DE PLOMO POR BIOMASAS RESIDUALES DE CÁSCARA DE NARANJA (Citrus sinensis) Y ZURO DE MAÍZ (Zea mays) REMOVAL OF LEAD USING RESIDUAL BIOMASS OF ORANGE PEEL AND CORNCOB. 169–178.

6. Valderrama, T., & Ramirez, M. (2016). Bioadsorción de cobre, cadmio y manganeso con cáscara de naranja de las aguas de la laguna Colquicocha. Universidad Nacional Del Callao. http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/1733

7. Martínez, L. L., & González, L. L. (2016). "Characterization of modified adsorbents using SEM and FTIR techniques." Materials Characterization, 111, 91-97. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.019

8. Hernández, M. S., & López, M. M. (2015). "Modification of natural adsorbents with iron hydroxide to enhance the adsorption capacity for heavy metals." Journal of Environmental Management, 151, 123-130. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.017

9. Mendoza, L. V., & Molina, N. F. (2015). BIOSORCIÓN DE Cd, Pb y Zn POR BIOMASA PRETRATADA DE ALGAS ROJAS, CÁSCARA DE NARANJA Y TUNA. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 43–60. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91139263004

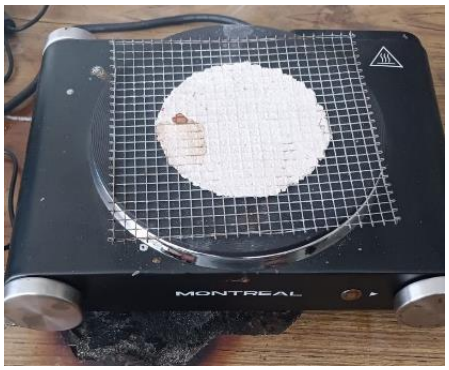
10. Gao, Y., Yang, Z., & Li, Z. (2014). "Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions using modified natural adsorbents." Journal of Hazardous Materials, 275, 92-99.

ANEXOS

ANEXO A

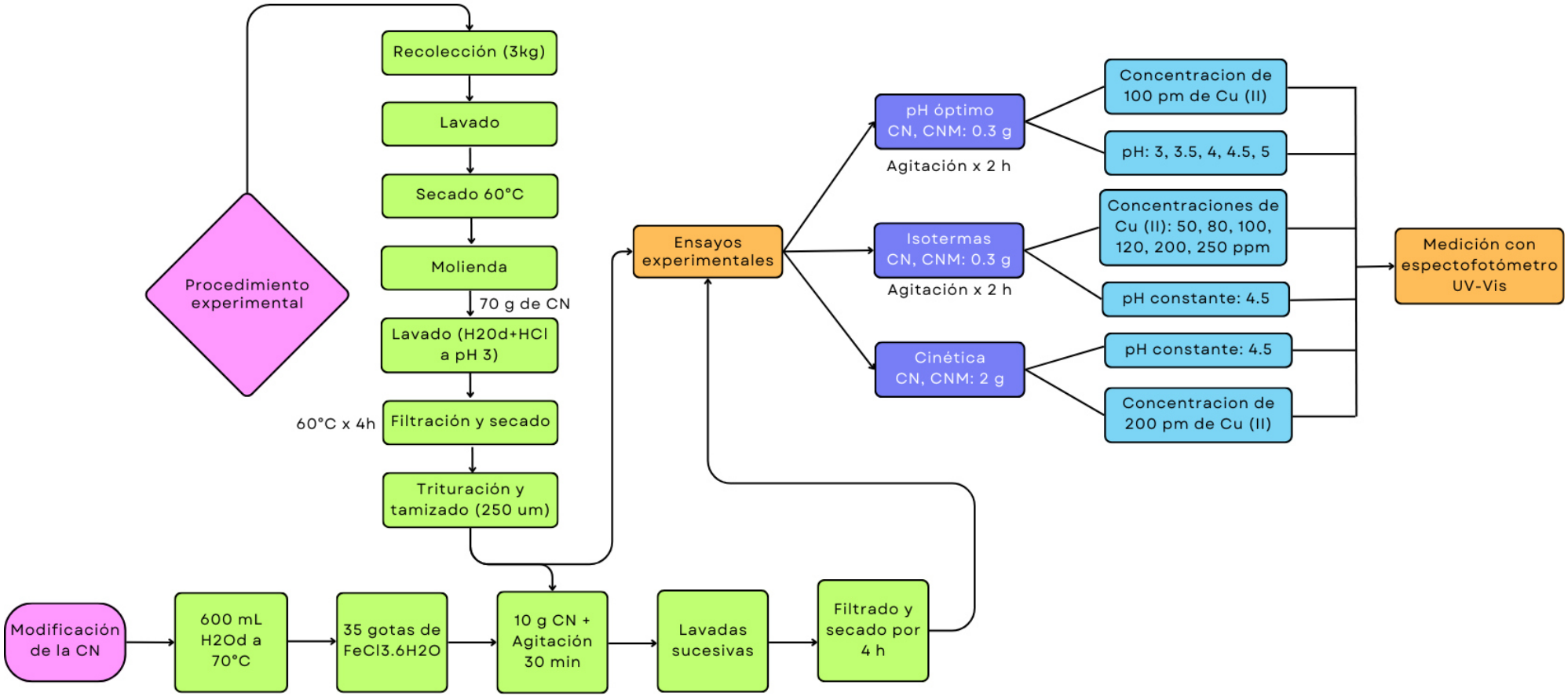
Fotos de los Equipos de Laboratorio utilizados

Equipos de Laboratorio	
	
1. Balanza Analítica	2. Potenciómetro
	
3. Estufa	4. Agitador Magnético
	
5. Agitador Orbital	6. Espectofotómetro UV-Vis

	
7. Deshidratador	8. Tamiz
	
9. Molino de cuchillas	10.Agitador de paletas
	
11. Bomba de vacío	12. Cocinilla

ANEXO B

Diagrama del Procedimiento experimental:



ANEXO C

Procedimiento experimental:

1. Recolección y lavado de cáscara de naranja



2. Cáscara de naranja deshidratada



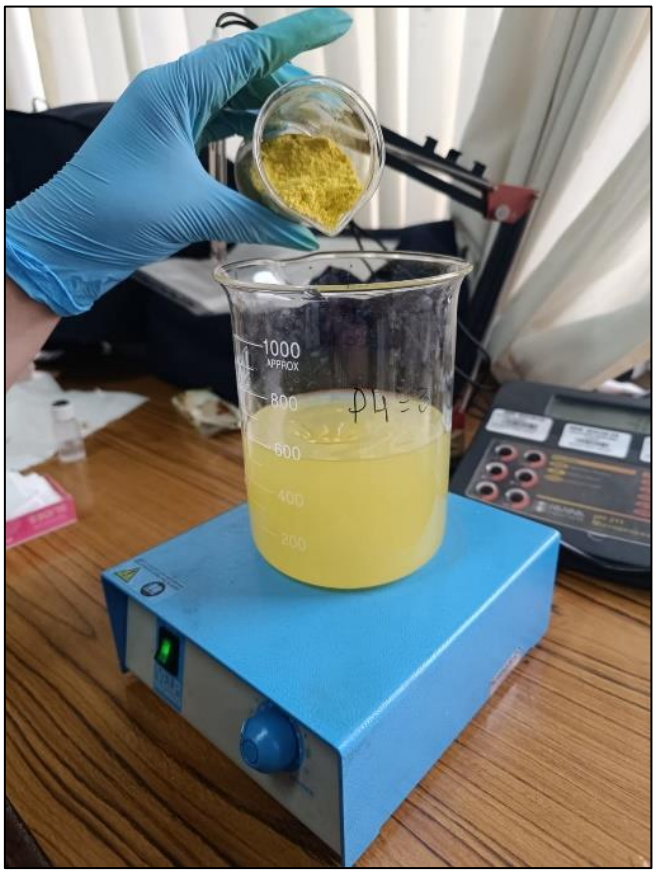
3. La cáscara de naranja se molió con el molino de cuchillas inoxidables



4. La cáscara de naranja molida fue reservada en dos frascos de vidrio



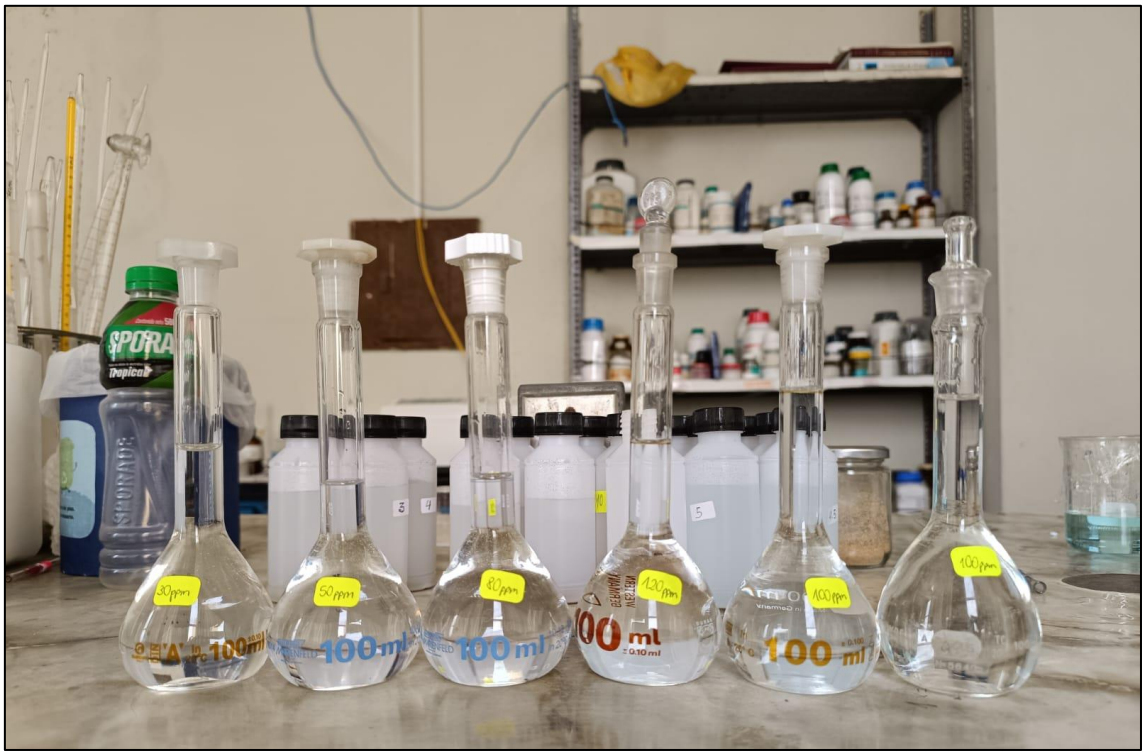
5. Se pesó 70 g de CN y se mezcló con solución de HCl + Agua a pH 3



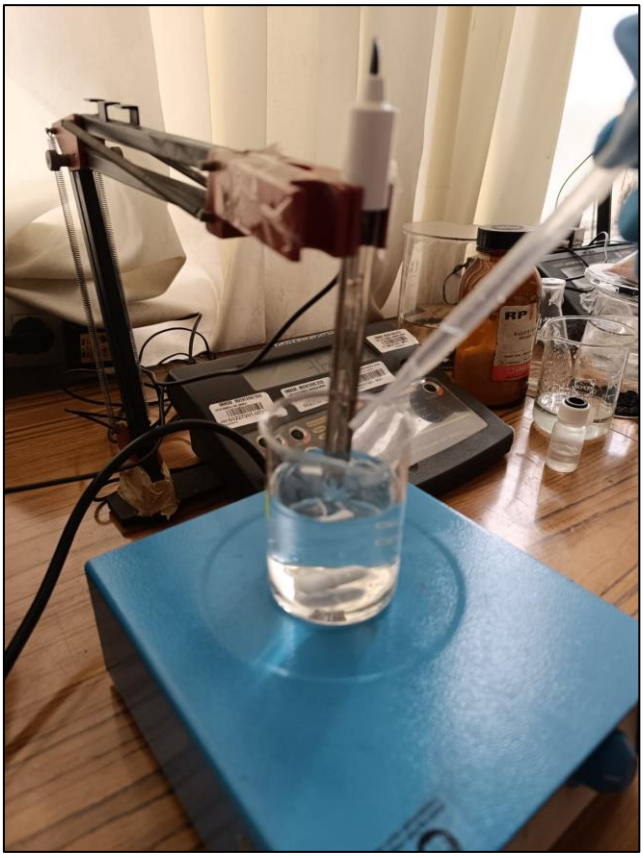
6. Pesado del $CuCl_2.2H_2O$ para la preparación de solución de 1000 ppm de Cu(II)



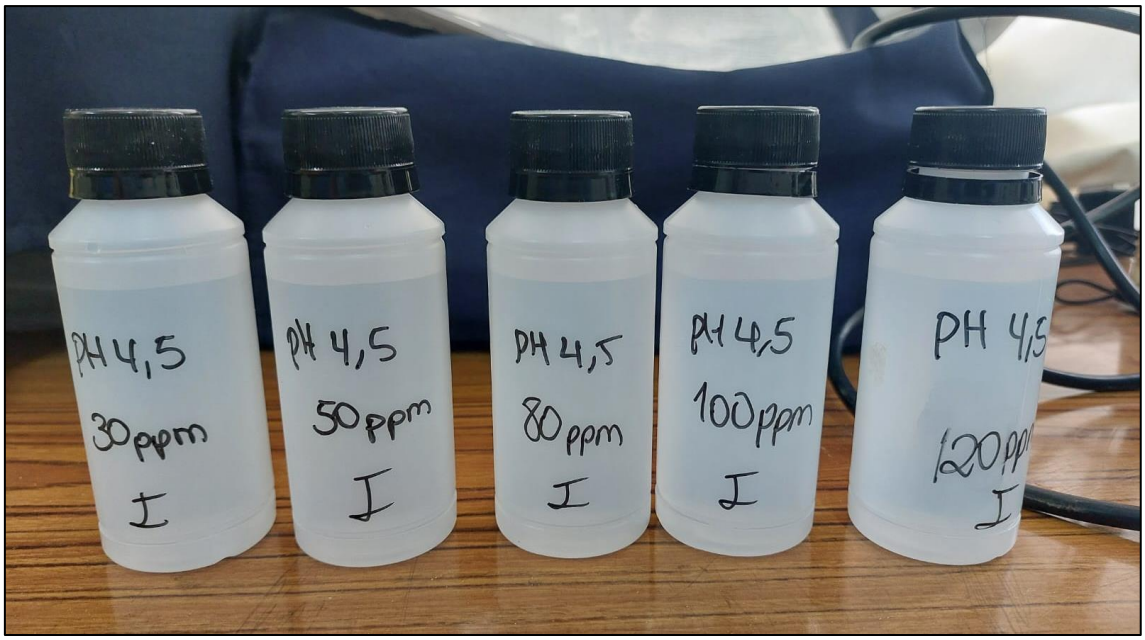
7. Preparación de las diluciones de Cu (II) para la realización de las isotermas y del pH óptimo



8. Acondicionamiento del pH para cada dilución



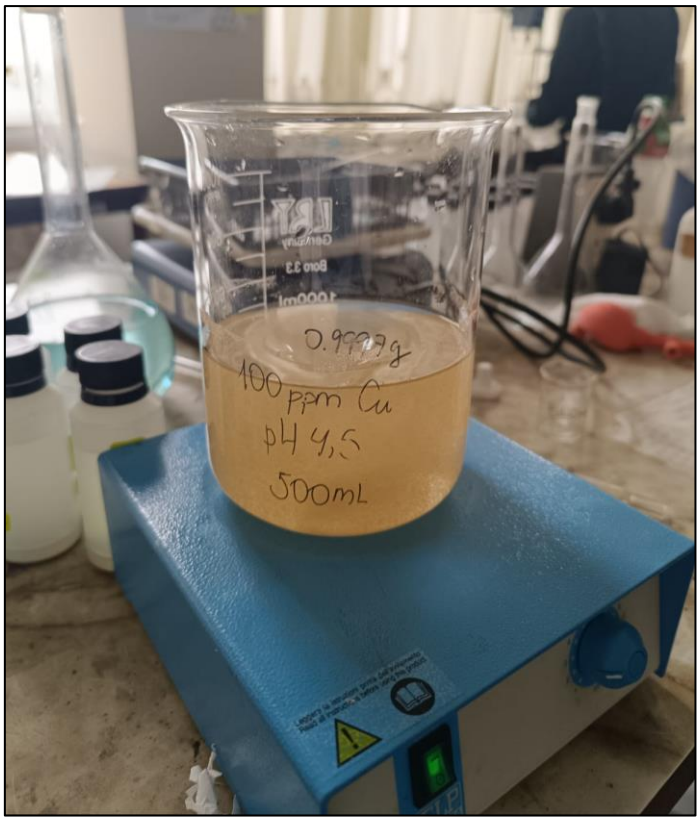
1. Diluciones acondicionadas, listas para agregar CN y CNM



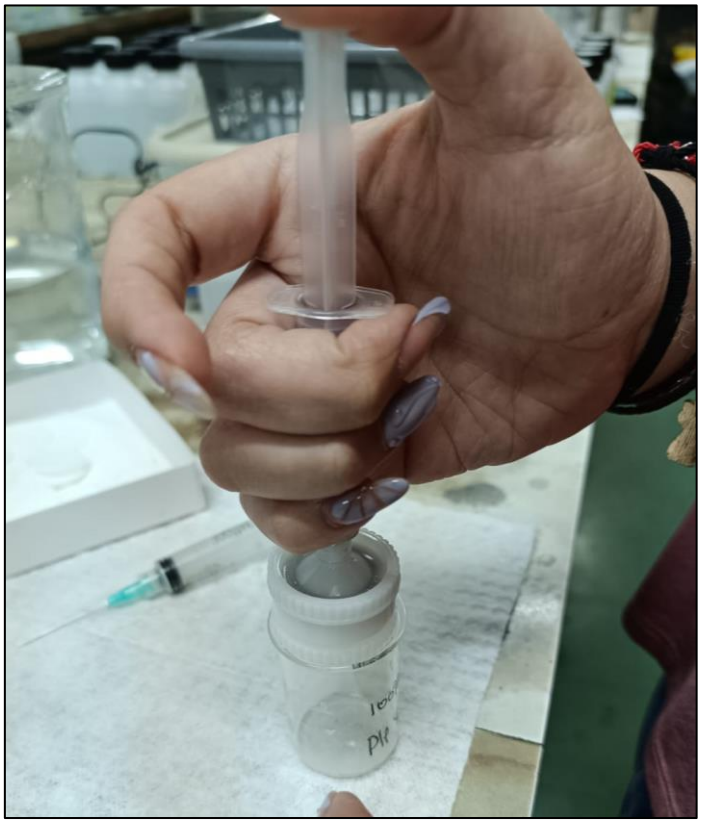
2. Agitación de las pruebas de pH óptimo e isotermas de adsorción



3. Prueba de cinética de adsorción de la CN



4. Filtración de las muestras



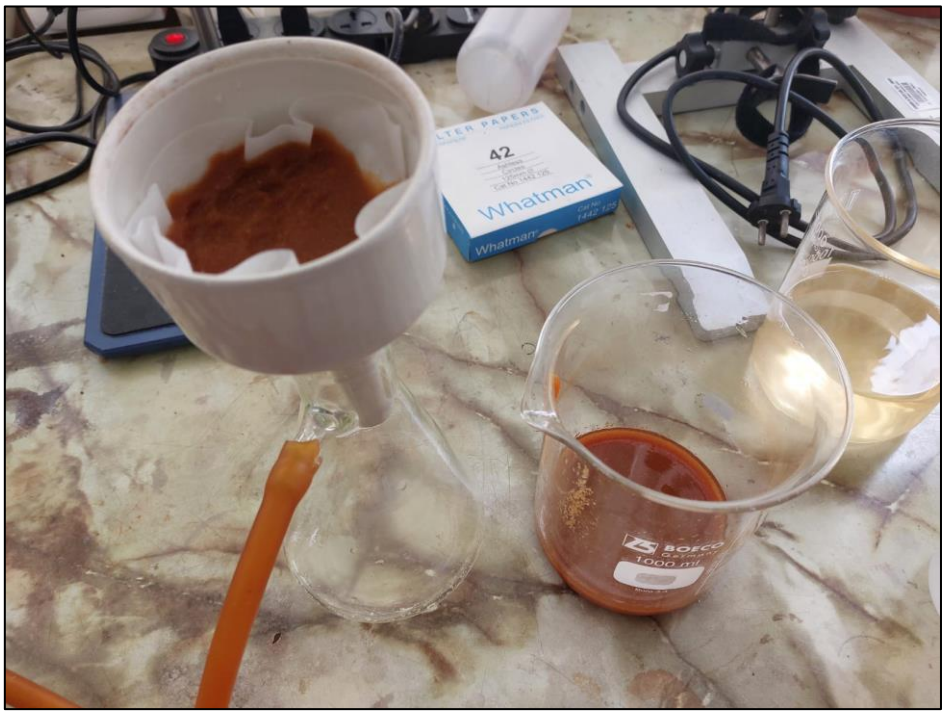
13. Calentamiento de H_2O_d a 70°C, para la modificación de la CN



14. Agitación de la CNM con el agitador de paletas



15. Filtración de la CNM



16. CNM filtrada, lista para llevar a sequedad



17. Equipo ATR para la caracterización de la CN y CNM



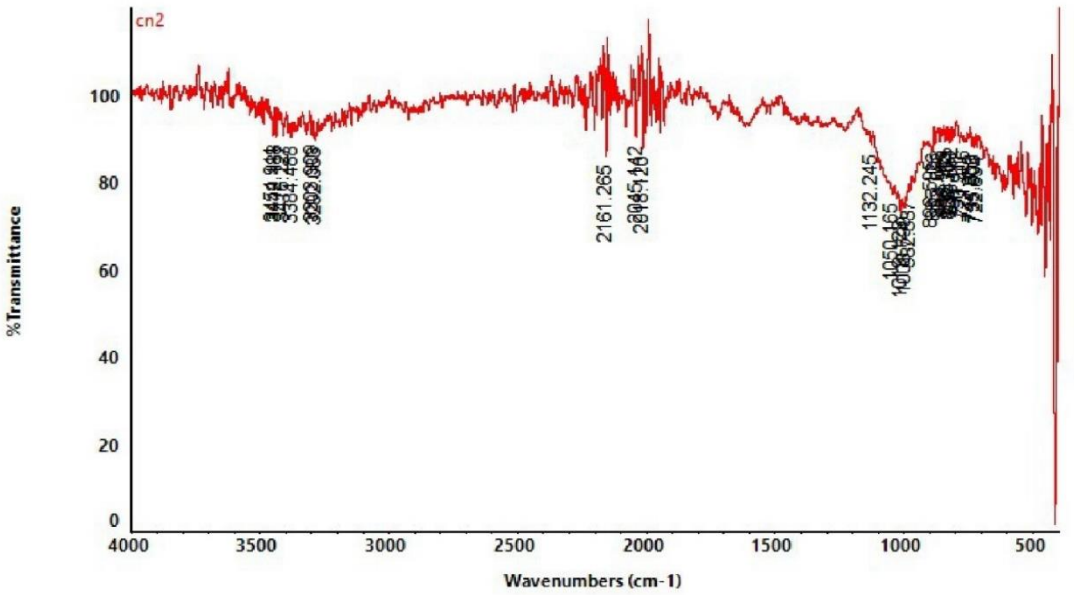
ANEXO D

Espectro ATR de la cáscara de naranja:

thermo scientific

Report created: 12/2/2024 2:49 PM (GMT-05:00)

cn2



Regions:

Region 1: 3670.92-719.89
Threshold: 90.898
Sensitivity: 50.000

Title: cn2
Number of sample scans: 16
Number of background scans: 16
Instrument Serial: BDM2210037
Smart Accy: X85422
Model: Nicolet Summit
Source: IR
Detector: DTGS KBr
Smart Accessory Title: Everest ATR
Smart Accessory ID: X85422
Crystal type: : Diamond
Beamsplitter: KBr
Sample spacing: 1.0
Digitizer bits: 24
Optical velocity: 0.4747
Aperture: 100.0
Sample gain: 1.0
High pass filter: 1.0
Low pass filter: 11000.0
Comments: None

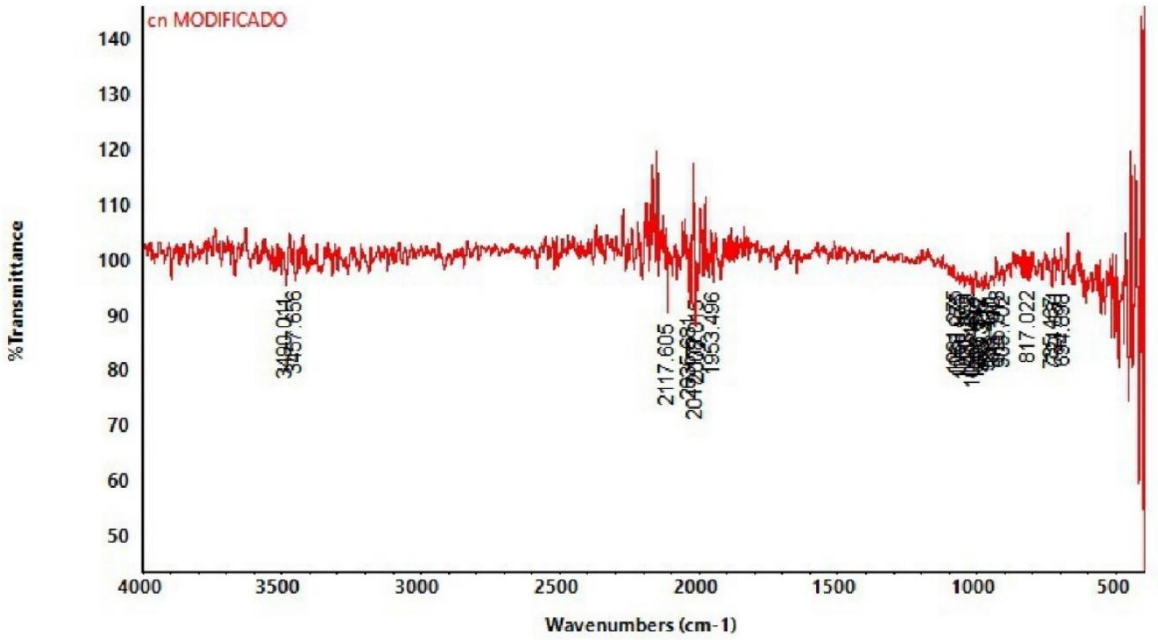
Position	Intensity
722.694	87.950
735.800	88.119
744.859	88.345
771.406	89.279
790.911	88.956
816.612	90.018
828.354	88.892
838.471	89.904
846.115	89.232
868.098	89.201
885.126	88.530
896.595	86.852
982.537	77.888
1003.799	74.277
1019.123	73.257
1050.165	77.237
1132.245	88.716
2018.120	87.803
2045.142	90.265
2161.265	85.876
3292.083	89.791
3303.909	90.547
3384.488	90.177
3416.227	90.646
3442.188	90.464
3454.911	90.720

Espectro ATR de la cáscara de naranja modificada

thermo scientific

Report created: 12/2/2024 2:53 PM (GMT-05:00)

cn MODIFICADO



Regions:

Region 1: 3758.55-663.05
Threshold: 96.033
Sensitivity: 50.000

Title: cn MODIFICADO
Number of sample scans: 16
Number of background scans: 16
Instrument Serial: BDM2210037
Smart Accy: X85422
Model: Nicolet Summit
Source: IR
Detector: DTGS KBr
Smart Accessory Title: Everest ATR
Smart Accessory ID: X85422
Crystal type: : Diamond
Beamsplitter: KBr
Sample spacing: 1.0
Digitizer bits: 24
Optical velocity: 0.4747
Aperture: 100.0
Sample gain: 1.0
High pass filter: 1.0
Low pass filter: 11000.0
Comments: None

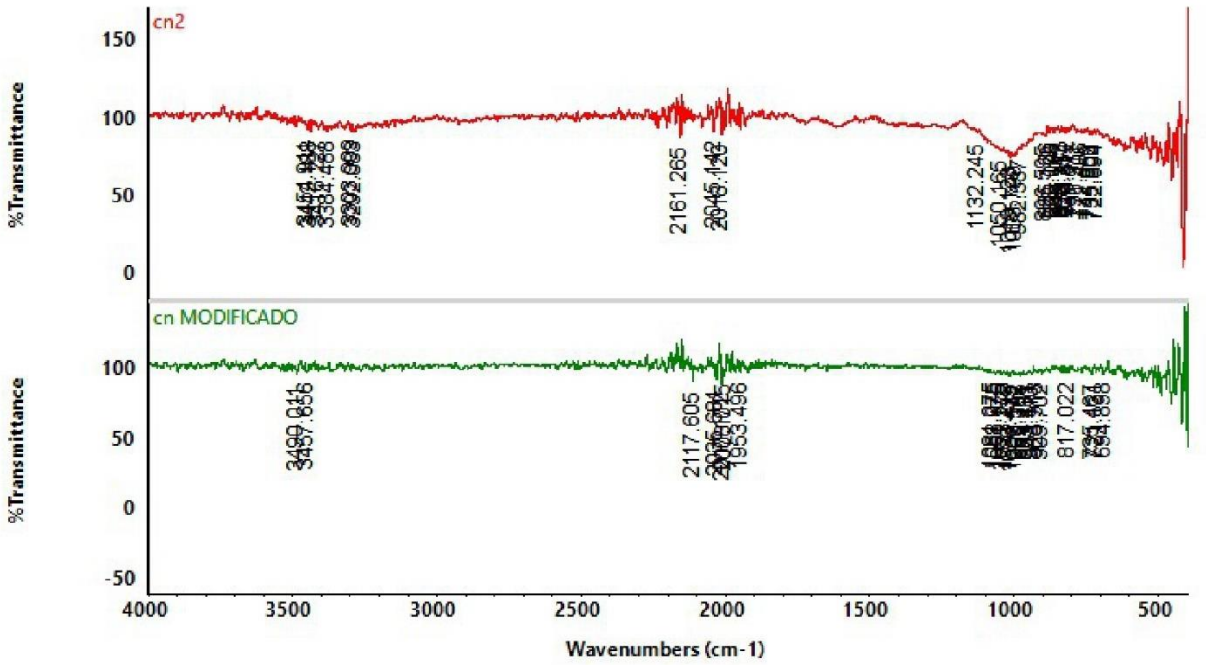
Position	Intensity
694.898	95.226
721.131	95.863
735.467	94.845
817.022	95.846
909.702	95.045
925.913	95.855
943.110	94.928
963.431	94.393
982.305	94.199
996.542	94.616
1003.572	94.653
1020.435	93.442
1033.279	95.266
1051.175	94.872
1068.975	95.262
1081.275	95.796
1953.496	95.670
2008.015	94.034
2017.172	87.589
2035.681	91.252
2117.605	90.245
3457.656	95.866
3490.011	94.901

Comparación de los espectros de la CN y CNM

thermo scientific

Report created: 12/2/2024 2:54 PM (GMT-05:00)

Multiple Spectra



Title: cn2
Number of sample scans: 16
Number of background scans: 16
Instrument Serial: BDM2210037
Smart Accy: X85422
Model: Nicolet Summit
Source: IR
Detector: DTGS KBr
Smart Accessory Title: Everest ATR
Smart Accessory ID: X85422
Crystal type: : Diamond
Beamsplitter: KBr
Sample spacing: 1.0
Digitizer bits: 24
Optical velocity: 0.4747
Aperture: 100.0
Sample gain: 1.0
High pass filter: 1.0
Low pass filter: 11000.0
Comments: None

Title: cn MODIFICADO
Number of sample scans: 16
Number of background scans: 16
Instrument Serial: BDM2210037
Smart Accy: X85422
Model: Nicolet Summit
Source: IR
Detector: DTGS KBr

Smart Accessory Title: Everest ATR
Smart Accessory ID: X85422
Crystal type: : Diamond
Beamsplitter: KBr
Sample spacing: 1.0
Digitizer bits: 24
Optical velocity: 0.4747
Aperture: 100.0
Sample gain: 1.0
High pass filter: 1.0
Low pass filter: 11000.0
Comments: None