



**UNIVERSIDAD CÉSAR VALLEJO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

“Efecto de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina en el porcentaje de bioadsorción de Pb y Cd en medio acuoso.”

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

Ingeniera Ambiental

**AUTORA:**

Pinillos Flores Camila Isabel

**ASESOR:**

Mg. Walter Moreno Eustaquio

**LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:**

Tratamiento y Gestión de los Residuos

TRUJILLO – PERÚ

**2018**

## **Página del Jurado**

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis con todo mi cariño y amor:

A dios por brindarme salud, perseverancia y sabiduría para hoy poder llegar a cumplir una de mis metas.

A mis padres que me dieron la vida.

A mi madre Betty, gracias por estar en todo momento, por siempre brindarme tu amor incondicional, tu apoyo, tus consejos, por la motivación para nunca rendirme y seguir luchando por mis sueños y sobre todo por haber hecho de mí una persona de bien.

A mi padre Alfredo, por creer y confiar en mí, por ser mi mejor ejemplo a seguir.

A mis abuelos Consuelo y Lorenzo, a quienes siempre tuve a mi lado desde muy pequeña, gracias por su amor, gracias por llegar a mi vida y gracias por ser los mejores abuelos del mundo.

## **Agradecimiento**

Mi profundo agradecimiento a mis padres Betty y Alfredo, por el sacrificio, dedicación y esfuerzo puesto en mí para ayudarme a cumplir mis metas, por ello todos mis logros se los debo a ustedes.

A toda mi familia, por darme su apoyo, por compartir momentos importantes, por siempre contagiarme de su alegría y por quererme sobre todas las cosas.

Así también, mi agradecimiento al Ing. Walter Moreno Eustaquio, por ser mi guía y asesor en la realización del presente trabajo de investigación.

De igual manera, a todos mis docentes de la escuela de Ingeniería Ambiental, gracias por los conocimientos y enseñanzas, a mis compañeros y amigos por recorrer conmigo el arduo camino de la superación, por compartir juntos estos cinco años y brindarme momentos de alegría, siempre los llevaré en mi corazón.

## Declaratoria de autenticidad

### Declaratoria de autenticidad

Yo, Camila Isabel Pinillos Flores con DNI N° 72867667, a efecto de cumplir con las disposiciones vigentes consideradas en el Reglamento de Grados y Títulos de la Universidad César Vallejo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Ambiental, así mismo, declaramos también bajo juramento que todos los datos e información que se presenta en la presente tesis son auténticos y veraces.

En tal sentido asumimos la responsabilidad que corresponda ante cualquier falsedad, ocultamiento u omisión tanto de los documentos como de información aportada por lo cual me someto a lo disposición en las normas académicas de la Universidad César Vallejo.

Trujillo, 14 de octubre del 2020.



---

Pinillos Flores Camila Isabel

DNI 72867667

## **Presentación**

Dignos miembros del jurado, pongo a su consideración la tesis que lleva por título “Efecto de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina en el porcentaje de bioadsorción de Pb y Cd en medio acuoso”. Para obtener el título profesional de ingeniero ambiental.

El presente trabajo de investigación consta de seis capítulos: Introducción, método, resultados, discusión, conclusiones y recomendaciones. Teniendo como objetivo principal determinar el efecto de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina en el porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) en medio acuoso.

Esta investigación llego a las conclusiones esperadas para el tratamiento de plomo (II) y cadmio (II) no obstante, se espera que cualquier observación que exista sea en afán de poder mejorarlo

## Índice

Carátula.....	i
Página del Jurado.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimiento .....	iv
Declaratoria de autenticidad .....	v
Presentación.....	vi
Índice .....	vii
Índice de tablas .....	viii
Índice de figuras .....	ix
RESUMEN .....	x
ABSTRACT .....	xi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. MÉTODO .....	16
2.1. Esquema experimental .....	16
2.2. Diseño de investigación.....	17
2.3. Variables, operacionalización .....	17
2.4. Población y muestra .....	19
2.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos, validez y confiabilidad .....	19
2.6. Métodos de análisis de datos .....	19
2.7. Aspectos éticos .....	20
III. RESULTADOS .....	21
IV. DISCUSIÓN.....	27
V. CONCLUSIONES.....	30
VI. RECOMENDACIONES .....	31
REFERENCIAS .....	32
ANEXOS .....	36

## Índice de tablas

<b>Tabla 1:</b> Diseño experimental.....	17
<b>Tabla 2:</b> Operacionalización de variables .....	18
<b>Tabla 3:</b> Características fisicoquímicas del bioadsorbente.....	21
<b>Tabla 4:</b> Influencia del pH en la bioadsorción de Pb (II). .....	22
<b>Tabla 5:</b> Influencia del pH en la bioadsorción de Cd (II).....	23
<b>Tabla 6:</b> Datos experimentales de la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).....	36
<b>Tabla 7:</b> Datos experimentales de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) con respecto al pH... 36	36
<b>Tabla 8:</b> Datos experimentales de la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) para conocer el tiempo de equilibrio.....	36
<b>Tabla 9:</b> Prueba de Normalidad y Homogeneidad de varianzas.....	48
<b>Tabla 10:</b> Análisis de Varianza para la bioadsorción de plomo (II).....	48
<b>Tabla 11:</b> Prueba Tukey en la bioadsorción de plomo (II).....	49
<b>Tabla 12:</b> Prueba de Normalidad y Homogeneidad de varianzas.....	49
<b>Tabla 13:</b> Análisis de Varianza para la bioadsorción de cadmio (II). .....	50
<b>Tabla 14:</b> Prueba Tukey en la bioadsorción de cadmio (II) .....	50
<b>Tabla 15:</b> Materiales y equipos .....	51

## Índice de figuras

<b>Figura 1:</b> Etapas del proceso de adsorción. ....	10
<b>Figura 2:</b> Esquema experimental bifactorial .....	16
<b>Figura 3:</b> Tendencia de la concentración de Pb (II). ....	22
<b>Figura 4:</b> Tendencia de la concentración de Cd (II) a diferente pH. ....	23
<b>Figura 5:</b> Bioadsorción de plomo (II). ....	24
<b>Figura 6:</b> Bioadsorción de Cd (II). ....	25
<b>Figura 7:</b> Tiempo de equilibrio en la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II). ....	26
<b>Figura 8:</b> Flujo del proceso de bioadsorción. ....	38
<b>Figura 9:</b> Selección de cáscara de mandarina. ....	39
<b>Figura 10:</b> Limpieza de la cáscara de mandarina. ....	39
<b>Figura 11:</b> Secado de la cáscara de mandarina. ....	40
<b>Figura 12:</b> Triturado de la cáscara de mandarina. ....	40
<b>Figura 13:</b> Tamizado de la cáscara .....	40
<b>Figura 14:</b> Envasado de cáscara tamizada. ....	40
<b>Figura 15:</b> Proceso de secado del material bioadsorbente cáscara de mandarina .....	52
<b>Figura 16:</b> Proceso de tamizado del material bioadsorbente cáscara de mandarina. ....	52
<b>Figura 17:</b> Material bioadsorbente cáscara de mandarina con los tamaños a utilizar .....	53
<b>Figura 18:</b> Soluciones patrón de Pb (II) y Cd (II). ....	53
<b>Figura 19:</b> Proceso de obtención de pH. ....	53
<b>Figura 20:</b> Muestras en blanco a diferentes pH. ....	54
<b>Figura 21:</b> Proceso de pesado del material bioadsorbente cáscara de mandarina. ....	54
<b>Figura 22:</b> Proceso de bioadsorción .....	55
<b>Figura 23:</b> Proceso de filtrado de las muestras. ....	55
<b>Figura 24:</b> Soluciones filtradas y almacenadas. ....	56
<b>Figura 25:</b> Proceso de bioadsorción para determinar el tiempo de equilibrio. ....	56
<b>Figura 26:</b> Reporte análisis bioadsorción .....	58
<b>Figura 27:</b> Reporte de análisis pH .....	59

## RESUMEN

En la presente investigación se estudió el proceso de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) utilizando como material bioadsorbente a la cáscara de mandarina pretratada (en polvo y pasado por tamices), las pruebas experimentales fueron 27 unidades muestrales con un volumen de 500 ml y una concentración inicial de 50 ppm de ambos metales, las variables independientes fueron: la concentración de la cáscara de mandarina pretratada (10, 15, 20 g/L) y el tamaño de partícula (0,2 – 0,5 – 1,0 mm). Se trabajó con las siguientes variables de operación constante: un pH de 5, tiempo de agitación de 120 minutos y una velocidad de 120 rpm. Los mejores porcentajes de bioadsorción que se obtuvieron fue de 89,36% para plomo y 58,83% para cadmio a la concentración de 20 g/L de cáscara de mandarina pretratada y un tamaño de partícula de 0,2 mm para ambos metales, el equilibrio de bioadsorción para estos metales se alcanzó a los 60 minutos de contacto entre la solución y el material bioadsorbente. A través de un análisis estadístico se determinó que la interacción de la concentración y el tamaño de partícula tienen un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de Pb (II), todo lo contrario, ocurre para Cd (II), cuyo análisis estadístico revela que la bioadsorción no se ve afectado por la manipulación de ambas variables en este metal, sin embargo sólo es el tamaño de partícula quien presenta un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de Cd (II). Se concluye que este bioadsorbente posee una alta capacidad de bioadsorción para Pb (II) 89,36% mientras que para Cd (II) es menos eficiente 58,83%.

**Palabras clave:** Bioadsorción, cáscara de mandarina, concentración, tamaño, plomo, cadmio.

## ABSTRACT

In the present investigation, the bioadsorption process of Pb (II) and Cd (II) was studied using as bioadsorbent material the tangerine peel pretreated (in powder and passed through sieves), the experimental tests were 27 sample units with a volume of 500 ml and an initial concentration of 50 ppm of both metals, the independent variables were: the concentration of the tangerine peel pretreated (10, 15, 20 g / L) and the particle size (0,2 – 0,5 - 1,0 mm). The following variables of constant operation were worked: a pH of 5, stirring time of 120 minutes and a speed of 120 rpm. The best bioadsorption percentages obtained were 89,36% for lead and 58,83% for cadmium at the concentration of 20 g / L tangerine peel pretreated and at a particle size of 0,2 mm for both metals, the biosorption balance for these metals were reached at 60 minutes of contact between the solution and the bioadsorbent material. Through a statistical analysis it was determined that the interaction of the concentration and the particle size have a significant effect ( $p < 0,05$ ) in the bioadsorption of Pb (II), the opposite happens for Cd (II), whose statistical analysis reveals that bioadsorption is not affected by the manipulation of both variables in this metal, however it is only the particle size that has a significant effect ( $p < 0,05$ ) in the bioadsorption of Cd (II). It is concluded that this bioadsorbent has a high capacity of bioadsorption for Pb (II) 89,36% while for Cd (II) it is less efficient 58,83%.

**Keywords:** Bioadsorption, tangerine peel, concentration, size, lead, cadmium

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Realidad problemática

La contaminación ambiental es uno de los problemas destacables que aqueja al mundo en el siglo XXI, el quebranto en la calidad del aire, agua y suelo ha incrementado de manera progresiva, ocasionando el quebranto de su capacidad para autodepurarse. Hoy en día la contaminación del agua sobrepasa los 1000 millones de metros cúbicos al día, por lo cual ocasiona una evidente crisis para el futuro. (Reyes et al., 2016, p.66).

En el año 2015, la Asamblea general de la ONU, designo como propósito principal: “garantizar la existencia y la administración sostenible de agua y saneamiento para todos”, asignándole al agua un carácter prioritario para todas las naciones integrantes. (ONU-DAES, 2005-2015 en Reyes et al., 2016, p.66).

Por otro lado, entre los desechos que simbolizan mayor riesgo a la salud de las personas y la armonía de los ecosistemas tenemos a los metales pesados, los cuales se clasifican en: los esenciales para la vida y los no esenciales que se caracterizan por presentar una elevada toxicidad y ser bioacumulables aún si se encuentran en bajas concentraciones. (Wang, Chen, Hung, y Shamma, 2009 en Verdugo, 2017, p.3).

En la actualidad los metales pesados son empleados en varias industrias gracias a su importancia tecnológica. El crecimiento de las actividades como la minería y las múltiples industrias dedicadas a la fabricación de acumuladores eléctricos, baterías, municiones, pinturas, plásticos, entre otros; han incrementado las descargas de aguas residuales con un excesivo contenido de estos metales. (Febrianto et al., 2009 en Verdugo, 2017, p.2 y Morales y Ruíz, 2008, p.1).

Según Huaranga (2012, p.1) en su investigación dio a conocer que las cabeceras de cuenca de tres ríos en el departamento de La Libertad vienen siendo afectados por la minería, registrándose un alto nivel de contaminación por metales pesados como son: manganeso, aluminio, hierro, níquel y cadmio; pese a ello esta actividad viene desarrollándose ya desde hace varios años y hoy en día aún sigue poniéndose en práctica, realizando operaciones y procesos que ponen en riesgo la estabilidad de los ecosistemas; (Huaranga, 2012, p.1)

Por todo ello, hoy en día se han creado numerosas tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales con metales, aunque muchas veces estas resultan costosas e ineficientes. (Verdugo, 2017, p.1).

Frente a las desventajas que presentan las tecnologías convencionales como es el tema de costo y eficiencia, surge la bioadsorción, como un proceso que consiste en la captación de diversas especies químicas a través de una biomasa ya sea viva o muerta, de origen animal, vegetal o microbiano. (Pinzón y Vera, 2009 en Verdugo, 2017, p.3).

Una de las ventajas que presenta esta tecnología es su alta capacidad de eliminación y lo mejor es que los materiales que son utilizados como bioadsorbentes son de bajo costo y fácil obtención. (Vargas, 2010 en Cardona et al. 2013, p.2).

Para este trabajo se utilizará la cáscara del fruto “mandarina” como material bioadsorbente, siendo este un producto de elevada producción y consumo en nuestro país. (MINAGRI, 2014).

Así también, al llevar a cabo la bioadsorción se va a emplear como material bioadsorbente diversos residuos orgánicos y restos de vegetación, ayudando así a controlar otro de los problemas que existe en nuestra sociedad como son los residuos sólidos, debido su mal manejo e inadecuada disposición final estos son acumulados en las diferentes calles de la ciudad, mercados y puntos críticos.

Ante todo lo expuesto surge la presente investigación que pretende descontaminar un recurso indispensable como es el agua a través del reaprovechamiento de residuos que son considerados como inservibles.

## **1.2. Trabajos previos**

Verdugo (2017, p.8), en su investigación “*Bioadsorción de iones plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (Citrus reticulada)*”, varió los siguientes parámetros: la dimensión de la partícula (menores a 0,3 mm, entre 0,3 y 0,6 mm, mayores a 0,6 mm), tiempo de agitación (10 – 30 – 60 - 90 - 120 minutos) y la concentración de metales. Determinó que a concentración de 5 ppm de los metales y agitación de 120 minutos el pH perfecto para excluir Pb y Cr es 4. Como resultado final obtuvo la eficiencia de

bioadsorción de 71,9% para plomo y el 54,4% para cromo. En el estudio estadístico se llegó a la conclusión que existe diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) a diferente tamaño de partícula para ambos metales concluyendo que, las partículas de 0,3 mm son las más eficientes.

Del mismo modo Cabrera (2017, p.7), en su trabajo titulado como ***“Bioadsorción de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando cáscara de tomate de árbol (Solanum betaceum)”***, fueron variados los parámetros de pH (2 - 4 - 6 - 8) y la dimensión de la cáscara de tomate (menor a 0,3 mm, entre 0,3 y 0,6 mm, mayor a 0,6 mm). Obtuvo como producto final: pH ideal de 4 para Pb y 2 para Cr, a una dimensión de la cáscara inferior a 0,3 mm, una concentración de 5 ppm de los metales y agitación de 120 minutos encontró un porcentaje de bioadsorción de 61,1% para el Pb y 52,73% para Cr.

Por otro lado el estudio realizado por Castro (2015, p.17), ***“Uso de la cáscara de banano (Musa paradisiaca) maduro deshidratada (seca) como proceso de bioadsorción para la retención de Pb y Cr en aguas contaminadas”***, fueron variados los parámetros: dimensión de la cáscara (845  $\mu\text{m}$  - 400  $\mu\text{m}$  - 250  $\mu\text{m}$ ) y la concentración del polvo de cáscara (10 - 15 - 20 g/L), en una mezcla de 50 ppm de Pb (II) y Cr (VI), obteniendo como resultado el porcentaje máximo de bioadsorción de 80 % para Pb (II) y 51,2% Cr (VI). El estudio estadístico demuestra que se halla una desigualdad significativa ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de Pb (II) a mayor concentración del polvo de la cáscara aumenta el porcentaje de bioadsorción de este metal.

Así también el estudio realizado por Vera et al. (2014, p.43), titulado ***“Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como bioadsorbente”***, fueron estudiados el efecto del pH (3- 4- 5 - 6 - 8 - 10), el tiempo de contacto (10 - 20 - 30 -...- 100 minutos) y la concentración del metal (10 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 - 120 ppm). Obteniendo como resultado superior para la remoción del Cd es 77,81% a pH 6, y para el Pb del 99,76% en pH 5, que se obtiene a los 10 minutos. Finalmente se concluyó que, tanto para Pb y Cd cuando se aumenta la concentración del metal aumenta la cantidad de metal adsorbido por gramos de adsorbente.

Además, Huamán (2015) en su investigación titulada *“Evaluación de la adsorción de Cd, Pb y Zn mediante la utilización de la biomasa obtenida de la sábila (Aloe Vera) en soluciones acuosas”*, la metodología inicia con la elaboración de la biomasa, siguiendo con la preparación de las soluciones sintéticas de Cd, Pb y Zn a concentración de 230 ppm. Obteniendo como resultado pH óptimo fue de 5. El porcentaje de bioadsorción para el cadmio fue de 81,07%, para plomo de 72,98% y finalmente zinc con un 65,93% teniendo el menor porcentaje de bioadsorción, estos resultados se alcanzan a un tiempo de 6 horas para Cd, mientras que para Pb y Zn fue solo de 2 horas.

Por último, Rios (2014) en su investigación *“Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banano maduro en polvo”*; varió los parámetros de: dimensión de la partícula de la cáscara (0.400 mm y 841  $\mu\text{m}$ ) y la concentración (4 – 8 - 12 - 16 g/L). El autor obtuvo como porcentaje máximo de bioadsorción para arsénico de  $95,5\% \pm 1,75$ . El estudio estadístico demostró que no existe diferencia significativa ( $p > 0,05$ ) en la bioadsorción de arsénico con diferentes concentraciones de biomasa. Los grupos funcionales que se encuentran en el material adsorbente son: carboxil, carbonil, sulfidril, fosfatos e hidroxil.

### **1.3. Teorías relacionadas al tema**

#### **1.3.1. Metales pesados**

Son los agentes tóxicos más remotos distinguidos por el hombre. Precisamente 80 de los componentes de la tabla periódica son reconocidos como metales; y 30 de ellos fueron determinados con efectos tóxicos y perjudiciales para el hombre. (Mapfre, 2000 en Aranda, 2010, p.2).

La palabra metal pesado hace referencia a cualquier elemento químico metálico que se caracteriza por tener densidades mayores a  $5 \text{ gr/cm}^3$ , pesos atómicos por encima de 44.956, números atómicos arriba de 20 y sobre todo por ser tóxico. (UCLM, 2008 en Aranda, 2010, p.2).

Para Gutiérrez (2015, p.5), los iones metálicos se encuentran en la cubierta terrestre de forma natural y son separados por el hombre para uso industrial, por otra parte, también son liberados al ambiente de manera natural a través de la erosión, actividad volcánica e incendios forestales.

A causa de sus características peculiares los metales pesados se transforman en potentes contaminantes ambientales, ya que tienden a bioconcentrarse en organismos marítimos (peces, crustáceos, algas) y terrestres (plantas); además de su estabilidad lo cual lo hace persistente en los ecosistemas. (Das et al., 2008 en Aranda, 2010, p.2; Gutiérrez, 2015, p.6).

No obstante, la utilización intensiva de metales pesados en diversas ocupaciones industriales junto a las pésimas prácticas realizadas en la descarga de los efluentes, ha favorecido a que el nivel de estos elementos químicos se haya incrementado en el ambiente, primordialmente en el agua. (Volesky, 2003 en Aranda, 2010, p.3).

Del mismo modo, la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades “ATSDR”, da a conocer en su lista prioritaria las sustancias más peligrosas, siendo estas: arsénico, plomo, mercurio y cadmio. (Carro de Diego, 2012 en Verdugo, 2017, p.7).

### **1.3.2. Plomo**

Es un metal de tonalidad blanco plateado y gris-azulado cuando es expuesto al aire, se halla de forma natural en la superficie terrestre. Pertenece al grupo IV A en la tabla periódica, con número atómico de 82 y peso atómico de 207,19 sus valencias químicas son 2 y 4. Presenta como propiedades: una alta densidad relativa de  $11,4 \text{ g/cm}^3$ , es maleable e inelástico, se funde con simplicidad a  $327,4^\circ\text{C}$ , hierve a  $1725^\circ\text{C}$ , es de fácil fabricación, resistente a ácidos y a la corrosión. (Lenntech, 2017, p.1; Gutiérrez, 2015, p.9). Además, gran parte del plomo proviene de actividades como la minería, fábricas industriales y la quema de combustibles fósiles, así como también, para la fabricación de baterías, municiones, balas de plomo para escopetas, productos de metal, cables para electricidad, pinturas y cerámicas. No obstante, debido a su resistencia ante la corrosión, en la actualidad también es utilizado en la fabricación y manejo del ácido sulfúrico y se aplica como blindaje contra radiación. (Carro de Diego, 2012 en Verdugo, 2017, p.8 y Castro, 2015, p.21).

El plomo puede ingresar al cuerpo humano es a través de alimentos 65%, el 20% en agua y 15% aire. (Castro, 2015, p.24).

En pocas palabras, el plomo es tóxico todavía a muy bajos escenarios de exposición y tiene efectos intensos y graves en la salud humana. (Robledo, 2012, p.39).

Según Castro (2015, p.20, 21) la primordial fuente de intoxicación en la salud humana por plomo era causada por la ingestión de comestibles preparados o guardados en envases del cual se desprendía este metal. La utilización de pinturas que tienen dentro reducidas proporciones de plomo, puede ocasionar envenenamientos en los niños, el plomo en la sangre provoca que este pueda quedar discapacitado de por vida además de causar anemia, del mismo modo para adultos quienes tienen el hábito de fumar, el humo que desprende del cigarrillo contribuye con reducidas proporciones del metal.

Para Robledo (2012, p.40), una exposición a altas concentraciones de plomo sea por un corto periodo de tiempo, puede provocar: vómitos, diarrea, convulsiones, inducir al coma y por consiguiente a la muerte; si la exposición perdura por un largo tiempo ocasiona secuelas en la sangre, sistema nervioso central, presión sanguínea y riñones; en los niños, disminuye el coeficiente intelectual, así como también puede provocar encefalopatía, ataxia, convulsiones, coma y muerte.

Tanto en adultos como en los niños, el plomo al ser absorbido se almacena en los huesos (presentada debilidad en dedos, muñeca y tobillos), riñones e hígado. (Lenntech, 2013 en Castro, 2015, p.25).

Con todo lo descrito anteriormente podemos evidenciar que el plomo es un metal muy dañino para el hombre, sin embargo, el medio ambiente no es ajeno a esta realidad y sufre también daños.

Los compuestos orgánicos del plomo tienden a bioacumularse en los cuerpos de organismos marítimos y terrestres, quebrantando su salud siendo una de las principales causas el envenenamiento; en animales

vertebrados se almacena en los huesos, los mariscos son atacables a través de su cáscara que es rica en calcio, en delfines se transmite de madre a hijo mientras se desarrolla el feto y continua en la lactancia, en aves es altamente tóxico cuando estas lo ingieren, siendo mortal para algunas especies. (EPA de los EE.UU., 2000 en Robledo, 2012, p.40).

En las plantas, rompe la cutícula de la hoja, pasa al interior de ella y se acumula en las vesículas, ocasionando efectos en su desarrollo, desempeño y reproducción de semillas. (Castro, 2015, p.16).

### **1.3.3. Cadmio**

Metal de tonalidad blanco azulado, con número atómico de 48, peso atómico de 112,41 y un estado de oxidación de 2. Posee las características de ser un metal dúctil y blando, tiene una consistencia relativa de 8,65 g/cm<sup>3</sup>, se funde en 320,9°C y hierve a 765°C. Su distribución en la corteza terrestre no es uniforme, es poco abundante y se encuentra en la naturaleza formando compuestos inorgánicos. Es uno de los metales más tóxicos. (Mudhoo, A. et al., 2012; Wang, L.K. et al., 2009).

Su principal uso está relacionado con la industria minera, galvanizados, pigmentos para pinturas, plásticos, baterías y recubrimientos. (Carro de Diego, 2012, p.51).

El cadmio es uno de los principales elementos tóxicos asociados a la contaminación del medio ambiente, esto se debe a que agrupa varias de las propiedades más temidas de un tóxico como son: efectos adversos para los seres humanos y el medio ambiente, es bioacumulable, persistente en el medio ambiente y se desplaza a enormes distancias a través del viento y los cursos de agua. (Robledo, 2012, p.37).

Como se mencionó anteriormente, el cadmio es un elemento altamente tóxico. Fue clasificado por la Agencia de Protección Ambiental como un agente carcinogénico. (Carro de Diego, 2012, p.20).

Los habitantes más expuestos son los que viven cerca de los vertederos, fábricas, industrias de refinerías y sobre todo personas que tienen el hábito de fumar, el humo que desprende del cigarrillo es transportado hacia los pulmones con contenido de diversas sustancias incluido el cadmio. Una de

las enfermedades provocadas por este metal es a los huesos, haciendo que estos se debiliten produciendo múltiples fracturas, se le conoce como “Itai Itai”, como también daños renales afectando principalmente a mujeres con desnutrición o bajo contenido de hierro, tienden a acumularse en el hígado, daña el sistema nervioso central e inmune, provoca desórdenes psicológicos e inconvenientes en el ADN. (ATSDR, 2008, p.1).

Así como en los seres humanos, el cadmio afecta a muchos organismos sean terrestres o acuáticos. Este metal es liberado al aire por medio de fuegos forestales, erupciones volcánicas y producto de las actividades humanas industriales. Muchas industrias eliminan sus aguas residuales con alto contenido de cadmio el cual afecta directamente a este recurso y a los organismos que habitan en él, entran en el aire a través de la quema de residuos urbanos y la quema de combustibles fósiles, en los suelos puede ser extremadamente peligroso. Se acumula en las ostras, gambas, mejillones, langostas y peces, siendo tóxico para ellos. (ATSDR, 2008, p.1).

#### **1.3.4. Bioadsorción**

La bioadsorción es una técnica en la que se emplean diversos tipos de materiales provenientes de la naturaleza (algas, hongos, bacterias, frutos y productos agrícolas) detienen y concentran en su superficie sustancias y compuestos de diversa naturaleza química que se encuentran en las soluciones acuosas; el metal es extraído y almacenado sobre el material bioadsorbente por una serie de mecanismos fisicoquímicos como son: intercambio iónico, adsorción y microprecipitación. (Ríos, 2014, p.4).

La bioadsorción es una tecnología eficaz capaz de remover especies metálicas en un rango de 1 a 1000 mg/L, en algunos casos reversibles ya que el bioadsorbente utilizado puede ser regenerado a través de procesos de desorción. (Fu, F. L. and Wang, Q., 2011, en Carro de Diego, 2012, p. 27).

#### **1.3.4.1. Mecanismos de bioadsorción**

El mecanismo necesita de los grupos funcionales presente en la biomasa, la naturaleza del metal, pH, temperatura, concentración inicial del metal y la dosificación del bioadsorbente son componentes determinantes en la bioadsorción. (Eggs et. al, 2012 en Ríos, 2014, p.5).

Según Ramón (2010) en Ríos (2014, p.5), la complejidad que las estructuras bioadsorbentes muestran, conlleva que existan diferentes formas en que los contaminantes sean capturados siendo estos:

##### **a. Intercambio iónico**

Radica en reemplazar los iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de igual carga que se encuentran en el seno de la disolución. (Izquierdo, 2010, p. 39 en Ríos, 2014, p.6).

##### **b. Adsorción**

Es el amontonamiento de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Existen dos tipos: fisisorción, donde el elemento adsorbido conserva su forma química original y donde intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerzas de van der Waals y la quimisorción, donde la especie adsorbida cambia de forma química como resultado de su interacción con el sólido. (Izquierdo, 2010 en Ríos, 2014, p.6).

##### **c. Microprecipitación**

Radica en la precipitación del metal sobre el exterior del sólido como resultado de un cambio en las condiciones locales como pueden ser los cambios de pH causados por la presencia de la superficie del sólido. (Ríos, 2014, p. 7).

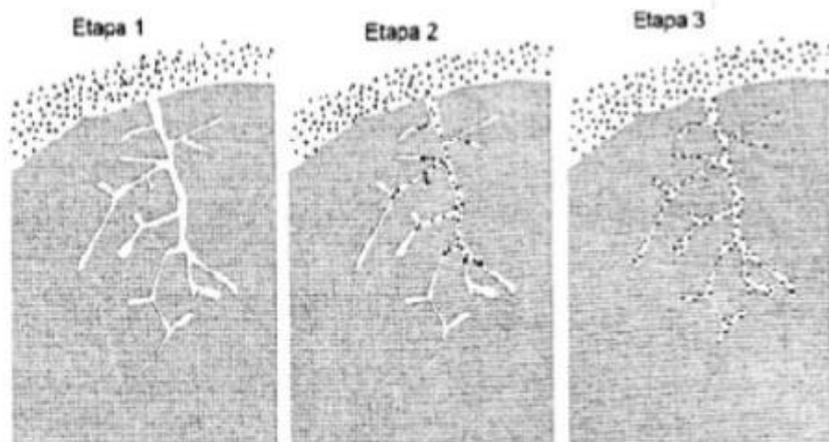
#### **1.3.4.2. Grupos funciones que participan en la bioadsorción**

La bioadsorción sucede en el momento que los cationes de los metales se juntan por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran presente en los bioadsorbentes. Estos

sitios que sirven como centros activos para la bioadsorción, se encuentran ubicados en los grupos: carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico; los cuales forman parte de la estructura de la mayoría de polímeros de origen natural. (Tapia, 2002 en Ríos, 2014, p.7).

### 1.3.4.3. Proceso de bioadsorción

En este proceso se da una secuencia de fases como se muestra en la figura 1.



**Figura 1:** Fases de la adsorción

**Fuente:** Paredes (2011) en Muñoz (2014, p.8).

#### **Etapa 1.** Difusión externa

El adsorbato se aproxima a la superficie exterior del sólido, para conseguirlo debe vencer la resistencia de una delgada capa aglomerada que está cerca del bioadsorbente. (interface sólido-fluido).

#### **Etapa 2.** Difusión interna.

Debido a que la superficie exterior expuesta por las partículas tiende a ser inferior al 1% del total, el adsorbato migra por medio de la red porosa del sólido.

#### **Etapa 3.** Adsorción del adsorbato.

El adsorbato se incorpora a la superficie del bioadsorbente.

#### **1.3.4.4. Bioadsorción para eliminar los metales pesados**

Un método alternativo de los procedimientos comunes para la limpieza de aguas residuales que contienen metales pesados es la bioadsorción. Los bioadsorbentes son materiales que provienen de la naturaleza y poseen características adsorbentes como de intercambiadores de iones, que tienen propiedades que les otorgan una elevada capacidad para retener metales, siendo capaces de reducir su concentración en la disolución a escenarios de ppb ( $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). (Volesky, 2001 en Ríos, 2014, p.12).

La ventaja de la bioadsorción ante los demás tratamientos es su bajo costo, debido al reducido valor de los materiales que van a ser empleados como bioadsorbentes, no se necesitan reactivos, tiene un bajo consumo de energía durante el proceso, posee una elevada eficiencia, se puede regenerar el bioadsorbente utilizándolo en ciclos sucesivos, permite recuperar el metal, no genera fangos químicos y lo más importante es que permite valorizar residuos que son considerados como desperdicios. (Verdugo, 2017, p.28).

#### **1.3.4.5. Factores que afectan a la bioadsorción de metales pesados**

Existen factores que influyen en este proceso, la capacidad de bioadsorción no depende solo del tipo de material bioadsorbente ni del soluto sino además de otros componentes que intervienen, como son:

##### **a. pH**

El efecto del pH en la bioadsorción necesita de la naturaleza del metal (anión o catión), de los compuestos y grupos funcionales que conforman el material bioadsorbente. Según algunos estudios indican que el valor ideal de pH para bioadsorber cationes está por encima de 4.5, y para aniones es favorecida por pH ácidos que se encuentran entre 1.5 y 4. (Volesky, 2003 en Aranda, 2010, p.26).

#### **b. Tiempo de contacto**

Radica en detectar intervalo de tiempo en el que se llega al equilibrio entre el soluto y el material, para conocer el avance de la bioadsorción y de esta manera identificar la cinética del proceso de eliminación. La bioadsorción comúnmente se alcanza en un intervalo corto de tiempo, obteniendo la estabilidad en escasas horas o minutos. (Carro, et al. ,2009; Lodeiro, et al., 2005; Rubín, et al., 2006 en Verdugo, 2017, p.31).

#### **c. Tamaño de partícula**

Este es un parámetro de gran predominancia en la bioadsorción, ya que afecta directamente la capacidad de adsorción y la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos accesibles para la reacción y la mayor simplicidad con que el adsorbato puede entrar a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la reducción de la dimensión de la partícula. (Malkoc y Nuhoglu, 2006 en Izquierdo, 2010, p.42)

#### **d. Concentración del bioadsorbente**

La concentración del bioadsorbente es lo que va a ajustar hasta qué punto la concentración de metal se va a adsorber, es decir mientras más cantidad de bioadsorbente utilizamos, obtendremos una mayor bioadsorción. (Ríos, 2014, p.13).

#### **e. Presencia de otros compuestos**

La eficiencia de la bioadsorción se verá afectada por la existencia de otros metales, ocasionando la aparición de efectos competitivos y además la alteración en la capacidad de la retención de los metales. (Izquierdo, 2010 en Verdugo, 2017, p.32).

#### **f. Tipos de bioadsorbente**

Los bioadsorbente tienen las propiedades claves para que se dé el proceso de bioadsorción, como son: cantidad y tipo de grupos funcionales, la disponibilidad y la afinidad entre el bioadsorbente y el metal. (Volesky, 2003 en Verdugo, 2017, p.32).

Para Ríos (2014, p.15), la existencia de grupos funcionales con oxígeno estimula la bioadsorción de los metales pesados.

#### **g. Temperatura**

El factor temperatura no influye drásticamente en el proceso, mientras este se maneje dentro de un rango específico, sin embargo, si existen variantes bruscas, puede perjudicar en la interacción. (Arica et al., 2005; Bulut y Tez, 2007; Malkoc, 2006 en Aranda, 2010, p.25).

#### **1.3.4.6. Material bioadsorbente**

Son materiales naturales, accesibles en grandes proporciones, por lo general son los productos sobrantes que provienen de operaciones industriales o agrícolas, que tienen la posibilidad de ser usados para capturar contaminantes, gracias a su bajo valor. (Cardona, Cabañas y Zepeda, 2013, p.35).

En esta investigación se empleará una biomasa muerta ya que no será necesario adicionar nutrientes, el bioadsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversa y no están gobernados por restricciones biológicas. (Pinzón y Vera, 2009 en Verdugo, 2017, p.28).

#### **1.3.5. Cáscara de mandarina**

##### **a. Generalidades**

La mandarina es el fruto del árbol llamado “mandarino”, es una planta perenne, perteneciente a la familia de las rutáceas de origen asiático. En el Perú se destacan las variedades: Satsumas (*C. unshiu*),

Clementinas (*C. reticulata*), Híbridos y Tangores, (MINAGRI – la mandarina Peruana, 2014, p.5 y 7).

La cáscara de mandarina, después de ser lavada, secada y molida, tiene una propiedad de adsorción capaz de extraer iones metálicos del agua. (Verdugo, 2017, p.45).

La adsorción que ejerce la cáscara de mandarina se debe a que posee en su estructura: celulosa, carboxilo, hidroxilos, carbonilo, ligninas, amidas y pectinas, lo cuales adsorben no solo metales sino también compuestos orgánicos. (Verdugo, 2017, p.65; Castro, 2015, p.10).

#### **1.4. Formulación del problema**

¿Cuál es el efecto de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada en el porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) en medio acuoso?

#### **1.5. Justificación del estudio**

Uno de los problemas que presenta nuestra sociedad actual y del cual formamos parte es la contaminación ambiental. Las industrias y/o ciudades vierten diariamente una cantidad considerable de residuos a los cursos de agua contaminándolos con la presencia de metales pesados.

Por este motivo, la presente investigación estuvo orientada a demostrar que los desechos o residuos que generamos a diario y que consideramos como inservibles puede ser utilizados a través de un proceso llamado “bioadsorción”.

Con esta investigación, se pretendió dar a conocer la existencia de un proceso innovador, sencillo, eficaz y sobre todo de un bajo costo para el tratamiento de las aguas contaminadas y que va dirigido especialmente a la pequeña y mediana industria que no disponen de los recursos económicos para implementar los métodos convencionales ya conocidos.

Espero con esta investigación contribuir a las futuras investigaciones a perfeccionar el proceso y evaluar los diferentes factores que influyen en la bioadsorción, así como también utilizar otro tipo de biomasa donde se pueda mejorar los resultados.

## **1.6. Hipótesis**

Debido a que la cáscara de mandarina pretratada es considerada como material bioadsorbente se espera que al variar su concentración y tamaño de partícula se logre reducir la concentración de Pb (II) y Cd (II) a través de la bioadsorción.

## **1.7. Objetivos**

### **1.7.1. Objetivo general**

- Demostrar el efecto de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada en el porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) en medio acuoso.

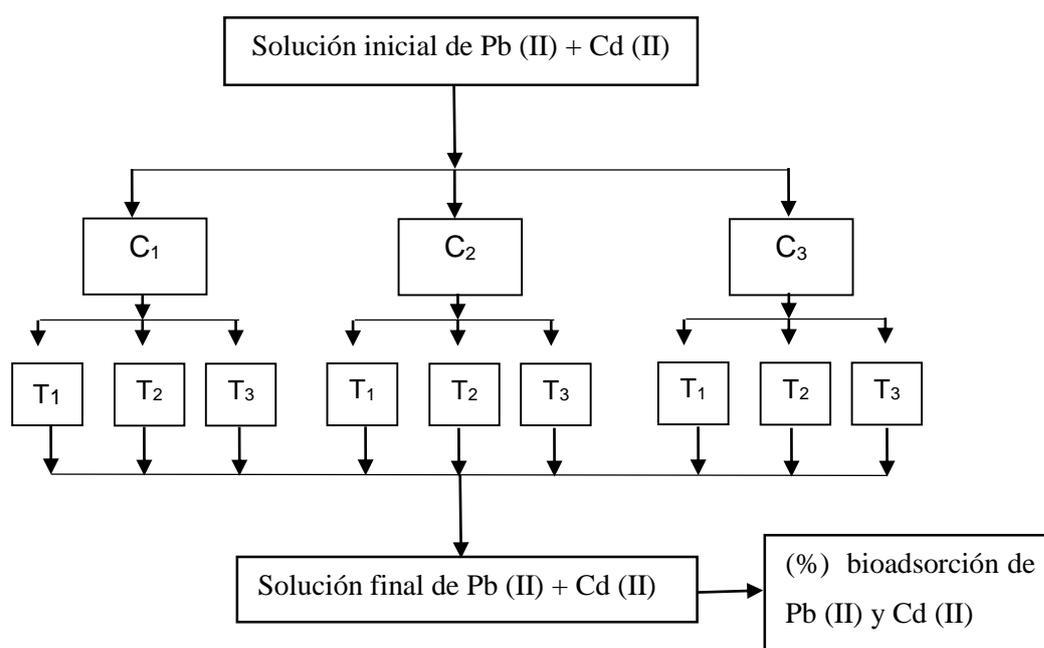
### **1.7.2. Objetivos específicos**

- Analizar fisicoquímicamente el material bioadsorbente cáscara de mandarina.
- Determinar el mejor pH para la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).
- Evaluar las combinaciones de la concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada en el porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).

## II. MÉTODO

### 2.1. Esquema experimental

En la figura 2, se muestra el esquema experimental, que tiene como variables independientes la concentración y el tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada y como variable dependiente el porcentaje de bioadsorción de Pb(II) y Cd (II).



#### Leyenda:

C<sub>1</sub>: concentración de cáscara 10 g/l.

C<sub>2</sub>: concentración de cáscara 15 g/L.

C<sub>3</sub>: concentración de cáscara 20 g/L.

T<sub>1</sub>: tamaño de partícula 0,2 mm.

T<sub>2</sub>: tamaño de partícula 0,5 mm.

T<sub>3</sub>: tamaño de partícula 1,0 mm.

**Figura 2:** Esquema experimental bifactorial

## 2.2. Diseño de investigación

El diseño de la investigación fue de tipo experimental, dado que, el modo en el que se obtuvieron los datos fue por medio de la manipulación de dos factores.

**Tabla 1:** Diseño experimental

Concentración de bioadsorbente (g/L)	Tamaño de partícula (mm)		
	0,2	0,5	1.0
10	Y1.1.1	Y1.2.1	Y1.3.1
	Y1.1.2	Y1.2.2	Y1.3.2
	Y1.1.3	Y1.2.3	Y1.3.3
15	Y2.1.1	Y2.2.1	Y2.3.1
	Y2.1.2	Y2.2.2	Y2.3.2
	Y2.1.3	Y2.2.3	Y2.3.3
20	Y3.1.1	Y3.2.1	Y3.3.1
	Y3.1.2	Y3.2.2	Y3.3.2
	Y3.1.3	Y3.2.3	Y3.3.3

**Fuente:** Elaboración propia.

## 2.3. Variables, operacionalización

### 2.3.1. Variables

#### a. Variables independientes

- Concentración de la cáscara de mandarina (g/L).
- Tamaño de partícula de la cáscara de mandarina (mm).

#### b. Variable dependiente

- Porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).

### 2.3.2. Operacionalización de variables

**Tabla 2:** Operacionalización de variables

<b>Variables</b>	<b>Definición conceptual</b>	<b>Definición operacional</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Escala de medición</b>
Concentración de la cáscara de mandarina	Cantidad de sustancia que se agregará a una solución. (Castro, 2015, p.63).	Cantidad de la cáscara de mandarina, en gramos, pesado en balanza analítica con precisión de 0,0001 g.	10 g/L	Cuantitativa de Razón
			15 g/L	
			20 g/L	
Tamaño de partícula de la cáscara de mandarina.	El tamaño de partícula viene determinado, por la más pequeña dimensión, es comúnmente expresada en tamaño de $\mu\text{m}$ o mm. (Jhon y Rojas, 2004 en Cabrera et al., 2010, p.1).	Tamaño de partícula de la cáscara de mandarina, en milímetros, medido por el método de retención por tamiz.	0,2 mm	Cuantitativa de Razón
			0,5 mm	
			1,0 mm	
Porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) por la cáscara de mandarina en medio acuoso.	Cantidad expresada en porcentaje que indica la bioadsorción de los metales por la cáscara de mandarina.	El porcentaje de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) utilizando la cáscara de mandarina, viene dado por la siguiente fórmula:	Porcentaje	Cuantitativa de Razón

**Fuente:** Elaboración propia.

## **2.4. Población y muestra**

### **2.4.1. Población**

La población estuvo constituida por 15 litros a 50 ppm de Pb (II) y Cd (II).

### **2.4.2. Muestra**

La muestra se extrajo de los 15 litros de la solución que contiene ambos metales Pb (II) y Cd (II) la cuál fue de 500 ml y se trabajó a nivel laboratorio.

### **2.4.3. Unidad de análisis**

Alícuota de 50 mL de muestra

## **2.5. Técnicas e instrumentos de recolección de datos, validez y confiabilidad**

### **2.5.1. Técnica e instrumento de recolección de datos**

Los datos que se obtuvieron de los 27 experimentos se trabajaron a nivel laboratorio para luego ser enviados al laboratorio, finalmente los resultados se registraron en una tabla de doble entrada y los valores que se obtuvieron fueron analizados de manera estadística (Análisis de Varianza).

### **2.5.2. Validez y confiabilidad del instrumento**

Para la validez y confiabilidad del instrumento se procedió a través de la calibración de los equipos que fueron empleados en los experimentos, ver **Anexo 2**.

## **2.6. Métodos de análisis de datos**

Con los datos obtenidos de manera experimental, se procedió a realizar un análisis estadístico. El diseño estadístico correspondió a un bifactorial (concentración y tamaño de partícula), con 3 repeticiones. En primer lugar se evaluó el cumplimiento de los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas, mediante las pruebas de Anderson-Darling y Levene, respectivamente; al cumplirse estos, se realizaron las pruebas paramétricas del análisis de varianza (ANOVA) y a continuación, al existir diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) se aplicó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey la cual comparó los resultados mediante la formación de subgrupos y se determinó de esta manera el mejor

tratamiento. Todas las pruebas estadísticas se realizaron con un nivel de confianza del 95%. Para procesar los datos se utilizó el software Minitab versión 18.

### **2.7. Aspectos éticos**

De esta investigación se avala la certeza por los resultados, sin ninguna variación en los datos, puesto que estos van a ser enviados a analizar a un laboratorio con la intención de conseguir un resultado confiable, además se tendrá en cuenta el cuidado del medio ambiente al realizar los experimentos de forma cautelosa evitando contaminar algún recurso y por último se respetará la propiedad intelectual de los autores, citando cada concepto, procedimiento o párrafo extraído de investigaciones, artículos o trabajos.

**Procedimiento** (Ver detallado en **Anexo 4**).

### III. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización fisicoquímica del bioadsorbente

**Tabla 3:** Características fisicoquímicas del bioadsorbente.

<b>Parámetros</b>	<b>Cáscara de mandarina</b>
<b>Humedad</b>	5,82%
<b>pH</b>	3.87
<b>Acidez</b>	0,46%
<b>Cenizas totales</b>	4,78%
<b>Densidad aparente</b>	660 kg/m <sup>3</sup>
<b>Densidad Real</b>	1400 kg/m <sup>3</sup>
<b>Porosidad</b>	76.43%

**Fuente:** Elaboración propia.

La humedad es un factor importante, los residuos que presentan una elevada humedad no son útiles en los procesos de bioadsorción, del mismo modo se debe tener en cuenta que un pH ácido es recomendable para los procesos de bioadsorción; el porcentaje de cenizas representa el contenido de minerales que presenta la muestra; la densidad aparente representa la cantidad de sólido total homogéneamente distribuido que es necesario para ocupar un volumen en el interior de un recipiente, las altas densidades son ideales, ya que permite utilizar este material si se desea llevar a columnas de lecho y finalmente tenemos la porosidad, mientras mayor sea más elevada es la cantidad de sitios activos disponibles para la retención de metales. (Verdugo, 2017, p.61 y Cabrera, 2017, p.106).

##### 3.1.1. Intercambio catiónico C.I.C.

La capacidad de intercambio catiónico es una medida de la suma total de los cationes intercambiables que posee un material bioadsorbente. Los resultados obtenidos indican un valor de 92,24 meq/g para el material bioadsorbente, el resultado fue comparado con otros tipos de materiales utilizados en procesos de bioadsorción, comprobando así que el valor obtenido es alto. (Brown et al, 2001 en Verdugo, 2017, p.63).

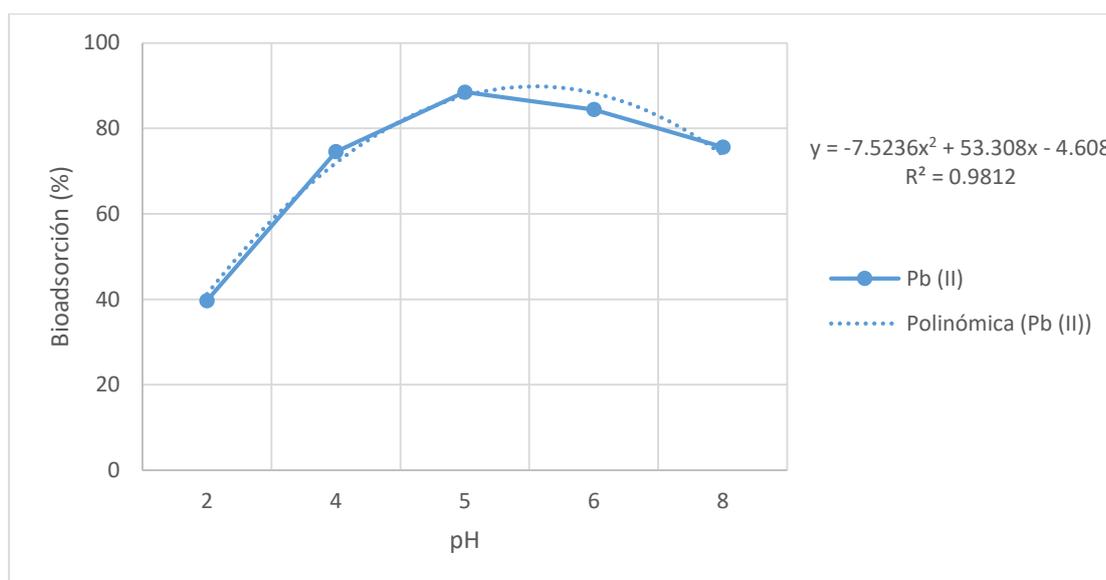
### 3.2. Determinación del mejor pH para la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II)

**Tabla 4:** Influencia del pH en la bioadsorción de Pb (II).

pH	Concentración final de ppm de Pb (II)	Bioadsorción (%)
2	29,76	39,70
4	12,55	74,57
5	5,68	88,50
6	7,70	84,40

**Fuente:** Elaboración propia.

En la tabla 4, se muestran los promedios de la concentración final de plomo (II) a diferentes valores de pH luego de haber realizado el proceso de bioadsorción, teniendo como condiciones iniciales: 50 ppm de plomo (II) en un volumen de solución de 500 ml, agregando 10 g de bioadsorbente con un tamaño de partícula de 0,2 mm, con un tiempo de agitación de 120 minutos y una velocidad de 120 rpm, obteniendo una máxima bioadsorción de 5,68 ppm a un pH de 5.



**Figura 3:** Tendencia de la concentración de Pb (II).

**Fuente:** Elaboración propia.

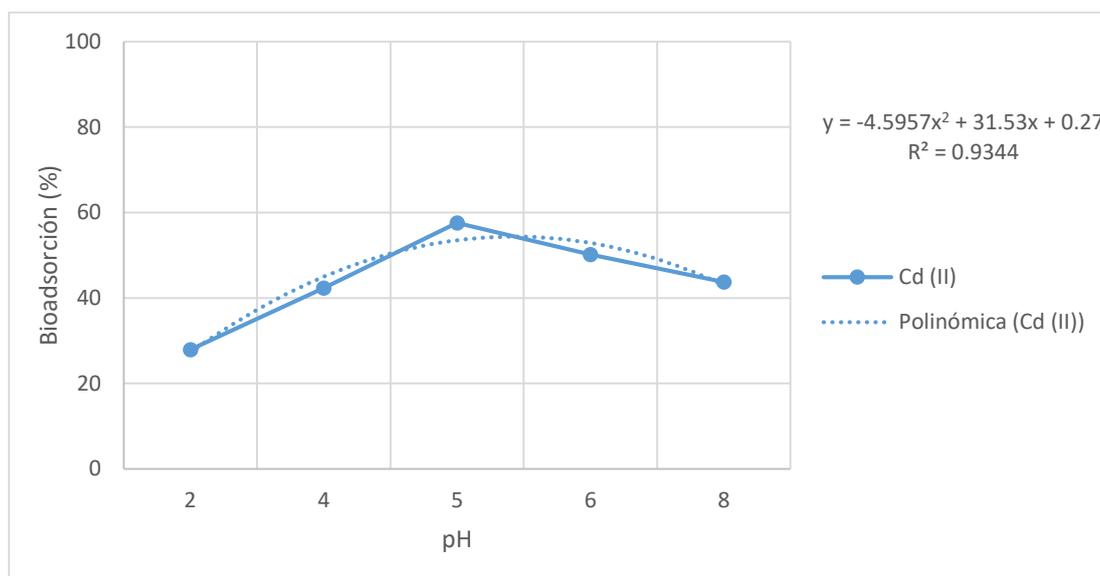
En la figura 3, se observa la interacción del pH sobre la concentración de plomo (II), donde se puede visualizar una relación que va en conjunto ya que al incrementar el pH en la solución, aumenta el porcentaje en la bioadsorción de plomo (II) alcanzando el máximo valor de 88,50% a pH 5. Finalmente, al derivar la ecuación polinómica se determinó el valor de 5.97 como el mejor pH.

**Tabla 5:** Influencia del pH en la bioadsorción de Cd (II).

pH	Concentración final de ppm de Cd (II)	% Bioadsorción
2	35,60	27,86
4	28,48	42,29
5	20,95	57,54
6	24,61	50,13

**Fuente:** Elaboración propia.

En la tabla 5, se muestran los promedios de la concentración final de cadmio (II) a diferentes valores de pH luego de haber realizado el proceso de bioadsorción, teniendo como condiciones iniciales: 50 ppm de plomo (II) en un volumen de solución de 500 ml, agregando 10 g de bioadsorbente a un tamaño de 0,2 mm, con un tiempo de agitación de 120 minutos y una velocidad de 120 rpm; obteniendo una máxima bioadsorción de 20.95 ppm a un pH de 5.



**Figura 4:** Tendencia de la concentración de Cd (II) a diferente pH.

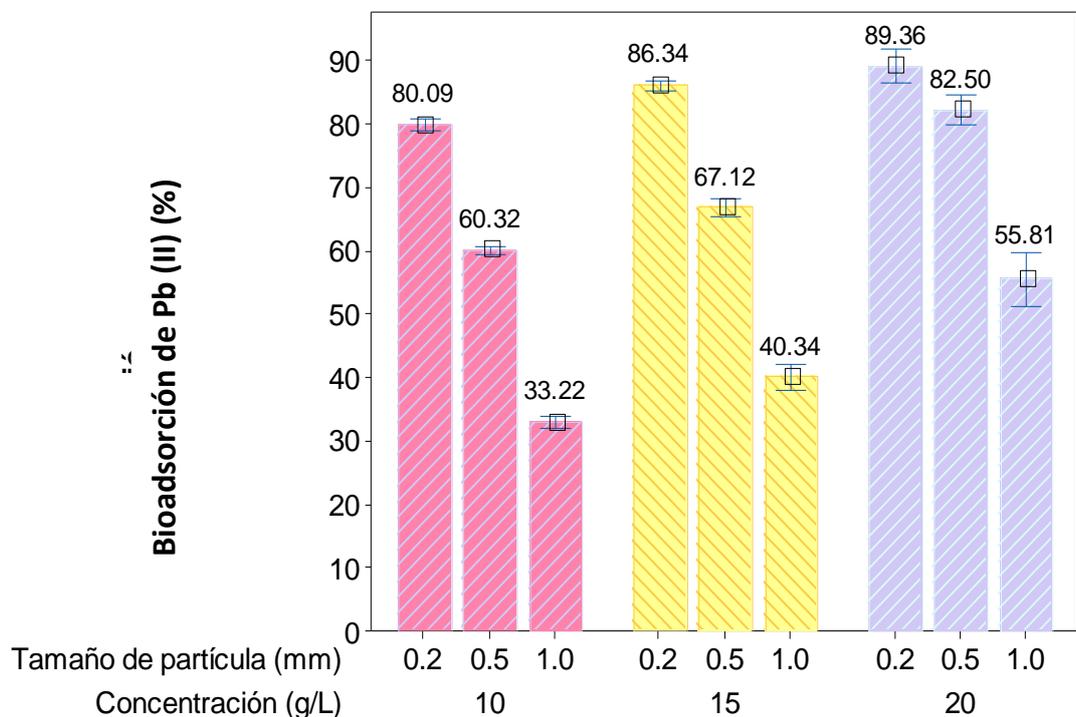
**Fuente:** Elaboración propia.

En la figura 4, se observa la interacción del pH sobre la concentración de cadmio (II), donde se puede visualizar una relación en conjunto ya que al incrementar el pH en la solución, aumenta el porcentaje en la bioadsorción de cadmio (II) alcanzando el máximo valor de 57,55% a pH 5, sin embargo a pH 6 y 8 existe una variación donde la concentración del metal vuelve a incrementarse. Finalmente al derivar la ecuación polinómica se determinó el valor de 5.78 como el mejor pH.

### 3.3. Bioadsorción de Pb (II) y Cd (II)

La determinación final de las concentraciones de plomo (II) y cadmio (II) se obtuvo por el método de espectrofotometría de adsorción atómica en la llama; se trabajó con una solución inicial de 50 ppm de ambos metales, al cual se le aplicó 9 tratamientos con 3 réplicas cada uno, basándose en el diseño bifactorial.

En la figura 5 se tiene la bioadsorción de plomo (II), donde se observa que a mayor concentración y menor tamaño de partícula la bioadsorción de plomo (II) aumenta, valor que va desde 33.22% a 89.36%.



**Figura 5:** Bioadsorción de plomo (II).

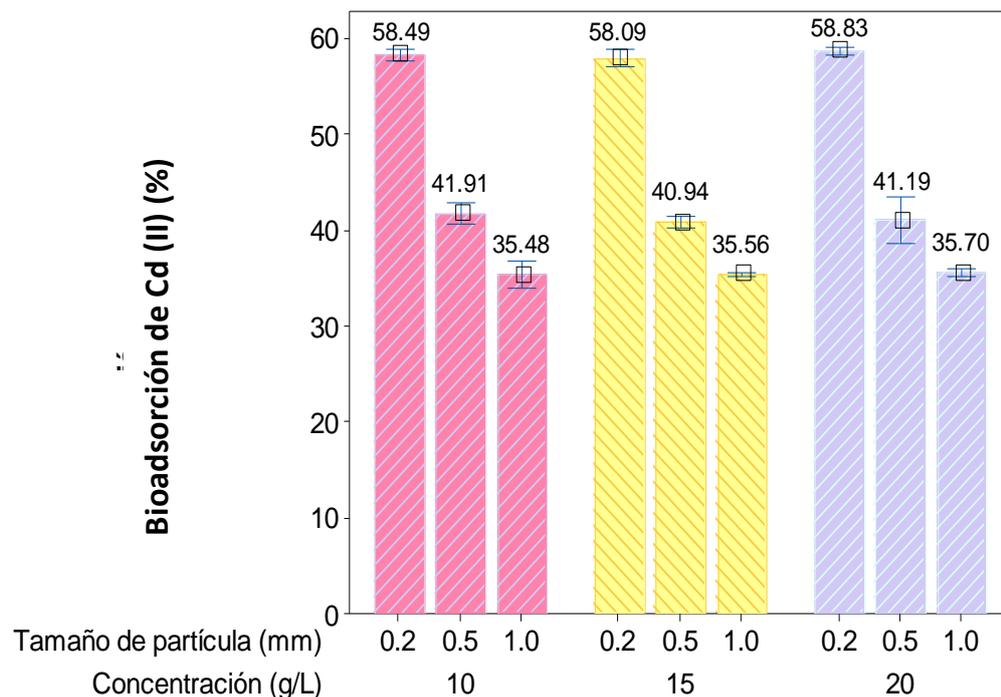
**Fuente:** Minitab v18.

Al realizar la prueba de Anderson-Darling para la normalidad, indicó que los residuales para las variables respuesta (dependientes) se distribuyen normalmente ( $p > 0.05$ ), además de existir homogeneidad de varianzas ( $p > 0.05$ ), según la prueba de Levene; al cumplir con estos dos supuestos, se procedió a realizar el análisis de la información a través de pruebas paramétricas. (Ver detalle de la **tabla 6** en **Anexo 7**).

El análisis de varianza (ANOVA) indica que la concentración, tamaño de partícula e interacción concentración-tamaño presentaron efecto significativo ( $p < 0,05$ ) sobre la bioadsorción de plomo (II). No se evidencia diferencias en los bloques. (Ver detalle de la **tabla 7** en **Anexo 7**).

Posteriormente, al aplicar la prueba de Tukey la mayor bioadsorción de plomo (II) (89,36%) se consiguió con la concentración de 20 g/L y tamaño de partícula de 0.2 mm de cáscara de mandarina pretratada, siendo considerado como el mejor de los tratamientos aplicado a la bioadsorción de plomo (II). (Ver detalle de la **tabla 8** en **Anexo 7**).

En la Figura 6, se tiene la bioadsorción de cadmio (II), donde se observa que a menor tamaño de partícula la bioadsorción de cadmio (II) fue mayor, no se observan diferencias al aumentar la concentración de bioadsorbente, los valores se encontraron entre 35,48 a 58,83%.



**Figura 6:** Bioadsorción de Cd (II).

**Fuente:** Minitab v18.

Al realizar la prueba de Anderson-Darling para la normalidad, indicó que los residuales para las variables respuesta (dependientes) se distribuyen normalmente ( $p > 0,05$ ), además de existir homogeneidad de varianzas ( $p > 0,05$ ) como lo indica

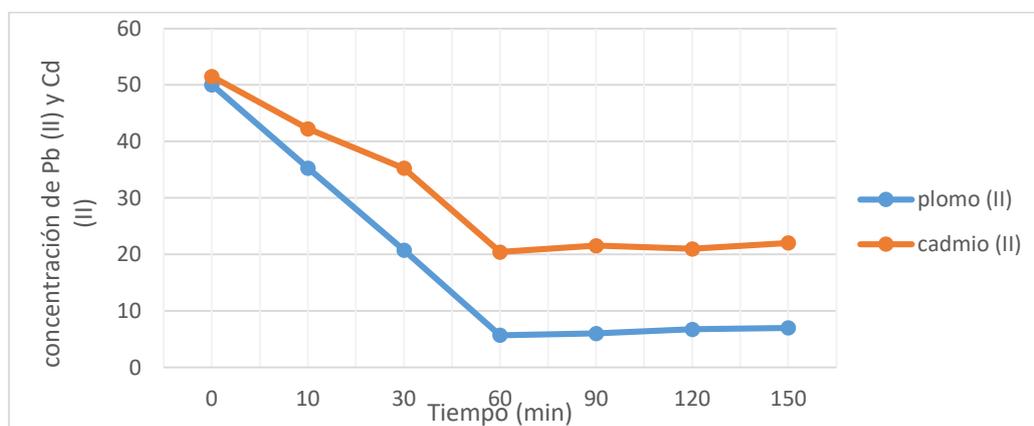
la prueba de Levene; al cumplir con estos dos supuestos, se procedió a realizar el análisis de la información a través de pruebas paramétricas. (Ver detalle de la **tabla 9** en **Anexo 7**).

El análisis de varianza indica que el tamaño de partícula presentó efecto significativo ( $p < 0,05$ ) sobre la bioadsorción de cadmio (II) en medio acuoso, caso contrario ocurrió para la concentración e interacción concentración-tamaño. No se evidencia diferencias en los bloques. (Ver detalle de la **tabla 10** en **Anexo 7**).

Finalmente, al aplicar la prueba de Tukey la mayor bioadsorción de cadmio (II) (58,83 – 58,49 - 58,09%) se consiguió con las concentraciones de 20 - 10 - 15 g/L y tamaño de partícula de 0,2 mm de cáscara de mandarina pretratada, respectivamente (siendo estadísticamente iguales al presentar la misma letra), siendo estos considerados como los mejores tratamientos aplicados a la bioadsorción de cadmio (II). (Ver detalle de la **tabla 11** en **Anexo 7**).

### 3.4. Tiempo de equilibrio

El tiempo de equilibrio entre la biomasa y la solución fue estudiado con la finalidad de conocer el tiempo de resistencia para la máxima bioadsorción de los metales. Se tomaron soluciones cada cierto tiempo para verificar el equilibrio.



**Figura 7:** Tiempo de equilibrio en la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).

**Fuente:** Elaboración propia.

En la figura 7, se puede evidenciar la interacción del tiempo con respecto a la concentración del metal; obteniendo como resultado que el equilibrio para la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) se logra a los 60 minutos de contacto, alcanzando una máxima concentración de 88,65% para Pb (II) y 60,33% para Cd (II).

#### IV. DISCUSIÓN

En la tabla 3, se muestra los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica realizada al material bioadsorbente “cáscara de mandarina pretratada” que fue empleado en esta investigación, obteniendo los siguiente valores: 5,82% de humedad, un pH de 3,87, un porcentaje de acidez de 0,46% y 4,78% para las cenizas totales, además de 660 kg/m<sup>3</sup> de densidad aparente y 1400 kg/m<sup>3</sup> para la real, así también tenemos el 76,43% de porosidad y finalmente un 92,24 meq/g para la capacidad de intercambio catiónico; estos resultados son similares a los determinados por Verdugo (2017) quien obtuvo lo siguiente: 5,49% para la humedad, un pH de 4,46, un porcentaje de acidez y cenizas totales de 0,43% y 5,24% respectivamente, además de una densidad aparente de 495,5 kg/ m<sup>3</sup> y 975,06 kg/ m<sup>3</sup> para la real, el 49,18% de porosidad y 95,53 meq/g para la capacidad de intercambio catiónico.

No obstante podemos destacar la siguiente información: Cardona Gutiérrez, Cabañas Vargas y Zepeda Pedreguera (2013) establecieron un rango de 5 a 10% de humedad para los cítricos, Rincón et al, (2005), en su investigación determinó el rango para cenizas totales entre 2 y 12 % para frutas, así mismo Zamora (2010), sustenta que valores altos de cenizas son perjudiciales para los procesos de bioadsorción, debido a la presencia de material residual, no obstante Izquierdo (2010), en su investigación demuestra que los materiales con alta densidad aparente presentan resultados satisfactorios en la adsorción de metales a través de columnas de lecho fijo. Los autores Prohens y Nuez (2001) determinaron valores entre 900 a 1500 kg/ m<sup>3</sup> para la densidad real de diferentes frutos. Finalmente tenemos a Cabrera (2017) quien indica que mientras mayor es el valor de porosidad mayor serán los sitios activos disponibles para retener iones metálicos y Ríos Elizalde (2015) señala que a menor tamaño de partícula existe un mayor intercambio catiónico. Cabe resaltar que todos los valores obtenidos en esta investigación confirman las teorías ya planteadas por los distintos autores.

En la tabla 4, se muestra los resultados promedio de la concentración final de plomo (II) en ppm, en función a las variaciones de pH, observándose una disminución significativa en la concentración de plomo (II), llegando hasta 5,68 ppm a un pH ácido de 5. Así mismo en la figura 3 se observa la tendencia de la concentración final de plomo (II), la cual es creciente hasta un pH 5 con un porcentaje máximo de bioadsorción de 88,50%, sin embargo, al seguir aumentando los valores de pH se evidencia una disminución del

porcentaje de bioadsorción. Resultados similares obtuvieron García et al. (2011) quien determinó un pH óptimo de 4 a 5,5 para la bioadsorción del plomo. Así también Verdugo (2017) obtuvo un pH ideal de 4,0 con un porcentaje de bioadsorción máximo de 71,90% y finalmente Cabrera (2017) con un valor de pH de 4 con una eficiencia del 65,1%.

En la tabla 5, se muestra los resultados promedio de la concentración final de cadmio (II) en ppm, en función a las variaciones de pH, observándose una disminución en la concentración de cadmio (II), llegando hasta 20,95 ppm a un pH ácido de 5; en la figura 4 se observa la tendencia de la concentración final de cadmio (II), la cual es creciente hasta un pH 5 con un porcentaje máximo de bioadsorción de 57,54%, sin embargo al llegar a pH 6 la línea de tendencia decae aumentando así la concentración del metal. No obstante Vizcaíno (2014), determinó el valor de pH óptimo de 5 para la bioadsorción de cadmio (II) obteniendo una eficiencia mayor del 90%.

En la figura 5 se muestra resultados promedio de la concentración final de plomo (II), observándose una mejora significativa en la bioadsorción de plomo (II) al hacer interactuar la concentración y el tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada; obteniendo así la disminución máxima de plomo (II) a 5,31 ppm de 50 ppm con una concentración del bioadsorbente de 20 g/L y un tamaño de 0,2 mm. Esto nos indica que al aumentar la concentración y disminuir el tamaño de la partícula se potencia la bioadsorción de plomo (II); lográndose un máximo porcentaje de 89,36%. Resultado similar obtuvo Castro (2015) obteniendo el 80,07% utilizando un tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$  a una concentración de 10 g/L.

En la figura 6 se muestra resultados promedio de la concentración final de cadmio (II), observándose una mejora significativa en la bioadsorción de cadmio (II) a un tamaño de partícula de 0,2 mm; obteniendo así la disminución máxima de cadmio (II) a 20,60 ppm de 50 ppm con una concentración del bioadsorbente de 20 g/L y un tamaño de 0,2 mm; lográndose un máximo porcentaje de 58,83%. No obstante, Vizcaíno (2014), obtuvo un porcentaje máximo de bioadsorción del 90% para cadmio (II) utilizando 75 g/L del bioadsorbente (algas rojas, *Citrus* sp y *Opuntia* sp).

En la tabla 7 se muestra el análisis estadístico ANOVA que fue aplicado para plomo (II), donde se determinó lo siguiente: cada uno de los factores y la interacción de ambos tienen un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de plomo (II), en el estudio

de Verdugo (2017) demuestra que existe diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) con diferentes tamaños de partícula para la bioadsorción de plomo. Así mismo, Cabrera (2017), determinó en su estudio que la diferencia entre los tamaños de partícula no representa mayor significancia ( $p > 0,05$ ) para la bioadsorción de plomo empleando la cáscara de tomate de árbol. En el caso de Castro (2015), determinó que sólo el tamaño de partícula tuvo un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de plomo mientras que en la interacción entre el tamaño y la concentración de la cáscara no tiene un efecto significativo ( $p > 0,05$ ).

En la tabla 10 se observa el análisis de varianza (ANOVA) para la bioadsorción de cadmio (II) donde se determinó que, solo fue el tamaño de partícula quien presentó efecto significativo ( $p < 0,05$ ) en la bioadsorción de cadmio (II), sin embargo la concentración y la interacción concentración-tamaño no presenta ningún efecto ( $p > 0,05$ ).

En las tablas 8 y 11, se muestra la prueba de TUKEY de los datos de porcentaje final de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II), con un nivel de confianza del 95%; la mayor bioadsorción de plomo (II) (89,36%) se consiguió a una concentración de 20 g/L y un tamaño de partícula de 0.2 mm siendo considerado como el mejor de los tratamientos. Así mismo, la mayor bioadsorción de cadmio (II) (58,83 – 58,49 – 58,09%) se consigue a una concentración de 20, 15 y 10 g/L y un tamaño de partícula de 0,2 mm, respectivamente, siendo considerados como los mejores tratamientos aplicados a la bioadsorción de este metal.

Finalmente, en la figura 7, se observa los resultados de la concentración final de ambos metales, observándose una mejora significativa en la bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) al aumentar el tiempo (minutos); obteniéndose así que el equilibrio en la bioadsorción se alcanza a los 60 minutos de contacto entre la solución y el bioadsorbente para ambos metales. No obstante Vera (2014) en su investigación determinó que el equilibrio para la bioadsorción de plomo y cadmio utilizando el bagazo de caña se alcanzó a los 10 minutos de contacto, así mismo Gutiérrez (2015) obtiene el mayor porcentaje de remoción de cadmio (92,60%) a los 120 minutos y para el plomo (83,60%) a los 90 minutos de enfrentamiento utilizando como material bioadsorbente la cepa aislada *Serratia marcescens* M8a-2T.

## V. CONCLUSIONES

- La concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada presentan un efecto positivo con una alta capacidad para la bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II).
- Se analizó las características fisicoquímicas que presenta la cáscara de mandarina pretratada y se concluye que son aceptables y están dentro de los rangos establecidos por autores para el proceso de bioadsorción.
- Se determinó el mejor pH dentro de los valores planteados, encontrando que a un pH de 5 se obtiene la máxima bioadsorción de plomo (II) de 88,50% y del 57,55% para cadmio (II).
- Al evaluar las combinaciones de concentración y tamaño de partícula de la cáscara de mandarina pretratada se determinó que a una concentración de 20 g/L de bioadsorbente con un tamaño de 0,2 mm, se obtiene el máximo porcentaje de bioadsorción para plomo (II) de 89,36% y para cadmio (II) de solo el 58,83%.
- Se determinó estadísticamente con la prueba Post hoc de Tukey, que el mejor tratamiento para la bioadsorción de plomo (II) se obtuvo a una concentración de 20 g/L de cáscara de mandarina pretratada a un tamaño de partícula de 0,2 mm, que permitió una bioadsorción de 89,36%, mientras que para cadmio (II) sus mejores tratamientos fueron a concentraciones de 20, 15 y 10 g/L de cáscara de mandarina pretratada a un tamaño de partícula de 0,2 mm, respectivamente, se logra el 58,83 - 58,49 – 58,09% de bioadsorción para este metal.

## **VI. RECOMENDACIONES**

- Se recomienda seguir aumentando y/o disminuyendo los valores de las variables en estudio (concentración y tamaño de la cáscara de mandarina) con la finalidad de obtener mejores resultados y optimizar el proceso.
- Se propone seguir utilizando otro tipo de materia orgánica considerada desecho.
- Se aconseja hacer el estudio de otras variables de operación que pueden interactuar con las ya estudiadas.
- Se recomienda realizar alguna modificación química al bioadsorbente con la finalidad de determinar si existe una mayor bioadsorción de los metales.
- Realizar un estudio para determinar la factibilidad de este proceso para el tratamiento de aguas con metales pesados, teniendo en cuenta aspecto económico, social y ambiental.

## REFERENCIAS

ARANDA, Erick. *Biosorción de cromo y níquel con cáscara de bellota encino (Quercus crassipes Humb & Bonpl)*. Tesis (Doctor en ciencias Quimicobiológicas). México D.F: Instituto Politécnico Nacional de México, Facultad de Ciencias Biológicas, 2010. 128 pp.

Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades. *Lista prioritaria de sustancias peligrosas*. [En línea]. [Fecha de consulta: 15 de setiembre de 2017]. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/es/index.html>.

Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades. *ToxFAQS sobre cadmio*. 2008. 2 pp.

Agencia para Sustancias Tóxicas y Registros de Enfermedades. *ToxFAQS sobre plomo*. 2007. 2 pp.

CABRERA, Luis. *Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando cáscara de tomate de árbol (Solanum betaceum)*. Tesis (Ingeniero Ambiental). Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana, 2017. 172 pp.

CABRERA, S, IRIGARAY, R y MÍGUEZ, D. *Estudio comparativo de la determinación del tamaño de partícula por dos métodos. Tamizado en seco y difracción láser*. Uruguay, LATU, 2010, p.6.

CARDONA, Anahí, CABAÑAS, Dulce y ZEPEDA, Alejandro. *Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II)*. México: Universidad autónoma de Yucatán, 2013.

Disponible en: <http://www.redalyc.org/html/467/46729718001/>.

CARRO DE DIEGO, Leticia. *Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de Bioadsorción - Reducción*. Tesis (Doctor en Ingeniería Química). España: Universidad da Coruña, 2012. 416 pp.

CASTRO, Bismark. *Uso de la cáscara de banano (Musa paradisiaca) maduro deshidratada (seca) como proceso de bioadsorción para la retención de metales pesados, plomo y cromo en aguas contaminadas*. Tesis (Magister en Impactos Ambientales). Ecuador – Guayaquil: Universidad de Guayaquil, 2015. 128 pp.

EGGS, Nancy, [et al.]. *Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente*. Avances en Ciencia e Ingeniería. Vol 3 N° 3, julio – setiembre, 2012. 141 -151 pp.

GARCÍA, V. [et al.]. *Estudio de la cinética de biosorción de iones de plomo en pectina reticulada proveniente de cáscara de cítricos*. Revista de la Sociedad Química del Perú. 2011. 78 pp.

GUTIÉRREZ, Susana. *Estudio de la bioadsorción de cadmio y plomo con biomasa de Serratia marcescens m8a-2t, a nivel de laboratorio*. Tesis (Doctor en Ciencias Biológicas). Lima – Perú: Universidad Mayor de San Marcos, 2015. 99 pp.

HUAMÁN, Rocío. *Evaluación de la adsorción de Cd, Pb y Zn mediante la utilización de la biomasa obtenida de la sábila (Aloe Vera) en soluciones acuosas*. Tesis. [En línea]. [Fecha de consulta: 16 de abril de 2018].

Disponible en: <http://repositorio.uncp.edu.pe/handle/UNCP/3734>. 2015.

HUARANGA, Félix. [et al.]. *Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú*. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo, 2012. 13 pp.

Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI). [En línea]. [Fecha de consulta: 20 de abril de 2018].

Disponible en: <https://www.inei.gob.pe/estadisticas/indice-tematico/economia/>.

IZQUIERDO, Martha. *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción*. Tesis (Ingeniería Química). Valencia – España: Universidad de Valencia, 2010. 352 pp.

LENNTECH. *Plomo. 2017*. [En línea]. [Fecha de consulta: 10 de setiembre de 2017].

Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm>.

LENNTECH. *Cadmio 2017*. [En línea]. [Fecha de consulta: 10 de setiembre de 2017].

Disponible en: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>.

MAMANI, Rony. *Bioadsorción de plomo (II) de las aguas del río Ayaviri, mediante el uso de salvado de cebada*. Tesis (Ingeniero Ambiental). Puno – Perú: Universidad Nacional de Altiplano, 2017.

Disponible en: <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/3309>

MINAGRI. *La Mandarina Peruana*. Lima – Perú, 2014. 35 pp.

MORALES, Diana y RUÍZ, Katherine. *Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados*. Tesis (Microbiólogo Industrial). Bogotá: Pontificia Universidad Javeriana, 2008. 139 pp.

MUDHOO, A., GARG V.K. y WANG S.B. *Removal of heavy metals by biosorption. Environmental Chemistry*. 2012. 235 -250 pp.

PINZÓN, Lucía y CARDONA, Angélica. *Caracterización de la cáscara de naranja para uso como material bioadsorbente*. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, Vol 6, Iss 1. Colombia: Universidad de Pamplona, Santander, 2008. 23 pp.

PROHENS, J. y NUEZ, F. *The Tamarillo (Cyphomandra betacea)*. Small Fruits Review, 1(2). 2001. [En línea]. [Fecha de consulta: 15 de junio de 2018].  
Disponible en: [http://doi.org/10.1300/J301v01n02\\_06](http://doi.org/10.1300/J301v01n02_06).

REYES, Yulieth [et al.]. *Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria*. [En línea]. Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo, Vol. 16 N°2, julio – diciembre, 2016. [Fecha de consulta: 05 de junio de 2018].

Disponible en:

[https://docs.google.com/viewerng/viewer?url=https://revistas.uptc.edu.co/index.php/ingenieria\\_sogamoso/article/viewFile/5447/4518](https://docs.google.com/viewerng/viewer?url=https://revistas.uptc.edu.co/index.php/ingenieria_sogamoso/article/viewFile/5447/4518).

RÍOS, Elizalde. *Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banano maduro en polvo*. Tesis (Título en Ingeniería Alimenticia). Machala: Universidad Técnica de Machala. 2015. 107 pp.

VERDUGO, José. *Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (Citrus reticulata var. clementina)*. Tesis (Ingeniero Ambiental). Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana, 2017. 115 pp.

VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*. (B. Sorbex, Ed.). St. Lambert, Québec: V Sorbex. 2003.

VOLESKY, B. *Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century*. Hydrometallurgy. 59:203-216. 2001.

ZAMORA, Giuliana. *Obtención de carbón activado a partir de semillas, de dos palmeras de la Amazonía Peruana, Shapaja (Attalea phalerra) y Aguaje (Mauritia flexuosa)*. Tesis (Ingeniería Forestal). Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina, 2010. 88 pp.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Resultados experimentales

**Tabla 6:** Datos experimentales de la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).

Concentración de cáscara (g/L)	Tamaño de partícula (mm)	ppm de Pb (II)			ppm de Cd (II)		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3
10	0,2	10,20	9,99	9,79	20,23	21,27	21,08
	0,5	20,04	19,79	19,93	28,17	29,90	29,50
	1,0	33,39	33,42	33,76	31,01	32,99	33,26
15	0,2	7,10	6,81	7,09	20,99	21,54	20,03
	0,5	16,96	16,50	17,10	29,09	30,00	29,07
	1,0	30,75	30,88	30,09	31,99	32,00	32,20
20	0,2	5,00	5,95	4,99	20,39	20,43	20,99
	0,5	8,22	9,02	8,98	28,00	28,41	31,89
	1,0	21,25	22,98	21,99	32,54	31,81	32,20

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 7:** Datos experimentales de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) con respecto al pH.

pH	ppm de Pb(II)			Ppm de Cd (II)		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
2	29,85	29,39	30,04	35,70	36,00	35,10
4	12,24	13,01	12,40	28,54	28,91	27,99
5	5,75	5,28	6,00	20,99	21,01	20,86
6	7,00	8,10	7,99	24,34	24,99	24,50
8	12,28	12,3	12,01	28,24	27,89	28,30

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 8:** Datos experimentales de la bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) para conocer el tiempo de equilibrio.

Tiempo (min)	ppm de Pb (II)	ppm de Cd (II)
0	50,05	51,5
10	35,28	42,23
30	20,75	35,25
60	5,68	20,43
90	5,99	21,54
120	6,75	20,99
150	6,99	22,03

Fuente: Elaboración propia.

## ANEXO 2: Calibración de equipos.

### a) Calibración de la balanza analítica modelo SARTORIUS Practum 224-1s.

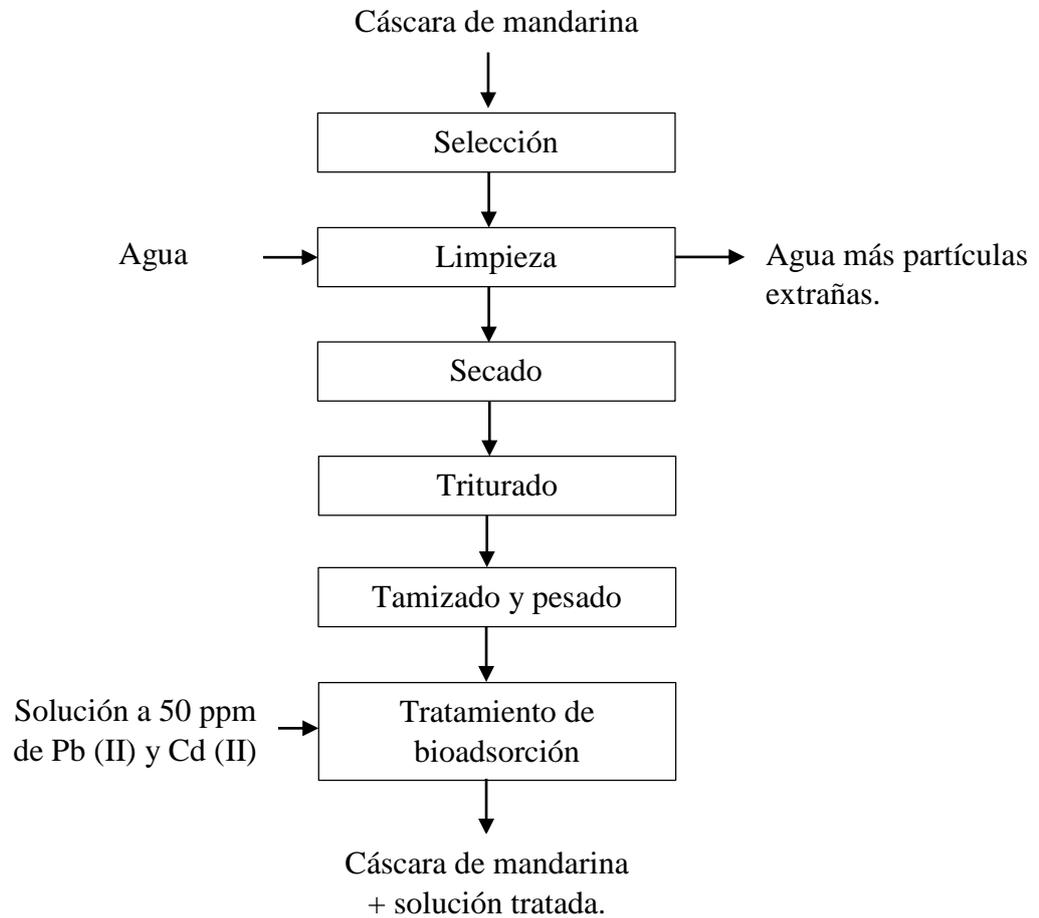
- Presionar CAL para seleccionar el modo de ajuste y calibración.
- Para realizar el ajuste externo, presione CAL-EXTERN.
- Primero toque  $>0<$ , luego para comenzar a calibrar la balanza. Coloque un peso de calibración igual al que se muestra en la pantalla. El equilibrio ahora realizara la calibración automática y el ajuste, luego solo procede a cambiar el modo de operación.

### b) Calibración del pH metro modelo HI 8424, según manual HANA INST.

- Encienda el medidor después de conectar el electrodo de pH y la sonda de temperatura.
- Retire el capuchón de protección del electrodo, enjuague el extremo del electrodo con un poco de solución pH 7,01, sumerja entonces el electrodo y la sonda de temperatura en la solución tampón pH 7,01; agite suavemente y espere un par de minutos hasta el equilibrio térmico.
  - El electrodo debe sumergirse en la solución aproximadamente 4 cm. La sonda de temperatura debe estar cerca del electrodo de pH.
- Pulse RANGE para visualizar la medida de pH.
- Pulse CAL. Se visualizará un valor de solución tampón compensada en temperatura junto con el símbolo de pH. Por ejemplo, si la T° es 25°C, en la pantalla aparecerá “pH 7,01”, si la T° es de 20°C se visualizará “pH 7,03”.
- Espere hasta que el símbolo “pH” deje de parpadear, lo que significará que la medida es estable.
- Pulse CFM. El símbolo “E5” aparecerá para indicar que la calibración de la deriva se ha completado pero el electrodo está todavía en la solución pH 7,01; y el medidor espera una solución 4,01 o 10,01.
- Enjuague el electrodo y la sonda de temperatura antes de sumergirlos en solución pH 4,01 / pH 10,01, agite suavemente y espere un par de minutos hasta el equilibrio térmico.
- El símbolo “E5” desaparecerá y el valor de la solución compensada en temperatura parpadeará.
- Pulse CFM para confirmar calibración.

### ANEXO 3: Método experimental

En la figura 8, se observa el proceso que ha sido seguido para realizar el experimento de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II).



**Figura 8:** Flujo del proceso de bioadsorción.

#### ANEXO 4: Procedimiento experimental

A continuación, se describe cada operación realizada para obtener el tratamiento experimental. (Vizcaíno y Fuentes, 2014; Castro, 2015; Verdugo, 2017; Cabrera, 2017).

##### a) Preparación de la cáscara de mandarina

La cáscara de mandarina para esta investigación se obtuvo de establecimientos dedicados a la preparación de jugos y ensaladas de fruta de la ciudad de Trujillo, se recolectó un total aproximado de 20 kg de cáscara neta.

**Selección:** Las cáscaras de mandarina procedieron a ser separadas según su estado físico, conservando aquellas que muestran menores rasgos de deterioro en su aspecto, garantizando así una adecuada operación de secado.



**Figura 9:** Selección de cáscara de mandarina.

**Limpieza:** Se procedió a lavar con agua destilada a temperatura ambiente y agitar, repetir como mínimo tres veces.



**Figura 10:** Limpieza de la cáscara de mandarina.

**Secado:** Llevar a la estufa a una temperatura de 60°C durante tres días.



**Figura 11:** Secado de la cáscara de mandarina.

**Triturado:** Con el fin de obtener los tamaños deseados se procede a triturar la cáscara de mandarina hasta polvo.



**Figura 12:** Triturado de la cáscara de mandarina.

**Reducción y clasificación por tamaños:** Se tamizó el material utilizando una serie de tamices, con los siguientes tamaños de partícula: 0,2 mm - 0,5 mm - 1,0 mm, correspondiendo a mallas # 60, 35 y 18, de acuerdo con la norma ASTM, respectivamente.



**Figura 13:** Tamizado de la cáscara.



**Figura 14:** Envasado de cáscara tamizada.

**b) Análisis fisicoquímicos realizados a la cáscara de mandarina.**

***Humedad***

Se empleará el método gravimétrico

- 1°. Pesar 1gr de muestra.
- 2°. Colocar en la estufa a 80°C por 24 horas.
- 3°. Volver a pesar la muestra.
- 4°. Calcular los porcentajes de humedad, a través de la siguiente fórmula:
- 5°.

$$\%humedad = \left( \frac{Peso\ inicial - Peso\ final}{peso\ inicial} \right) * 100$$

**Dónde:**

**Peso inicial:** peso inicial de la muestra

**Peso final:** peso después de la estufa de la muestra.

***Densidad aparente***

Se utiliza el método de la probeta.

- 1°. Pesar la probeta vacía.
- 2°. Pesar 50 gr del material bioadsorbente y añadir a la probeta.
- 3°. Verificar el volumen ocupado por el material bioadsorbente.
- 4°. Se aplica la fórmula:

$$\delta A = \frac{(m_{probeta} + masa) - m_{probeta}}{volumen}$$

**Dónde:**

**m<sub>probeta</sub>:** es el peso de la probeta vacía.

**volumen:** volumen de la probeta que ocupa el material

***Densidad real***

Se empleará el método del picnómetro.

- 1°. Se pesa el picnómetro vacío
- 2°. Se agrega 0.5 g de muestra
- 3°. Se afora el picnómetro
- 4°. Se seca y pesa en una balanza analítica.

Se emplea la siguiente fórmula:

$$\delta R = \frac{(W_{picv} + W_{picm})}{volumen}$$

**Dónde:**

**W<sub>picv</sub>:** peso del picnómetro vacío

**W<sub>picm</sub>:** peso del picnómetro con la masa y aforado

**Volumen:** volumen del picnómetro

### *Porosidad*

Para la determinación de porosidad se utiliza la siguiente fórmula:

$$E = \frac{\delta R - \delta A}{\delta R}$$

**Dónde:**

**SR:** densidad real

**SA:** densidad aparente

### *Cenizas totales*

Método Gravimétrico

- 1°. Se pesa un crisol vacío
- 2°. Se añade 2 gr de material bioadsorbente.
- 3°. Se lleva a la estufa por un tiempo de 20 minutos, hasta que deja de emanar humo.
- 4°. Por consiguiente, llevar la muestra a la mufla por 2 horas a 200°C y se incrementa la temperatura a 550°C por 8 horas.
- 5°. Finalizado el tiempo sacar el crisol y colocarlo en desecador por 1 hora.
- 6°. Por último, se debe pesar en una balanza analítica. El porcentaje se de cenizas de hallará aplicando la siguiente fórmula:

$$\%Cenizas\ totales = \frac{(m2 - m0)}{(m1 - m0)} * 100$$

**Dónde:**

**m2:** Masa en gramos de la capsula con cenizas.

**m1:** Masa en gramos de la capsula con muestra.

**m0:** Masa en gramos de la capsula vacía.

### ***pH***

- 1°. En un recipiente se agregará 10 gr de muestra en 90 mL de agua destilada, con una agitación constante.
- 2°. Se procede a medir resultados con un pH-metro.

### ***Acidez***

- 1°. Pesar 18 gr de la muestra.
- 2°. Disolver en 200 mL de agua destilada y agitar por 30 minutos, luego filtrar.
- 3°. Se toma 50 mL de la solución filtrada y se añade 5 gotas de fenolftaleína.
- 4°. Se titula con hidróxido de sodio NaOH al 0,1N y se aplica la fórmula:

$$\% \text{ de acidez} = \frac{(\text{gasto de NaOH} * N * F * \text{mili. equi del acido})}{(\text{peso de la muestra})} * 100$$

### **Dónde:**

**Gasto de NaOH:** gasto de NaOH en la titulación

**N:** Normalidad del NaOH

**F:** Factor de la solución NaOH

**Mili equi. ácido:** Constante de miliequivalente del NaOH

### ***Intercambio catiónico***

- 1°. Se pesa 2 gr de la muestra
- 2°. Se sumerge en ácido clorhídrico a 2N durante 24 horas.
- 3°. La muestra se centrifuga a 2000 rpm durante 5 minutos, luego se filtra.
- 4°. Se lava con 80 mL de cloruro de sodio saturado.
- 5°. Se toma una muestra de la solución y se añade 5 gotas de fenolftaleína.
- 6°. Finalmente se titula con hidróxido de sodio 0,1M, hasta color morado. Se aplica la fórmula:

$$CIC \left( \frac{Meq}{100gr} \right) = \frac{(mlm - mlb) * N * (100 + Pw)}{Pw}$$

### **Dónde:**

**mlm:** mL de NaOH gastados en la titulación de la muestra

**mlb:** mL de NaOH gastados en la titulación de la muestra blanco

**N:** normalidad del NaOH

**Pw:** humedad de la muestra

**Pm:** peso de la muestra

**c) Preparación del estándar de Pb (II) y Cd (II) a 50 ppm**

- Pesar en un balanza analítica el 1,60 g de plomo (en la sal  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y 2,10 g de cadmio (en la sal de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) para 1000 ppm.
- Disolver con 10 mL de ácido nítrico al 5% y luego completar con ácido nítrico al 1% en una fiola de un litro.
- Extraer una alícuota de 25 mL de solución de cada metal preparado a 1000 ppm y aforar a 500 mL. (Solución de trabajo 50 ppm).

**d) Determinación de pH.**

- Preparar las muestras de agua, agregando 500 ml de solución a 50 ppm de Pb (II) y Cd (II).
- Medir los valores de pH en cada una de las muestras.
- Ajustar el pH de las muestras con NaOH 0,01M y/o HCl 0,01M.
- Adicionar 10 g/L de la cáscara de mandarina con tamaño 0,2 mm.
- Llevar al test de jarra con una agitación de 120 rpm por un periodo de 120 minutos.
- Transcurrido el tiempo, filtrar las muestras para el análisis de la concentración final de Pb (II) y Cd (II) por el método de espectrofotometría de adsorción atómica.

**e) Proceso de bioadsorción**

- Se preparó soluciones a 50 ppm de Pb (II) y Cd (II) en 500 mL de agua destilada.
- Un vaso de precipitación se agregó los 500 ml de la solución adicionando el sólido bioadsorbente variando los tamaños (0,2 – 0,5 – 1,00 mm) y pesos (10, 15 y 20 g/L), ajustando al pH óptimo encontrado en el experimento anterior.
- Una vez acondicionado todo, se procedió a colocar los vasos de precipitación en el test de jarras, a 120 rpm y un tiempo de 120 minutos.

- Finalizando el experimento, se filtró 100 mL de la muestra utilizando un embudo de vidrio y papel filtro en un vaso de precipitación.
- De la solución filtrada, se almaceno en un frasco para ser enviada al laboratorio para sus respectivos análisis y determinar la concentración final de los metales en estudio.

**f) Determinación del tiempo de equilibrio.**

- Preparar soluciones a 50 ppm de Pb (II) y Cd (II) en 500 mL de agua destilada.
- Adicionar la dosis optima de concentración y tamaño de la cáscara de mandarina la cual se obtuvo del experimento anterior.
- Llevar al test de jarras, con una agitación de 120 rpm.
- Programar el tiempo para obtener muestras cada 10,30, 60, 90 y 120 minutos.

**ANEXO 5:** Método utilizado para la determinación de las concentraciones finales de Pb (II) y Cd (II) a través de Espectrofotometría de adsorción atómica.

- Primero se ha digerido las muestras, para ello se midió 50 mL de la muestra.
- Se adicionó 10 mL de HNO<sub>3</sub> cc más 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Se llevó a una campana extractora y se coloca sobre una plancha eléctrica hasta casi sequedad.
- Posteriormente se filtró el contenido y aforó la muestra a 25 mL.
- Luego se llevó al espectrofotómetro de adsorción atómica a la llama uno a uno.
- Finalmente a través de un balance de masa, se calculó la concentraciones de plomo (II) y cadmio (II) retenidas por la cáscara de mandarina; utilizando la siguiente ecuación:

$$q \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_o - C_f) \times V}{m}$$

**Dónde:**

**Co:** concentración inicial de metales en la disolución

**Cf:** concentración final de metales en la disolución

**V:** volumen de la solución

**m:** masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos.

### ANEXO 6: Análisis de Regresión

<b>Regresión Simple</b>		$Y = Bx + A$		
<b>B</b>	5.8795		<b>B</b>	2.771
<b>A</b>	43.1605		<b>A</b>	30.453
<b>R</b>	0.6817		<b>R</b>	0.5633
<b>Regresión Cuadrática</b>		$Y = Cx^2 + Bx + A$		
<b>C</b>	-3.0275		<b>C</b>	-1.78
<b>B</b>	36.1545		<b>B</b>	20.571
<b>A</b>	-20.417		<b>A</b>	-6.927
<b>R</b>	0.9824		<b>R</b>	0.8673
<b>Derivando</b>				
<b>X</b>	5.971016		<b>X</b>	5.778371

## ANEXO 7

En la tabla 6, se presenta la prueba de normalidad y homogeneidad de varianzas empleando los métodos de Anderson-Darling y Levene, respectivamente; para los valores de bioadsorción de plomo (II).

**Tabla 9:** Prueba de Normalidad y Homogeneidad de varianzas.

<b>Variable</b>	<b>Normalidad</b>		<b>Homogeneidad de varianzas</b>	
	<b>Anderson-Darling</b>	<b>p</b>	<b>Levene</b>	<b>P</b>
<b>Bioadsorción de plomo (II)</b>	0,359	0,426	0,650	0,725

**Fuente:** Minitab v18.

En la tabla 7, se presenta el análisis de varianza aplicada al proceso de bioadsorción de plomo (II).

**Tabla 10:** Análisis de Varianza para la bioadsorción de plomo (II).

<b>Fuente</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media cuadrática</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>Concentración: C</b>	2	1491,580	745,790	1007,810	0,000
<b>Tamaño: T</b>	2	8192,070	4096,030	5535,100	0,000
<b>C*T</b>	4	217,750	54,440	73,560	0,000
<b>Bloque</b>	2	1,380	0,690	0,930	0,414
<b>Error</b>	16	11,840	0,740		
<b>Total</b>	26	9914,620			

**Fuente:** Minitab v18.

En la tabla 8, se observa la prueba de Tukey con la finalidad de conocer cuál fue el mejor de los tratamientos aplicados para la bioadsorción de plomo (II).

**Tabla 11:** Prueba Tukey en la bioadsorción de plomo (II)

Concentración (g/L)	Tamaño de partícula (mm)	Bioadsorción de plomo (%)	Agrupación
20	0,2	89,36	A
15	0,2	86,34	B
20	0,5	82,50	C
10	0,2	80,09	C
15	0,5	67,12	D
10	0,5	60,32	E
20	1,0	55,81	F
15	1,0	40,34	G
10	1,0	33,22	H

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Fuente:** Minitab v18.

En la tabla 9, se presenta la prueba de normalidad y homogeneidad de varianzas empleando los métodos de Anderson-Darling y Levene, respectivamente; para los valores de bioadsorción de cadmio (II).

**Tabla 12:** Prueba de Normalidad y Homogeneidad de varianzas.

Variable	Normalidad		Homogeneidad de varianzas	
	Anderson-Darling	p	Levene	P
<b>Bioadsorción de cadmio (II)</b>	0,346	0,456	0,610	0,760

**Fuente:** Minitab v18.

En la tabla 10, se presenta el análisis de varianza aplicada al proceso de bioadsorción de cadmio (II).

**Tabla 13:** Análisis de Varianza para la bioadsorción de cadmio (II).

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrática	F	p
<b>Concentración:</b>					
<b>C</b>	2	0,980	0,490	0,150	0,861
<b>Tamaño: T</b>	2	2551,210	1275,600	394,360	0,000
<b>C*T</b>	4	1,430	0,360	0,110	0,977
<b>Bloque</b>	2	14,680	7,340	2,270	0,136
<b>Error</b>	16	51,750	3,230		
<b>Total</b>	26	2620,050			

**Fuente:** Minitab v18.

En la tabla 11, se observa la prueba de Tukey con la finalidad de conocer cuál fue el mejor de los tratamientos aplicados para la bioadsorción de cadmio (II).

**Tabla 14:** Prueba Tukey en la bioadsorción de cadmio (II)

Concentración (g/L)	Tamaño de partícula (mm)	Bioadsorción de cadmio (%)	Agrupación
20	0,2	58,83	A
10	0,2	58,49	A
15	0,2	58,09	A
10	0,5	41,91	B
20	0,5	41,19	B
15	0,5	40,94	B
20	1,0	35,70	C
15	1,0	35,56	C
10	1,0	35,48	C

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Fuente:** Minitab v18.

## ANEXO 8

**Tabla 15:** Materiales y equipos

<b>Material biológico</b>	<b>Material químico</b>	<b>Material de laboratorio</b>	<b>Equipos</b>
20 kg de cáscara de mandarina aproximadamente.	<ul style="list-style-type: none"><li>- Agua destilada</li><li>- Patrones de plomo (II) y cadmio (II)</li><li>- Hidróxido de sodio a 0.01M</li><li>- Ácido clorhídrico al 0.01 M.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Vasos de precipitación.</li><li>- Embudo de vidrio</li><li>- Papel filtro</li><li>- Pipeta graduada.</li><li>- Probetas</li><li>- Picnómetro</li><li>- Mortero</li><li>- Fiolas</li><li>- Tamices (# 18, 35 y 60)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Estufa</li><li>- Balanza analítica</li><li>- Test de jarras.</li><li>- Medidor de pH.</li></ul>

**Fuente:** Elaboración propia.

## ANEXO 9: Fotografías.

**Figura 15:** Proceso de secado del material bioadsorbente cáscara de mandarina



**Figura 16:** Proceso de tamizado del material bioadsorbente cáscara de mandarina.



**Figura 17:** Material bioadsorbente cáscara de mandarina con los tamaños a utilizar



**Figura 18:** Soluciones patrón de Pb (II) y Cd (II).



**Figura 19:** Proceso de obtención de pH.



**Figura 20:** Muestras en blanco a diferentes pH



**Figura 21:** Proceso de pesado del material bioadsorbente cáscara de mandarina.



**Figura 22:** Proceso de bioadsorción



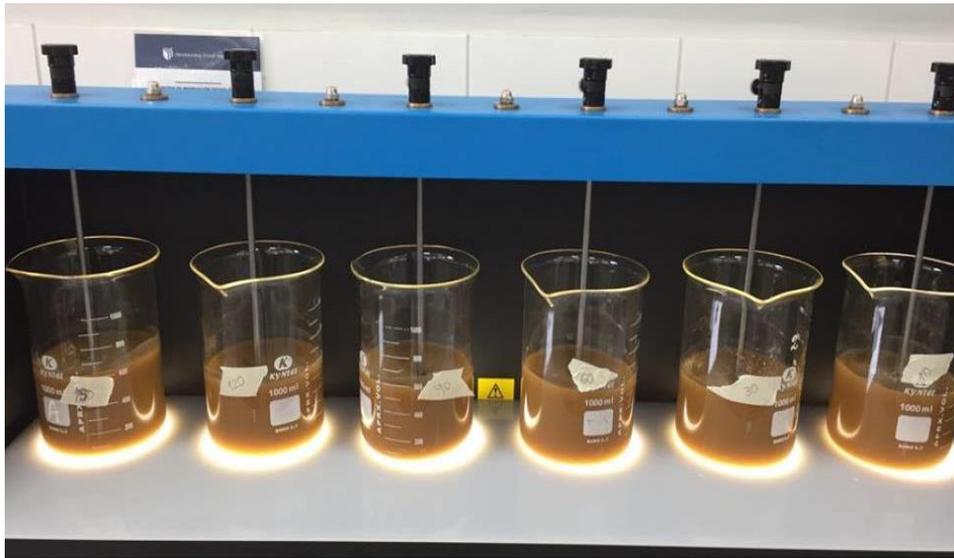
**Figura 23:** Proceso de filtrado de las muestras.



**Figura 24:** Soluciones filtradas y almacenadas.



**Figura 25:** Proceso de bioadsorción para determinar el tiempo de equilibrio.



ANEXO 10: Fichas de resultado

Figura 26: Reporte análisis bioadsorción



## SERVICIOS DE ANÁLISIS Y ASESORÍA DELTAS S.R.L.

---

**REPORTE DE ANÁLISIS**

SOLICITANTE : CAMILA PINILLOS FLORES  
 MUESTRA : MANDARINA - BIOADSORCIÓN  
 PROCEDENCIA : TRUJILLO  
 INGRESO DE MUESTRA : -

Muestra	mg Pb/ L	mg Cd/ L	Muestra	mg Pb/ L	mg Cd/ L
M1	29.85	35.70	M1	7.10	20.39
M2	29.39	36.00	M2	6.81	20.43
M3	30.04	35.10	M3	7.09	20.99
M4	12.24	28.54	M4	16.96	28.00
M5	13.01	28.91	M5	16.50	28.41
M6	12.40	27.99	M6	17.10	31.89
M7	5.75	20.99	M7	30.75	32.54
M8	5.28	21.01	M8	30.88	31.81
M9	6.00	20.86	M9	30.09	32.20
M10	7.00	24.34	M0	51.25	49.76
M11	8.10	24.99	M1	5.00	20.99
M12	7.99	24.50	M2	5.95	21.54
M13	12.28	28.24	M3	4.99	20.03
M14	12.30	27.89	M4	8.22	29.09
M15	12.01	28.30	M5	9.02	30.00
M0	49.35	50.05	M6	8.98	29.07
M1	10.20	20.23	M7	21.25	31.99
M2	9.99	21.27	M8	22.98	32.00
M3	9.79	21.08	M9	21.99	32.20
M4	20.04	28.17	M0	49.95	50.05
M5	19.79	29.90	M1	35.28	42.23
M6	19.93	29.50	M2	20.75	35.25
M7	33.39	31.01	M3	5.68	20.43
M8	33.42	32.99	M4	5.99	21.54
M9	33.76	33.26	M5	6.75	20.99
M0	50.02	50.25	M6	6.99	22.03
			M0	50.05	51.5

(A) Método de adsorción atómica a la llama

Trujillo, 20 de junio 2018.



**ING. NOÉ COSTILLA SÁNCHEZ**  
**JEFE DE LABORATORIO**



Urb. Monserrate 5ª Etapa Mz. D2 Lote 9 - Trujillo - La Libertad. R.U.C. 20482155058  
 Telef.: 044-280011 - 949 960633 - 949 564849. E-mail: deltas09@yahoo.com

**Figura 27:** Reporte de análisis pH

**REPORTE DE ANÁLISIS**

SOLICITANTE : CAMILA PINILLOS FLORES  
MUESTRA : MANDARINA - BIOADSORCIÓN  
PROCEDENCIA : TRUJILLO  
INGRESO DE MUESTRA : 28 DE MAYO 2018

Muestra	mg Pb/ L	mg Cd/ L
M1	50.50	51.50
M2	50.39	51.00
M3	50.48	51.50
M4	50.50	51.50
M0	50.0	51.50

(A) Método de adsorción atómica a la llama

Trujillo, 31 de mayo 2018.

  
ING. NÉSTOR COSTILLA SÁNCHEZ  
JEFE DE LABORATORIO