

PROCESAMIENTO DE CÁSCARAS GENERADAS EN LA INDUSTRIALIZACIÓN DE NARANJAS PARA SU EMPLEO COMO BIOSORBENTE EN LA REMOCIÓN DE EFLUENTES COLOREADOS

M. E. Fernandez^{1,2}, G. V. Nunell^{1,2}, P. R. Bonelli^{1,2}, A. L. Cukierman^{1,2,3}

¹ Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917. (C1033AAJ) Buenos Aires, Argentina

³ Cátedra de Farmacotecnia II-Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se realizó un tratamiento simple a cáscaras de naranjas a fin de obtener un biosorbente adecuado para la remoción de colorantes básicos de efluentes líquidos. Se caracterizaron fisicoquímica y morfológicamente las cáscaras utilizadas y el biosorbente obtenido. Se ensayó el biosorbente para la remoción de azul de metileno en solución, alcanzándose más del 90% de remoción en el equilibrio para dosis de 0.1 g /100mL. Se investigó el efecto del pH de la solución sobre la efectividad de la remoción, evidenciándose una marcada influencia del mismo. Se obtuvieron los parámetros cinéticos de biosorción a partir del modelado matemático de los datos experimentales y se comprobó que el tamaño de las partículas afecta a la velocidad de biosorción. Finalmente, se examinó la capacidad de biosorción para diferentes concentraciones del colorante. Los resultados demuestran que es factible obtener un biosorbente efectivo con muy buena capacidad de biosorción del colorante investigado.

Palabras clave: biosorbente, residuo agroindustrial, cáscaras de naranjas, colorantes básicos.

INTRODUCCIÓN

Numerosas industrias generan efluentes que descargan en el ambiente cantidades sustanciales de una gran variedad de contaminantes inorgánicos y orgánicos, tornándose en un serio problema ambiental debido a su potencial toxicidad para los organismos, y en muchos casos, para los seres humanos. En particular, las industrias textiles distribuidas en todo el mundo, generan grandes volúmenes de agua de descarte durante sus operaciones, que contienen colorantes disueltos y otros productos como agentes dispersantes, sales, emulsificantes y metales pesados (Khaled et al., 2009). Los colorantes son generalmente tóxicos o carcinogénicos, o derivan de carcinógenos conocidos, y su descarga en los cursos de agua como desechos industriales resulta en condiciones anóxicas para los ecosistemas acuáticos, debido a la reducción de la concentración de oxígeno disuelto (Vijayaraghavan y Yun, 2008).

Los métodos para remediar la contaminación ocasionada por colorantes, como coagulación, foto-degradación, ozonización y adsorción, pueden resultar ineficientes para muchos efluentes con colorantes; además, pueden ser costosos, producir lodos concentrados o resultar inadecuados para tratar grandes volúmenes de efluentes (de Oliveira Brito et al., 2010). Entre los nuevos métodos de bajo costo explorados más recientemente para el tratamiento de efluentes líquidos, las tecnologías de biosorción, basadas en la remoción de especies contaminantes por unión pasiva a biomasa denaturalizada, están recibiendo especial atención (Chojnacka, 2010).

En la búsqueda de biosorbentes de carácter renovable y bajo costo, se han utilizado distintas especies de microorganismos y macroalgas, así como biomasas lignocelulósicas, naturales y generadas en el procesamiento de productos agroindustriales (Fernandez et al., 2010; Gupta y Suhas, 2009; Vilar et al., 2007; Arami et al., 2005). Sin embargo, la utilización de estos residuos sin tratar como biosorbentes puede conducir a bajos niveles de remoción de algunos contaminantes o generar inconvenientes, tales como la liberación al medio de otras sustancias orgánicas solubles que pueden aumentar las demandas química y bioquímica de oxígeno, por lo que se requieren investigar modificaciones de la química de la superficie de los mismos para contrarrestar estos inconvenientes y/o incrementar su efectividad (Wan Ngah y Hanafiah, 2008).

En este contexto, este trabajo se aboca a la modificación de las cáscaras de naranja, residuo de la etapa de extracción de jugo durante su industrialización, a fin de obtener un biosorbente adecuado para ser utilizado en la remoción de un colorante básico representativo (azul de metileno) en solución, como sistema modelo de efluentes líquidos conteniendo este tipo de especie contaminante. Se caracterizan fisicoquímica y morfológicamente las cáscaras utilizadas como material de partida y el biosorbente obtenido. Se realizan ensayos en modo batch a temperatura controlada para determinar las mejores condiciones de biosorción del colorante y se evalúan los parámetros cinéticos de biosorción a partir del modelado matemático de los datos obtenidos experimentalmente.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron las cáscaras de naranjas de la especie *Citrus sinensis*. Las mismas se cortaron, lavaron y secaron (< 60 °C). Seguidamente, se molieron y tamizaron, seleccionándose dos fracciones de tamaño promedio de partícula de 177.5 y 375 µm para su caracterización, pos-tratamiento y ensayos de biosorción ulteriores. Al material así obtenido (NLAV) se le realizó un pos-tratamiento que consistió en contactar 5 g de NLAV con 150 mL de una solución hidroalcohólica al 20 % y posteriormente se lavó con abundante agua destilada hasta ausencia de color en el agua de filtrado. El producto se secó en estufa, obteniéndose así el biosorbente que se designa con el acrónimo NLET.

La caracterización química de los materiales (NLAV y NLET) se llevó a cabo mediante análisis próximo, análisis elemental y determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}). El primero consiste en la determinación de los contenidos de volátiles, carbono fijo y cenizas. Éste se realizó mediante análisis termogravimétrico en termobalanza TA Instruments SDT Q600. Para el análisis elemental, que consiste en la determinación de los porcentajes de C, H, N, S y O, se usó un instrumento Carlo Erba EA 1108. Para la determinación del pH_{PCC} se siguió el protocolo de Dastgheib et al. (2004). Complementariamente, se investigaron las funcionalidades de superficie por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se registraron los espectros por transmisión de muestras de NLAV y NLET en el rango 600-4000 cm⁻¹, usando un equipo Perkin-Elmer IR Spectrum BXII.

Con el objeto de visualizar las características morfológicas de cada sólido y los cambios producidos por el pos-tratamiento hidroalcohólico, se examinaron muestras de NLAV y NLET mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Zeiss Supra 40 con cañón de electrones por emisión de campo y columna Gemini®. Las muestras se observaron con magnificaciones de 8000 aumentos.

Se realizaron ensayos de biosorción de azul de metileno (AM) con NLET en modo batch, empleando frascos Erlenmeyer de 250 mL y un sistema termostatzado (Lauda Ecoline E200) a 20 ± 0.5 °C con agitación a velocidad constante (250 rpm). Las muestras tomadas se centrifugaron por 10 minutos a 5000 rpm. La concentración de azul de metileno en solución se determinó espectrofotométricamente a 663 nm empleando un instrumento Shimadzu UV mini-1240. Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo. Se emplearon también blancos libres de colorante y de biosorbente, como control. En primera instancia, se examinó el efecto del pH sobre la biosorción en el rango 2-9. Se contactaron 0.05 g del biosorbente NLET con 100 mL de soluciones de 0.21 mmol/L de AM ajustadas a los diferentes pH mediante la adición de soluciones de HCl y NaOH, durante 24 horas para asegurar el equilibrio. Luego, se investigó el efecto de la dosis de biosorbente en la remoción de colorante contactando diferentes cantidades de NLET (0.01-1 g) con una solución de 0.21 mmol/L de AM al pH de mejor remoción obtenido de las experiencias anteriores, hasta alcanzar el equilibrio.

Los porcentajes de remoción del colorante se calcularon según:

$$Remoción (\%) = 100 \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (1)$$

donde C_o y C_e son las concentraciones de AM inicial y en el equilibrio (mmol/L), respectivamente.

Se realizaron mediciones cinéticas de biosorción agitando 0.2 g de NLET con 100 mL de solución de AM 0.21 mmol/L a una velocidad constante de 250 rpm, y manteniendo el resto de las condiciones experimentales anteriores. Se utilizaron dos tamaños promedio de partículas (177.5 y 250 µm) para examinar posibles resistencias a la transferencia de masa externa e intrapartícula. Finalmente, se ensayó la remoción del colorante empleando tres soluciones de distintas concentraciones (0.09, 0.21 y 0.56 mmol/L) a una misma dosis (0.1 g/100mL), hasta alcanzar el equilibrio.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en el análisis próximo y la composición elemental de las cáscaras lavadas (NLAV) utilizadas como material de partida y el biosorbente obtenido (NLET)

	NLAV	NLET
Análisis Próximo [% en base seca]		
Volátiles	73.4	76.3
Cenizas	3.8	3.4
Carbono fijo*	22.9	20.3
Análisis Elemental [% en base seca, libre de cenizas]		
Carbono	43.0	40.8
Hidrógeno	5.9	5.5
Nitrogeno	0.9	0.9
Azufre	0.0	0.0
Oxígeno*	50.2	52.8

* Estimado por diferencia

Tabla 1: Análisis próximo y elemental, en base seca y libre de cenizas, de las cáscaras lavadas (NLAV) y del biosorbente obtenido (NLET).

Como se aprecia en la Tabla 1, los resultados de los análisis próximo y elemental resultaron similares para ambas muestras y en concordancia con las reseñadas por otros autores para las cáscaras de este cítrico (Miranda et al., 2009; Li et al., 2008). Se observa una leve disminución de los porcentajes de carbono elemental y carbono fijo que se corresponden con un ligero incremento en el contenido de volátiles en el biosorbente obtenido.

La Figura 1 muestra los espectros infrarrojos obtenidos para la cáscara lavada (NLAV) y el biosorbente obtenido (NLET).

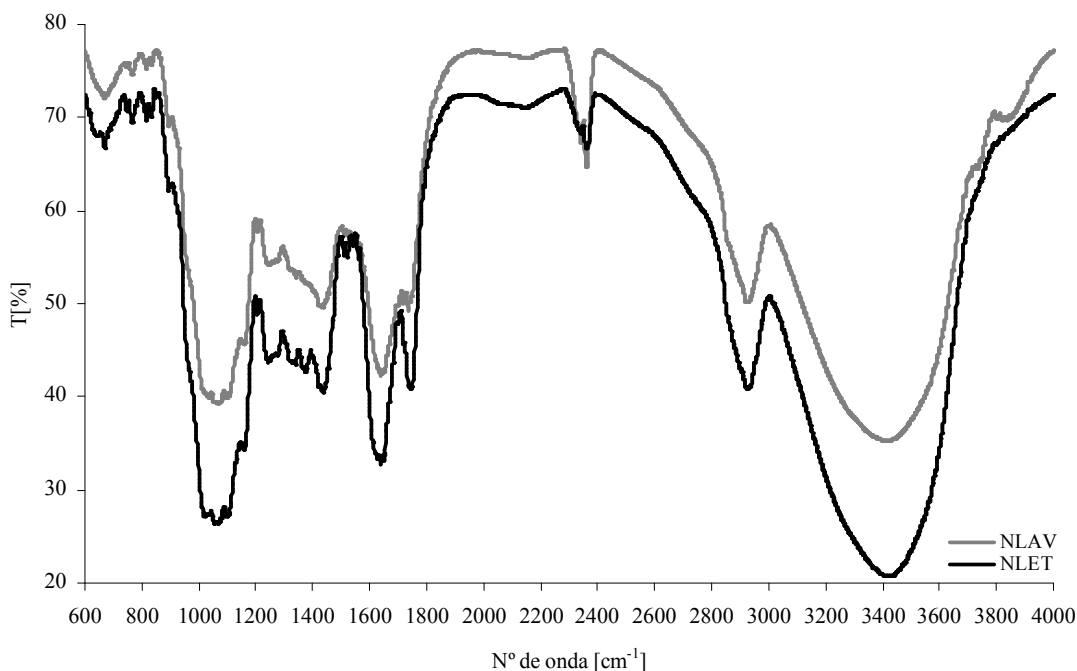


Figura 1: Espectros FT-IR de las cáscaras lavadas (NLAV) y el biosorbente (NLET)

Los espectros de ambos materiales muestran picos característicos similares a los obtenidos por otros autores para la cáscara de naranja natural (Thirumavalavan et al., 2011; Feng et al., 2009). En general, los principales componentes de estas cáscaras son proteínas, pectinas, celulosas, pigmentos y lignina. Los espectros muestran numerosos picos de absorción indicando la naturaleza compleja del material. El pico de absorción intenso y ancho alrededor de 3390 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de compuestos poliméricos como celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina y de agua quimisorbida. El pico observado a 2917 cm^{-1} puede atribuirse a las vibraciones de enlaces C-H de los grupos -CH, -CH₂ y -CH₃. La muestra NLAV presenta un pequeño pico a 1731 cm^{-1} que se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces C=O, principalmente de grupos carboxilos, ésteres y lactosas. La intensidad de este pico se ve acentuada en el espectro de NLET señalando un aumento de estos grupos posiblemente debido al tratamiento aplicado. El pico alrededor de 1630 cm^{-1} se debe al enlace C=C y puede atribuirse a la presencia de anillos aromáticos. Las vibraciones alrededor de 1430 cm^{-1} pueden corresponder a grupos alifáticos y aromáticos C-H. Se observa la intensificación de un pico a 1368 cm^{-1} en NLET. Las bandas en el rango $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces simples C-O de ácidos carboxílicos y alcoholes.

La Figura 2 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las cáscaras lavadas (NLAV) y el biosorbente obtenido (NLET).

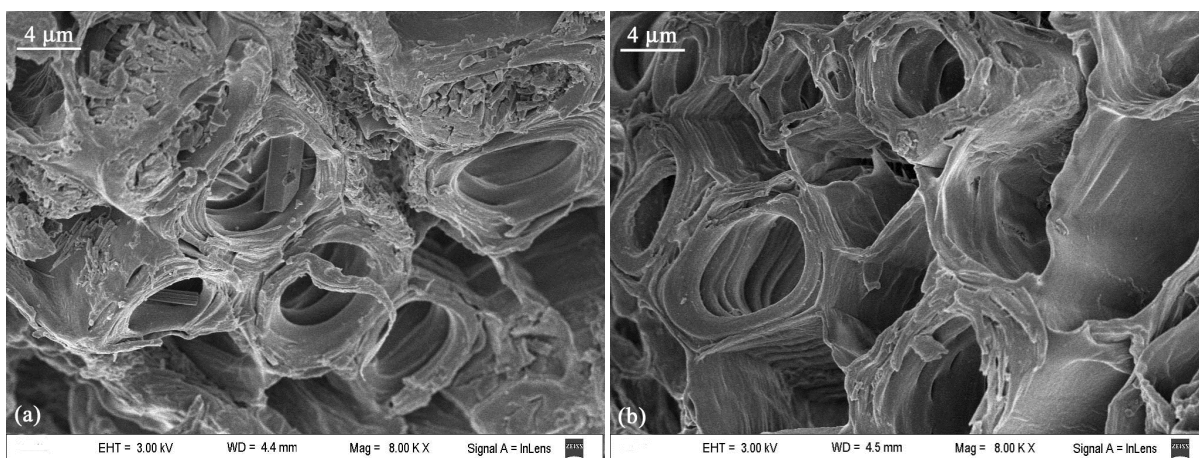


Figura 2: Micrografías SEM de (a) la cáscara lavada (NLAV) y (b) el biosorbente (NLET)

Las imágenes muestran que la morfología original de las cáscaras se conserva en el biosorbente y no se observan alteraciones estructurales en este último debidas al tratamiento. La superficie interna de los conductos de NLET se muestra limpia, libre de los depósitos que pueden apreciarse en la cáscara original (NLAV).

En la Figura 3, se ilustra el porcentaje de remoción del colorante en función del pH de la solución.

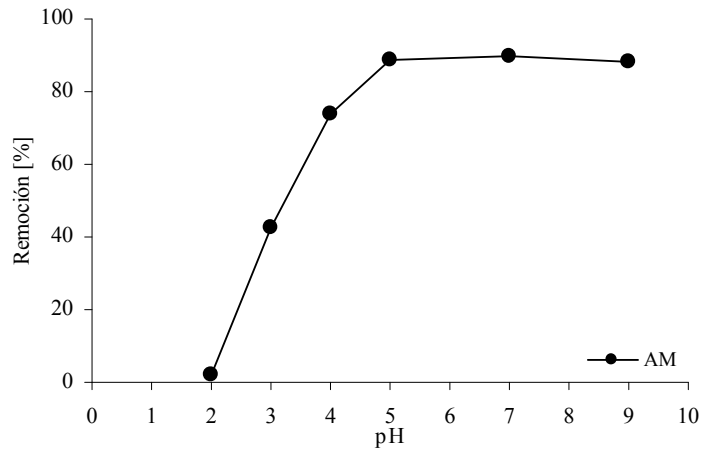


Figura 3: Efecto del pH de la solución sobre la biosorción de azul de metileno (AM) para NLET, en el equilibrio. $C_o = 0.21$ mmol/L; dosis: 0.05 g/100 mL

Los resultados de la Figura 3 indican que la biosorción del colorante es significativamente dependiente del pH de la solución. Esta tendencia coincide con la informada en la literatura respecto a la biosorción de AM para varias biomazas (Han et al., 2011; Royer et al., 2009). Los colorantes básicos deben su carácter catiónico a cargas positivas delocalizadas a través del sistema cromofórico y muestran afinidad hacia materiales con grupos funcionales cargados negativamente (Sachdeva y Kumar, 2009). A pH superiores al pH_{PCC} obtenido para el biosorbente (4.2), la carga superficial del biosorbente resulta netamente negativa, favoreciendo la biosorción de moléculas con carga positiva, como es el caso del AM. En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el pH = 7 para realizar el resto de los ensayos

La Figura 4 presenta los resultados obtenidos para la biosorción de AM empleando dosis crecientes de biosorbente.

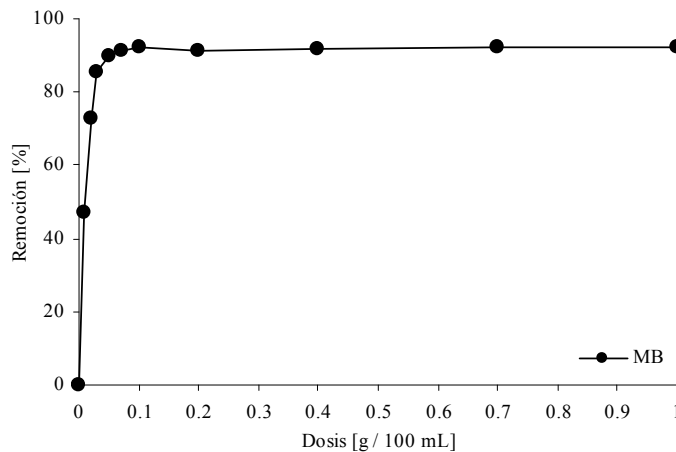


Figura 4: Efecto de la dosis del biosorbente (NLET) sobre la biosorción de azul de metileno (AM) en el equilibrio. $C_o = 0.21$ mmol/L a pH 7.

La Figura 4 muestra que se alcanza más de un 90 % de remoción del colorante con dosis de NLET tan bajas como 0.1 g/100mL de solución. Se evidencia que el aumento de la dosis de biosorbente conlleva a un aumento en la biosorción de colorante, lo que se relacionaría a la mayor disponibilidad de sitios activos presentes en el biosorbente, si bien este incremento es poco significativo para dosis mayores a 0.1-0.2 g/100mL.

En la Figura 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos para la cinética de biosorción de azul de metileno empleando NLET. Los datos se ajustaron mediante una ecuación cinética de pseudo-segundo orden (Ho, 2006), aplicando análisis de regresión no lineal:

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

donde k es la constante de velocidad de biosorción ($mmol/g$), q_e^* , la cantidad de colorante biosorbido en el equilibrio por unidad de masa de biosorbente ($mmol/g$), y q_t , la cantidad de colorante en la superficie del biosorbente al tiempo t . Los parámetros característicos del modelo se presentan en la Tabla 2.

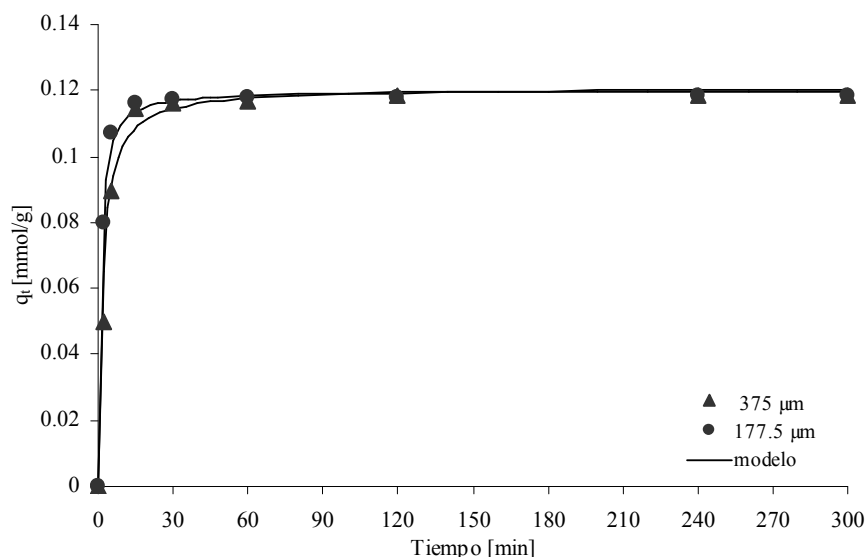


Figura 5: Cinética de biosorción de azul de metileno para NLET con dos tamaños promedio de partícula (177.5 y 375 μm). Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo-segundo-orden (líneas). $C_o = 0.21 \text{ mmol/L}$ a pH 7, dosis = 0.2 g/100mL.

Parámetros del modelo	375 μm	177.5 μm
q_e^* [mmol/g]	0.12	0.12
k [g/mmol.min]	4.8	9.5

Tabla 2: Parámetros estimados del modelo de pseudo-segundo-orden para la cinética de biosorción de azul de metileno empleando NLET con dos tamaños promedio de partícula (177.5 y 375 μm).

La Figura 5 muestra la influencia del tamaño de partícula sobre la velocidad de biosorción del colorante. En ambos casos, las tasas de remoción resultaron muy rápidas durante los estadios iniciales y luego descendieron lentamente hasta el equilibrio. Los valores estimados de q_e^* resultaron iguales para ambos tamaños promedio de partícula, indicando una remoción casi completa en el equilibrio, mientras que la k resultó de casi el doble de valor para el menor tamaño promedio de partícula, reflejando la mayor velocidad de biosorción. La representación de los datos mediante este modelo resultó altamente satisfactoria para el tamaño promedio de 177.5 μm ($r^2 = 0.996$) y muy buena para el tamaño promedio 375 μm ($r^2 = 0.981$)

Finalmente, en la Figura 6 se compara la remoción porcentual a partir de soluciones de azul de metileno de distinta concentración en condiciones de equilibrio, para el biosorbente NLET.

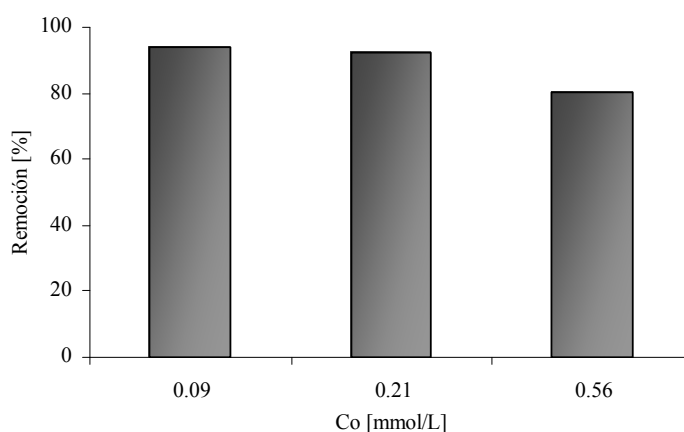


Figura 6: Biosorción en el equilibrio de azul de metileno (AM) para NLET. Efecto de la concentración inicial de AM: $C_o = 0.09 \text{ mM}$; 0.21 mM y 0.56 mM a pH 7; dosis: 0.1g/100 mL

A partir de la Figura 6 se evidencia que el biosorbente NLET presenta una alta capacidad de biosorción, alcanzando más del 90% para las soluciones diluidas y superando el 80% para la solución más concentrada.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el residuo pos-tratado de cáscaras de naranjas resultó un biosorbente efectivo para la remoción de azul de metileno como colorante básico modelo y con potencialidad para otros colorantes de naturaleza similar. Se obtuvieron porcentajes de remoción elevados utilizando bajas dosis de biosorbente y velocidades muy rápidas de biosorción. El tratamiento hidroalcohólico permitió lograr un producto que no aumenta la carga orgánica del efluente, dado que no agrega sustancias coloreadas al mismo y sin modificaciones sustanciales del material original.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 11220090100183) y la Universidad de Buenos Aires (B041 y 20020100100785).

REFERENCIAS

- Arami, A., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., Tabrizi, N.S. (2005) Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J. of Colloid Interface Sci.* 288, 371–376.
- Chojnacka, K., (2010) Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environ. Int.* 36, 299–307.
- Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng, W., 2004. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 42, 547–557.
- De Oliveira Brito, S.M., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., de Azevedo, R.P. (2010) Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 174: 84–92.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S. (2009) Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 164, 1286–1292.
- Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2010) Effectiveness of *Cupressus sempervirens* cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes *Bioresour. Technol* 101, 9500-9507.
- Gupta, V.K., Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342.
- Han X., Wang, W., Ma, X. (2011) Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chem. Eng. J.* 171, 1–8.
- Ho S.H. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* B136, 681–689.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. (2009) Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* 238, 210–232.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lua, D., Luoa, F., Shao, W. (2008) Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317, 512–521.
- Miranda, R., Bustos-Martinez, D., Sosa Blanco, C., Gutiérrez Villarreal, M.H., Rodríguez Cantu, M.E. (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 245–251.
- Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vagheti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., R. Cataluña Veses (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 164, 1213–1222.
- Sachdeva, S., Kumar, A. (2009) Preparation of nanoporous composite carbon membrane for separation of rhodamine B dye. *J. of Membrane Sci.* 329, 2–10.
- Thirumavalavan, M., Lai, Y.L., Lee, Y.F. (2011). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Fruit Peels before and after the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2249–2255.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.* 26: 266–291.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. (2007) Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. *J. Hazard. Mater.* 147, 120–132.
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresour. Technol.* 99: 3935–3948.

ABSTRACT

A simple modification of orange peels was conducted in order to obtain an adequate biosorbent for the removal of basic dyes from liquid effluents. The orange peels employed and the biosorbent obtained were characterized physicochemical and morphologically. The biosorbent was applied for the removal of methylene blue in solution, reaching more than 90 % of removal at equilibrium for a dose of 0.1 g/100mL. The effect of pH of the solution on the efficiency of removal was investigated and a marked influence on it was found. Kinetic biosorption parameters were obtained from the application of a mathematical model to experimental data. It was found that the average size of the particles affected the biosorption rate. Finally, biosorption capacity for the dye at different concentrations was examined. Results show the feasibility of obtaining an effective biosorbent with a great biosorption capacity for the dye investigated.

Keywords : Biosorbent, agroindustrial waste, orange peels, basic dyes.