



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

**Obtención de carbón activado a partir de cáscara de
naranja agria (*Citrus × aurantium*) y su aplicación
como adsorbente de Cobre (II) en aguas residuales**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

JUAN DE DIOS VASQUEZ VALENZUELA

Hermosillo, Sonora

Abril de 2023

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 11 de abril de 2023.

DR. PAUL ZAVALA RIVERA
JEFE DEL DEPARTAMENTO
INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional "Obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja agria (*Citrus × aurantium*) y su aplicación como adsorbente de Cobre (II) en aguas residuales", presentada por:

JUAN DE DIOS VASQUEZ VALENZUELA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

11/abril/2023
Fecha

Guadalupe Lopez Avilés
DRA. GUADALUPE LOPEZ AVILÉS

11/abril/2023
Fecha

R. Gpe Mz M.
DRA. RAMONA GUADALUPE MARTÍNEZ MEZA

11/04/23
Fecha

[Signature]
DRA. AURORA MARGARITA PAT ESPADAS

11/ABRIL/2023
Fecha

[Signature]
DR. JONATHAN DE LA VEGA OLIVAS

Dedicatoria

En primera instancia agradezco a Dios nuestro creador por haberme dado salud, sabiduría y fuerza durante el transcurso de mi vida y carrera profesional para alcanzar mis metas.

Dedico con todo mi corazón mi tesis a mi familia, pues sin ella no lo había logrado, por su comprensión y estímulo contante. Además, su apoyo incondicional a lo largo de mis estudios.

A mi directora de tesis Guadalupe López Avilés, mis compañeros y a la universidad en general, que de una y otra forma me apoyaron en la realización de este trabajo.

Agradecimientos

Agradezco mucho por la ayuda de mis maestros, compañeros y universidad de Sonora, por todos los conocimientos que me han otorgado.

A Dios y maestros, por sus enseñanzas para desarrollarme profesionalmente y haberme brindado su apoyo a través de estos años.

A mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante mi formación académica estuvieron a mi lado apoyándome en esta etapa de mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
I.1. Introducción.....	1
I.2. Objetivos.....	2
I.2.1. Objetivo General.....	2
I.2.2. Objetivos Específicos.....	2
I.3. Justificación.....	2
II. ANTECEDENTES.....	3
II.1. Metales Pesados.....	3
II.1.1. Contaminación por Cobre.....	4
II.1.2. Límites Máximos Permisibles.....	5
II.2. Métodos para la Remoción de Metales Pesados	6
II.2.1. Precipitación Química.....	7
II.2.2. Reducción	7
II.2.3. Ósmosis Inversa.....	8
II.2.4. Adsorción.....	8
II.2.5. Fitorremediación	9
II.2.6. Bioadsorción	9
II.3. Adsorción para la Remoción de Metales.....	10
II.3.1. Adsorción Física.....	10
II.3.2. Adsorción Química	11
II.4. Equilibrio de Adsorción	11
II.4.1. Isoterma de Langmuir	12
II.4.2. Isoterma de Freundlich	14
II.5. Factores que Afectan la Adsorción de Metales Pesados	14
II.5.1. Tipo de Material Adsorbente.....	15
II.5.2. Tamaño de Partícula.....	15

II.5.3. Tipo de Metal	16
II.5.4. pH de la Solución Acuosa	16
II.5.5. Fuerza Iónica de la Solución	16
II.5.6. Tiempo de Equilibrio	18
II.5.7. Temperatura.....	18
II.5.8. Concentración Inicial del Metal.....	18
II.5.9. Naturaleza del Adsorbato	19
II.6. Bioadsorbentes.....	19
II.7. Naranja Agría.....	22
II.7.1. Cultivo de Naranja.....	23
II.7.2. Residuos de Naranjas y su uso como bioadsorbente.	25
II.8. Carbón Activado	27
II.8.1. Generalidades del Carbón Activado	27
II.8.2. Tipos de Carbones Activados	28
II.8.3. Aplicaciones del Carbón Activado.....	29
II.9. Preparación de Carbón Activado.....	29
II.9.1. Activación	30
III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
III.1. Obtención de la Materia Prima	32
III.2. Preparación del Bioadsorbente	33
III.2.1. Secado de cáscara.....	33
III.2.2. Trituración.....	33
III.2.3. Activación Química.....	33
III.2.4. Lavado	35
III.2.5. Secado	36
III.2.6. Trituración.....	36
III.3. Caracterización Fisicoquímica de la Cáscara de Naranja Agría	37
III.4. Cargas Superficiales.....	37
III.5. Densidad Aparente.....	38
III.6. Técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
III.7. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS).....	39

III.8. Pruebas de Bioadsorción	40
III.9. Isotermas de adsorción	41
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
IV.1. Obtención de Carbón Activado a Partir de Cáscaras de Naranja Agria (<i>Citrus x aurantium</i>).....	44
IV.2. Caracterización Fisicoquímica de la Cáscara de Naranja Agria (<i>Citrus x aurantium</i>).....	44
IV.3. Punto de Carga Cero (PZC)	44
IV.4. Densidad Aparente	46
IV.5. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	47
IV.6. Isotermas de Adsorción	48
IV.6.1. Isoterma de Langmuir	50
IV.6.2. Isoterma de Freundlich.....	53
IV.7. Porcentaje de Remoción	58
IV.8. Análisis de la Capacidad de Adsorción Respecto al pH	59
IV.9. Análisis del Porcentaje de Remoción Respecto a la Concentración Inicial y al pH.....	60
IV.10. Análisis de la Capacidad de Adsorción Respecto a la Concentración Inicial y al pH	61
IV.11. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS)	62
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	64
V.1. Conclusiones	64
V.2. Recomendaciones	65
VI. ANEXOS.....	66
ANEXO A	66
ANEXO B	67
BIBLIOGRAFÍA.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tecnologías de remediación de metales pesados.	7
Figura 2. Árbol de naranja agria (<i>Citrus x aurantium</i>) con fruto.	22
Figura 3. Muestra de la cáscara de naranja agria húmeda recolectada.	32
Figura 4. Muestra de la cáscara de naranja agria seca.	32
Figura 5. Cáscara de naranja seca y triturada.	33
Figura 6. Mezcla de cáscara de naranja agria triturada con ácido fosfórico al 30%.	34
Figura 7. Muestras dentro de la mufla.	34
Figura 8. Muestras carbonizadas.	35
Figura 9. Muestra de carbón activado lavado.	35
Figura 10. Carbón seco con bajas concentraciones de ácido fosfórico (H_3PO_4).	36
Figura 11. Carbón en polvo, listo para análisis.	36
Figura 12. Muestras para la determinación del punto de carga cero.	37
Figura 13. Preparación de concentraciones iniciales.	40
Figura 14. Determinación del pH de las soluciones sintéticas.	41
Figura 15. Soluciones con carbón activado.	42
Figura 16. Filtración al vacío para la remoción de carbón activado.	43
Figura 17. Grafica comparativa para analizar el punto de carga cero.	46
Figura 18. Determinación de la densidad aparente.	47
Figura 19. Espectro del carbón activado obtenido en FTIR, con y sin bromuro de potasio (KBr).	48
Figura 20. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 3.	50
Figura 21. Isoterma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 3.	51
Figura 22. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 4.	51
Figura 23. Isoterma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 4.	52

Figura 24. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 5.	52
Figura 25. Isoterma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 5.	53
Figura 26. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 3.	54
Figura 27. Isoterma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 3.	55
Figura 28. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 4.	56
Figura 29. Isoterma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 4.	56
Figura 30. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 5.	57
Figura 31. Isoterma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 5.	57
Figura 32. Remoción de Cu (II) a partir del bioadsorbente carbón activado a diferentes pH.	58
Figura 33. Capacidad de bioadsorción de Cu (II) en función del pH de la disolución.	59
Figura 34. Porcentaje de remoción de Cu (II) en función de la concentración inicial.	60
Figura 35. Capacidad de bioadsorción “q” en función de la concentración inicial y el pH.	61
Figura 36. a) Micrografía de la muestra del carbón activado antes de la adsorción. b) Micrografía de la muestra del carbón activado después de la adsorción.	62
Figura 37. a) EDS de la superficie del carbón antes de la adsorción. b) EDS de la superficie del carbón después de la adsorción.	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros. Tomada de NOM-001-SEMARNAT-2021.	6
Tabla II. Materiales bioadsorbentes usados para la adsorción de metales pesados, (Tejada-Tovar, et al., 2015).	20
Tabla III. Principales ventajas y desventajas del uso de biomasa viva y muerta en el proceso de adsorción, (Tejada-Tovar, et al., 2015).	21
Tabla IV. Características fisicoquímicas de la cáscara de naranja agria (<i>citrus x aurantium</i>)	44
Tabla V. pH de los carbones activados obtenidos.	45
Tabla VI. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.....	49

RESUMEN

La bioadsorción es un proceso que permite la captación pasiva de iones metálicos, debido a la propiedad que diversas biomásas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos. La aplicación de materiales de bajo costo obtenidos a partir de diferentes biomásas provenientes de la flora microbiana, algas y residuos agroindustriales ha sido investigada para reemplazar el uso de métodos convencionales en la remoción de contaminantes, tales como los metales pesados. El presente trabajo se enfocó en la obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja agria (*Citrus x aurantium*) y la evaluación de su capacidad de adsorción de cobre (II) en aguas residuales. En la primera etapa se realizó el secado de la cáscara de naranja agria, en donde se procesaron 3 muestras de 1 kg de cáscara húmeda. De cada muestra, se obtuvo el 43% de la cáscara seca. Este porcentaje de cáscara seca se trituró y se le agregó ácido fosfórico (H_3PO_4) al 30%, para su activación química. Posteriormente, se llevó a cabo la carbonización. En esta segunda etapa, la mezcla del ácido y cáscara se dejaron en una atmósfera inerte durante 3 horas a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Después de este proceso, el carbón obtenido fue sometido a un lavado con agua destilada, para quitar el exceso de ácido. El carbón lavado se puso a secar durante 24 horas a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. En la tercera etapa del trabajo, se evaluó el pH óptimo para llevar a cabo la bioadsorción, así como también la concentración inicial óptima del adsorbente. Se colocó una solución de $CuSO_4$ a distintas concentraciones (26, 42, 90, 170 y 260 ppm) y pH (3, 4 y 5) en un matraz Erlenmeyer para llevar a cabo la bioadsorción del carbón activado obtenido. Se encontró que el pH óptimo es entre 4 y 5. Además, mediante los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich se evaluó la capacidad de bioadsorción. El modelo de Langmuir resultó ser el que mejor se ajustó a los datos experimentales.

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Introducción

En la actualidad, existe una gran preocupación a nivel mundial, debido al considerable incremento en los índices de contaminación por parte de metales pesados. Entre los diversos efectos producidos por los metales pesados en las plantas se tiene, la necrosis en las puntas de las hojas, la inhibición del crecimiento de las raíces y en el peor de los casos la muerte total de la planta. En los seres humanos los metales pesados pueden llegar a ser muy tóxicos al introducirse en el organismo.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció que la máxima concentración de iones de metales pesados en el agua debe estar en un rango de 0.01-1 ppm, sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes.

El impacto ambiental generado por estas sustancias tóxicas ha llevado a la comunidad científica a desarrollar diferentes métodos para el tratamiento de los efluentes industriales contaminados con estas sustancias, entre los cuales están: precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación.

La bioadsorción, surge como una alternativa que llama la atención en la remoción de iones de metales pesados en los efluentes industriales, ya que, es una tecnología que permite no solo removerlos, si no también, darle un tratamiento a los desechos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad, además, estos materiales bioadsorbentes son de bajo costo y fácil adquisición.

Existen actualmente una gran diversidad de métodos y materias primas para la obtención de carbón activado lo cual da una activación en mayor o menor grado de los materiales carbonizables, todo lo anterior da como consecuencia que los carbones activados presenten diferencias físicas de acuerdo la materia

prima y el método a través del cual se obtuvieron. Para el proyecto se utilizó como materia prima la cáscara de naranja agria

Entre las ventajas que presenta la bioadsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los bioadsorbentes, y posibilidad de recuperación de metales. En el presente trabajo se estudian las generalidades de la bioadsorción como proceso alternativo para la remoción de contaminantes como metales pesados (Cobre (II)) en solución acuosa a partir de cáscara de naranja agria (*Citrus x aurantium*).

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de carbón activado a partir de naranja agria (*Citrus x aurantium*) para la remoción de Cu (II) de aguas residuales.

I.2.2. Objetivos Específicos

- Obtener carbón activado a partir de cáscaras de naranja agria como bioadsorbente para remover cobre de soluciones sintéticas.
- Caracterizar el carbón activado para conocer sus propiedades de adsorción.
- Obtener las isotermas de adsorción y las capacidades máximas de adsorción de Cu (II) en presencia del adsorbente preparado.

I.3. Justificación

En México, como consecuencia del desarrollo industrial, trajo consigo una creciente y preocupante contaminación ambiental, la cual es causada por la

industria minera, la cual tiene un alto impacto ambiental, ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua. Debido al procesamiento de los recursos minerales, se han generado grandes cantidades de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han ocasionado una gran cantidad de sitios contaminados a lo largo de todo el país. Sonora es el estado líder en productividad minera de la República Mexicana. Es el principal productor de cobre, grafito, wollastonita, carbón antracítico y el único productor de molibdeno.

Entre el 85 y 90% del cobre que se produce en México proviene de las minas de Sonora. Este tipo de industria genera contaminantes o efluentes que al ser vertidos, no tratados o abandonados en el entorno por las grandes compañías mineras ocasionan una afectación en el ecosistema, ya que las etapas de extracción y purificación de minerales de los procesos metalúrgicos conllevan la liberación de efluentes con metales pesados que acaban en los cuerpos de agua.

II. ANTECEDENTES

II.1. Metales Pesados

En este grupo de metales pertenecen aquellos cuya densidad en forma elemental es igual o superior a 5 g/cm^3 o que tienen un número atómico mayor a 20 (excluyendo los metales alcalinos y alcalinotérreos). Los metales pesados se han agrupado en oligoelementos o micronutrientes, también denominados elementos traza, los cuales son necesarios en pequeñas cantidades para el organismo, ya que intervienen en algunas funciones bioquímicas; entre ellos están: arsénico (As), boro (B), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdeno (Mo), manganeso (Mn), níquel (Ni), selenio (Se) y zinc (Zn) (Tirado *et al.*, 2015).

II.1.1. Contaminación por Cobre

El cobre es muy utilizado en nuestra vida cotidiana, pero como cualquier otro metal pesado, es potencialmente tóxico para todos los organismos vivos en concentraciones elevadas (Hamdaoui, 2017).

El cobre puede entrar al medio ambiente a través de liberaciones desde minas de cobre y otros metales, y desde fábricas que manufacturan o usan cobre metálico o compuestos de cobre. El cobre también puede entrar al medio ambiente desde basurales, del agua residual doméstica, de la combustión de desperdicios y combustibles fósiles, de la producción de madera, de la producción de abonos de fosfato y de fuentes naturales (por ejemplo, polvo en el aire, desde el suelo, volcanes, vegetación en descomposición, incendios forestales y de la espuma del mar). Por lo tanto, el cobre está ampliamente distribuido en el medio ambiente. El cobre se encuentra a menudo cerca de minas, fundiciones, plantas industriales, vertederos y sitios de desechos (ATSDR, 2022).

Cuando el cobre se libera al suelo, puede adherirse fuertemente a la materia orgánica y a otros componentes (por ejemplo, arcilla, arena, etc.) en las capas superficiales del suelo y puede que no se movilice muy lejos cuando es liberado. Cuando el cobre y los compuestos de cobre se liberan al agua, el cobre que se disuelve puede ser transportado en el agua de superficie ya sea en la forma de compuestos de cobre o cobre libre o, con más probabilidad, como cobre unido a partículas suspendidas en el agua. Aun cuando el cobre se adhiere fuertemente a partículas en suspensión o a sedimentos, hay evidencia que sugiere que algunos de los compuestos de cobre solubles entran al agua subterránea. El cobre que entra al agua se deposita eventualmente en los sedimentos de los ríos, lagos y estuarios. El cobre es transportado en partículas que emiten las fundiciones y plantas que procesan minerales, y vuelve a la tierra debido a la gravedad o en la lluvia o la nieve. El cobre también es transportado por el viento

al aire en polvos de metales. La liberación de cobre en áreas cerradas proviene principalmente de procesos de combustión, por ejemplo, calentadores de queroseno (ATSDR, 2022).

El cobre elemental no se degrada en el ambiente. El cobre se puede encontrar en plantas y en animales, y en concentraciones altas en organismos que filtran sus alimentos como por ejemplo mejillones y ostras. El cobre también se encuentra en una variedad de concentraciones en muchas bebidas y alimentos, incluso en el agua potable (ATSDR, 2022).

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte (Davarnejad y Panahi, 2016).

II.1.2. Límites Máximos Permisibles

La presencia del cobre en forma disuelta en los efluentes mineros es la principal causa de contaminación por cobre en las corrientes de agua, aunque también se puede deber a los desechos de otras industrias como el refinado del petróleo, pinturas, acero, fertilizantes y electrolaminado (Malamis *et al.*, 2010). La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (EPA) establecieron los límites máximos permisibles de cobre en agua potable en 2 mg/L y 1.3 mg/L respectivamente. (Igberase, *et al.*, 2014; Rajput, *et al.*, 2017). En México la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-2021) establece los límites máximos permisibles de cobre en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores nacionales (Tabla I).

Tabla I. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros.
Tomada de NOM-001-SEMARNAT-2021.

Límites Permisibles para Metales y Cianuros

Parámetros (miligramos por litro)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas			Suelo								
										Riego de áreas verdes			Infiltración y otros riegos			Cárstico		
	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.	P.M.	P.D.	V.I.
Arsénico	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,1	0,15	0,2
Cadmio	0,2	0,3	0,4	0,1	0,15	0,2	0,2	0,3	0,4	0,05	0,075	0,1	0,1	0,15	0,2	0,05	0,075	0,1
Cianuro	1	2	3	1	1,5	2	2	2,50	3	2	2,5	3	1	1,50	2	1	1,5	2
Cobre	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
Cromo	1	1,25	1,5	0,5	0,75	1	1	1,25	1,5	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1
Mercurio	0,01	0,015	0,02	0,005	0,008	0,01	0,01	0,015	0,02	0,005	0,008	0,01	0,005	0,008	0,01	0,005	0,008	0,01
Níquel	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Plomo	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1	0,5	0,75	1	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4
Zinc	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Parámetros medidos de manera total	P.M: Promedio Mensual P.D: Promedio Diario V.I: Valor Instantáneo																	

II.2. Métodos para la Remoción de Metales Pesados

Existen diversos métodos para la remoción de metales pesados presentes en los efluentes provenientes de las industrias, minas, pesca, etc. Cada uno de ellos posee sus ventajas y desventajas. De acuerdo con el metal que se desee remover, origen del agua contaminada, entre otros factores se elige la técnica más apropiada. Los métodos los podemos dividir en fisicoquímicos o biológicos (Elnaz *et al.*, 2019). En la Figura 1 se muestran algunos de los métodos más utilizados actualmente.

Los métodos fisicoquímicos son aquellos que utilizan las propiedades físicas y químicas de los materiales utilizados o metales a remover para lograr la separación del contaminante (metal) del efluente. En cambio, los métodos biológicos son aquellos que utilizan organismos, plantas y desechos orgánicos provenientes de las industrias para la remoción de metales pesados (Fu y Wang, 2011).

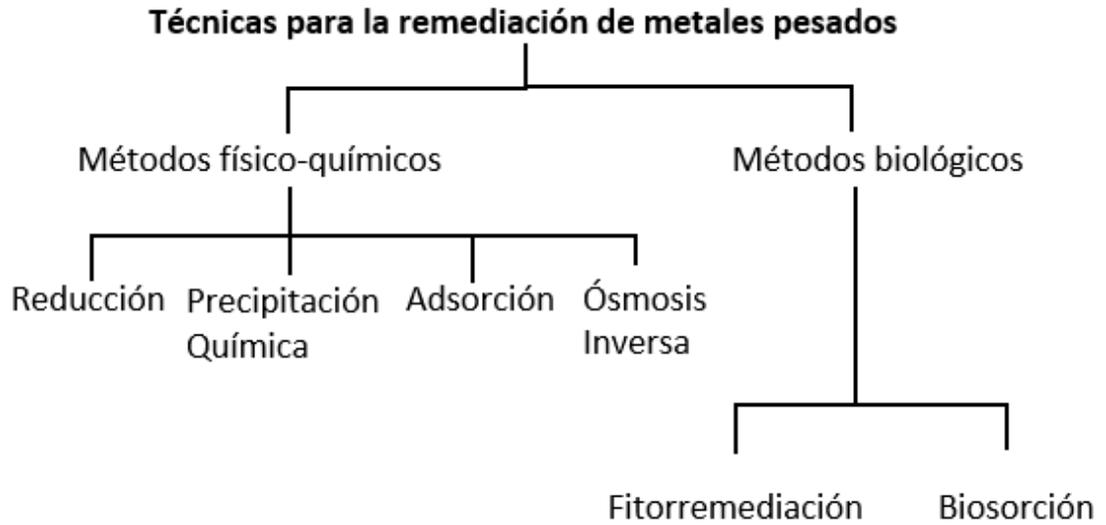


Figura 1. Tecnologías de remediación de metales pesados.

II.2.1. Precipitación Química

La precipitación química es efectiva y, con mucho, el proceso más utilizado en la industria porque es relativamente simple y económico de operar. En los procesos de preparación, los productos químicos reaccionan con iones de metales pesados para formar precipitados insolubles. Los precipitados que se forman pueden separarse del agua por sedimentación o filtración. Y el agua tratada se decanta y se descarga o reutiliza adecuadamente. Los procesos de precipitación química convencionales incluyen precipitación de hidróxido y precipitación de sulfuro (Fu y Wang, 2011).

II.2.2. Reducción

El método consiste en hacer pasar el agua a través de una zona de reducción, en donde el metal será reducido a un estado de oxidación menos tóxico. Por ejemplo, el cromo es un metal tóxico y cancerígeno en su estado más oxidado, Cr (VI). El Cr (VI) puede ser reducido e inmovilizado a su forma menos tóxica, Cr

(III), por acción del sulfato ferroso. Una de las reacciones sugeridas en la literatura por Hashim *et al.* (2011) es:



II.2.3. Ósmosis Inversa

El proceso de ósmosis inversa utiliza una membrana semipermeable, permitiendo que el fluido que se purifica pase a través de ella, mientras rechaza los contaminantes. La ósmosis inversa es una de las técnicas capaces de eliminar una amplia gama de especies disueltas del agua. Representa más del 20% de la capacidad de desalinización del mundo (Shahalam *et al.*, 2002). También es una opción de tratamiento de aguas residuales cada vez más popular en ingeniería química y ambiental. Se ha investigado el uso de sistemas de ósmosis inversa apropiados para eliminar metales pesados, pero aún no se han aplicado ampliamente.

II.2.4. Adsorción

La adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido y las del fluido. En los procesos de adsorción, al soluto retenido se le denomina adsorbato y el sólido sobre el que se retiene es el adsorbente o simplemente sorbete. Como adsorbentes se utilizan sólidos que se presentan una gran superficie de contacto, y en general suelen ser porosos. El proceso contrario se denomina desorción (Treybal R.E.,1997).

Existen distintos tipos de adsorción y diversos criterios para clasificarlos. Por ejemplo, en función del estado de agregación del adsorbato (sustancia o elemento que se desea recuperar) y el adsorbente (sólido mediante el cual se retiene el adsorbato), puede distinguirse entre procesos de adsorción gas-sólido y líquido-sólido (refiriéndose el primer término al adsorbato y el segundo al adsorbente) (Suzuki M., 1993).

II.2.5. Fitorremediación

La fitorremediación se refiere básicamente al uso de plantas y microbios del suelo asociados para reducir las concentraciones o los efectos tóxicos de los contaminantes en los ambientes (Greipsson S., 2011).

El término fitorremediación es una combinación de dos palabras: *fito* griego (que significa planta) y *remedio* latino (que significa corregir o eliminar un mal). Las plantas verdes tienen una enorme capacidad para absorber contaminantes del medio ambiente y lograr su desintoxicación por diversos mecanismos. Es adecuado para la aplicación en sitios de campo muy grandes donde otros métodos de remediación no son rentables o factibles (Garbisu C. y Alkorta I, 2003).

La tecnología de fitorremediación es una tecnología relativamente reciente con estudios de investigación realizados principalmente durante las últimas dos décadas (1990 en adelante). La fitorremediación tiene bajos costos de instalación y mantenimiento en comparación con otras opciones de remediación (Van Aken B., 2009).

II.2.6. Bioadsorción

La bioadsorción de metales pesados a partir de soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que ha sido confirmado como un proceso muy prometedor en la eliminación de contaminantes de metales pesados. Las principales ventajas de la bioadsorción son su alta efectividad para reducir los iones de metales pesados y el uso de bioadsorbentes de bajo costo. Los procesos de bioadsorción son particularmente adecuados para tratar aguas residuales de metales pesados diluidos. Los bioadsorbentes típicos pueden derivarse de tres fuentes de la siguiente manera (Apiratikul R. y Pavasant., 2008):

1. Biomasa no viva: corteza, lignina, camarones, krill, calamar, cáscara de cangrejo, etc.
2. Biomasa de algas
3. Biomasa microbiana: bacterias, hongos y levaduras.

La bioadsorción es un proceso que se empezó a implementar a principios de los años 90 con el fin de remover sustancias contaminantes de las aguas residuales provenientes del sector industrial; a lo largo de esos años, las investigaciones se han centrado principalmente en la utilización de la biomasa viva y/o muerta. Sin embargo, los resultados arrojados en la bibliografía muestran como mejor alternativa los materiales derivados de la biomasa muerta, por sus ventajas tanto económicas como de mantenimiento, se destaca que el uso de las biomasas muertas evita el suplemento de nutrientes y elimina el problema de la toxicidad, además, el proceso de adsorción no se ve interrumpido por la muerte de la biomasa debido a las altas concentraciones de los contaminantes en el interior de estas.

II.3. Adsorción para la Remoción de Metales

Para Al-Saydeh, *et al.*, (2017), la adsorción se describe como el proceso de transferencia másica, donde el material se transfiere de la fase líquida directamente a la superficie de la fase sólida, después de eso está delimitada con interacciones químicas y/o físicas.

II.3.1. Adsorción Física

Cuando las fuerzas son debido a las fuerzas de Van der Waals como las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de adsorción física o fisorción, en este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino está libre de trasladarse en la interfaz (Gómez *et al.*, 2010).

II.3.2. Adsorción Química

Cuando las fuerzas son enlaces covalentes se aplica el término de adsorción química o quimisorción, en este el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente, se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato (Gómez et al., 2010).

II.4. Equilibrio de Adsorción

La isoterma de adsorción es una relación analítica que correlaciona la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfaz con la concentración de este componente en el seno de la fase. Se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según seis tipos admitidas por la IUPAC.

1. La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporoso. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.
2. La isoterma de tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones.
3. La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
4. La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La

parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

5. La isoterma de tipo V se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.

6. La isoterma de tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse, por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado (Martín J.M., 1990).

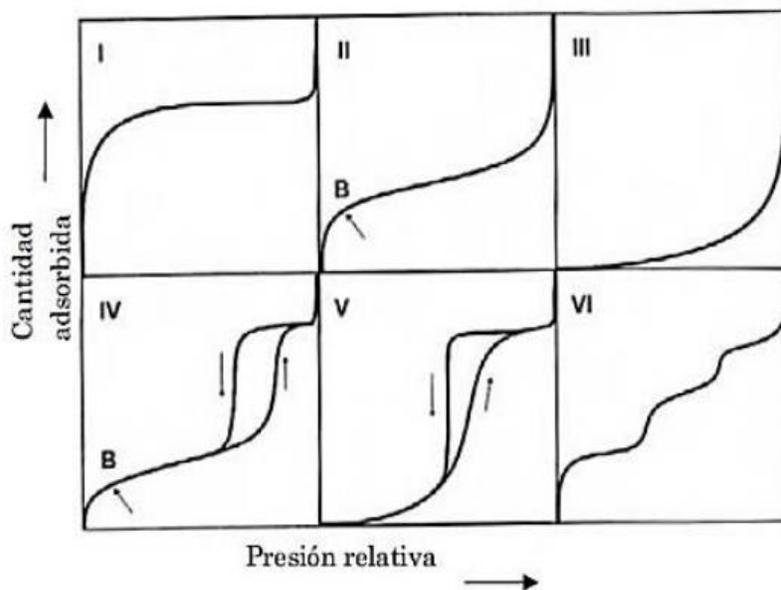


Figura 40. Clasificación de las isotermas según la IUPAC (Martín J.M.,1990).

II.4.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción de un sistema gas-sólido con carbón activado, pero ha sido

ampliamente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto en fase líquida. En este modelo, la atracción entre las moléculas y la superficie del adsorbente se basa, fundamentalmente, en fuerzas físicas y en su aplicación se asume, por un lado, que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente con energías uniformes de adsorción y, por otro, que una vez el soluto ocupa un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en este mismo sitio.

El modelo de la Isoterma de Langmuir se basa en los siguientes fundamentos (Toribio E., 2015):

- Temperatura constante.
- Adsorción localizada (sólo en las posiciones definidas de la superficie), por lo que, si una molécula adsorbida ocupa un espacio, ninguna más puede tomar dicho lugar.
- Superficie homogénea.
- Formación de monocapa de las moléculas adsorbidas.
- Distribución homogénea de la energía de las posiciones de adsorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto (Ec. (2)).

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad Ec. (2)$$

Donde:

- q_e : cantidad retenida sobre el sólido en el equilibrio (mmol/g o mg/g)
- $q_{m\acute{a}x}$: cantidad máxima retenida sobre el sólido (mmol/g o mg/g)
- C_e : concentración del metal remanente en la solución (ppm)
- b : constante empírica de Langmuir en el equilibrio o relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos.

II.4.2. Isotherma de Freundlich

Una de las ecuaciones más utilizadas es la isoterma de Freundlich, la cual es empírica, como se muestra en la ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ Ec. (3)}$$

La isoterma de adsorción de Freundlich o ecuación de Freundlich es una isoterma de adsorción, que consiste en una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. En la ecuación (3), K_F es un indicador de la capacidad de absorción y n indica el efecto de la concentración en la capacidad de absorción y representa la intensidad de absorción, mientras C_e es la concentración del metal remanente en la solución.

El modelo de la Isotherma de Freundlich se basa en los siguientes fundamentos (Toribio E., 2015):

- Temperatura constante.
- Adsorción localizada (sólo en las posiciones definidas de la superficie).
- Superficie heterogénea y rugosa (microporosa).
- No considera la formación de monocapa, sino varias capas en la que tiene lugar la adsorción.
- Distribución exponencial de la energía de las posiciones de adsorción.

II.5. Factores que Afectan la Adsorción de Metales Pesados

Hay diversos factores que afectan el proceso de adsorción. Es de vital importancia conocer cada uno de ellos, pues al tener una mayor comprensión y entendimiento podemos manipularlos y de esta manera efectuar una adsorción de acuerdo con nuestros requerimientos específicos según sea el caso. A continuación, se explican cada uno de ellos:

II.5.1. Tipo de Material Adsorbente

La composición y reactividad química de la superficie del adsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. En ocasiones se utilizan técnicas de inmovilización y encapsulamiento para conformar materiales que no podrían utilizarse en su estado natural por presentar un tamaño de partícula demasiado pequeño o una inadecuada resistencia (Izquierdo M., 2010).

La caracterización de los centros activos del adsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de esta. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de adsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato (Izquierdo M., 2010).

II.5.2. Tamaño de Partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa (Garces, J. L. y Coavas, R. S., 2012).

El tamaño de partícula del adsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción.

II.5.3. Tipo de Metal

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere. Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal (Garces, J. L. y Coavas, R. S., 2012).

II.5.4. pH de la Solución Acuosa

Los metales en solución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución, de aquí la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la solución y la posibilidad de extracción del metal, ya que según la especie química los mecanismos de adsorción varían. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. Los metales son sustancias electropositivas ya que ceden cargas positivas a la superficie del adsorbente, el cual va aumentando el número de cargas negativas para lograr la adsorción, lo cual se facilita en soluciones ácidas. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4.5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1.5 y 4. (Tejada-Tovar, *et al.*, 2015).

II.5.5. Fuerza Iónica de la Solución

La fuerza iónica de una disolución es función de la concentración de todos los iones presentes en ella, y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido.

La distribución de iones alrededor de la superficie del sólido puede explicarse con la Teoría de la Doble Capa eléctrica de Gouy-Chapman. Según esta teoría, la interfase sólido-líquido está formada por dos capas: una capa superficial próxima a la superficie del sólido formada por los iones adsorbidos específicamente, y una capa difusa formada por contraiones que se aproximan a la primera para equilibrar el exceso de carga superficial (Izquierdo M., 2010).

La atracción electrostática a la que están sometidos estos iones se opone a la tendencia a difundirse en la dirección de disminución de la concentración. La aparición de estas dos fuerzas opuestas, atracción electrostática y difusión tiene como resultado la formación de la capa de iones alrededor de las partículas (Izquierdo M., 2010).

El exceso de iones sobre la superficie del sólido ocasiona la aparición de una diferencia de potencial electrostático entre el sólido y la disolución, que es máximo sobre la superficie del sólido y disminuye con la distancia a éste. El aumento de la fuerza iónica de la disolución da lugar a una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial electrostático (Izquierdo, 2010).

El estrechamiento de la doble capa puede permitir una mayor aproximación de los iones metálicos a la superficie del adsorbente que promovería la adsorción. Sin embargo, la presencia de muchos iones distintos en la disolución puede ocasionar la formación de complejos metálicos y la aparición de efectos competitivos, que disminuyan la afinidad del metal por el sólido adsorbente (Izquierdo M., 2010).

El efecto de la fuerza iónica sobre el potencial electrostático en la interfase afecta a la afinidad entre el soluto y el adsorbente.

II.5.6. Tiempo de Equilibrio

El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual se satura el adsorbente. Se ha determinado que el mecanismo de retención ocurre inicialmente con la migración del adsorbato desde la solución a la superficie del adsorbente, seguido por un proceso de difusión para finalizar en la fijación en el sitio activo (Romero L., 2018).

II.5.7. Temperatura

La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se puede liberar, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del adsorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de adsorción (Tejada-Tovar, *et al.*, 2015).

II.5.8. Concentración Inicial del Metal

Para determinar la efectividad de un material adsorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal (la capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales establecen diferentes equilibrios de extracción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura, son equilibrios isotérmicos. Idealmente los modelos teóricos que se utilizan para describir los resultados experimentales deben ser capaces de predecir los procesos de adsorción a bajas y altas concentraciones, además de permitir una interpretación física del mecanismo de adsorción (Aguilar M. y Flores C., 2018).

II.5.9. Naturaleza del Adsorbato

La retención se ve influenciada por la solubilidad, el peso molecular y el tamaño de las partículas del soluto. En el proceso de adsorción debe existir mayor afinidad por el adsorbente ya que se requiere de cierta atracción entre él y el soluto, además de una repulsión frente al solvente (Elnaz S. *et al.*, 2019).

II.6. Bioadsorbentes

En la Tabla II, se registran algunos de los principales materiales usados en diferentes investigaciones para la remoción de metales pesados en medios acuosos. Aunque se han realizado un sin número de investigaciones donde diversos materiales orgánicos e inorgánicos han sido estudiados, con el fin de evaluar su potencial de adsorción de metales pesados en efluentes industriales.

En el 2012, Peña K., *et al.*, trabajaron en la preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química, y concluyeron que el incremento en la concentración de la solución de ácido fosfórico (agente activante) desarrolla en las muestras una mayor área superficial y una tendencia similar en cuanto al volumen de microporo; además presenta influencia sobre la química superficial del material carbonoso.

En el mismo año Garzón J.A. y González L.A., investigaron la adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja, determinaron que el pH con mayor eficiencia para la adsorción de Cr (VI) resultó ser de 3 con un 86.05% de remoción en 60 minutos y para valores inferiores se produce una competencia entre los iones de Cr^{6+} y H^+ por los lugares activos.

Tabla II. Materiales bioadsorbentes usados para la adsorción de metales pesados, (Tejada-Tovar, *et al.*, 2015).

Tipo de adsorbente	Bioadsorbente
Organismos vivos	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Penicillium</i> • <i>Aspergillus rizopus</i> • <i>Paecilomyces</i>
Biomاسas	<ul style="list-style-type: none"> • Cáscara de tamarindo • Cáscara de naranja • Cáscara y semilla de manzana • Cebada (<i>Hordecum vulgare</i>)
Biopolímeros	<ul style="list-style-type: none"> • Bentonita - Quitosano • Quitosano Epiclorhidrinatrilfosfato
Carbones activados	<ul style="list-style-type: none"> • Carbón activado a partir de <i>Escherichia coli</i> y carbón activado a partir de <i>Arthrobacter viscous</i> • Carbón activado a partir de cáscara de naranja • Carbón activado a partir de cáscara de coco
Modificaciones químicas	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa reticulada con glutaraldehído • Biomasa reticulada con cloruro de calcio • Biomasa modificada con ácido cítrico
Otros materiales	<ul style="list-style-type: none"> • Arena • Zeolita • Cenizas volantes

En la Tabla III, se establecen algunas ventajas y desventajas que presentan las biomاسas vivas y muertas en el proceso de adsorción de metales pesados.

Tabla III. Principales ventajas y desventajas del uso de biomasa viva y muerta en el proceso de adsorción, (Tejada-Tovar, *et al.*, 2015).

	Ventajas	Desventajas
Biomasa Inerte	No necesita nutrientes.	Rápida saturación.
	Procesos no gobernados por limitaciones metabólicas.	El secuestro por adsorción es sensible al pH
	La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad.	El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles.
	Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.
	Procesos rápidos y eficientes en la retirada de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.	La mejora de estos procesos biológicos es limitada ya que las células no efectúan un metabolismo.
Biomasa Viva	Las células pueden llegar a saturarse.	Se necesitan nutrientes para el crecimiento.
	Los metales se depositan en un estado químico alterado.	Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles
	Forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos.	Sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones.
	Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética microbiana.	Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación.
	Se pueden emplear dos o más organismos de manera sinérgica.	La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares.

II.7. Naranja Agría

Citrus x aurantium, el naranjo agrio, también llamado naranjo amargo. Es un híbrido entre *Citrus máxima* y *Citrus reticulada*. Muchas variedades de naranja amarga se usan por su aceite esencial para perfumes, saborizantes y como medicina. Su fruto es la naranja ácida, con un pH entre 2.5 y 3, según la madurez, tamaño y variedad de la pieza. La temporada de cosecha es entre los meses de mayo a octubre y pueden producir de 500 a 1500 frutos por temporada (Agusti, M., 2003).

El árbol en altura oscila entre menos de 10 pies (3 m) a 30 pies (9 m), es más erecto y tiene una corona más compacta que el de naranja dulce, tiene una corteza marrón oscura y lisa, las ramitas cuando son jóvenes se caracterizan por ser angulares y flexibles. Tiene espinas no muy afiladas que pueden oscilar entre 1 y 3 1/8 pulgadas (2.5-8 cm) de largo (Figura 2).



Figura 2. Árbol de naranja agría (*Citrus x aurantium*) con fruto.

El árbol de la naranja agria es originario de Asia, pero en Yucatán se cultiva por doquier, aunque no se destinan espacios agrícolas para el cultivo formal, pues la producción es de traspatio (Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, 2019).

Se trata de un árbol representativo en esta zona del país en virtud de que provee a los platillos el sabor y el aroma característico de la comida típica de Yucatán y del sureste del país, incluso se prepara refresco con el jugo de este fruto, principalmente en las comunidades del interior del Estado. La cosecha de este fruto se efectúa dos veces por año, de septiembre a octubre con la naranja temprana, y de noviembre a abril con la tardía, extendiéndose en algunos casos hasta mayo, que debido a su escasez alcanza precios elevados (Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, 2019).

El fruto, a pesar de que tiene una apariencia desagradable y rugosa, contiene diversidad de propiedades medicinales: acelera el metabolismo, reduce la grasa corporal, alivia enfermedades respiratorias, insomnio, colitis, estreñimiento, insuficiencia renal y hepática, fortalece los vasos sanguíneos y entre otras cosas, contribuye a eliminar parásitos intestinales (Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, 2019).

Además, poseen las siguientes características:

- Se produce en cualquier tipo de suelo por su impresionante adaptabilidad
- El árbol es muy resistente a plagas y enfermedades.
- Al crecer, el árbol proporciona una amplia sombra
- La naranja agria es la más perfumada de las 15 especies de cítricos
- El zumo alivia las ronchas ocasionadas por picadura de mosco

II.7.1. Cultivo de Naranja

La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA, 2017), informó que México se consolidó como el quinto productor

mundial de naranja, con un volumen promedio de 4.2 millones de toneladas, las cuales se comercializaron tanto en el mercado interno como en destinos internacionales. Las principales entidades productoras de este cítrico son Veracruz, quien aporta el 44.5 por ciento del volumen nacional; Tamaulipas, 14.6 por ciento, y San Luis Potosí, 8.8 por ciento, estados que conjuntan el 67.9 por ciento del total cosechado en el país. Asimismo, el cítrico también se produce en los estados de Nuevo León, Puebla, Yucatán, Sonora, Tabasco, Hidalgo y Oaxaca, entre otros.

El valor de la producción de naranja en México se estima en más de seis mil millones de pesos, con un consumo anual per cápita de 37.1 kilogramos y aporta el 22.5 por ciento del volumen de frutas que son producidas en el país. Los meses de mayor disponibilidad de este cultivo son de noviembre a abril, con un pico de producción entre los meses de febrero a abril (SAGARPA, 2017).

Estadísticas del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), contenidas en el Atlas Agroalimentario 2016, señalaron que durante el 2015 se produjeron 4.5 millones de toneladas, superior al promedio de los últimos 10 años. En lo que se refiere a comercio exterior, las exportaciones de naranja en 2015 totalizaron 17.7 millones de dólares, con un volumen de 49.2 mil toneladas, las cuales fueron comercializadas en Estados Unidos, Canadá, Reino Unido y Japón, entre otras naciones, además, se explora abrir mercados potenciales en Alemania, Rusia, Francia, Arabia Saudita y Hong Kong.

Los productores de naranja en Sonora han cosechado en el último año y medio (2021 a julio de 2022) un volumen de 310 mil 906 toneladas del cítrico en las seis mil hectáreas, distribuidas en las regiones de Caborca, Hermosillo, Guaymas, Cajeme, Navojoa y San Luis Río (Cítricos (Blog informativo), 2022).

Sonora presenta el mejor rendimiento productivo de naranja, 26.23 toneladas por hectárea, casi el doble que en Veracruz (13.65% en 2021). Participando con el 3.8 por ciento de la producción nacional (considerando el mismo periodo con un

total de 8,165,263 toneladas); y donde México se ubica como el cuarto mayor productor del mundo con el 12.4% de la producción mundial, después de Brasil, China y Unión Europea, según el último reporte del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA). La producción de naranja en Sonora se comercializa como fruta fresca y se canaliza al mercado nacional. También se exporta a otros países, como Estados Unidos, Canadá y Reino Unido principalmente, además de Singapur y Japón.

De acuerdo con datos de Data México, En 2021, el intercambio comercial total (incluye compras y ventas internacionales) de Naranjas, Frescas o Secas fue de 44.9 millones de dólares. Destacando Sonora con 17.6 millones de dólares. En el segundo trimestre de 2022, las ventas internacionales son de US\$10.3M, siendo las entidades federativas con más ventas Sonora (US\$8.24M) y Nuevo León (US\$2.02M).

La producción del cítrico se ha mantenido relativamente estable en los últimos cinco años, al cosechar un promedio por año de 165 mil toneladas por año. Son 12 los municipios del estado, donde se siembra la naranja, pero el mayor volumen se concentra en la Costa de Hermosillo y el Valle del Yaqui. Hermosillo tiene una superficie de cultivo de 3 mil 366 hectáreas, siendo el mayor productor en el Estado con 62.4% (101 mil 899 toneladas). Cajeme ocupó el segundo puesto con una superficie sembrada de mil 35 hectáreas, con 19.3% de producción, es decir 21 mil 620 toneladas (Cítricos (Blog informativo), 2022).

II.7.2. Residuos de Naranjas y su uso como bioadsorbente.

Los residuos tales como la cáscara, los hollejos y las semillas son conocidos como citropulpa. Este producto es una materia prima altamente utilizada en otros países para alimentación de ganado en varias presentaciones: fresco, ensilado o deshidratado. Además, ha sido utilizado por la industria de alimentos concentrados para animales en sustitución de materias primas tradicionales

como el maíz. El desarrollo creciente de agroindustrias, como la de cítricos ha generado gran producción de residuos agroindustriales. Estas cifras de producción muestran la futura disposición de residuos cítricos, teniendo en cuenta que, en el proceso de extracción, se obtiene como residuo entre el 45 y 60% de su peso y está distribuido en: cáscaras (50 a 55% del residuo), el hollejo (de 30 a 35%) y semillas (alrededor del 10%). Lo que hace que se obtenga alta cantidad de residuos durante su procesamiento (Omaña *et al.*, 2010).

La mayoría de la naranja que se produce en el país es empleada como materia prima en la industria del jugo. Estas industrias de alimentos generan gran cantidad de desperdicios, la legislación exige que se aprovechen para obtener productos a partir de los desechos, de este modo se reducen los residuos y se valorizan y aumentan su valor. En el caso de la naranja se pueden obtener multitud de subproductos como los aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimenticias, farmacéuticas y cosméticas (Cítricos (Blog informativo), 2022).

Pinzón-Bedoya M.L. y Cardona A.M., (2008) han realizado estudios en los que detallan la caracterización de la cáscara de naranja para evaluar su uso como material bioadsorbente, los resultados obtenidos muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol; un contenido de carbono, hidrogeno, nitrógeno y cenizas de 44.43%, 6.10%, 0.89% y 4.90% respectivamente. Se determinó también que el poder calorífico de estas cáscaras es de 15,910 kJ/Kg y la capacidad de intercambio iónico que posee el material es de 8.04 meq/100g muestra. Con base en estos resultados puede concluirse que las cáscaras de naranja y sus variedades pueden ser utilizadas como material adsorbente alternativo potencialmente económico.

II.8. Carbón Activado

El carbón activado es una forma preparada de carbón que tiene una gran superficie específica y que se emplea para la adsorción de gases o líquidos. Se fabrica por destilación seca de materiales carbonosos bajo condiciones reguladas. El carbón activado posee la virtud de adherir o retener en su superficie uno o más componentes (átomos, moléculas, iones) del líquido que está en contacto con él. Este fenómeno se denomina poder adsorbente (Flores L., 2015).

El área específica del carbón activo oscila desde 600 a 2000 metros cuadrados por gramo. Tanto en el carbón en estado granular como en forma de polvo, esta superficie es casi enteramente interna; es el área de la estructura porosa creada en los dos pasos seguidos en la expulsión de los componentes volátiles de las materias primas carbonosas y la oxidación del residuo (Flores L., 2015).

II.8.1. Generalidades del Carbón Activado

El carbón activado son materiales porosos, amorfos y preparados químicamente para que tengan un elevado grado de porosidad y alta superficie específica interna. Estas características, junto con la naturaleza química de los átomos de carbono que lo componen, le dan la propiedad de atraer y atrapar ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón. A esta propiedad se le llama “adsorción”; al sólido que adsorbe se le denomina adsorbente y a la molécula atrapada, adsorbato (Soto F.J., 2007).

La actividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción de este. Su capacidad adsorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y

discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial (Márquez F., 2007).

La unión entre el carbón y el adsorbato se lleva a cabo por medio de fuerzas de London, que son una de las clases de fuerzas de Van der Waals. Éstas son relativamente débiles y, por lo tanto, reversibles. El carbón activado está formado estructuralmente por capas, dejando unos espacios que corresponden a los poros. Esta estructura del carbón activado, constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con espacios producidos por los huecos creados por el plegamiento de las capas, es lo que constituye la porosidad (Castro L. *et al.*, 2009).

- Microporos: Dimensiones inferiores a 20 Å
- Mesoporos: Dimensiones entre 20 Å y 500 Å
- Macroporos: Dimensiones superiores a 500 Å

Las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado son: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, pero la porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido (Pilamonta J., 2013).

II.8.2. Tipos de Carbones Activados

Los carbones activados pueden clasificarse de acuerdo con el tamaño de las partículas en dos grupos: CAP y CAG.

Carbón activado en polvo (CAP): Diámetro entre $(1.5 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4)$ nm.

Carbón activado granulado (CAG): Tamaño medio de partícula entre $(1 \times 10^6 - 5 \times 10^6)$ nm. Se divide en dos categorías: carbón activado troceado (o sin forma) y carbón activado conformado (o con una forma específica, cilindros, discos).

II.8.3. Aplicaciones del Carbón Activado

Son infinitas las aplicaciones del carbón activado en múltiples áreas, de las más importantes se encuentran (Selvi *et al.*, 2001):

- Remoción de impurezas en aguas potables y tratamiento de agua en procesos industriales.
- Uso médico.
- Recuperación de solventes.
- Purificación de aire y gases.
- Evitar la maduración prematura de frutas y verduras.
- Recuperación de oro y plata.
- Catálisis.
- Decoloración de azúcares, mieles y caramelos.
- Decoloración de licores.
- Industrias de aceites y mantecas comestibles.
- Otras aplicaciones: Uso en filtros de cigarrillos, recuperación de yodo de aceites de petróleo, recuperación de sustancias bioquímicas adsorbibles que son muy difíciles de purificar, entre otras.

II.9. Preparación de Carbón Activado

La primera etapa en la preparación de carbón activado involucra la carbonización de la materia prima, proceso que usualmente se realiza en ausencia de aire. La temperatura de carbonización depende de muchos factores, tales como la materia y el método empleado para la activación.

El carbón resultante de la pirolisis de la materia prima en ausencia de aire usualmente posee algún poder de adsorción, particularmente si el periodo de ignición fue lo suficientemente prolongado para remover la mayoría de las sustancias volátiles. El poder de adsorción generalmente es mayor con carbones producidos de materiales que contienen otros elementos además de carbón, hidrógeno y oxígeno. Para aumentar el poder de adsorción, se ha utilizado la carbonización con cloruros metálicos, se han utilizado con mucho éxito sales deshidratadas como el cloruro de calcio, magnesio y zinc (Depsi *et al.*, 2012).

II.9.1. Activación

Para la producción de carbones activados, existen básicamente, dos tipos: el conocido como la activación física (también llamada térmica) y la activación química (Manual del carbón activo, 2016).

La activación física generalmente se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa es la carbonización del precursor, en la que se eliminan productos volátiles para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. La segunda etapa es la gasificación controlada del carbonizado bajo una atmósfera oxidante tal como dióxido de carbono, vapor de agua u oxígeno. En esta etapa se elimina selectivamente los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentado, por tanto, el volumen de poros y el área superficial específica. Ambos procesos se realizan habitualmente a temperaturas que oscilan entre 600 y 900 °C (Manual del carbón activo, 2016).

La activación química consiste en poner el precursor carbonoso con un agente activador, tras lo cual se lleva a cabo un tratamiento térmico entre 400 y 800 °C bajo una atmósfera inerte para generar porosidad. Los agentes comúnmente utilizados son $ZnCl_2$, KOH y H_3PO_4 (Manual del carbón activo, 2016).

La activación física presenta como principales inconvenientes respecto a la activación química que se obtiene menores rendimientos y que, habitualmente se lleva a cabo a temperaturas más altas. Por el contrario, la activación química tiene como principal desventaja la necesidad de un proceso posterior al tratamiento térmico y la agresividad de agentes químicos empleados, lo que desde un punto de vista medio ambiental, limita su aplicación a gran escala (Manual del carbón activo, 2016).

II.9.2. Activación Química con H_3PO_4

Según investigación, el ácido fosfórico tiene un efecto deshidratante que se intensifica con el incremento de su concentración. Así, cuando el H_3PO_4 entra en contacto con el precursor, hidroliza los enlaces glicosídicos de los biopolímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) acelerando la deshidratación y degradación del material impregnado, y favoreciendo las reacciones de condensación aromática entre las moléculas adyacentes, con la consiguiente evolución de productos volátiles gaseosos (Anirudhan *et al.*, 2011).

Los carbones comerciales con bajo contenido de cenizas se preparan ya sea por lavado ácido o por una adecuada selección de la materia prima entre las que se encuentran los materiales lignocelulósicos. Estos lavados se realizan con ácido clorhídrico, ácido fosfórico, esperando que los componentes inorgánicos que contiene dicho material se solubilicen y puedan ser removidos eliminando compuestos de sodio, potasio, calcio, magnesio y fierro (Grisales, A. y Rojas, W., 2016).

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1. Obtención de la Materia Prima

La materia prima utilizada fueron las cáscaras de naranja agria (*Citrus × aurantium*) provenientes de plantas ornamentales de Cumpas, Sonora, México. La cáscara recolectada se puso a secar a temperatura ambiente sobre una superficie lisa durante un período de 7 días al aire libre (Figuras 3 y 4).



Figura 3. Muestra de la cáscara de naranja agria húmeda recolectada.



Figura 4. Muestra de la cáscara de naranja agria seca.

III.2. Preparación del Bioadsorbente

III.2.1. Secado de cáscara

Para preparar el bioadsorbente, primero se secaron las cáscaras de naranja en una estufa Thermo Scientific, hasta alcanzar 120°C, una vez alcanzada esta temperatura, se dejaron enfriar por 40 minutos.

III.2.2. Trituración

Una vez que se llevó a cabo el proceso de secado, las cáscaras de naranja se trituraron hasta lograr un diámetro de 2 mm aproximadamente (Figura 5).



Figura 5. Cáscara de naranja seca y triturada.

III.2.3. Activación Química

Para llevar a cabo la activación química, se tomaron muestras de 3 a 5 g de cáscara triturada y se colocaron en crisoles de porcelana, después, se añadieron 3 ml de ácido fosfórico al 30%, por cada gramo de muestra. Posteriormente, la mezcla se sometió a carbonización en una mufla con un incremento de temperatura de 10°C/min hasta alcanzar los 450 °C, durante 2 horas (Figura 6, 7 y 8).



Figura 6. Mezcla de cáscara de naranja agria triturada con ácido fosfórico al 30%.



Figura 7. Muestras dentro de la mufla.



Figura 8. Muestras carbonizadas.

III.2.4. Lavado

Una vez que la muestra salió del horno, se puso a enfriar en un desecador y después el carbón obtenido se lavó sucesivas veces con agua destilada para la eliminación de los restos de ácido, hasta alcanzar un pH próximo a la neutralidad (Figura 9).



Figura 9. Muestra de carbón activado lavado.

III.2.5. Secado

Después, el carbón activado se secó durante 24 horas a 60°C en una estufa Thermo Scientific, modelo eLED pr305220g (Figura 10).



Figura 10. Carbón seco con bajas concentraciones de ácido fosfórico (H_3PO_4).

III.2.6. Trituración

Finalmente, el carbón activado se trituró, para su utilización en los diferentes análisis (Figura 11).



Figura 11. Carbón en polvo, listo para análisis.

III.3. Caracterización Físicoquímica de la Cáscara de Naranja Agría

Se llevó a cabo una caracterización físicoquímica del carbón activado obtenido de las cáscaras de naranja agria. Primero se determinó el contenido de cenizas, calcinando una muestra de la cáscara de naranja agria en una mufla hasta que las cenizas se tornarán blancas o grisáceas. El peso del carbono incinerado se expresó como un porcentaje del peso de la muestra original de carbono.

Después, se determinó el contenido de carbón fijo en la cáscara de naranja agria por diferencia de pesos de la mezcla inicial con ácido y la muestra final ya carbonizada (Vásquez E. y Herrera J., 2006).

III.4. Cargas Superficiales

El punto de carga cero (PZC), se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Franks G. y Meagher L., 2003).



Figura 12. Muestras para la determinación del punto de carga cero.

Para medir el punto de carga cero (Figura 12), se tomaron 50 ml de agua destilada en matraces Erlenmeyer de 100 ml, después se ajustó el pH de cada solución entre 3 y 11, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. A estas soluciones se les añadió 0.5 g de muestra del material adsorbente y transcurridas 48 horas bajo agitación de 160 rpm y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final. El PZC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal (Encinas-Vázquez A. *et al.*, 2020). El pH se analizó con un medidor multiparamétrico Hanna HI5522 con un electrodo para pH HI1131. Todos los pHs registrados en este trabajo fueron medidos con el mismo modelo de electrodo.

III.5. Densidad Aparente

La densidad de volumen o densidad aparente se define como el peso seco del sólido por unidad de volumen que ocupa, incluyendo el espacio poroso (Dadey K.A. *et al.*, 2006).

Para la determinación de la densidad aparente se empleó el método de la probeta (Padrón R. *et al.*, 2013, Encinas-Vázquez A. *et al.*, 2020). Se pesó una cantidad de carbón activado en el volumen dado de una probeta graduada de 100 ml por triplicado y se calculó la densidad aparente por el cociente de la masa entre el volumen ocupado por el carbón activado en la bureta.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_2 - m_1}{\frac{\pi D^2 h}{4}} \quad Ec. (4)$$

Donde:

m_1 = Peso de la probeta vacía

m_2 =Peso de la probeta con la muestra

D= Diámetro interno de la probeta

h= Altura de la probeta

III.6. Técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar los grupos funcionales que conforman la superficie del material fue necesario medir las transiciones energéticas vibracionales de los enlaces de los componentes en las moléculas de la muestra mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Los análisis se realizaron empleando una pastilla con KBr para obtener una mezcla transparente (Peña H. *et al.*, 2012), en un Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Thermo Scientific Nicolet modelo Is50 FT-IR del Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad de Sonora.

III.7. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis morfológico de la superficie y concentración elemental semicuantitativa del carbón activado de la cáscara de naranja agria se obtuvo mediante MEB-EDS. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM 5410-LV, equipado con un detector de energía dispersiva de Rayos X marca Oxford, modelo X-Max del Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora. Para poder apreciar la morfología de los carbones activados con mayor nitidez, se utilizó la técnica de suspensión y los carbones se cubrieron con una película de oro para hacer la muestra conductora.

III.8. Pruebas de Bioadsorción

Para llevar a cabo las pruebas de bioadsorción, se variaron distintas condiciones de pH (3, 4 y 5), y concentraciones iniciales de 26, 42, 90, 170 y 260 ppm en los experimentos por lote, para determinar las mejores condiciones para el proceso.

Los siguientes parámetros permanecieron constantes durante todos los experimentos realizados:

- Temperatura de 30 °C.
- Agitación de 450 rpm en una incubadora modelo CVP-500 Scientific.
- Tiempo de la experimentación de 24 horas.

El pH se ajustó con NaOH 0.1M y HCl 0.1M.

Los resultados de la cantidad de Cu (II) adsorbido se determinaron mediante un equipo de adsorción atómica Perkin Elmer 3110.



Figura 13. Preparación de concentraciones iniciales.

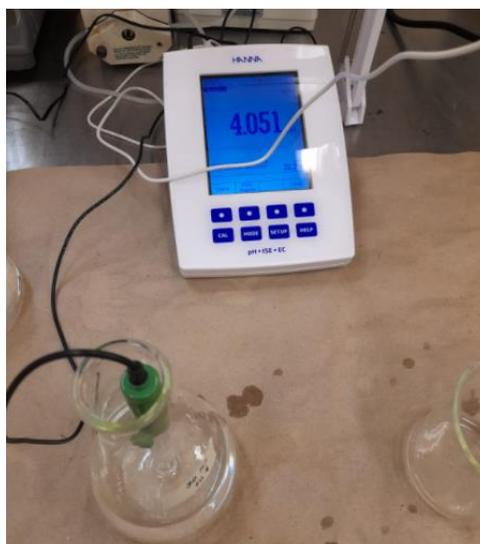


Figura 14. Determinación del pH de las soluciones sintéticas.

III.9. Isotermas de adsorción

Se utilizaron matraces Erlenmeyer de 250 ml, en los cuales se agregó una solución de CuSO_4 a concentraciones de 26, 42, 90, 170 y 260 ppm, con 1 gramo de carbón activado y agua desionizada, para determinar la concentración ideal de adsorción de Cu (II). También se llevó a cabo una variación del pH de cada solución en 3, 4 y 5, con el objetivo de analizar el pH donde el adsorbente es más eficiente. Después de una agitación de 24 horas, dichas soluciones se filtraron al vacío para remover el carbón activado y tomar la muestra final de cada una de las soluciones.

Las muestras obtenidas, tanto de concentraciones iniciales como de finales, se diluyeron dependiendo del factor de dilución (FD). Para las concentraciones de 26 y 42 ppm, el FD fue de 10; para las concentraciones de 90 y 170 ppm, el factor de dilución fue de 40 y para la concentración de 260 ppm, el FD fue de 50. Después, las concentraciones obtenidas se determinaron en un equipo de absorción atómica, para poder identificar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales. Esto se logró graficando las ecuaciones de

ambos modelos en su forma linealizada, como se muestra en las ecuaciones 5 y 6. Dicha linealización se realiza mediante el tratamiento matemático de las Ec. (2) y (3).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max}} C + \frac{1}{q_{max}K} \quad Ec. (5)$$

$$\log(q) = \log(k) + \frac{1}{n} \log(C) \quad Ec. (6)$$

A continuación, se muestran algunas imágenes de los experimentos realizados:



Figura 15. Soluciones con carbón activado.



Figura 16. Filtración al vacío para la remoción de carbón activado.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Obtención de Carbón Activado a Partir de Cáscaras de Naranja Agria (*Citrus x aurantium*)

En las pruebas experimentales para la obtención de carbón activado, se produjeron 1.30 g de carbón activado por cada 3 g de cáscara de naranja agria seca, lo que implica un rendimiento del 43.33% en base seca. Por lo tanto, se obtuvieron aproximadamente 72 g de carbón activado por el peso total de cáscara seca recolectada (166 g).

IV.2. Caracterización Fisicoquímica de la Cáscara de Naranja Agria (*Citrus x aurantium*)

En la Tabla IV se muestran los valores promedio de las características fisicoquímicas de la cáscara de naranja agria. En esta tabla se observa que los valores de humedad equivalen a más de la mitad del porcentaje en peso de la cáscara, lo que implica que se tenga que utilizar un proceso de preincineración para evaporar dicha humedad.

Tabla IV. Características fisicoquímicas de la cáscara de naranja agria (*Citrus x aurantium*)

Característica	Promedio
Humedad	60 %
Materia volátil	7.4 %
Cenizas	4.2%
Carbón fijo	43%

IV.3. Punto de Carga Cero (PZC)

En la Figura 17, se observa que los valores del pH obtenidos muestran propiedades ácidas, con valores que van desde 2.281 hasta 3.990 (Tabla V). Esto se explica por la formación de grupos ácidos en la superficie de los carbones activados como resultado del agente activante empleado, los cuales no fueron totalmente liberados por la cantidad de agua utilizada en el lavado.

También está demostrado que debido al alto porcentaje de acidez que presenta el adsorbente, se ve reducida la capacidad de adsorción del carbón activado, debido a que hay una relación inversa entre la capacidad de adsorción y la acidez de la superficie. Así mismo, la adsorción de la mayoría de los materiales orgánicos es mayor en condiciones neutras ya que con la neutralización de cargas negativas existen mayor número de centros de adsorción activos. (Ures P. *et al.*, 2015).

Tabla V. pH de los carbones activados obtenidos.

pH Inicial	pH Final
3	3.419
4	2.281
5	3.306
6	3.409
7	3.408
8	3.447
9	3.454
10	3.617
11	3.990

Sin embargo, el valor del PZC para el carbón activado obtenido a partir de la cáscara de naranja agria fue de 3.208. Esto implica que adsorbentes con valores de pH mayores al PZC tienen una superficie con predominio de cargas negativas, mientras que, un pH menor que el PZC se tendrá una superficie con predominio de cargas positivas. Por tal motivo, se puede utilizar el carbón obtenido (con cargas negativas), ya que el cobre es de naturaleza catiónica y se verá favorecido el proceso de adsorción.

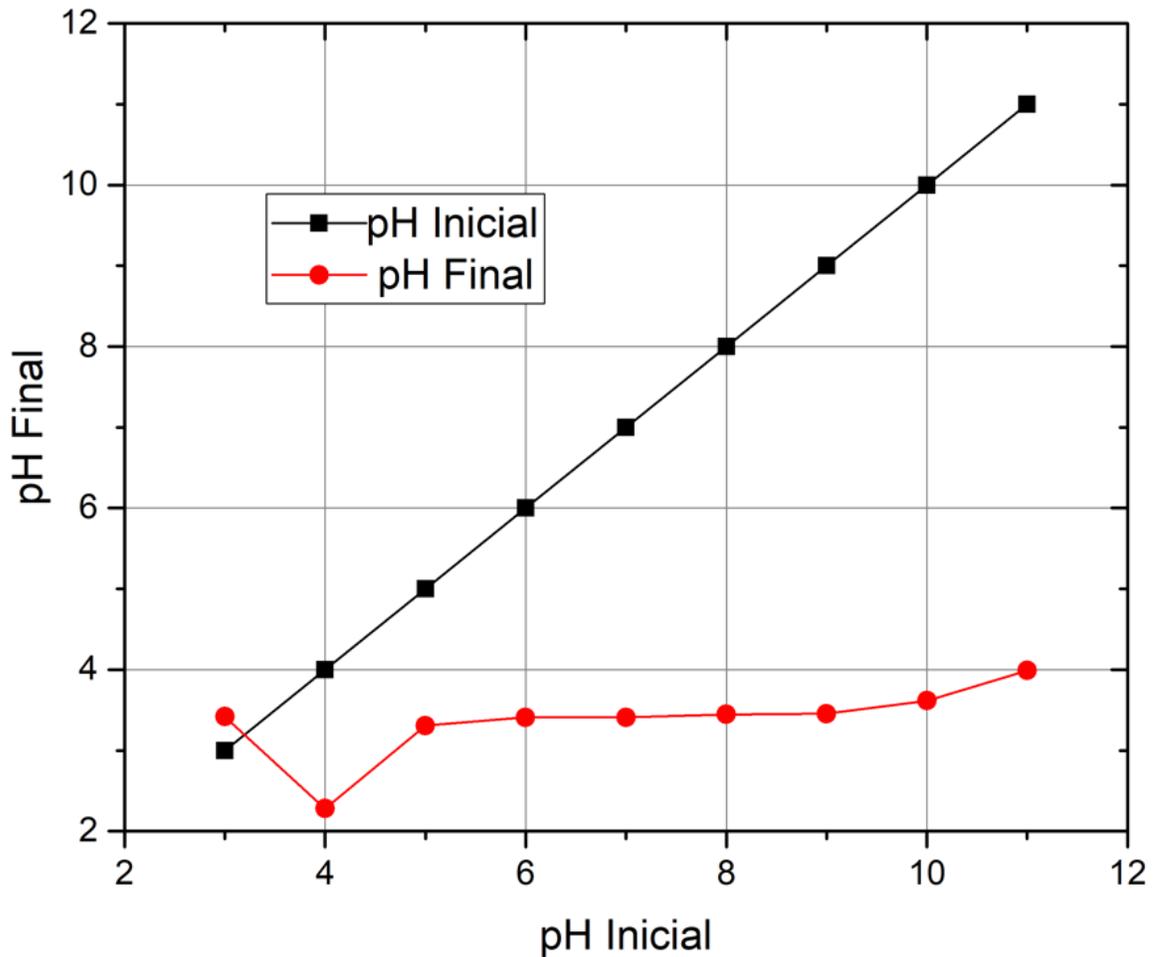


Figura 17. Grafica comparativa para analizar el punto de carga cero.

IV.4. Densidad Aparente

La Figura 18, presenta la determinación de la densidad aparente, la cual fue de aproximadamente de 0.3151 g/cm^3 . La densidad del carbón activado es una propiedad física importante que depende del material utilizado para su obtención. La densidad aparente del carbón activado comercial varía entre 0.25 a 0.7 g/cm^3 , según Bastidas M. *et al.*, (2010). Por lo tanto, el resultado obtenido se encuentra en el rango de estos valores, ya que la densidad del carbón obtenido depende directamente de la densidad del material que se utilice para su obtención.



Figura 18. Determinación de la densidad aparente.

IV.5. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

A continuación, se muestra la gráfica (Figura 19), después de la aplicación del tratamiento químico con H_3PO_4 , obtenida por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El análisis FTIR mostrado en la Figura 19, demuestra que la banda ancha a 3481 cm^{-1} es atribuida a grupos hidroxilicos (O-H). También se localizaron bandas atribuidas a las vibraciones de tensión a 1413 cm^{-1} propias de C=C. La señal a 1740 y 1638 cm^{-1} se atribuye a la presencia de C=O en aldehídos. Las señales a 1088 cm^{-1} y 1066 cm^{-1} le corresponde con C-O en fenoles, estos grupos funcionales identificados en la materia prima son susceptibles a reacción con ácidos y bases.

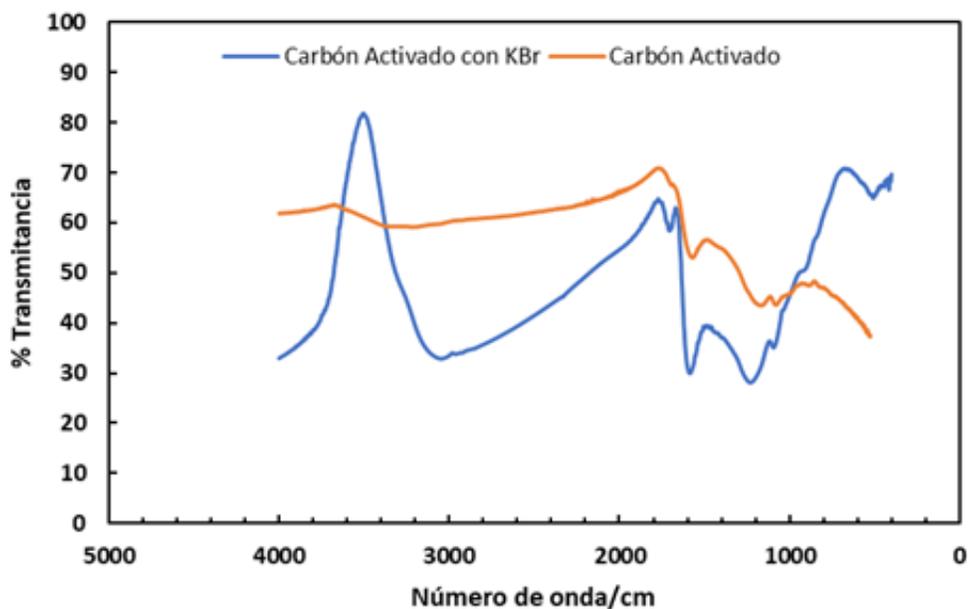


Figura 19. Espectro del carbón activado obtenido en FTIR, con y sin bromuro de potasio (KBr).

IV.6. Isotermas de Adsorción

La determinación de las isotermas de adsorción en los carbones obtenidos, se calcularon a partir de las concentraciones en el equilibrio, obtenidas en el equipo de absorción atómica, y con ellas fue posible obtener su capacidad de bioadsorción.

La calidad de un bioadsorbente puede medirse por su capacidad de bioadsorción, q , que es la cantidad de adsorbato que puede captar. El cálculo de q para un metal específico se lleva a cabo implementando un sistema experimental, conociendo la diferencia entre la concentración inicial del metal en solución y su concentración final una vez que se ha puesto en contacto con el bioadsorbente (Volesky B., 2003).

Para determinar la cantidad de Cu (II) adsorbido en el carbón activado se utilizó la siguiente ecuación (Tapia, *et al.*, 2008):

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{Ec. (7)}$$

Dónde:

q = Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

C_i = Concentración inicial de adsorbato en la solución (ppm).

C_e = Concentración de adsorbato en el equilibrio (una vez que se llevó a cabo el proceso de adsorción) en la solución (ppm).

V = Volumen de la solución tomada para realizar el proceso de adsorción (l).

m = Masa del adsorbente (g)

En la Tabla VI se muestra la ecuación de adsorción de Langmuir y de Freundlich, para los experimentos de adsorción con soluciones de Cu (II) a pH de 3, 4 y 5 con su respectivo coeficiente de correlación y sus constantes, este análisis se realizó a partir del promedio de las concentraciones de cobre iniciales y finales de las soluciones acuosas, ambas ecuaciones de adsorción relacionan la cantidad retenida sobre el sólido en equilibrio.

Tabla VI. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

pH	Ecuación de Langmuir	b	q_{\max}	R^2	Ecuación de Freundlich	K	n	R^2
3	$q = \frac{1.1760C_e}{1+0.09961C_e}$	0.099	11.50	0.994	$q = 4.0494C_e^{\frac{1}{5.0075}}$	4.049	5.007	0.976
4	$q = \frac{2.7762C_e}{1+0.229317C_e}$	0.229	12.60	0.995	$q = 4.7336C_e^{\frac{1}{5.3022}}$	4.733	5.302	0.923
5	$q = \frac{2.3980C_e}{1+0.20959C_e}$	0.209	11.45	0.999	$q = 5.2275C_e^{\frac{1}{6.5445}}$	5.227	6.544	0.944

A continuación, se presentará como se obtuvieron estos valores por medio de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

En las siguientes gráficas se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados, para poder identificar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales de la bioadsorción de Cu (II) con carbón activado de naranja agria.

IV.6.1. Isotherma de Langmuir

El ajuste lineal de las Figuras 20, 22 y 24 resultó de la ecuación de Langmuir linealizada que se presenta en la Ec. (5). A partir de dicha ecuación se obtuvieron los parámetros de la Tabla V de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo III. Con los parámetros obtenidos del modelo de Langmuir fue posible determinar la tendencia de la ecuación teórica y la de los datos experimentales, los cuáles se muestran en las gráficas 21, 23 y 25.

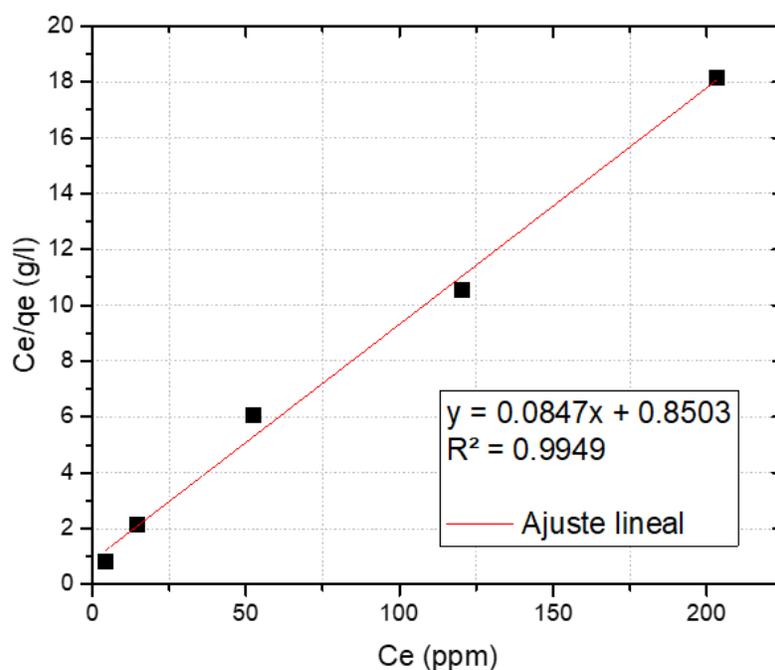


Figura 20. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 3.

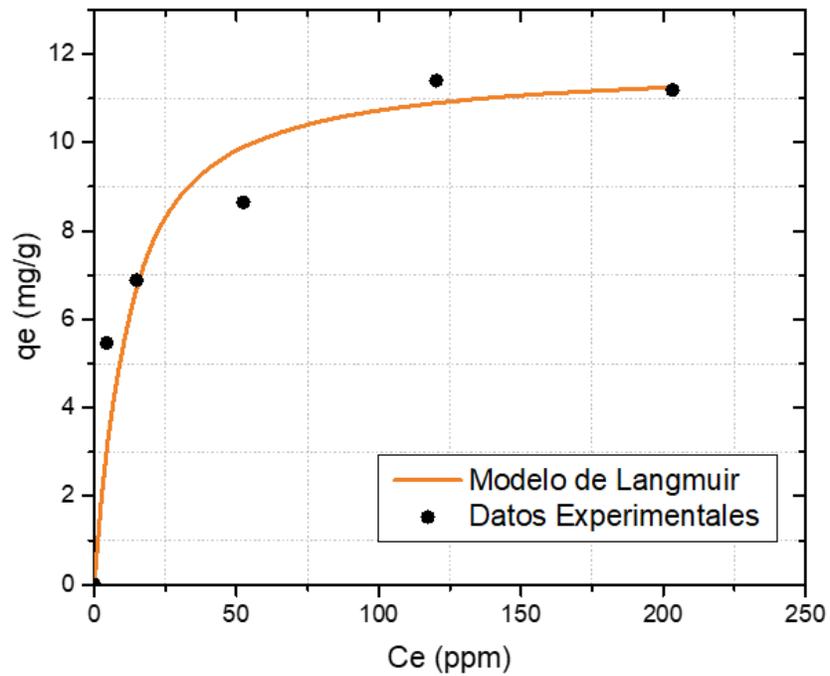


Figura 21. Isotherma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 3.

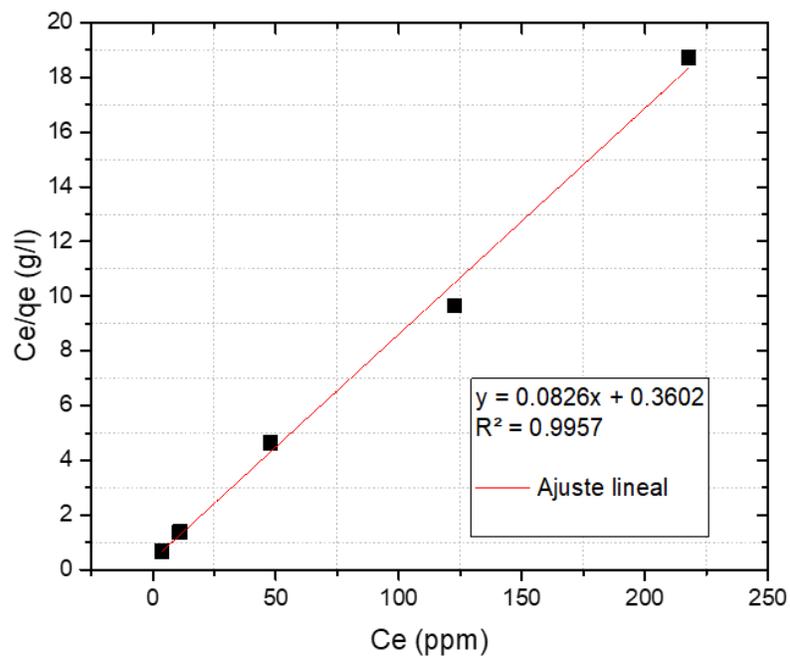


Figura 22. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 4.

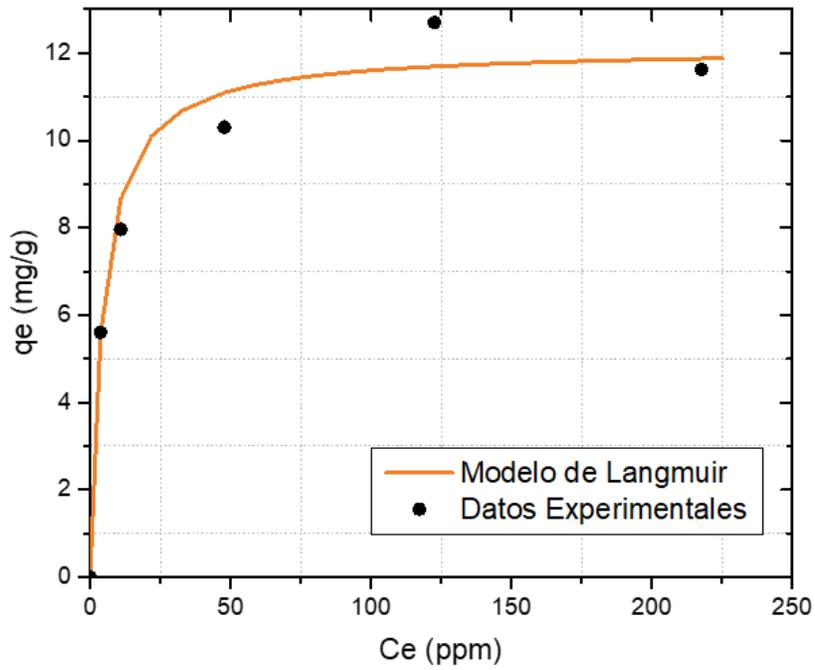


Figura 23. Isotherma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 4.

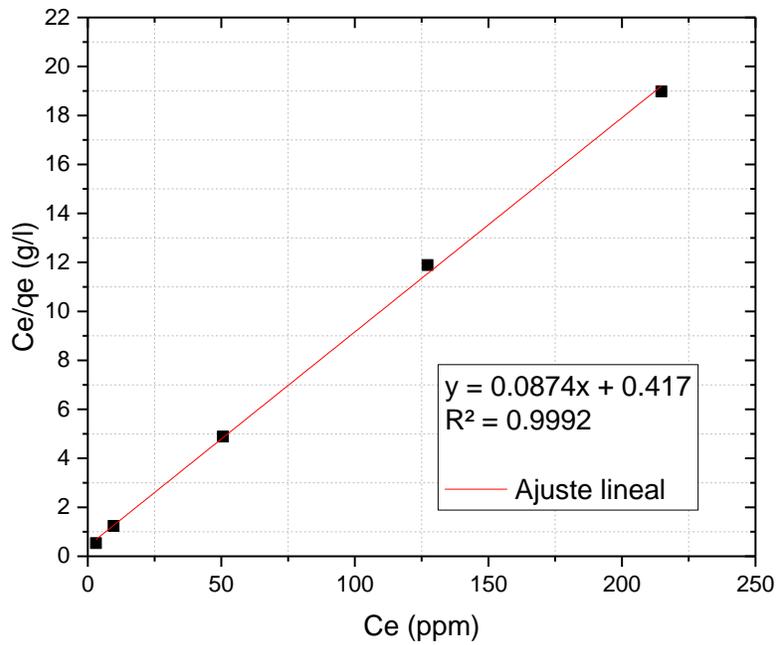


Figura 24. Ajuste del modelo de Langmuir en su forma lineal a pH 5.

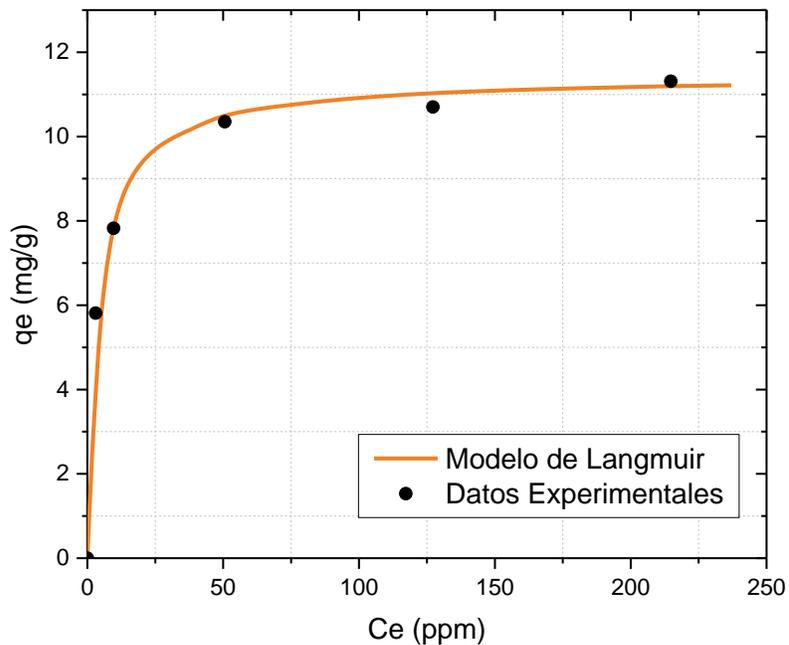


Figura 25. Isotherma de adsorción de Langmuir de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 5.

IV.6.2. Isotherma de Freundlich

El ajuste lineal de las Figuras 26, 28 y 30 resultó de la ecuación de Freundlich linealizada que se presenta en la Ec. (6). A partir de dicha ecuación se obtuvieron los parámetros del modelo presentados en la Tabla V de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo III.

Con parámetros del modelo de Freundlich (Tabla V) se graficó la tendencia de la ecuación teórica y la de los datos experimentales, los cuáles se muestran en las gráficas 27, 29 y 31.

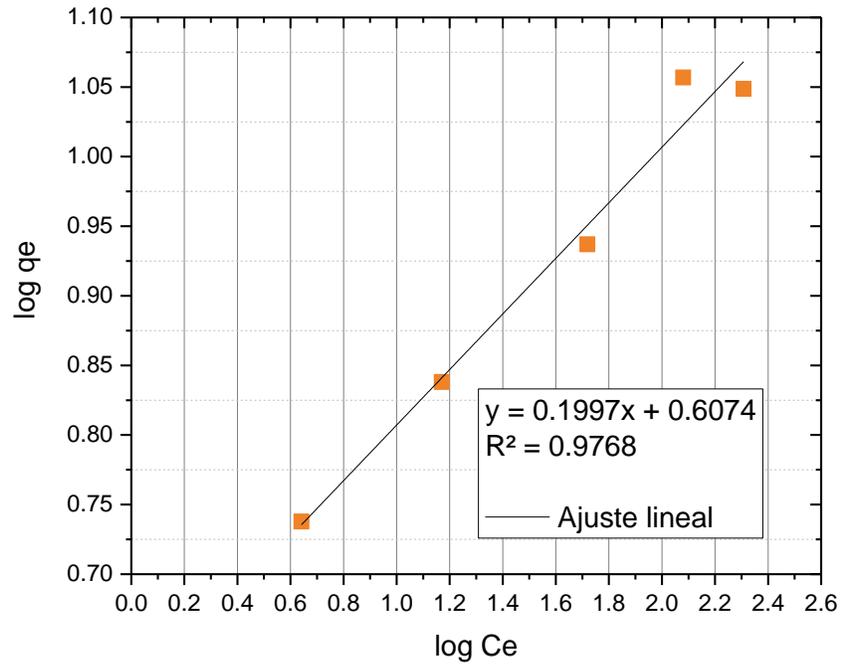


Figura 26. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 3.

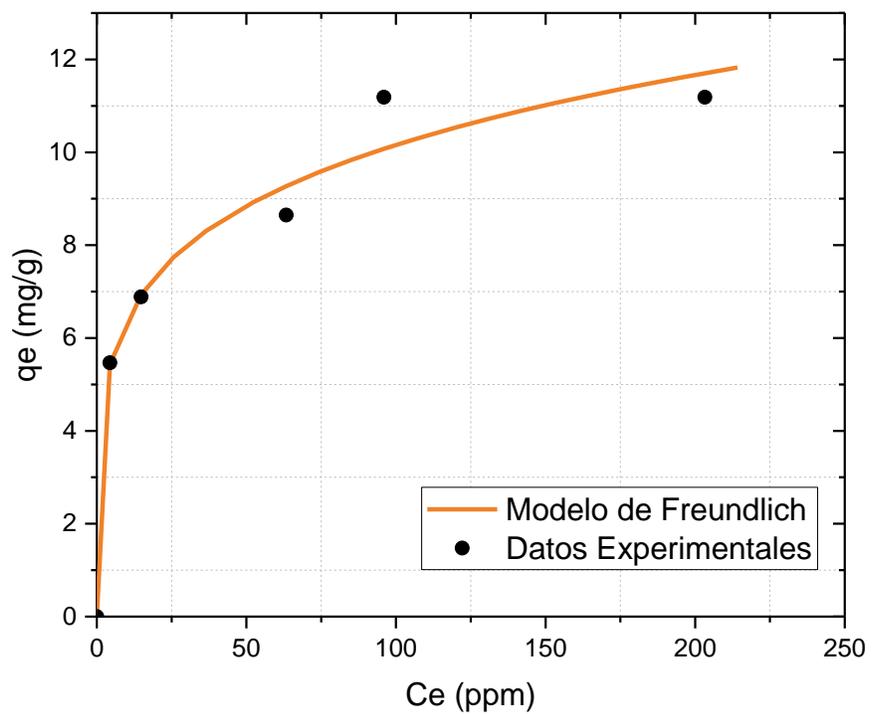


Figura 27. Isotherma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 3.

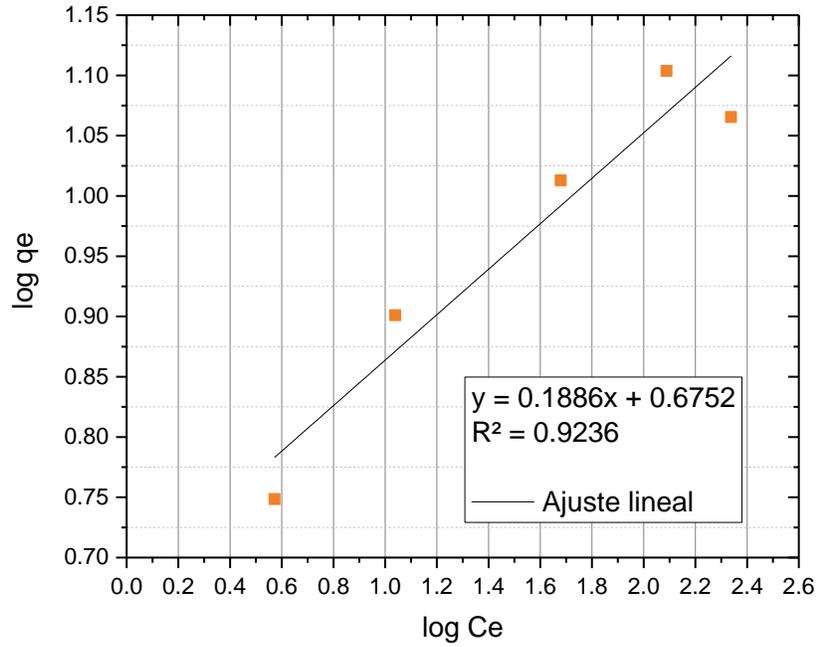


Figura 28. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 4.

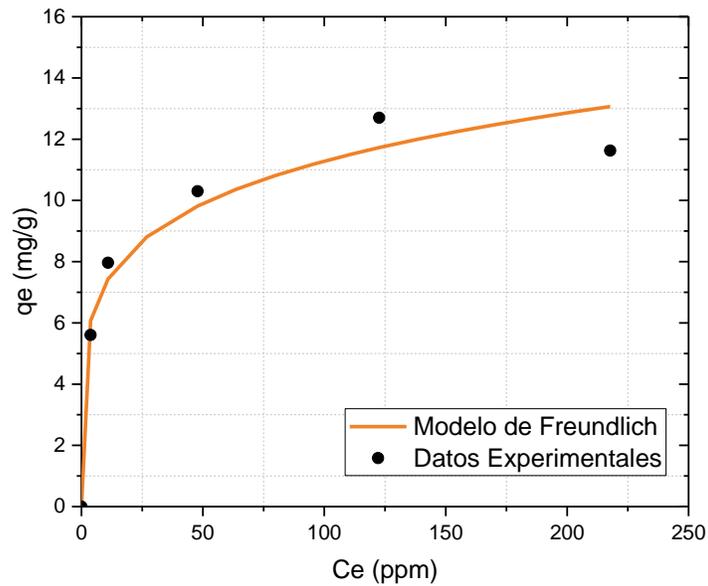


Figura 29. Isotherma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agría a pH 4.

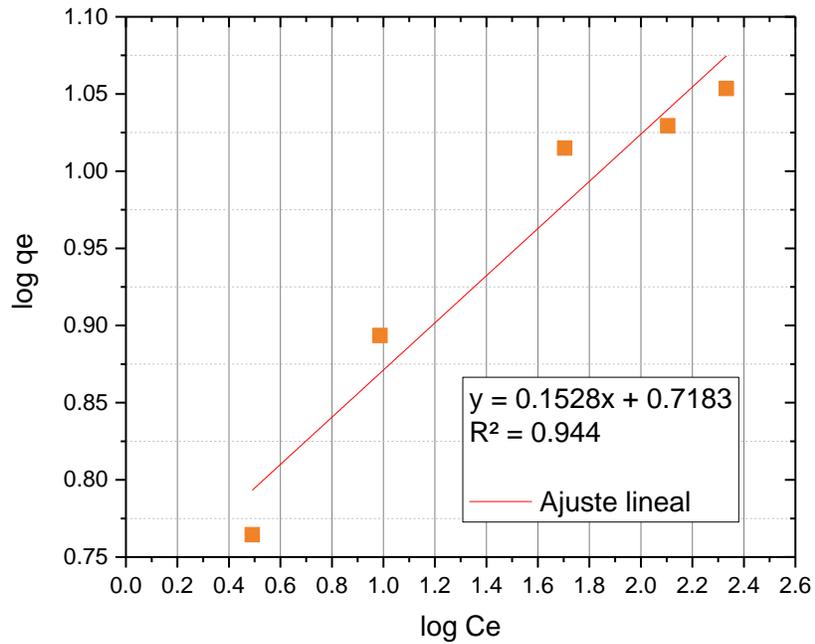


Figura 30. Ajuste del modelo Freundlich en su forma lineal a escala logarítmica a pH 5.

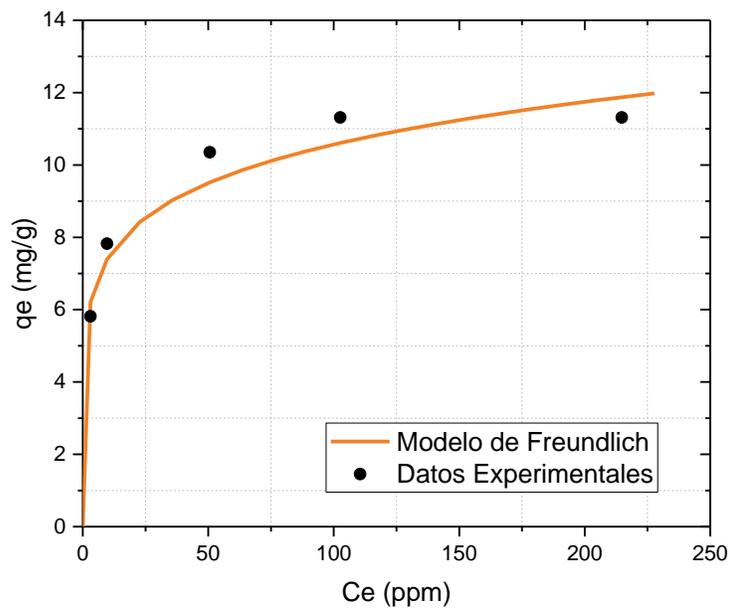


Figura 31. Isotherma de adsorción de Freundlich de iones de Cu (II) en carbón activado de naranja agria a pH 5.

IV.7. Porcentaje de Remoción

Por otra parte, para calcular el porcentaje de remoción de Cu (II) de la solución de CuSO₄ se utilizó la siguiente fórmula:

$$\%Remocion = \frac{(Ci - Ce) * 100}{Ci} \quad EC. (8)$$

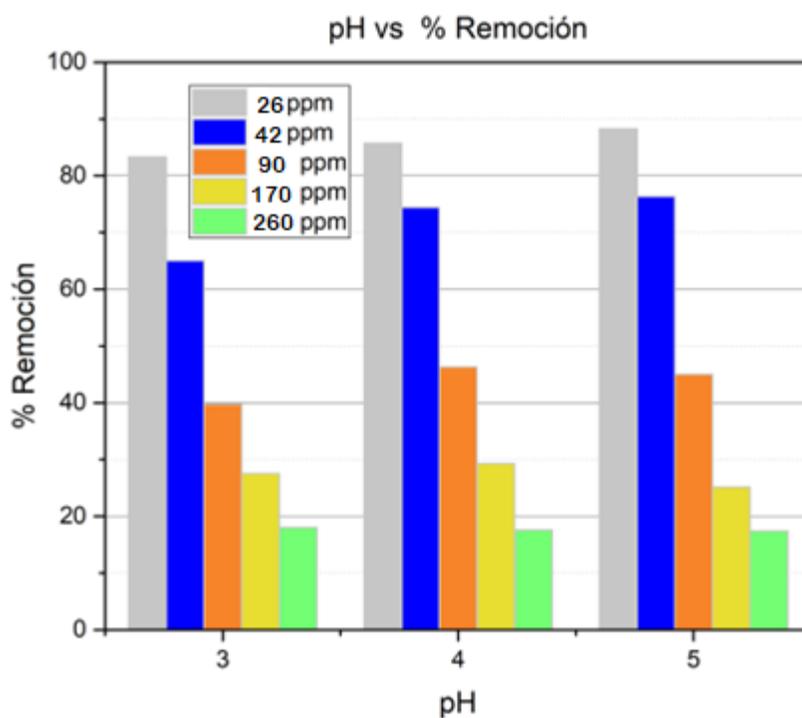


Figura 32. Remoción de Cu (II) a partir del bioadsorbente carbón activado a diferentes pH.

En la Figura 32 se observa que, al incrementar la concentración inicial de cobre, el porcentaje de remoción del metal disminuyó, alcanzando casi el 90 % de remoción para los valores de 26 ppm de Cu (II) a pH de 5, pero menos del 20 % de remoción para la más alta concentración (260 pm) con los tres pH estudiados.

El porcentaje máximo de remoción (89 %) se puede comparar con el resultado obtenido por Elnaz *et al.*, 2018, quienes trabajaron con nanopartículas de carbón activado obtenido a partir de naranja, y consiguieron un 94 % de remoción.

IV.8. Análisis de la Capacidad de Adsorción Respecto al pH

El pH de la solución es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción de un adsorbente en solución acuosa. El pH influye considerablemente porque la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución. Además, en el caso de compuestos que se ionizan en solución acuosa por reacciones de aceptación y donación de protones, las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa dependen de la especie iónica del soluto que se encuentre presente en solución acuosa.

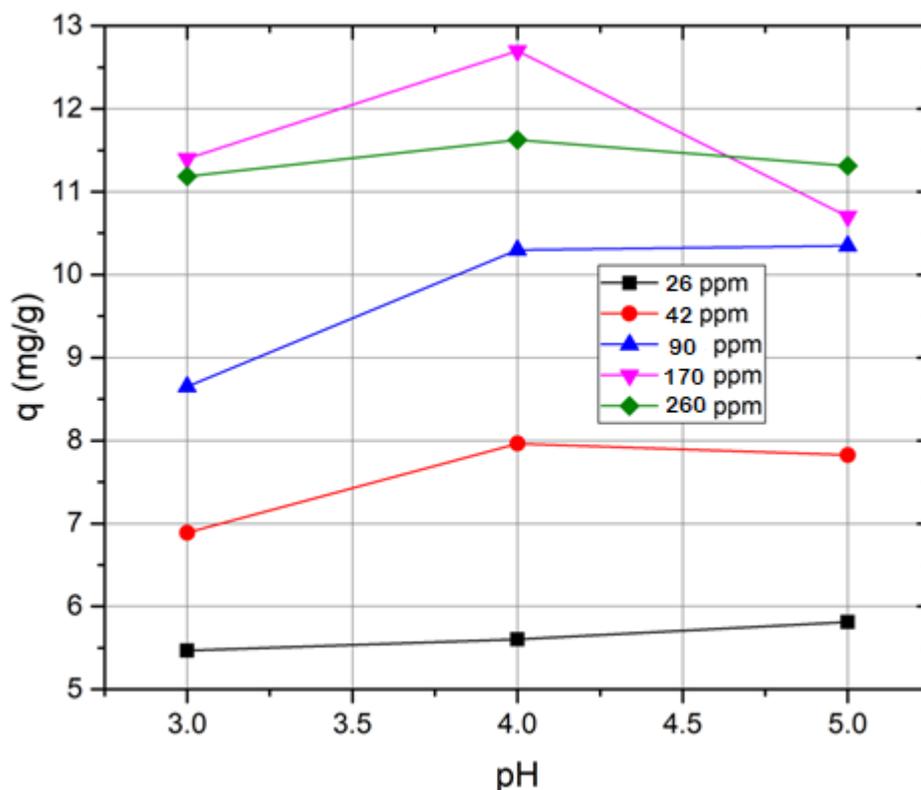


Figura 33. Capacidad de bioadsorción de Cu (II) en función del pH de la disolución.

Como se observa en la Figura 33 conforme va aumentando el pH también lo hace la capacidad de adsorción. Esto es debido a que en un pH más ácido se dificulta más la bioadsorción del Cu (II) por la competencia iónica con el ion H_3O^+ . El pH óptimo para realizar la bioadsorción se encuentra en un rango entre 4 y 5, en donde el cobre está en forma soluble como ion Cu^{2+} , lo cual facilita la bioadsorción ya que arriba del pH de 5 se comienzan a formar compuestos indeseables como el óxido de cobre (CuO), el cual tiende a precipitarse.

IV.9. Análisis del Porcentaje de Remoción Respecto a la Concentración Inicial y al pH

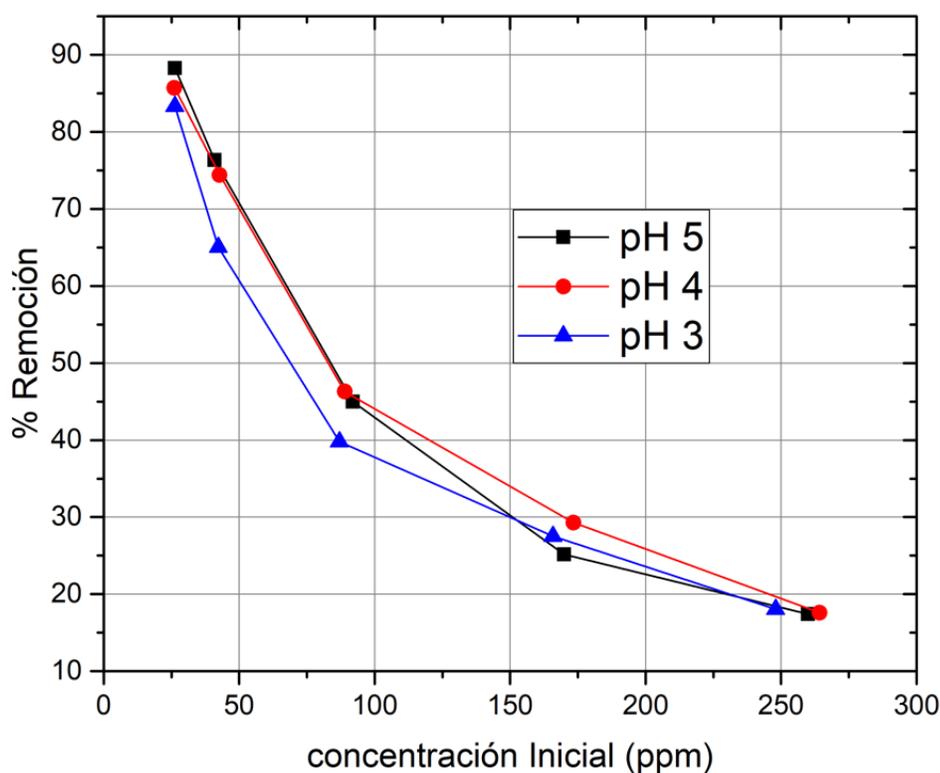


Figura 34. Porcentaje de remoción de Cu (II) en función de la concentración inicial.

Se puede apreciar en la Figura 34, como el porcentaje de remoción del Cu (II) en la disolución va disminuyendo conforme va aumentando la concentración inicial. Este comportamiento se debe a la mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción a bajas concentraciones, en consecuencia, gran parte de los iones

Cu^{2+} pueden ser removidos de la disolución. A medida que la concentración inicial aumenta con más iones de cobre, éstos compiten por los sitios disponibles y aun después de haber alcanzado el equilibrio, quedan iones del metal en la solución, lo que reduce el porcentaje de remoción (Ahmad y Alrozi, 2010; Baskaralingam *et al.* 2007).

IV.10. Análisis de la Capacidad de Adsorción Respecto a la Concentración Inicial y al pH

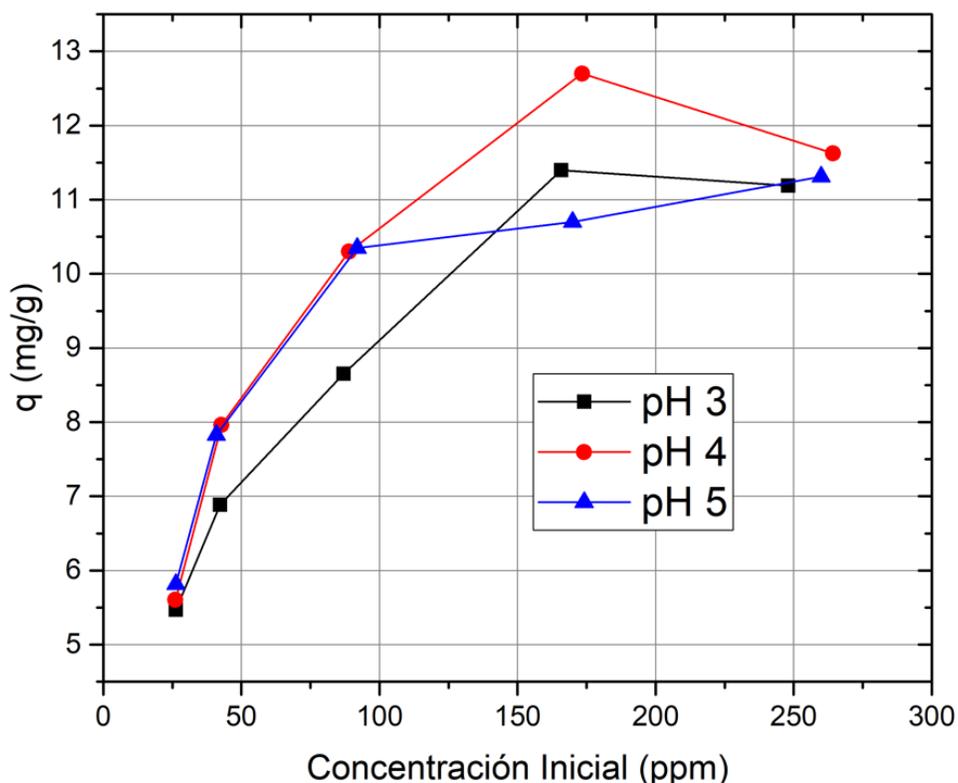


Figura 35. Capacidad de bioadsorción “q” en función de la concentración inicial y el pH.

La capacidad de bioadsorción (q) aumenta, al incrementar la concentración inicial de Cu (II) en la solución, alcanzando una q máxima de 12.10 mg/g, para después tener una tendencia a disminuir con concentraciones de soluto (cobre) altas, tal y como se observa en la Figura 35, esto con un pH de 3, 4 y 5, observando que el pH óptimo está entre 4 y 5.

Esto se debe a que la fuerza motriz de la adsorción es la diferencia de concentración entre el soluto, en el adsorbente y en el soluto, en la disolución. Un gradiente de concentración bajo causa un transporte lento, debido a una disminución del coeficiente de difusión o coeficiente de transferencia de masa; éste mejora al aumentar la concentración inicial, ocasiona un transporte más rápido y, en consecuencia, aumenta la capacidad de adsorción (Foo K.Y., y Hameed B.H., 2010).

IV.11. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS)

Finalmente, se muestran las micrografías de MEB (Figura 36) y los espectros EDS (Figura 37) de los ensayos de adsorción, donde se verificó la presencia de cobre, comprobando el proceso de adsorción puede observar la presencia de cobre y azufre después del tratamiento, verificando que ocurrió el proceso de adsorción de estos elementos.

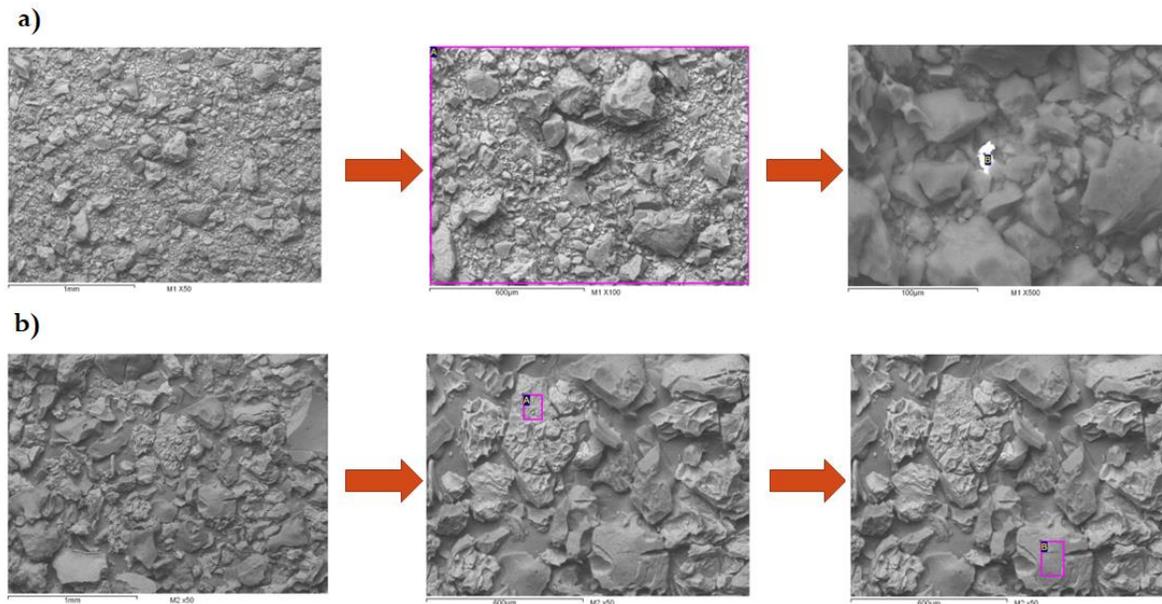


Figura 36. a) Micrografía de la muestra del carbón activado antes de la adsorción. b) Micrografía de la muestra del carbón activado después de la adsorción.

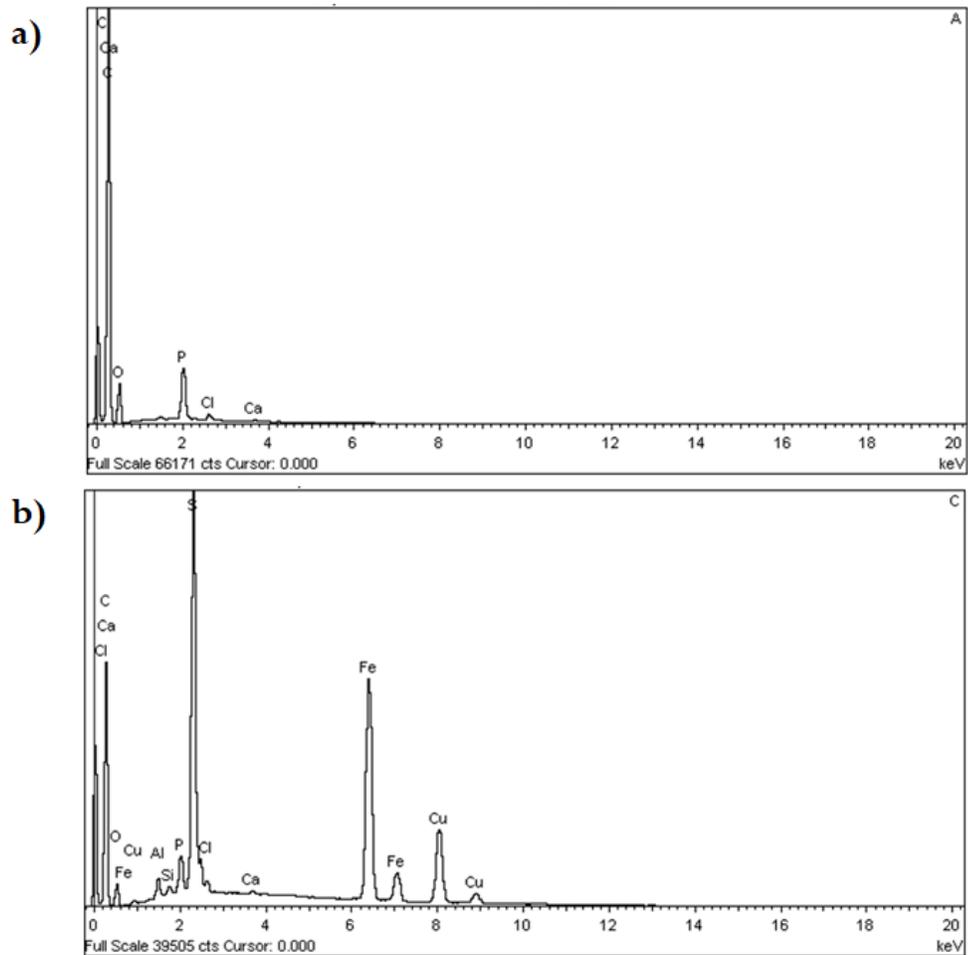


Figura 37. a) EDS de la superficie del carbón antes de la adsorción. b) EDS de la superficie del carbón después de la adsorción.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1. Conclusiones

- La cáscara de naranja agria (*Citrus x aurantium*) es una materia prima potencial para la obtención de carbón activado debido a su alto contenido de carbón (43%) y su bajo contenido de cenizas (4.2%).
- Fue posible obtener carbón activado a partir de cáscaras de naranja agria (*Citrus x aurantium*), cuyos resultados fueron verificados a través del análisis en FTIR y EDS.
- Las condiciones para la obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja agria (*Citrus x aurantium*) son: tiempo de carbonización de 3 horas, temperatura de carbonización de 450°C y ácido fosfórico (H₃PO₄) al 30%; para obtener un carbón con capacidad de adsorción de cobre (II) de 12.60 mg/g.
- El pH óptimo para llevar a cabo la bioadsorción de Cu (II) se encuentra entre 4 y 5, según la concentración inicial de la solución acuosa y el porcentaje de remoción (85-89 %) del metal potencialmente tóxico.
- El modelo de Langmuir describe satisfactoriamente los resultados obtenidos en la experimentación obteniendo un coeficiente de determinación R² de 0.9957 y una q_{max} de 12.60 mg/g y K de 0.2293.

Por lo tanto, el carbón activado obtenido a partir de naranja agria es una alternativa viable en su utilización como bioadsorbente. Además, se considera un bioadsorbente atractivo, ya que el estado de Sonora es uno de los principales productores de cítricos a nivel nacional (distintas variedades de naranjas), por lo que su uso y consumo es muy popular en la región, y por ende donde se generan grandes cantidades de desperdicios de sus cáscaras que se pueden aprovechar para remediar la contaminación ambiental.

V.2. Recomendaciones

- Debido al alto porcentaje de humedad que presenta la cáscara de naranja (*Citrus x aurantium*) y el alto costo energético que se requiere para eliminarla, se recomienda secar las cáscaras al sol para minimizar costos de producción de carbón activado.
- Realizar más etapas de lavado del carbón activado obtenido para disminuir el porcentaje de cenizas, disminuir la acidez y aumentar la calidad del adsorbente.
- Encontrar un uso adecuado para el carbón activado optimizado producido a partir de cáscaras de naranja (*Citrus x aurantium*).
- Proyectar un estudio de factibilidad para la producción de carbón activado en Sonora, México. Para generar valor agregado a las cáscaras desechadas de la industria transformadora de naranja en Sonora, México.
- Agregar una etapa de recuperación del agente activante para su reutilización, disminución de costos e impacto ambiental.

VI. ANEXOS

ANEXO A

Grupos funcionales del carbón activado

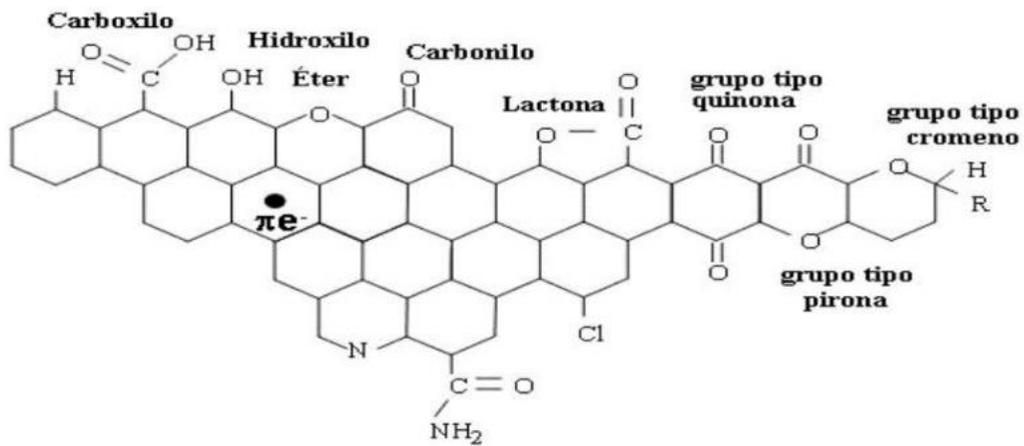


Figura 38. Grupos funcionales del carbón activado, Manual del Carbón Activo, 2016.

ANEXO B

Esquema del proceso de adsorción y desorción del carbón activado

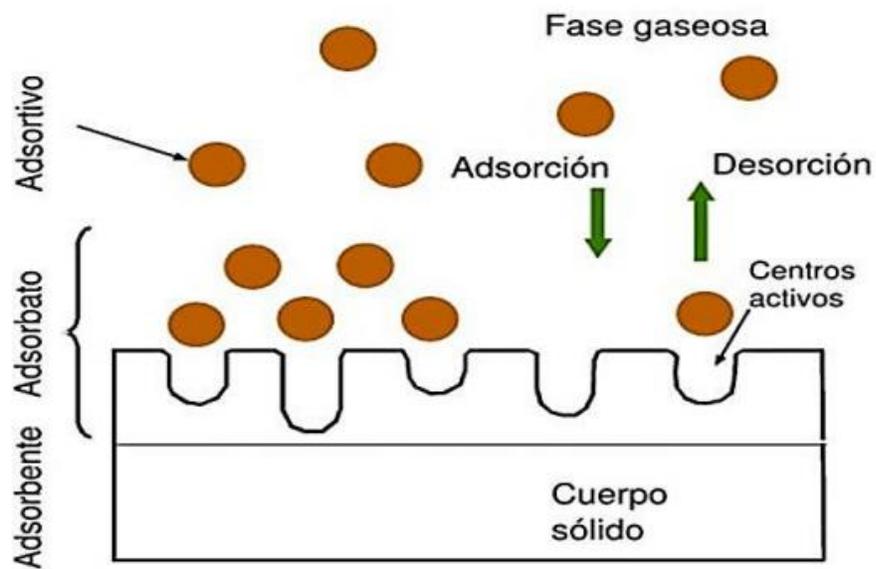


Figura 39. Esquema del proceso de adsorción y desorción del carbón activado, (Gómez A. *et al.*, 2010).

BIBLIOGRAFÍA

Acosta, I., Martínez-Juárez, V.M., Cárdenas-González, J.F. Moctezuma-Zárate, M., 2013. Biosorption of Arsenic (III) from aqueous solutions by modified fungal biomass of *Paecilomyces Sp.*, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2013, 1-5. DOI: 10.1155/2013/376780.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2022. Toxicological Profile for Copper. U.S. Department of Health and Human Services. EE. UU.

Aksu, Z., Isoglu, A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of gemazol turquoise blue-g reactive dye from aqueous solution. *J. Hazar. Mater.* 137, 418–430.

Al-Saydeh, S., El-Naas, M., Zaidi, S. 2017. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* 56, 35-44.

Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *J. Environ. Sci.* 23,1989-98.

Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.* 99, 2766-2777.

Arévalo, M.A., 2013. Determinaciones cuantitativas en naranja mediante tecnologías NIRS. Universidad Pública De Navarra. España.

Arwidsson, Z., Johansson, E., Von Kronhelm, T., Allard B., Van Hees P., 2010. Remediation of metal contaminated soil by organic metabolites from fungi I- production of organic acids. *Wat. Air and Soil Poll.* 205, 215-226. DOI: 10.1007/S11270-009-0067-Z.

Bastidas, M. Buelvas, L. Márquez, M. Rodríguez, K., 2010. Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos del Departamento Del Cesar, Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Ci. Exact. Fis. Nat.* 2, 87-96.

Bastidas, M., Buelvas, L., Marquez, M., Rodriguez, K., 2010. Activated Carbon Production from Carbonaceous Precursors of the Department of Cesar, Colombia. *SciELO*. 1, 1-5.

Bhuvaneshwari, S., Sivasubramonian. V., 2013. Comparative studies for chitosan yield and chelating ability of *Aspergillus Niger* and *Rhizopus Oryzae*, *Indian J. Biotechnol.* 12, 429-431.

Castro, L., Flores, N., Martínez, A., 2009. Elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja. Universidad Nacional Autónoma De México.

Chen, X., 2015. Modeling of experimental adsorption isotherm data, *Information*. 6, 14-22. DOI:10.3390/info6010014.

Cítricos. Blog informativo, 2022. Primera la sequía y ahora las lluvias, la naranja de Sonora sobrevive. Recuperado de: <https://citricos.com/primero-la-sequia-y-ahora-las-lluvias-la-naranja-de-sonora-sobrevive>.

Dadey, K. A., Janecek, T., Klaus, A., 2006). Dry-Bulk Density: Its Use and Determination. *Proc. Ocean Drill. Prog., Sci. results*, 126, 551–554. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.126.157.1992>

Davarnejad, R., Panahi, P., 2016. Cu(II) removal from aqueous wastewaters by adsorption on the modified Henna with Fe₃O₄ nanoparticles using response surface methodology. *Sep. Purif. Technol.* 158, 286-292. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.018>

Depci, T., Kul, A.R., Önal, Y., 2012. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chem. Eng. J.* 200, 224-236.

Dunicz, B. L., 1961. Surface area of activated charcoal by Langmuir adsorption isotherm. *J. of Chem. Edu.* 38, 357.

Elnaz, S., Nader, R., Davood, K., Somaiyeh, A., 2019. Copper adsorptive removal from aqueous solution by orange peel residue carbon nanoparticles synthesized by combustion method using response surface methodology. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102847>.

Encinas-Vázquez A., Quezada-Renteria J.A., Cervantes F.J., Pérez-Rábago C.A., Molina-Freaner F.E., Pat-Espadas A.M., Estrada C.A., 2020. Unraveling the mechanisms of lead adsorption and ageing process on high-temperature biochar. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 96, 775-784.

Foo K.Y., Hameed B.H., 2010. Insights into Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

Flores, L. 2015. Carbón activo a partir del aprovechamiento de la cascara del coco. [https://prezi.com/g24shub67x2y/carbon-activo-a-partir-del-
aprovechamiento-de-la-cascara-del/](https://prezi.com/g24shub67x2y/carbon-activo-a-partir-del-aprovechamiento-de-la-cascara-del/)

Franks, G., Meagher, L., 2003. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 214, 99-110.

Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418.

Futalan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Hsien, K.J., Pascua, C., Wan M.W., 2011. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydr. Polym.* 83, 528-536.

Garbisu, C., Alkorta, I., 2003. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* 3, 58–66.

Garcés Jaraba, L. E., Coavas Romero, S. C. 2012. Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus Sinensis*) modificada con quitosano

para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales, Universidad De Cartagena, Colombia.

Garces, J. L., Coavas, R. S., 2012. Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. Universidad de Cartagena. Colombia.

García, V. R., Yipmantin, A. G., Guzmán, E. G., Pumachagua, R., Maldonado, H. J., 2011. Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. *Rev. La Soc. Química Del Perú*. 77,173-181.

Garzón J.A., González, L.A., 2012. Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja, Universidad de Cartagena, Colombia.

Garzón, J., González L., 2012. Adsorción de Cr (Vi) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja. Universidad de Cartagena.

Gómez, A., Rincón, S. y Klose, W., 2010. Carbón activado de cuesco de palma.: Kassel University Press. Kassel, Alemania.

Greipsson, S., 2011. Phytoremediation. *Nat. Educ. Knowl.* 2, 1-7.

Grisales, A., Rojas, W., 2016. Obtención de carbón activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. Universidad Tecnológica de Pereira.

Hamdaoui, O., 2017. Adsorption of Cu(II) from aqueous phase by Cedar bark. *J. Dispers. Sci. Technol.* 38, 1087-1091. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1225261>

Hashim, M. A., S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu y B. Sengupta, 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *J. Environ. Manage.* 92, 2355-2388.

Hernández, M. Otero, A. Falcón, J. Yperman. Y., 2017. Características físicoquímicas del carbón activado de concha de coco modificado con HNO₃. *Rev. Cub. Quim.* 29, 26-38.

Igberase, E., Osifo, P., Ofomaja, A., 2014. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 362-369. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.008>

Itodo, A., Itodo, H., And Gafar, M., 2011. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method., *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 14, 141-145.

Izquierdo, M., 2010. Eliminación del Metales Pesados en Aguas Mediante Bioadsorción. Tesis de Doctorado. Universitat de València. España.

Kwon, J.S., Yun, S.T., Lee, J.H., Kim, S.O., Jo, H.Y., 2010. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, And Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption, *J. Hazard. Mater.* 174, 307-13.

Lavado, C., Sun Kou, M. R., Bendezu, S., 2010. Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H₃PO₄. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 76, 165-178.

Malamis, S., Katsou, E., Stylianou, M., Haralambous, K.J.,Loizidou, M., 2010. Copper removal from sludge permeate with ultrafiltration membranes using zeolite, bentonite and vermiculite as adsorbents. *Water Sci. Technol.* 61, 581-590.

Manual del carbón activo, 2016. Grupo TAR. Universidad de Sevilla.

Marín, A. B. P., Ortuño, J. F., Aguilar, M. I., Meseguer, V. F., Sáez, J., Lloréns, M., 2010. Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) Ions by orange waste, *Biochem. Eng. J.*53, 2-6.

Márquez, F. 2007. El carbón activado. Obtención y caracterización. Universidad de Pinar del Río. Cuba.

Martín, J.M., 1990. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. España.

Mojica, L., Ramirez, W., Rincón, N., Blanco-Martí, D., Giraldo, L., Moreno, J. 2012. Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. *J. Chem. Eng. Theo. App. Chem.* 69, 203-210.

NOM-001-SEMARNAT-2021. Recuperado de:
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gsc.tab=0

Omaña, M., Cortes, F., Isáza, C., Gargía, A., 2010. Isotermas de sorción de agua en residuos de extracción de jugo de naranja. *Rev. Bio. Agro.* 8, 61-67.

Padrón R., Rodríguez C., Gómez A., 2013. El carbón activado, un material adsorbente. Universidad de Matanzas, Cuba.

Pehlivan, E., Altun, T., Parlayici, S., 2012. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution, *Food Chem.*135, 922-934.

Peña, K. Giraldo, L. Moreno, J., 2012. Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química: Caracterización física y química. *Rev. Colomb. Quím.* 41, 311-323.

Pérez, L. A., Sousa, S. M., Hanan, A. M., Chiang, F., Tenorio, P., 2005. Vegetación Terrestre. Biodiversidad del Estado de Tabasco, Instituto de Biología, UNAM-Conabio, Ed. J. Bueno, F. Álvarez y S. Santiago, México, D.F. pp. 65-110.

Pilamonta, J., 2013. Mejoramiento del carbón activado contaminado en el tratamiento de agua potable. Tesis de pregrado. Universidad Central del Ecuador. Quito, Ecuador.

Pinzón-Bedoya, M.L., Cardona, A. M., 2008. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Rev. de la Fac. de Cs. Básicas*. 6, 1-23.

Plaza, J., 2012. Remoción de metales pesados empleando algas marinas, Universidad Nacional De La Plata, Argentina.

Rajput, S., Singh, L. P., Pittman, C. U., Mohan, D., 2017. Lead (Pb^{2+}) and copper (Cu^{2+}) remediation from water using superparamagnetic maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *J. Colloid Interface Sci.* 492, 176-190. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.095>

Romero L., 2018. Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales. Tesis de Posgrado. Universidad de Granada. España.

Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, 2019. Informe Tercer Trimestre. <https://www.agricultura.gob.mx/sites/default/files/sagarpa/document/2020/04/21/2019/21042020-v2informe-tercer-trimestre-2019-secretaria-de-agricultura.pdf>

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), 2017. Informe anual.

Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresour. Technol.* 80, 87-89.

Shahalam, A.M., Al-Harthy, A., Al-Zawhry, A., 2002. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East. *Desalination*.150, 235-245.

Soto, F.J., 2007. Evaluación técnico económica de una planta de carbón activado. Tesis de pregrado. Universidad de Chile.

Suzuki, M., 1993. Fundamentals of adsorption. Elsevier Science Ltd. Saint Louis, Missouri, EE. UU.

Tapia H, N., Reátegui S., S., Villanueva H., C., Berzoy Ll., C. B. L., Rojas, N. R., Cordova, C., 2008. Adsorción de Cu (II) por perlas de alginato de calcio con partículas de *macrosystis pyrifera*. *Rev. peru. quím. ing. quím.* 11, 60–64.

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, A., Garcés-Jaraba, L., 2015. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico, *Tecno Lógicas*. 18,109-123.

Tirado, L., González-Martínez, F., Martínez, L., Wilches, L., Celedón-Suárez, J., 2015. Niveles de metales pesados en muestras biológicas y su importancia en salud. *Rev. Nac. Odontol.* 11,83-99. doi: <http://dx.doi.org/10.16925/od.v11i21.895>

Toribio, E., 2015. Estudio de la capacidad de los hidroxiapatitos como reactivos para la eliminación de metales. Tesis de pregrado. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. Recuperado de:<http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/26366>.

Treybal, R.E.,1997. Operaciones de transferencia de masa, Segunda Edición, McGraw Hill, EE. UU.

Ures, P., Suarez, J., Jácome, A., 2015. Adsorción en carbón activo. Universidad Da Caruña.

Van Aken, B., 2009. Transgenic plants for enhanced phytoremediation of toxic explosives. *Curr. Opin. Biotechnol.* 20, 231–236.

Vásquez, E. Fredy Herrera, J., 2006. Metodología para la caracterización de combustibles sólidos maderables del área metropolitana del Valle de Aburrá “AMVA”. *Rev. Fac. Nac. de Agro.* 59, 3557- 3564.

Volesky, B., 2003. Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal.

Xiao, G., Zhang, X., Su, H., Tan, T., 2013. Plate column biosorption of Cu (II) on membrane-type biosorbent (MBS) of *Penicillium* biomass: Optimization using statistical design methods, *Bioresour. Technol.* 143, 490-498.

