

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



EVALUACION DEL POTENCIAL DE UN SISTEMA DE
PECTINA PARA RETENER NIQUEL, ZINC Y COBRE

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES

POR

FLORENCIA MEZA ESCAMILLA

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 2001

INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



EVALUACION DEL POTENCIAL DE UN SISTEMA DE
PECTINA PARA RETENER NIQUEL, ZINC Y COBRE

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES

POR

FLORENCIA MEZA ESCAMILLA

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 2001

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
MONTERREY**

**CAMPUS MONTERREY
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**



**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE UN SISTEMA DE PECTINA PARA
RETENER NÍQUEL, ZINC Y COBRE**

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO
DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES**

POR

FLORENCIA MEZA ESCAMILLA

MONTERREY, N.L.

DICIEMBRE 2001

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISIÓN DE GRADUADOS EN INGENIERÍA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente proyecto de tesis presentado por la Ing. Florencia Meza Escamilla sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias con especialidad en

SISTEMAS AMBIENTALES

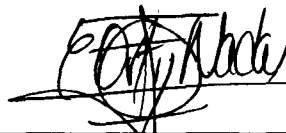
Comité de Tesis



Dr. Marco Antonio Rito Palomares
Asesor



Dra. Katiushka Arévalo Niño
Coasesora



Dr. Enrique Ortiz Nadal
Sinodal

APROBADO



Dr. Federico Viramontes Brown
Director del Programa de Graduados en Ingeniería
Diciembre 2001

Dedicatoria

Dedico el presente trabajo de tesis a mi madre, a mis tías, a mi padre, abuelos y hermano por ser mi sostén y aliento a través de esta etapa fundamental en mi vida.

Agradecimientos

Deseo agradecer a la Dra. Katiushka Arévalo Niño por su total disposición y apoyo para la ejecución de este trabajo, especialmente durante la realización del trabajo experimental.

Agradezco al Dr. Marco Antonio Rito Palomares por el tiempo e interés dedicados a guiarme durante el desarrollo, preparación, análisis y edición del presente documento.

Agradezco al Dr. Enrique Ortiz Nadal, por su importante participación para la revisión y enriquecimiento de esta tesis.

Agradezco al Dr. Porfirio Caballero Mata por apoyo para la realización de las pruebas preliminares de espectrometría de plasma inducida.

Agradezco a la Maestra Ruby Salazar Alpuche, por su gran soporte directo y retroalimentación a través del proceso de ejecución de este trabajo.

Agradezco al Maestro Alejandro Valdez Beltrán por su aportación determinante de los antecedentes para la realización de esta tesis.

Agradezco a CONACYT el apoyo económico recibido para la realización de esta investigación, a través del proyecto No. 33796 – B.

Resumen

En este trabajo se presenta la evaluación de la aplicación potencial de un sistema de pectina para la retención de níquel, zinc y cobre, bajo condiciones de pH y temperatura definidas.

Se evaluaron cuatro sistemas formados por las combinaciones entre dos niveles de pH y dos niveles de temperatura. En todos los sistemas estudiados se mantuvieron constantes la concentración inicial del metal pesado en solución y la concentración de la solución de pectina. Se evaluaron los coeficientes de concentración relativa del metal, al determinar la concentración de metal remanente por espectrometría de plasma inducida (ICP) y, por diferencia, la concentración de metal en el precipitado pectina-metal.

En todos los tratamientos aplicados sobre el zinc y el níquel, los porcentajes de recuperación de los metales al precipitar fueron mayores al 50%, lo que indica una adecuada capacidad del sistema de pectina para remover estos metales en solución. A partir de esta tendencia se plantea que este es un sistema adecuado para potencialmente separar iones zinc y níquel de soluciones acuosas.

Dentro de los sistemas con cobre, se observó una diferencia en la retención al variar el pH. Por lo tanto, no se recomienda el uso de este sistema de pectina para el tratamiento de efluentes con cobre.

Índice

Capítulo 1. Antecedentes.	1
1.1 Impactos de los metales pesados.	1
1.2 Procesos de recuperación de metales pesados de efluentes.	2
Capítulo 2. Introducción.	6
2.1 Pectina.	6
2.2 Mecanismos de enlace.	7
2.3 Objetivo de la investigación.	9
Capítulo 3. Materiales y Métodos.	10
3.1 Preparación de soluciones de trabajo.	10
3.2 Diseño del experimento.	11
3.3 Construcción de los sistemas de experimentación.	12
3.4 Medición de la concentración de metales.	15
Capítulo 4. Resultados y Discusión.	18
4.1 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 10 mg/L, utilizando un sistema de pectina.	18
4.2 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 30 mg/L, utilizando un sistema de pectina.	27
4.3 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 90 mg/L, utilizando un sistema de pectina.	34
4.4 Tendencias generales.	36
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.	42
5.1 Conclusiones.	42
5.2 Recomendaciones	43
Bibliografía.	45
Anexo.	47

Índice de Tablas

Capítulo 3. Materiales y Métodos.	10
Tabla 3.1. Variables de experimentación.	12
Capítulo 4. Resultados y Discusión.	18
Tabla 4.1 Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la concentración inicial del metal es de 10 mg/L.	26
Tabla 4.2 Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la concentración inicial del metal es de 30 mg/L.	33
Tabla 4.3 Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la concentración inicial del metal es de 90 mg/L.	41

Índice de Figuras

Capítulo 3. Materiales y Métodos.	10
Figura 3.1. Diagrama conceptual del sistema de extracción.	13
Capítulo 4. Resultados y Discusión.	18
Figura 4.1 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina. 10 mg/L	19
Figura 4.2 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina. 10 mg/L	21
Figura 4.3 Coeficiente de partición de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina. 10 mg/L	23
Figura 4.4 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina. 30 mg/L	28
Figura 4.5 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina. 30 mg/L	30
Figura 4.6 Coeficiente de partición de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina. 30 mg/L	32
Figura 4.7 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina a. 90 mg/L	35
Figura 4.8 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina. 90 mg/L	37
Figura 4.9 Coeficiente de partición de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina. 90 mg/Lh	39

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 Impactos de los metales pesados.

Los cambios en la forma de abordar la contaminación, desde procedimientos al final del tubo hacia la producción más limpia y finalmente hacia la prevención de la contaminación, han impulsado el desarrollo de un gran número de nuevas tecnologías que permitan la recuperación y la reutilización de insumos en los procesos industriales. Esta situación ha estimulado un interés renovado en la remoción y recuperación de metales tóxicos de efluentes industriales.

Independientemente de esta tendencia global y de los beneficios que pueden obtenerse al recuperar metales de importancia tecnológica, estratégica y su alto valor; los metales pesados poseen características que los hacen peligrosos para los seres vivos, ya que se pueden absorber a cualquier nivel de la cadena alimenticia debido a que tienden a bioacumularse en grandes concentraciones (Voleski, 1990).

Los metales pesados incluyen a todos los metales de la tabla periódica, excepto aquellos que se encuentran en los grupos I y II. Entre estos metales se encuentran el níquel, el cobre y el zinc. El cobre es uno de los metales industriales más comunes, se puede encontrar a lo largo de todo el mundo y es parte de numerosos productos. Las actividades de minería, enriquecimiento, refinación y procesamiento del cobre producen diferentes tipos de efluentes, por lo que es común que el cobre se encuentre en las aguas superficiales (Voleski, 1990).

Un ejemplo de estas actividades son las nuevas tecnologías de interconexión por cobre en la industria de los semiconductores, que crean nuevos retos para el tratamiento de las aguas

residuales. La forma iónica del cobre es la más biodisponible y por ello es la forma más tóxica si se encuentra en cantidades excesivas (Maag, 2000). El cobre afecta al tracto gastrointestinal y respiratorio, hígado, riñones, piel, ojos y dientes (USEPA, 2001). No se reportan dosis de referencia para ninguna vía de exposición.

El zinc se utiliza extensamente en la industria de la galvanoplastia, en la fabricación de latón y en otras aleaciones (Voleski, 1990). El zinc es un elemento medianamente irritante de piel, ojos y dientes y es un micronutriente esencial para los seres vivos. La dosis de referencia para una exposición oral crónica es de 3×10^{-1} mg/kg.día (USEPA, 2001).

El níquel se encuentra comúnmente en efluentes industriales de electroplatación y de la producción de pilas de larga duración (Voleski, 1990). También se utiliza como retardante de fuego en la industria textil, aunque en Estados Unidos su uso en objetos que están directamente en contacto con la piel, está controlado (Borehamwood, 1999). El níquel es un cancerígeno conocido y tiene efectos neonatales y de dermatotoxicidad. La dosis de referencia para una exposición oral crónica es de 2×10^{-2} mg/kg.día. Afecta principalmente a los ojos, el tracto respiratorio, la piel y el sistema gastrointestinal (USEPA, 2001).

1.2 Procesos de recuperación de metales pesados de efluentes.

Entre los factores para la selección de un proceso de tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados, se deben considerar el costo de la energía y los reactivos

empleados, la selectividad, los impactos ambientales, la eficiencia, el reciclamiento, los cambios operacionales, la seguridad, el control, el escalamiento y la flexibilidad (Schweitzer, 1988).

Un material que tiene propiedades para la adsorción de metales pesados puede ser considerado como una opción costo - efectiva si requiere poco o ningún procesamiento, es abundante en la naturaleza o es un subproducto de otra industria.

Los métodos convencionales para la remoción de metales pesados de efluentes contaminados se pueden agrupar en varias categorías que incluyen la precipitación química, la filtración por membranas, el intercambio iónico, la adsorción por carbón activado y la coprecipitación / adsorción (Adrian, *et al*, 1999). Se deben encontrar alternativas tecnológicas costo – efectivas, que cumplan con los requisitos de prevención de la contaminación. Con ese propósito algunos materiales naturales que se encuentran disponibles en gran cantidad o, más importante aún desde el punto de vista de la producción más limpia, materiales que son subproductos de operaciones industriales o agrícolas, han sido probados por su gran potencial de ser insumos relativamente baratos dentro de los trenes de tratamiento y recuperación de metales pesados.

Hay que considerar que la capacidad reportada de retención de iones metálicos depende en gran medida de las condiciones de experimentación como son el pH, la concentración del metal, la concentración de los grupos funcionales dentro del material, los iones competitivos y el tamaño de partícula (Adrian, *et al*, 1999). Si con ciertas operaciones de preprocesamiento se puede mejorar la capacidad de adsorción del material en estudio, esto puede compensar el costo

del procesamiento adicional y se puede usar como factor decisivo para escoger un material como tratamiento.

Existen numerosas corrientes de experimentación en técnicas alternativas para la recuperación de metales pesados de efluentes industriales, por ejemplo; el uso de tecnologías surfactantes que microencapsulan a los metales pesados y reducen su exposición al medio ambiente (Kreuzer, 2000). Entre ellos se incluyen los métodos de sedimentación por gravedad, el uso de carbón activado, de arcillas, la microfiltración, el uso de biomasa, el uso de algas, el uso de ácido húmico extraído del carbón. En trabajos previos dentro del grupo de investigación de esta institución (Valdez-Beltrán, 2000), se ha profundizado en el uso de sistemas de dos fases acuosas (ATPS - Aqueous two-phase systems) y en el intercambio iónico con diversos polímeros de carbohidratos.

La coagulación y floculación son procesos químicos efectivos y comúnmente utilizados que involucran la neutralización de iones y partículas superficiales cargadas por medio de materiales orgánicos e inorgánicos con cargas opuestas que pueden ser negativas o positivas. Este procedimiento por sí mismo es capaz de desestabilizar algunas materias suspendidas, de forma que puedan ser filtradas o aisladas por otros medios. Se lleva a cabo al agregar un exceso de coagulante para inducir que las partículas cargadas y algunos iones puedan ser atrapadas y aglomeradas en una matriz de tipo gel. El aglomerado puede ser separado del agua clarificada por mecanismos físicos como la sedimentación por centrifugación, la filtración simple o activa o por flujo cruzado (Golden, *et al*, 2000).

En general, los sistemas con geles ofrecen varias ventajas sobre otros métodos de extracción. Ofrecen una gran capacidad de atrapamiento tanto de partículas de distintos tamaños

así como disueltas, y al mismo tiempo forman una barrera de rechazo para partículas grandes (Roberts and Taylor, 1989).

Actualmente, los geles han recibido una gran atención como adsorbedores, ya que poseen muchas de las características necesarias para un proceso de adsorción eficiente. Sus aplicaciones varían desde la separación de proteínas hasta la retención de sólidos que sirven como medios para medicamentos, agentes magnéticos y cosméticos (Walter, 1991). De esta manera, el desarrollo de nuevos adsorbedores basándose en geles con propiedades superiores o modificaciones de los adsorbedores existentes, han sido procesos que se han considerado dentro de las opciones más viables en el mejoramiento de los procesos de remoción (Valdez-Beltrán, 2000).

Dentro de los compuestos que son propensos a formar redes tridimensionales tipo gel se encuentran los biopolímeros, entre ellos la pectina. Este compuesto posee la característica de ser degradable, abundante en cuanto a su extracción y amigable al medio ambiente (Volesky, 1990). Además la pectina es un excelente gelificante que prácticamente combina con cualquier compuesto líquido y actualmente se utiliza como adsorberdor de compuestos nucleares, lo que hace suponer que este tipo de compuestos puede ser un agente gelador propicio para la remoción de metales pesados (Valdez-Beltrán, 2000).

Capítulo 2. Introducción.

2.1 Pectina.

Las pectinas son polisacáridos aniónicos formados por cadenas lineales de ácido D-galacturónico con una proporción variable de ésteres metoxilados (Dronnet, *et al*, 1996). Las unidades del ácido galacturónico se unen por medio de enlaces glicosídicos α -(1→4). En la cadena principal se insertan unidades de raminosa, a las que se unen azúcares neutros como la arabinosa y la galactanosa (Walter, 1991). Se extrae comercialmente de cáscaras de cítricos en condiciones poco ácidas y tiene gran aplicación en alimentos y productos farmacéuticos. Debido a ello el mercado de la pectina tiene un crecimiento anual del 4% (Ouellette, 2001).

Las pectinas altamente metoxiladas forman geles en condiciones de pH bajo. Estos geles se estabilizan con Ca^{4+} . Por su alto peso molecular y su estructura lineal sin ramas, la pectina es un excelente viscosificante (Hoefler, 1997). El grado de metoxilación tiene gran influencia en la firmeza y cohesión de los geles de pectina; la reducción en el grado de metoxilación resulta en una mayor cohesión. Las propiedades de la red de pectina se pueden considerar una combinación de un líquido viscoso con una red estable de enlaces cruzados. La viscosidad de la red se incrementa conforme se incrementa la concentración del polímero (Walter, 1991).

Las pectinas son hidrocoloides naturales (Ouellette, 2001). Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña que la fuerza gravitacional no se considera y las interacciones están más relacionadas con fuerzas débiles como la de Van der Waals. Existen varios tipos de coloides, un sol es la dispersión de partículas sólidas o de polímeros en un líquido. Al desestabilizarse, por fuerzas física o químicas, se precipita en forma de gel. (Walter, 1991).

A pesar de su gran variedad de aplicaciones, su utilización en el ramo de la extracción de metales pesados no ha sido explotada ampliamente. Sin embargo, recientemente se han reportado (Valdez-Beltrán, 2000) diversos intentos en utilizar este compuesto amigable al medio ambiente y relativamente económicas.

2.2 Mecanismos de enlace.

Las sustancias pécticas se conocen por su capacidad de enlazar cationes metálicos en solución debido a su función carboxilo principal (Jellinek and Sangal, 1972). La interacción de los metales con la pectina es compleja, y probablemente involucra simultáneamente la adsorción, el intercambio de iones y la quelación (Hoefler, 1997).

Diversos estudios se han realizado sobre la capacidad de remoción de metales pesados de pectinas de varios orígenes. El tipo de enlace que puede estar involucrado en estas operaciones es el enlace estequiométrico, donde un catión metálico divalente está unido a dos funciones carboxilo libres. Se ha demostrado que éste es el mecanismo principal de unión, no importando el grado de metoxilación del ácido D-galactonúrico. Sin embargo, también intervienen otras variables en los mecanismos de enlace, con los que se puede explicar la afinidad específica de las pectinas según el tipo de catión divalente. Los procesos de enlace pueden ser cooperativos o anticooperativos. Estos términos se refieren a si se incrementa o si disminuye la afinidad del ligando por el polímero conforme procede la reacción de enlace (Dronnet, *et al*, 1996).

Para el cobre y otros iones metálicos se ha mostrado que pueden existir ambos tipos de interacciones, según el tipo de condiciones del solvente. Por ejemplo, en presencia de KNO_3 como sal de soporte, se forman complejos de la pectina con el Cu^{2+} . Más aun, se conoce que solo se forma un complejo del cobre con oligómeros en donde no interviene un intermediario cargado positivamente (Kohn, *et al*, 1987). Se ha detectado un carácter anticooperativo en los sistemas de precipitación que ocurren en agua (Garnier, *et al*, 1994).

En general, la interacción del cobre con el agua, similar a la de otros metales de transición, varía con el potencial de óxido – reducción. A un pH bajo de 3, el ión cúprico (Cu^{2+}) puede alcanzar concentraciones de hasta 1,900 mg/L mientras que a pH de 8, la solución se insolubiliza y las concentraciones en solución apenas son de 0.1 mg/L (Golden, *et al*, 2000).

En trabajos previos realizados dentro del grupo de trabajo, se investigó la aplicación de técnicas no convencionales para la recuperación de metales pesados, es decir, se estudió un sistema basado en geles compuestos de pectina y quitosán. Adicionalmente, se realizó una evaluación desde el punto de vista operacional de ambas técnicas para la recuperación de metales pesados (Valdez-Beltrán, 2000).

En ese trabajo la partición de los metales evaluados estuvo orientada hacia la fase gel, incluso en aquellas condiciones en donde no se observó un buen comportamiento físico del gel. En términos generales se observó una mejor remoción en la fase gel para los sistemas de plomo y cobre, seguido en menor proporción por los compuestos de zinc y níquel. Esta tendencia se atribuyó a la afinidad de formación de complejos entre el metal y los sitios activos del quitosán y

la pectina. Se observó que la temperatura y el pH intervienen de manera significativa en el mecanismo de partición del metal (Valdez-Beltrán, 2000).

Los estudios anteriores se realizaron para tratar de abordar la problemática de que en México el quitosán se utiliza para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, este producto es de importación y como consecuencia su precio es elevado para utilizarlo en aplicaciones genéricas. En un esfuerzo para reducir la cantidad de quitosán necesaria en la recuperación de metales, se ha propuesto la mezcla de quitosán con pectina a ciertas condiciones de pH, concentración y temperatura. Por ello, inicialmente se deben de realizar estudios preliminares sobre las mejores condiciones de acción de los polímeros por separado.

2.3 Objetivo de la investigación.

Evaluar la aplicación potencial de un sistema de pectina para la retención de níquel, zinc y cobre, bajo condiciones de pH y temperatura definidas.

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

3.1 Preparación de soluciones de trabajo.

Las soluciones de trabajo de níquel, cobre y zinc se prepararon utilizando soluciones estándar a 1000 ppm ± 0.5 (Ricca Chemical Company, USA). El estándar de níquel se preparó a partir de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en agua bidestilada, según especificaciones del proveedor. El estándar de cobre se preparó a partir de nitrato cúprico hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en ácido nítrico diluido y el estándar de zinc a partir de zinc de alta pureza (Zn) en agua.

Se prepararon 1000 ml de las diluciones de trabajo de cada metal a cada una de las tres concentraciones de experimentación (10, 30 y 90 mg/L); utilizando agua bidestilada para el níquel y el zinc; y ácido nítrico (HNO_3) al 1% v/v para el cobre. El volumen de la solución estándar necesario para preparar cada dilución se calculó utilizando la Ecuación (3.1).

$$\text{Vol. Estándar} = [(\text{Vol. Dilución}) * (\text{Conc. Dilución}) / (\text{Conc. Estándar})] \quad (3.1)$$

Para el ajuste del pH, tanto de las soluciones de trabajo de zinc y níquel, como de la solución de pectina, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico (HCl) 1.0 M y 0.1 M y soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 1.0 M y 0.1 M, que fueron preparadas a partir de reactivos analíticos, diluyendo en agua bidestilada. Estas soluciones se seleccionaron tomando como base estudios previos para el ajuste de pH (Dronnet, *et al*, 1996). Para el ajuste del pH de las soluciones de cobre, se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10% v/v y de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 75 % v/v.

Las concentraciones de experimentación se seleccionaron basándose en diferentes criterios. La concentración de 30 mg/L fue seleccionada con base en registros típicos provenientes de corrientes residuales de procesos industriales de electroplastia y de otros que utilizan cobre, níquel y zinc para la elaboración de tubos galvanizados y láminas (Valdez-Beltrán, 2000). Las concentraciones de 10 mg/L y de 90 mg/L fueron seleccionadas para probar los sistemas de pectina en concentraciones extremas, dentro de un rango en el que se encuentran las concentraciones reportadas en trabajos sobre polímeros de carbohidratos (Dronnet, *et al*, 1996).

3.2 Diseño del experimento.

En la Tabla 3.1 se describe el diseño de experimentos que se utilizó, el cual consideró la formulación de pectina (material desarrollado en la Facultad de Ciencias Biológicas de la UANL, cuya formulación es confidencial) probada en tres metales (Ni, Cu y Zn) a tres diferentes concentraciones iniciales (10, 30 y 90 ppm). Para cada uno de estos sistemas se variaron la temperatura y el pH a dos niveles. Además se midió la concentración de los diferentes metales en un blanco de pectina y se prepararon blancos de cada dilución de metal. Cada tratamiento se trabajó por triplicado.

Tabla 3.1. Variables de experimentación.

<i>Niveles</i>	<i>Descripción</i>
1	Formulación de pectina
3	Metales (Ni, Cu y Zn)
3	Concentraciones de cada metal (10, 30 y 90 ppm)
2	Temperaturas (25° y 35° C)
2	pH (3.0 y 4.5)
1	Blanco de pectina (3 muestras)
1	Blanco de cada dilución de metal (27 muestras)
3	Réplicas de cada tratamiento

*Para ciertas variables se especifican los diferentes niveles en que se manejan.

Por lo tanto, durante el trabajo de experimentación se procesaron ciento treinta y ocho (138) muestras.

3.3 Construcción de los sistemas de experimentación.

Se utilizó una sola solución de pectina (grado alimenticio) a concentración definida, proporcionada por el Laboratorio de Microbiología Industrial de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Este sistema de polímeros se encuentra en proceso de patente, por lo que no se incluyen sus características en este trabajo.

Todas las muestras se trabajaron y se almacenaron, en lo posible, en material y recipientes de polipropileno o de polietileno para minimizar la contaminación de las mismas con metales que se pueden desprender de material no inerte como el vidrio y que pueden llegar a interferir en las mediciones por espectrometría de plasma inducida (ICP) (Date and Gray, 1992). En la preparación del sistema de pectina, en ocasiones se utilizó material de laboratorio de vidrio. Debido a la alta toxicidad de los metales pesados experimentados, todo el trabajo de laboratorio se realizó utilizando guantes de látex y anteojos de seguridad.

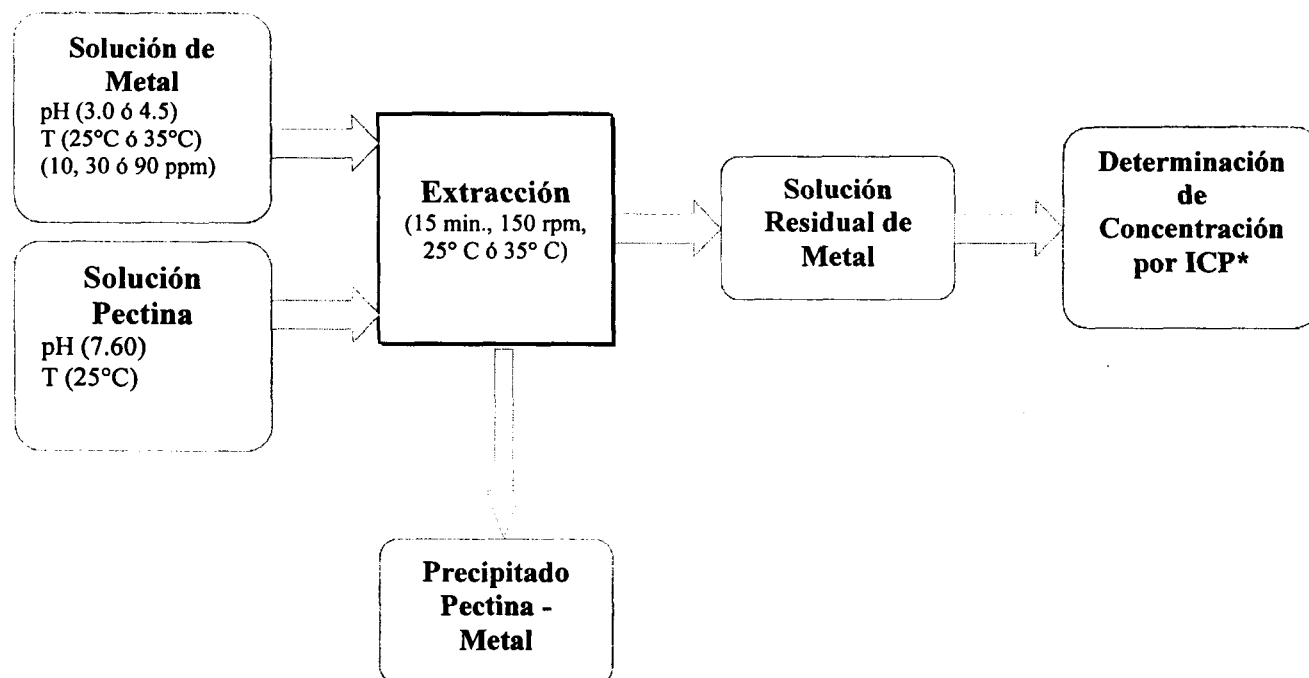


Figura 3.1. Diagrama conceptual del sistema de extracción. Se describe el sistema de extracción en una forma conceptual. Se destacan las etapas globales más importantes y las condiciones de operación de algunas de ellas. * ICP - Espectrometría de plasma inducida.

Todos los sistemas se iniciaron tomando 50 ml de la solución de trabajo del metal y agregándolo en vasos de precipitados de 250 ml para facilitar la medición y el ajuste del pH. El pH de las soluciones de metal se ajustó a $3.0 \text{ ó } 4.5 \pm 0.05$ según el sistema experimental, utilizando volúmenes de las soluciones amortiguadoras mencionadas con anterioridad, de entre 0.01 ml y 0.3 ml para evitar cambios en las concentraciones de las soluciones. Una vez ajustado el pH, las soluciones se transfirieron a matraces de 250 ml, para el ajuste de la temperatura en placas de calentamiento y agitación (Figura 3.1). La temperatura se midió y se controló utilizando termómetros de mercurio.

Simultáneamente, la solución de pectina se manejó en un rango de temperatura de entre 20° y 25° C. Se agregaron 50 ml de la solución de pectina, en vasos de precipitados de 250 ml para el ajuste del pH a 7.60 ± 0.05 . De la misma forma que para las soluciones de metal, se minimizó el volumen de las soluciones amortiguadoras para no modificar la concentración de la solución. El ajuste del pH se realizó utilizando un potenciómetro, calibrado diariamente con soluciones amortiguadoras a pH 7.0 y pH 4.0.

Una vez que la solución de metal alcanzó la temperatura deseada, se adicionó la solución de pectina respectiva en el matraz que contenía la solución del metal, en forma lenta y con agitación circular constante. Cuando la adición de la solución de pectina se completó, el matraz fue sellado con parafilm y se colocó en agitación a 25° C y 150 rpm, durante 15 min. en un mezclador New Brunswick (Figura 3.1). Las condiciones de agitación se obtuvieron de Dronnet, *et al*, (1996) y la agitación tuvo el objetivo de favorecer el contacto del gel con la solución de metal pesado. Transcurrido el tiempo de agitación, la muestra se vació en vasos de centrifuga de 250 ml y se centrifugó en una centrifuga Beckman Modelo J2-21, Rotor JA-14, a 20° C y 12,000 rpm durante 25 min., para facilitar la precipitación del sistema de pectina-metal y así poder separarlo de la solución de metal pesado residual (Dronnet, *et al*, 1996). Una vez terminada la centrifugación, se decantó la solución de metal residual y se almacenó en refrigeración a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.4 Medición de la concentración de metales.

La medición de la concentración residual de los metales pesados se realizó por espectrometría de plasma inducida (ICP) en un equipo ICAP 61E Spectrometer de Thermo Jarrell Ash, USA (Figura 3.1). Previamente se realizaron mediciones para obtener las tendencias de la separación en muestras de zinc, en el laboratorio del Centro de Calidad Ambiental del ITESM.

El propósito de cualquier espectrómetro de emisión es medir la concentración de elementos de interés en una muestra. Para ello la muestra que contiene los elementos de interés se aspira, se nebuliza y se inyecta a través de un plasma de argón. Para generar el plasma se utiliza una radiofrecuencia a 27.12 MHz que se acopla a una bobina de cobre, la cual es enfriada con agua. Esta combinación se ensambla alrededor de una antorcha por donde pasa una corriente de argón. La radiofrecuencia tiene el propósito de acelerar los electrones de argón y bombardearlos para formar electrones o iones que a su vez chocan con otros electrones de argón, hasta que la mayor parte del gas está altamente ionizado, es decir, se forma un plasma que puede alcanzar temperaturas de hasta 10,000 K (Thermo Jarrell Ash Corporation, 1993).

Al hacer pasar la muestra a analizar dentro del plasma se generan emisiones de electrones que se detectan en una serie radial de 37 detectores para diferentes elementos. Estos detectores miden la intensidad de emisión producida y esta intensidad es transformada a concentración utilizando relaciones determinadas previamente mediante estándares (Thermo Jarrell Ash Corporation, 1993).

El equipo se calibró previamente al análisis de las muestras de experimentación, con un estándar de Arsénico a 1 ppm para ajustar el óptico de los detectores de intensidad y con

mezclas estándar de varios elementos a 1 ppm, para obtener así las relaciones correctas para poder transformar las intensidades de emisión en unidades de concentración.

Las soluciones con el metal pesado residual se filtraron en papel filtro Whatman No. 41, utilizando embudo y un matraz Kitasato de plástico, para remover los restos del precipitado. Esto se realizó con el objetivo de evitar el mal funcionamiento del ICP, que podría ser ocasionado por la obstrucción de las mangueras de absorción de muestra y del nebulizador. (Date and Gray, 1992). No se determinó la adsorción de los metales en el filtro ni el volumen de saturación de este.

Las muestras de níquel y cobre así filtradas se midieron directamente en el ICP. Las muestras de zinc se diluyeron para que las concentraciones del metal estuvieran dentro del rango de detección del equipo. La concentración residual de los metales se obtuvo en mg/L.

A partir de la concentración residual se calculó por diferencia la concentración recuperada en el precipitado pectina-metal. Para ello se ocuparon las mediciones de la concentración de las soluciones de trabajo y se les restó la concentración del metal en el blanco de pectina y en el agua bidestilada. A esta cantidad se le restó la concentración residual medida en cada muestra (Ver Ecuación 3.2).

$$\text{Concentración Recuperada} = CST - CBP - CAB - CR \quad (3.2)$$

Donde:

CST: Concentración en las Soluciones de Trabajo,

CBP: Concentración en el Blanco de Pectina,

CAB: Concentración en el Agua Bidestilada, y

CR: Concentración residual de los metales.

Posteriormente se calculó el rendimiento de remoción (Ecuación 3.3) a través del coeficiente de separación, utilizando los resultados de la Ecuación (3.2) y las concentraciones residuales de los metales que permanecieron en solución.

$$\text{Rendimiento de remoción (\%)} = \left(\frac{C_{\text{Recuperada}}}{CR} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Donde:

CRecuperada: Concentración Recuperada,

CR: Concentración residual de los metales.

Capítulo 4. Resultados y Discusión.

Con el fin de evaluar el efecto del pH y de la temperatura en la separación de los metales pesados níquel, cobre y zinc en solución, al utilizar una solución de pectina se evaluaron cuatro sistemas formados por las combinaciones entre dos niveles de pH (3.0 y 4.5) y dos niveles de temperatura (25° y 35° C). En todos los sistemas estudiados se mantuvieron constantes la concentración inicial del metal pesado en solución (10, 30 ó 90 ppm) y la concentración de la solución de pectina.

Se evaluaron los coeficientes de concentración relativa del metal en las dos fases, al determinar la concentración de metal remante y, por diferencia, la concentración de metal en el precipitado pectina-metal. La concentración remanente del metal pesado en solución, se determinó por espectrometría de plasma inducida (ICP) después del tiempo de contacto de las soluciones.

4.1 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 10 mg/L, utilizando un sistema de pectina.

En la Figura 4.1 (a) se reporta que la concentración de níquel que se obtuvo en la fase acuosa para un pH de 3.0 y una temperatura de 25° C, en promedio fue de 4.21 mg/L cuando la concentración inicial del metal fue de 10 mg/L. Para las mismas condiciones de pH y temperatura, el sistema de pectina mostró una mayor afinidad por el zinc, ya que en promedio la concentración de este metal en solución fue de 3.94 mg/L. Con el coeficiente de concentración relativa del zinc (Figura 4.3) se puede corroborar esta inclinación.

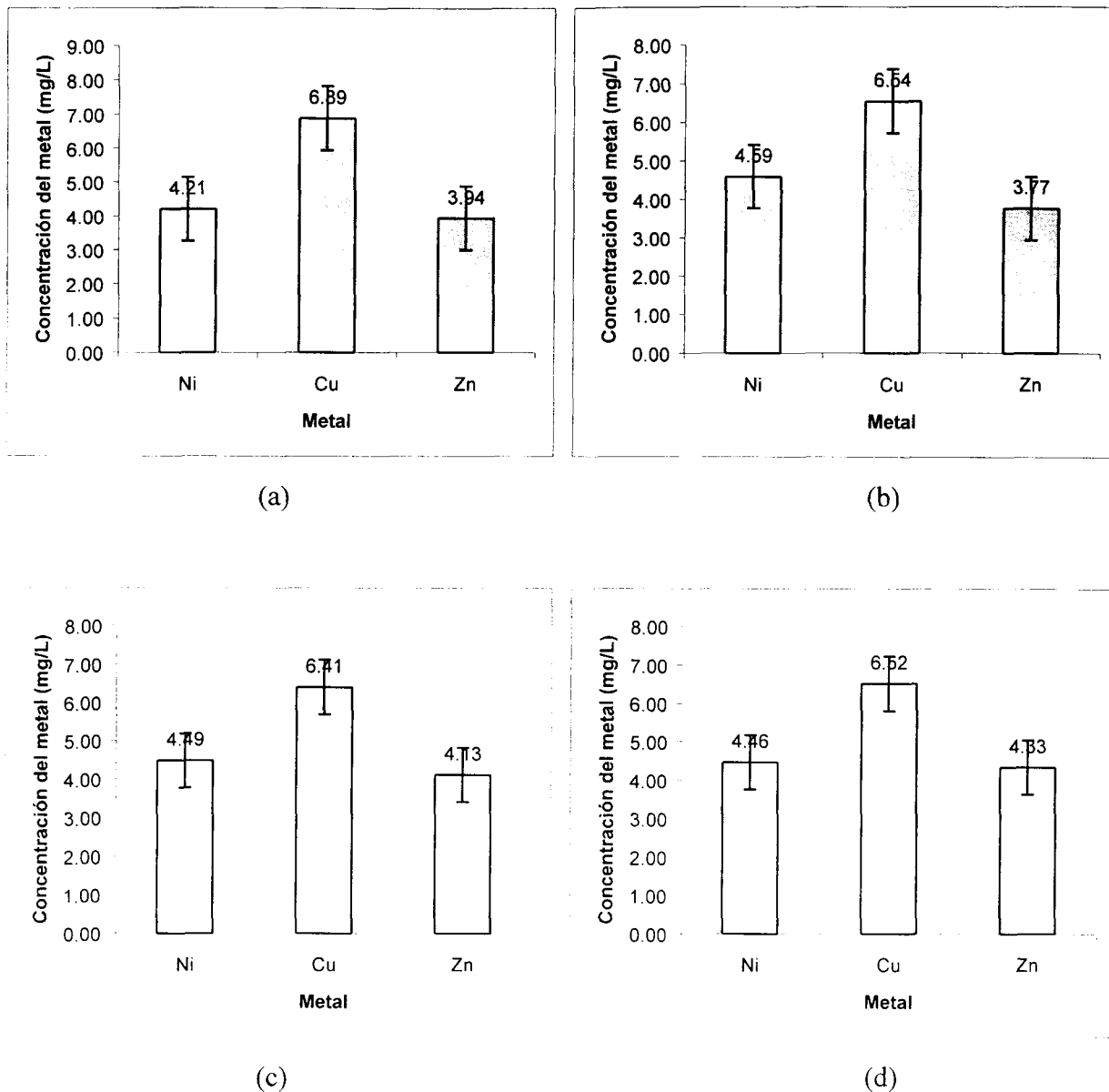


Figura 4.1 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 10 mg/L. La concentración en la fase acuosa fue medida por ICP. Se muestra el error estándar.

Se observa en Figura 4.1 (a), sin embargo, que en este sistema el cobre no tuvo una interacción con la pectina similar a la de los otros dos metales, ya que su concentración en solución fue aproximadamente 1.5 veces mayor que la concentración del zinc y del níquel. En la Figura 4.3 (a) se puede observar la diferencia entre los coeficientes concentración relativa de los tres metales.

La concentración de cada metal que se precipitó junto con la pectina se muestra en la Figura 4.2 (a). Estos resultados se calcularon por diferencia a partir de la medición de la concentración del metal remanente en solución utilizando la Ecuación (3.2). Los experimentos se planearon para realizarse a partir de una concentración inicial del metal en solución de 10 mg/L, sin embargo los resultados se calcularon a partir de las concentraciones reales de las soluciones de trabajo que para el níquel fueron en promedio 11.4 mg/L con un coeficiente de concentración relativa de 1.73 (Figura 4.3 (a)). Esta diferencia es atribuible al error en el procedimiento de trabajo empleado. Para el zinc y para el cobre, sin embargo las concentraciones iniciales reales solo variaron 0.05 y 0.5 mg/L, respectivamente, respecto a la concentración teórica. Por ello, la cantidad reportada como recuperada para el níquel es mayor que la reportada para el zinc, a pesar de que en la Figura 4.3 (a) se observa que el coeficiente de concentración relativa es mayor para el níquel que para el zinc. Para compensar esta diferencia entre los resultados experimentales con los teóricos y tener una base de comparación, se calculó el porcentaje de recuperación, utilizando la Ecuación (3.3). Estos resultados se reportan en la Tabla 4.1 y serán discutidos posteriormente.

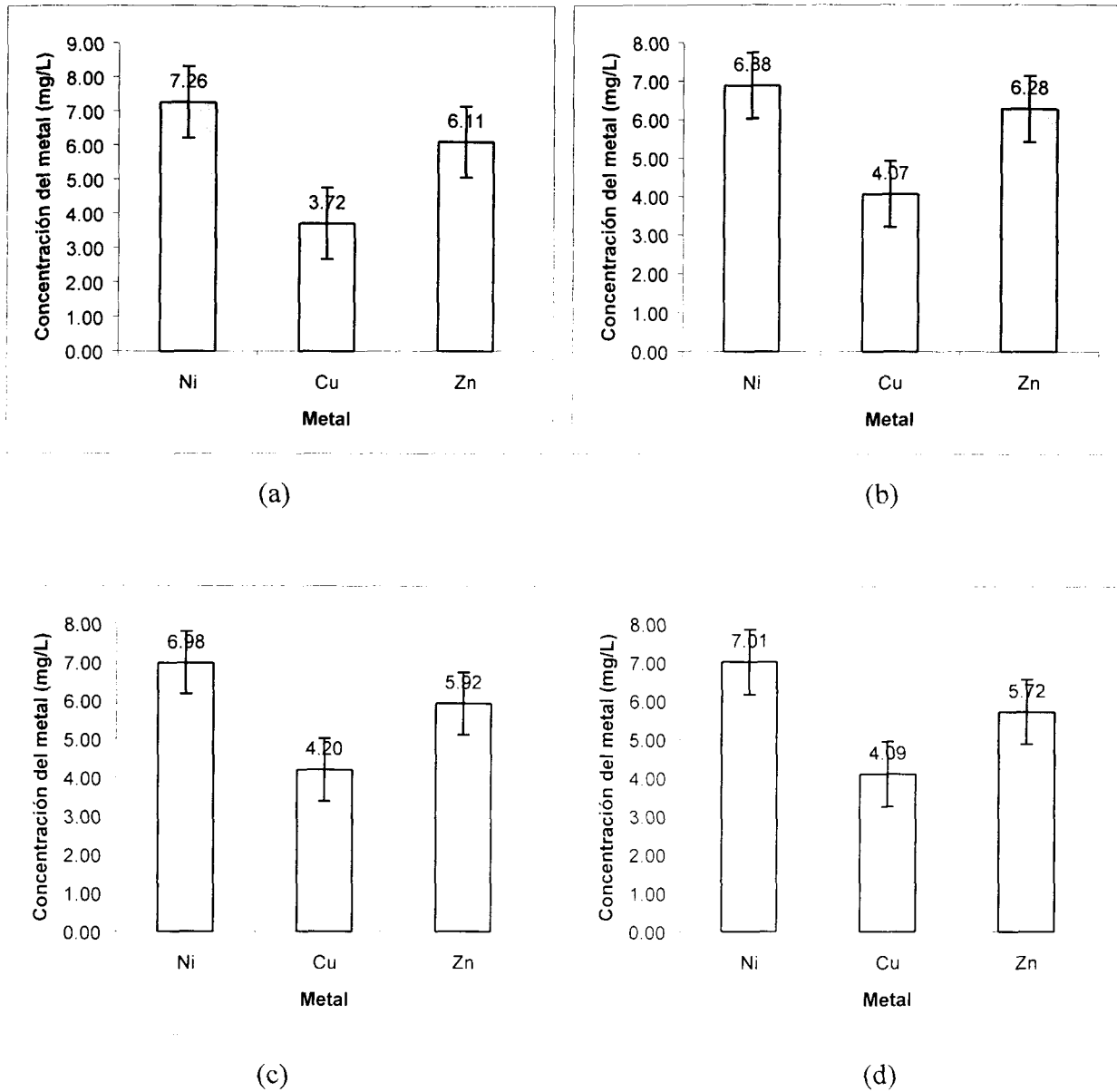


Figura 4.2 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 10 mg/L. La concentración en la fase precipitada fue calculada utilizando la Ecuación (3.2). Se muestra el error estándar.

En general, en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se muestra una mayor selectividad del sistema de pectina por el níquel, siguiendo con el zinc y por último el cobre. Estos resultados contrastan con los reportados en trabajos previos.

Dronnet, *et al*, (1996), reportaron una escala de selectividad para la retención de iones metálicos por pectinas cítricas y de caña de azúcar, basada en mediciones de pH. Para ambas pectinas se encontró el mismo orden de selectividad ($\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+}$) probando condiciones de pH de 3.1 y de 5.1. Las diferencias reportadas en esta tesis con respecto a lo reportado por Dronnet, *et al*, (1996), se pueden asociar al hecho de que en el sistema de experimentación actual, tanto la solución de pectina como las soluciones metálicas se prepararon en agua bidestilada, sin adición de sales. Kohn, *et al*, (1987), reportaron que solo se forma un complejo del cobre con oligómeros, en donde no interviene un intermediario cargado positivamente. Es decir, basándose en estas referencias, es probable que al no haberse adicionado sales de apoyo a la solución de cobre no se propiciaron las circunstancias para una mayor precipitación del cobre con la pectina, pero necesita ser probado.

En las Figuras 4.1 (b) y 4.2 (b) se reportan los resultados al aumentar la temperatura a 35° C, manteniendo el pH constante en 3.0. El cobre mostró un mejor desempeño que en el sistema anterior, ya que hubo una menor concentración remanente. Es posible que este comportamiento sea provocado por que al aumentar la temperatura se aumenta la energía cinética para que los iones metálicos y los sitios activos de la pectina (COO^-) reaccionen. Así se alcanza más fácilmente la energía de activación necesaria para que más moléculas reaccionen, basándose en el principio de equilibrio químico.

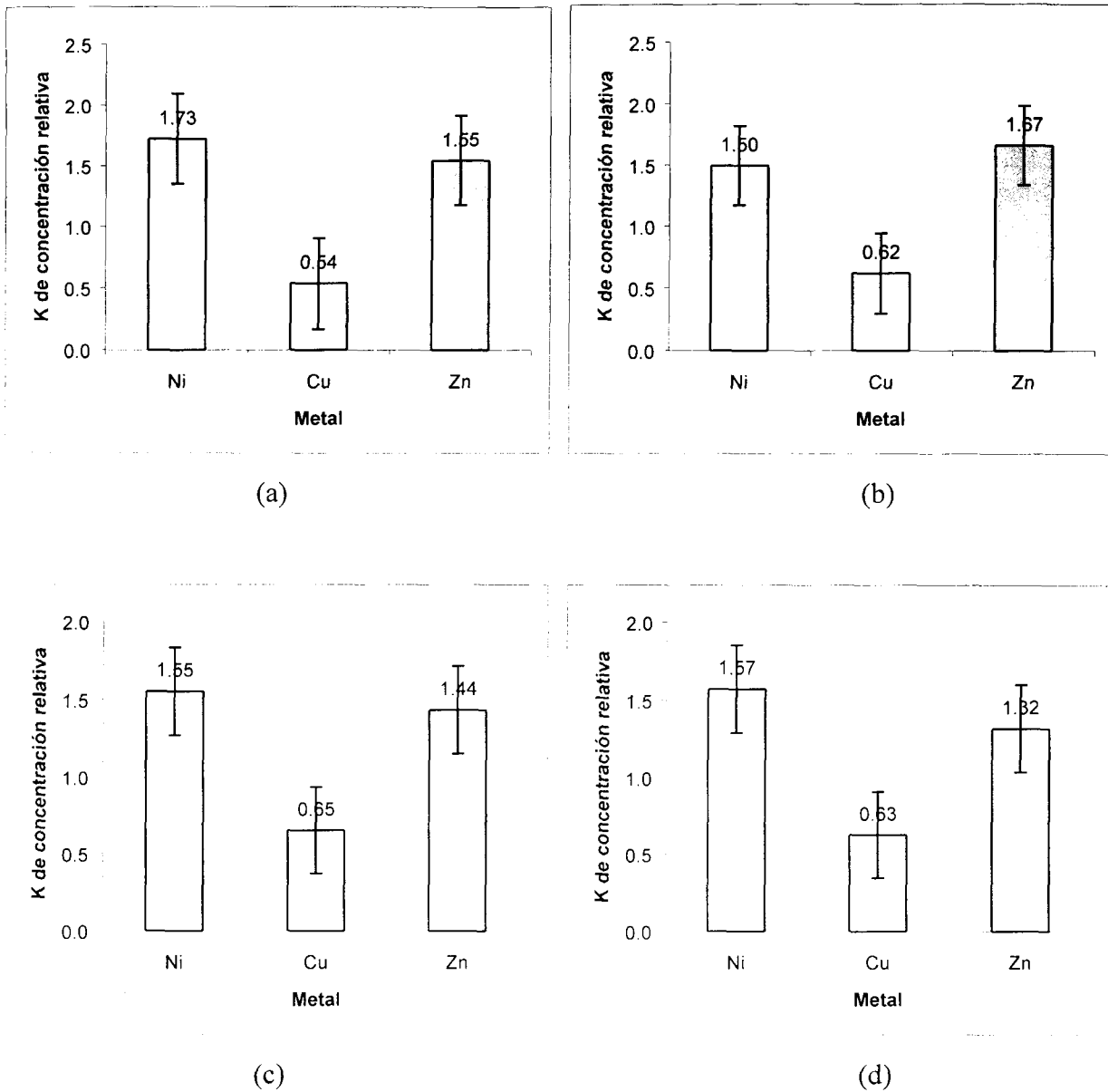


Figura 4.3 Coeficiente de concentración relativa de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 10 mg/L. El coeficiente de concentración relativa fue calculado dividiendo la concentración (mg/L) en la fase precipitada entre la concentración (mg/L) en la fase acuosa. Se muestra el error estándar.

Para el zinc también se observó una mejora en la retención de metal ya que se retuvieron 0.17 mg/L más que en el sistema anterior y este fenómeno se puede explicar por las mismas razones que para el cobre. No obstante, el coeficiente de concentración relativa (Figura 4.3 (b)) del níquel disminuyó respecto al observado para la isoterma de 25°, lo que se mostraron tendencias contrarias a estas propuestas de reacción. No obstante, se mantuvo el mismo orden en la selectividad de la pectina por los tres metales, el níquel mostró una mejor retención que el zinc y este, a su vez, que el cobre.

En las Figuras 4.1 (c) y 4.2 (c), se observan los resultados obtenidos al variar el pH de 3.0 a 4.5. En estas Figuras se obtuvo el promedio de retención para la isoterma de 25° C. Al aumentarse el pH se encontró un decremento en la recuperación de níquel y de zinc, respecto a la misma isoterma pero a un pH de 3.0. En la Figura 4.3 (c) se observa que los coeficientes de concentración relativa de estos dos metales fueron menores que en la Figura 4.3 (a). Una posible explicación para este fenómeno puede asociarse al tipo de enlaces que se forman en este tipo de reacciones. En diversos estudios se ha reportado que el principal tipo de enlace que se forma entre el ácido D-galacturónico y los iones metálicos divalentes es un enlace estequiométrico entre dos grupos carboxilo de la cadena lineal libres con un ión divalente (Dronnet, *et al*, 1996). De esta forma, el aumento de la alcalinidad es probable que resultará en un aumento en los iones hidrógeno que podrán permanecer unidos a los grupos carboxilo (COO^-) de la pectina y por lo tanto se disminuiría el número posible de sitios activos disponibles para enlazar los iones metálicos en solución. En este contexto, el ligero aumento en la remoción del cobre (3.1 unidades) puede considerarse dentro de las variaciones de estimación de concentraciones y suponerse un comportamiento constante.

En las Figura 4.1 (d) y 4.2 (d) se muestran los resultados para condiciones de pH 4.5 y una isoterma de 35° C. Al comparar estos resultados con los de la misma temperatura pero a un pH menor (ver Figuras 4.1 (b) y 4.2 (b)) se observa que para el cobre y el níquel no se percibe una diferencia amplia entre estos dos grupos de Figuras. Sin embargo para el zinc hubo un decremento significativo en la retención del metal al variar el pH, lo que puede deber a a la disponibilidad de iones metálicos en solución para sustituir al hidrógeno en los grupos carboxilo de la pectina. Al comparar la variabilidad entre las dos isotermas a un mismo pH (Figura 4.3 (c) y (d)), prácticamente no se nota una diferencia considerable para ninguno de los tres metales. Este fenómeno podría ser explicado por que el aumento de la temperatura no fue el suficiente para que un número mayor de moléculas alcanzara la energía de activación necesaria para reaccionar.

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen del efecto de los cuatro sistemas de condiciones de experimentación sobre los porcentajes de retención para cada metal a una concentración inicial de 10 mg/L. Para el níquel se observa que no existe una variación destacada real entre la aplicación de los cuatro sistemas. Aún y cuando al analizar cada sistema por separado si se observaron diferencias que fueron atribuidas algunas al error experimental y otras se relacionaron con el cambio de pH, al calcular los porcentajes de retención se observó que el cambio entre las mejores condiciones y las peores es apenas del 3.3%, siendo el promedio de remoción de 61.5%.

Para el cobre, a pesar de que se observa una ligera disminución en la retención al aumentar el pH. se puede suponer que dicha diferencia entre los tratamientos no es elevada. ya que la diferencia entre las mejores condiciones y las peores fue de 4.5%, siendo el promedio de remoción de 38%. Para el zinc se observó una disminución constante al variar el pH para las dos

isotermas, lo que podría implicar que para este metal existen otros mecanismos de interacción como podrían ser interacciones electrostáticas, a diferencia del cobre para el que se reporta que crea enlaces fuertes con los grupos carboxilo, (Dronnet, *et al*, 1996).

Tabla 4.1. Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la inicial del metal es de 10 mg/L.

Concentración (mg/L)	Sistema	Condiciones		Rendimiento (%)		
		pH	T (°C)	Ni	Cu	Zn
10	1	3	25	63.31	35.04	60.78
	2	3	35	59.98	38.32	62.48
	3	4.5	25	60.84	39.57	58.95
	4	4.5	35	61.11	38.56	56.88

Se comparan los cuatro sistemas de condiciones para una misma concentración inicial de 10 mg/L. El porcentaje de remoción se calculó utilizando la Ecuación (3.3).

4.2 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 30 mg/L, utilizando un sistema de pectina.

En la Figura 4.4 (a) se observa que la concentración de níquel que se midió en la fase acuosa, fue en promedio de 13.02 mg/L cuando la concentración inicial del metal fue de 30 mg/L. Para las mismas condiciones de pH 3.0 y temperatura de 25° C, el sistema de pectina mostró, al igual que a la primera concentración, una mayor afinidad por el zinc, ya que en promedio la concentración de este metal en solución fue de 9.67 mg/L y el coeficiente de concentración relativa fue de 2.04 (Figura 4.6 (a)) . Al igual que en la concentración anterior (ver Figura 4.3 (a)), la pectina tuvo una menor selectividad por el cobre.

Empero en la Figuras 4.5 y 4.6 (a), en razón de las diferencias que existieron en las concentraciones iniciales reales y las teóricas para el níquel, se observa que la retención del níquel y del zinc son superiores a la unidad, $K_{Ni} = 1.66$ y $K_{Zn} = 2.17$. Se observa que entre la inmovilización de estos metales y el cobre existe una diferencia considerable.

En general, en la Figura 4.6, se observa que hubo una mayor selectividad del sistema por el níquel, siguiendo con el zinc y por último el cobre. Estos resultados coinciden con la tendencia encontrada al aplicar el mismo tratamiento a soluciones con una concentración inicial de 10 mg/L (Ver Figura 4.3). Se propone que la diferencia entre esta tendencia y la reportada en la literatura, que señala un orden en la selectividad inverso al encontrado aquí, se puede explicar debido a que este sistema se trabajaron todas las mezclas en agua bidestilada.

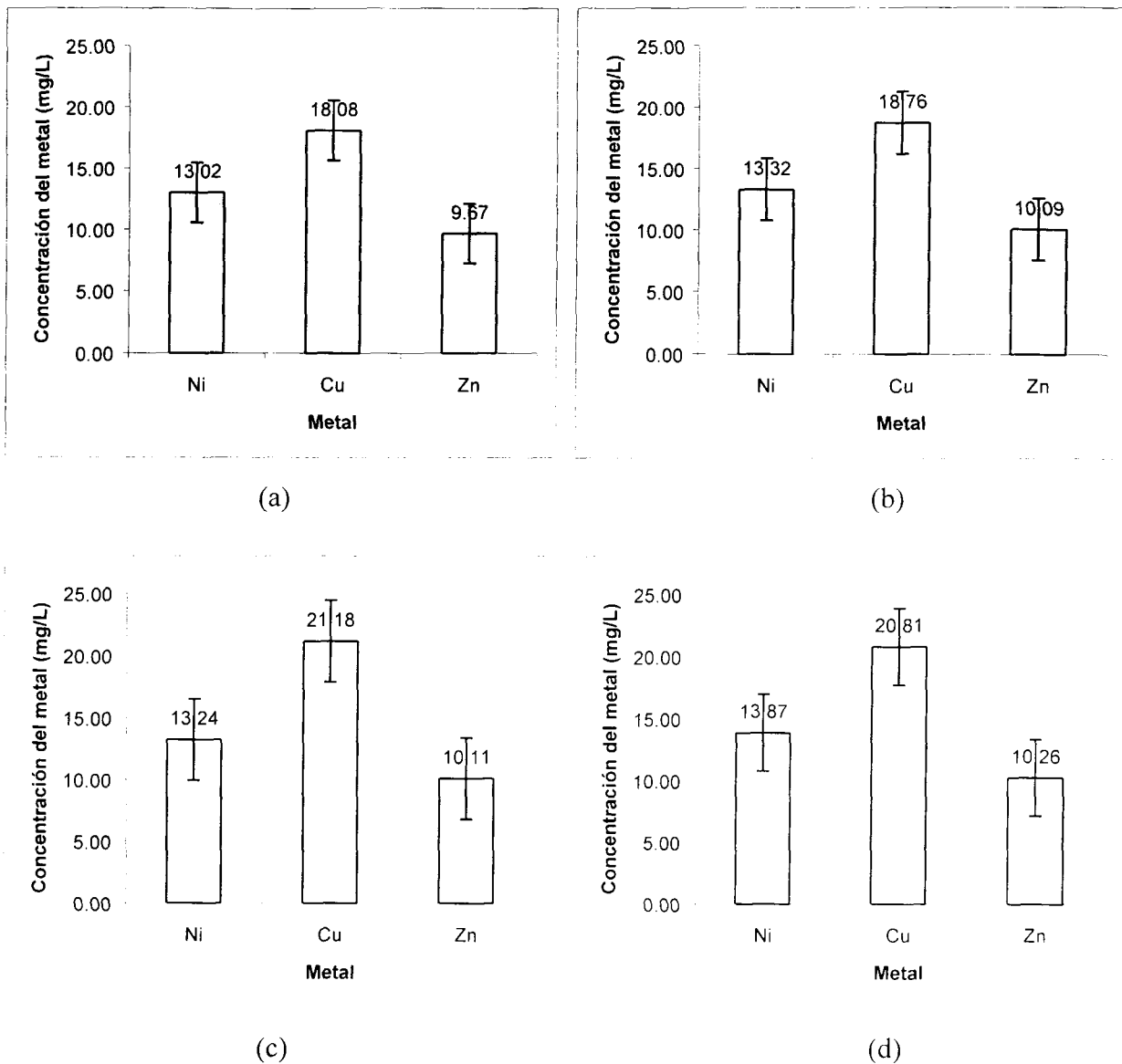


Figura 4.4 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 30 mg/L. La concentración en la fase acuosa fue medida por ICP. Se muestra el error estándar.

Garnier, *et al*, (1994), reportaron que para sistemas en agua pura, el cobre presenta un carácter anticooperativo, es decir la afinidad del ligando por el polímero disminuye a través del desarrollo de la reacción de enlace.

En las Figuras 4.4 (b) y 4.5 (b) se reportan los resultados de la isoterma a 35° C, manteniendo el pH constante en 3.0. En este caso los tres metales mantuvieron prácticamente la misma concentración que para la isoterma a 25° C, tanto en las cantidades precipitadas como remanentes. Por ello, se puede inferir que el aumento en la temperatura en el sistema no fue suficiente en este caso para que más iones metálicos alcanzaran la energía de activación necesaria para ser enlazadas por los sitios carboxilo.

En contraste, en las Figuras 4.1 (b) y 4.2 (b) se muestra un acentuación en la retención del cobre y del zinc. Una posible explicación de este comportamiento es que en este sistema se probó una concentración tres veces mayor, es decir se encontraban el triple de moléculas en solución y por lo tanto la energía agregada al sistema no fue suficiente para que un número representativamente mayor de moléculas alcanzara la energía de activación.

En las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 (c y d), se observan los resultados obtenidos al variar el pH de 3.0 a 4.5, tanto para la isoterma de 25° C, como para la isoterma a 35°C. Al aumentarse el pH se encontró un decremento en la recuperación de cobre y de zinc. en la isoterma de 25° C, con respecto a las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 (a), manteniéndose la concentración de níquel prácticamente constante.

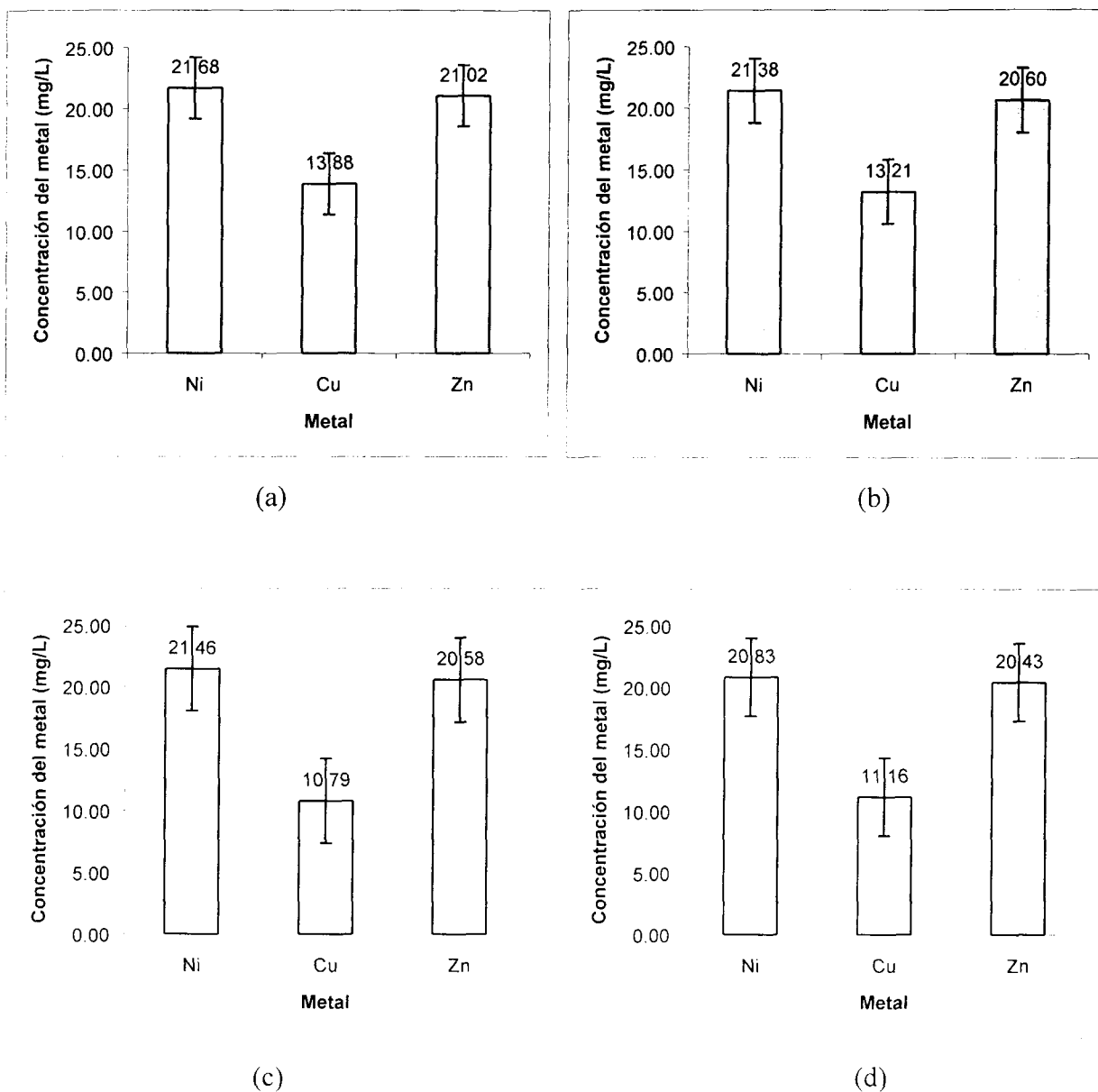


Figura 4.5 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 30 mg/L. La concentración en la fase precipitada fue calculada utilizando la Ecuación (3.2). Se muestra el error estándar.

Al comparar las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 (b) con las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 (d), es decir para la isoterma a 35° C, se observa una pequeña disminución en la retención de metales. Es probable que estas diferencias se pueden explicar debido a que al aumentar el pH disminuye la disponibilidad de iones hidrógeno en solución, y como consecuencia disminuye la cantidad de sitios activos para que los iones metálicos sean enlazados por la pectina. Al comparar las Figuras 4.3 y 4.4 (c) con las Figuras 4.3 y 4.4 (d) se observan prácticamente las mismas tendencias de retención, es decir, no se observa una disparidad entre las dos temperaturas.

En la Tabla 4.2 se resume el efecto de los cuatro tratamientos sobre los porcentajes de retención para cada metal a una concentración inicial de 30 mg/L. Igual que para una concentración inicial de 10 mg/L, para el níquel no se observa una variación entre la aplicación de los cuatro tratamientos, como era de esperarse al observar su comportamiento a lo largo de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6. El promedio de remoción de níquel fue de 61.5%, igual que en el caso anterior.

Para el zinc se observó un comportamiento similar, es decir, no se percibió variación entre tratamientos. Es importante resaltar que el promedio de remoción aumentó un 7% respecto a cuando la concentración inicial fue de 10 mg/L. Sin embargo, a una concentración inicial de 30 mg/L, no se observa una diferencia notable en los valores al cambiar el pH.

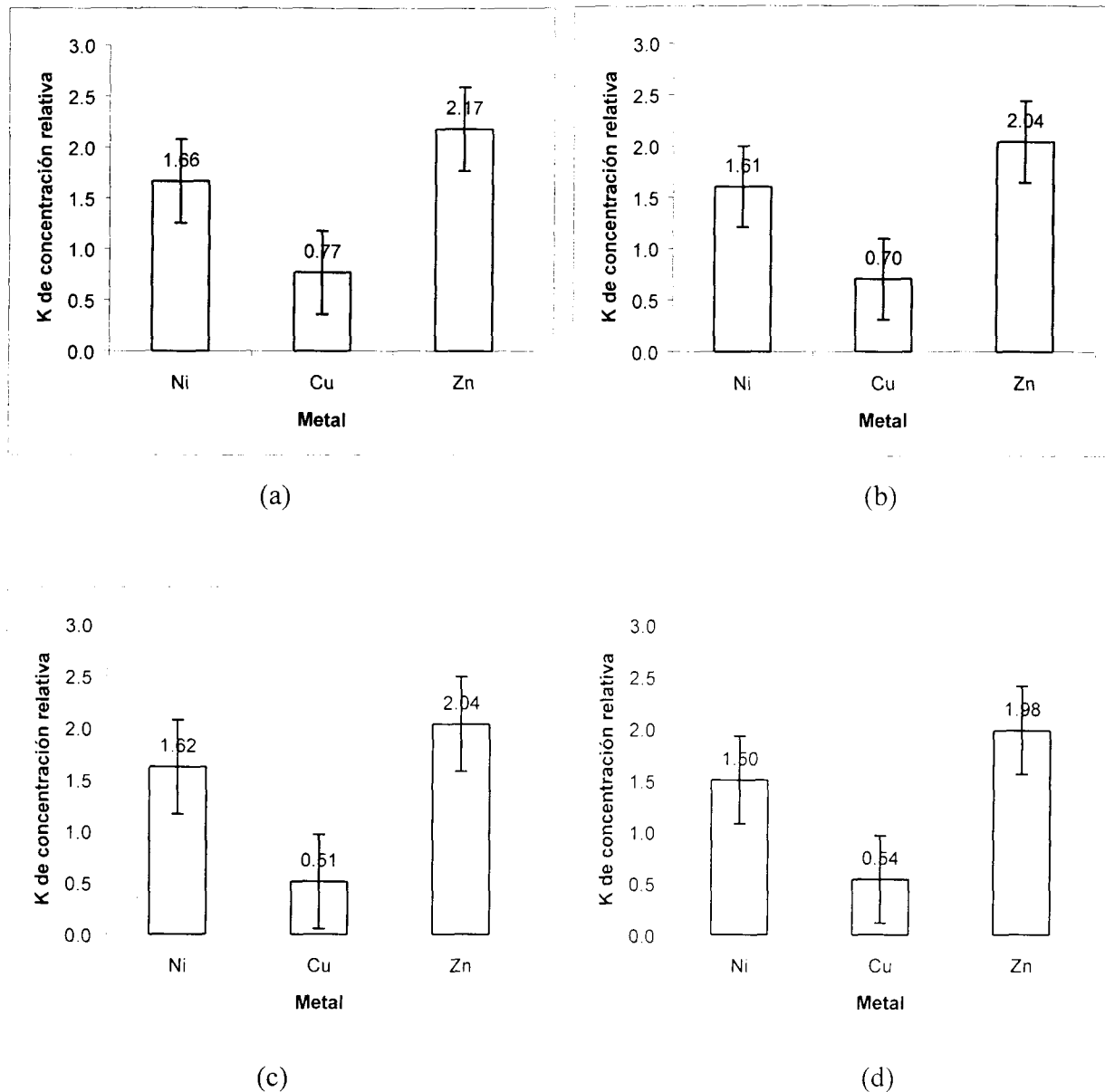


Figura 4.6 Coeficiente de concentración relativa de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 30 mg/L. El coeficiente de concentración relativa fue calculado dividiendo la concentración (mg/L) en la fase precipitada entre la concentración (mg/L) en la fase acuosa. Se muestra el error estándar.

Para el cobre se observó una baja en la retención al aumentar el pH, lo que puede explicarse por el hecho de que el mecanismo de enlace del cobre con los grupos carboxilo de la pectina está gobernado por los enlaces estequiométricos. Esto último coincide con lo reportado en la literatura que señala que el cobre forma enlaces fuertes, a diferencia del níquel y zinc (Dronnet, *et al*, 1996). Se observó que para el pH 3.0 aumentó la retención respecto a lo reportado en la Tabla 4.1, sin embargo, para el pH de 4.5 el rendimiento disminuyó. No se observó diferencia entre las dos isoterms (25° C y 35° C).

Tabla 4.2. Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la inicial del metal es de 30 mg/L.

Concentración (mg/L)	Sistema	Condiciones		Rendimiento (%)		
		pH	T (°C)	Ni	Cu	Zn
30	1	3	25	62.47	43.43	68.49
	2	3	35	61.62	41.33	67.13
	3	4.5	25	61.84	33.76	67.07
	4	4.5	35	60.03	34.91	66.56

Se comparan los cuatro sistemas de condiciones para una misma concentración inicial de 30 mg/L. El porcentaje de remoción se calculó utilizando la Ecuación (3.3).

4.3 Recuperación de metales pesados a una concentración inicial de 90 mg/L, utilizando un sistema de pectina.

En la Figura 4.7 (a) se observa que la concentración de níquel que se midió en la fase acuosa, en promedio fue de 48.21 mg/L cuando la concentración inicial del metal fue de 90 mg/L. Para estas condiciones, el sistema de pectina mostró una diferencia relevante en la tendencia de retención. En este caso la pectina mostró una selectividad por el zinc mucho mayor que por el níquel y el cobre, que mostraron un comportamiento similar.

En la Figura 4.7 (b), se observó que el aumentar la temperatura no tuvo un efecto sobre la retención de cobre y zinc, lo que podría ser explicado por que la energía de activación necesaria no se alcanzó en más moléculas que para el caso de concentraciones menores. Para el níquel se observó una disminución respecto a la retención en la isoterma de 25° C.

Al variar el pH, en las Figuras 4.7 (c) y (d) se observó una manifiestamente menor retención para el cobre, lo que se puede explicar al tipo de interacciones que se forman entre este metal con la pectina, de tipo fuerte y dependientes del número de sitios activos libres, lo que está en relación directa con la disminución de iones hidrógeno en solución. Para el níquel se observaron diferencias respecto a la retención de la misma isoterma a un pH menor, pero estos resultados divergieron demasiado entre sí por lo que es difícil obtener una tendencia de comportamiento.

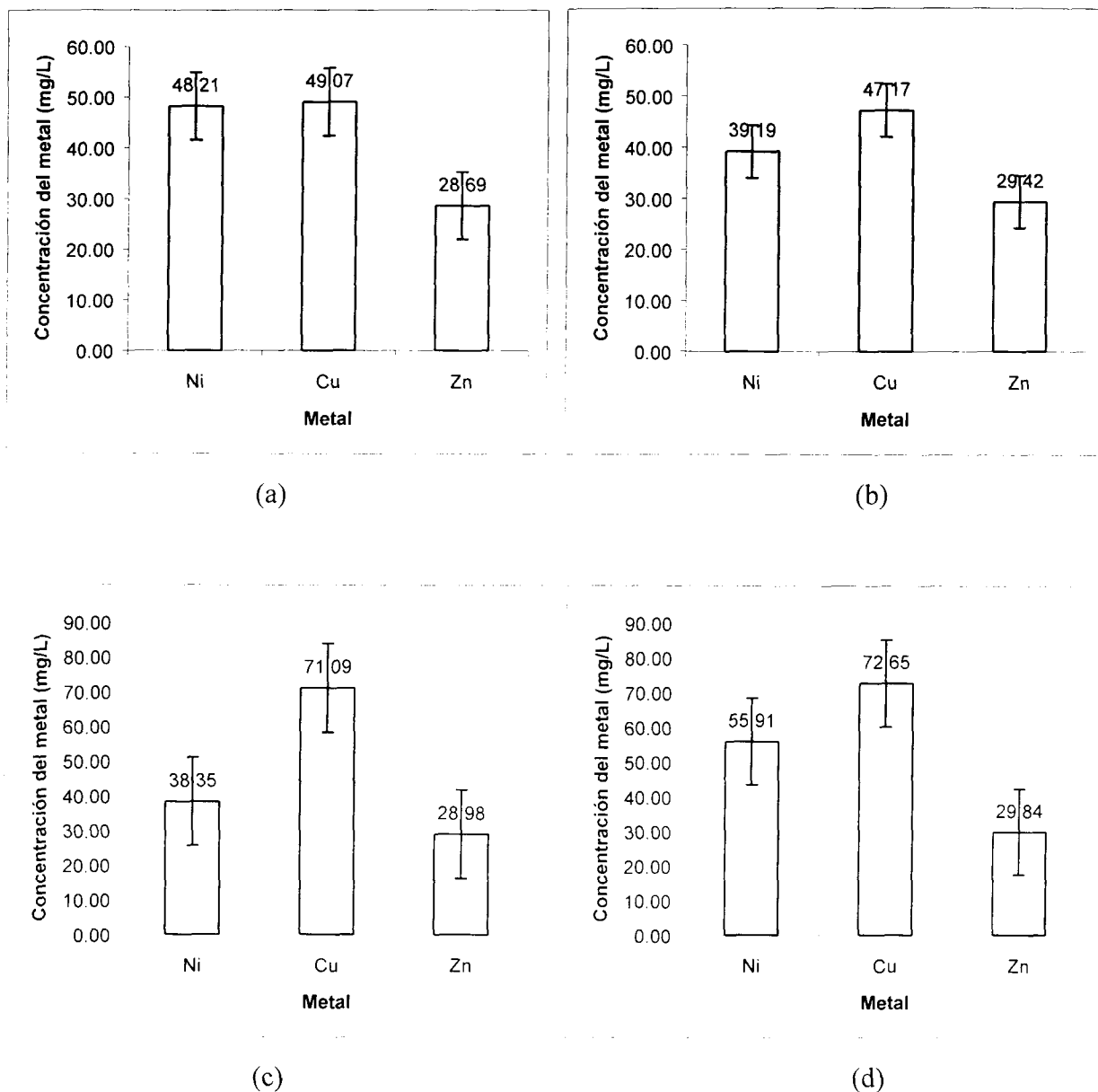


Figura 4.7 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase acuosa en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 90 mg/L. La concentración en la fase acuosa fue medida por ICP. Se muestra el error estándar.

Para el zinc sin embargo, se mantuvo la misma concentración en solución para los cuatro tratamientos, lo que podría indicar que la retención de este metal no está gobernada por mecanismos de enlaces estequiométricos, sino que intervienen otras fuerzas en su retención, del tipo de las fuerzas de Van der Waals.

En la Tabla 4.3 se hace más evidente que el rendimiento de remoción del cobre si presenta diferencias al variar el pH, lo que parece coincidir con las teorías del tipo de enlaces que se forman para este metal. De la misma forma el comportamiento del zinc, al ser constante para los cuatro tratamientos, parece demostrar que la interacción de este metal con la pectina está dada por enlaces débiles, del tipo electrostático. Los porcentajes de remoción encontrados para el níquel presentaron demasiadas discrepancias entre ellos y con los resultados de concentraciones anteriores, por lo que es difícil establecer tendencias en este caso.

4.4 Tendencias generales.

Al comparar el comportamiento de los tratamientos sobre las tres concentraciones iniciales de metal se observó en general que para el níquel y el cobre, hubo un mejor desempeño para la concentración de 10 mg/L, lo que puede ser importante ya que algunos efluentes industriales presentan concentraciones de salida alrededor de este valor (Maag, 2000).

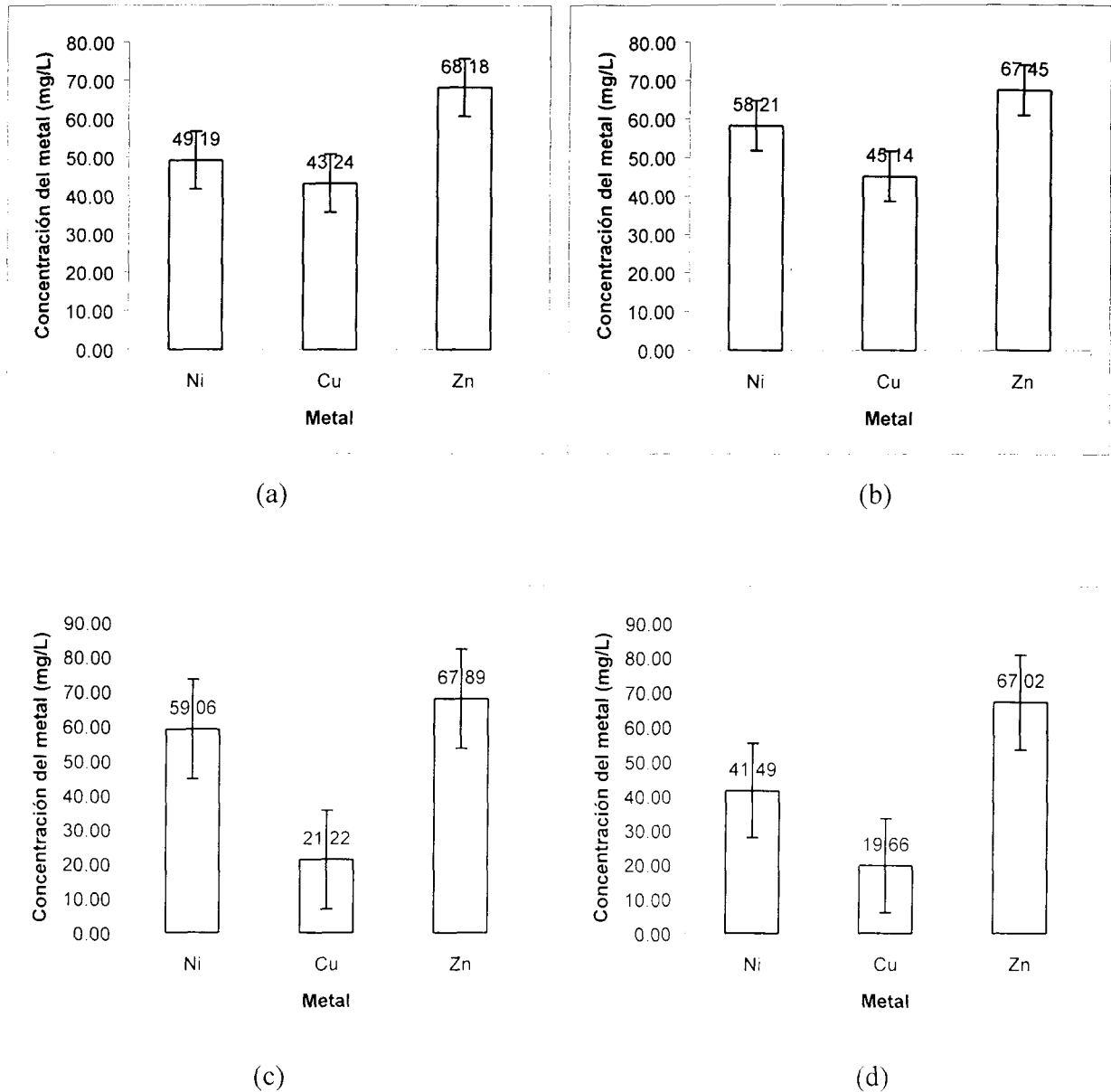


Figura 4.8 Concentración (mg/L) de Ni, Cu y Zn en la fase precipitada en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 90 mg/L. La concentración en la fase precipitada fue calculada utilizando la Ecuación (3.2). Se muestra el error estándar.

El níquel tuvo en promedio un rendimiento de remoción del 56%, y este comportamiento se mostró independiente a los cambios de pH y de temperatura. Es probable, sin embargo, que no se haya encontrado diferencia entre los cuatro sistemas de condiciones, porque los rangos de variación del pH y de la temperatura son mínimos. En trabajos anteriores se encontró que la modificación del pH en rangos similares, no incidía significativamente sobre la retención de iones metálicos (Dronnet, *et al*, 1996). Se reporta que a pH básicos promueven la formación de precipitados, pero los pH ácidos previenen este fenómeno (Dronnet, *et al*, 1997).

Se encontró que de entre las condiciones manejadas para la retención del níquel, la más favorable fue la de pH 4.5 y 25° C, ya que para las diferentes condiciones iniciales no mostraron cambios significativos y son condiciones más fáciles de alcanzar a partir de la temperatura ambiente y ya que el pH inicial de las soluciones de níquel se encontraba alrededor de 4.60. A 90 ppm el zinc mostró un rendimiento de retención mayor al mostrado para concentraciones iniciales de 10 y 30 ppm. No se observaron diferencias específicas entre sistemas de condiciones.

En general, se mostró una tendencia ascendente en la remoción del ión zinc conforme se fue incrementando la concentración inicial. El porcentaje de remoción para el zinc varió en un rango entre 58% y 70%. Al observar esta tendencia se puede proponer este sistema como indicado para separar ión zinc de soluciones acuosas, ya que el porcentaje de remoción se mantuvo constante en un rango aceptable.

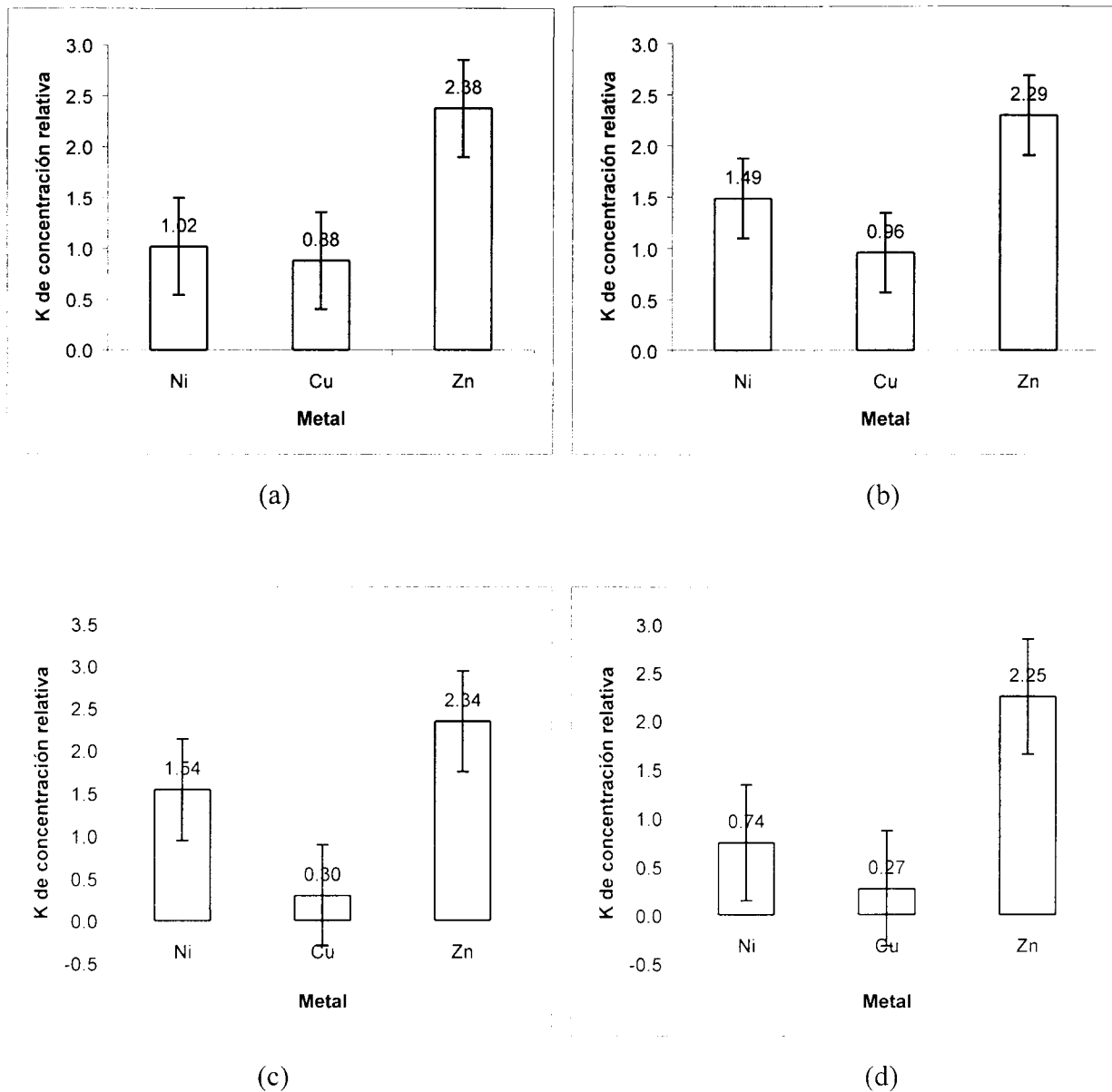


Figura 4.9 Coeficiente de concentración relativa de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina a (a) pH 3.0 y 25° C, (b) pH 3.0 y 35° C, (c) pH 4.5 y 25° C y (d) pH 4.5 y 35° C. La concentración inicial fue de 90 mg/L. El coeficiente de concentración relativa fue calculado dividiendo la concentración (mg/L) en la fase precipitada entre la concentración (mg/L) en la fase acuosa. Se muestra el error estándar.

Las condiciones que mostraron el mejor resultado de los cuatro sistemas de remoción fueron de pH 3.0 y 25 °C.

Es importante resaltar que en todos los sistemas evaluados para el níquel y el zinc, se obtuvieron porcentajes de recuperación mayores al 50 %, lo que muestra una tendencia hacia la retención del metal en el precipitado. Esto significa una adecuada capacidad para remover metales en solución.

Para el cobre a 90 mg/L no hubo una diferencia significativa entre los porcentajes de retención a pH 3.0 (Tablas 4.2 y 43). Sin embargo, nuevamente se encontraron variaciones al variar el pH. Para el pH 4.5 el porcentaje de remoción fue de alrededor del 22%, muy inferior al encontrado para el pH 3.0, y también para el encontrado para las mismas condiciones de pH y temperatura cuando se utilizaron concentraciones iniciales menores (porcentaje de remoción de 35%).

Considerando todas las concentraciones iniciales, para el cobre se puede detectar que el pH 3.0 favoreció una mayor retención del ión metálico por la pectina y que la retención del metal es independiente a cambios en la temperatura. A cualquier concentración inicial, el porcentaje de retención a pH 3.0 fue constante. Sin embargo a pH 4.5 se observó una disminución gradual de la retención, conforme se incrementaba la concentración inicial. Por lo tanto este sistema no se recomienda para el tratamiento de efluentes con cobre. Las mejores condiciones dentro de las estudiadas para este metal fueron de pH 3.0 y 35° C de temperatura.

Tabla 4.3. Porcentaje de remoción de Ni, Cu y Zn en el sistema de extracción con pectina, cuando la inicial del metal es de 90 mg/L..

Concentración (mg/L)	Sistema	Condiciones		Rendimiento (%)		
		pH	T (°C)	Ni	Cu	Zn
90	1	3	25	50.50	46.84	70.39
	2	3	35	59.76	48.90	69.63
	3	4.5	25	60.63	22.99	70.09
	4	4.5	35	42.60	21.29	69.19

Se comparan los cuatro sistemas de condiciones para una misma concentración inicial de 90 mg/L. El porcentaje de remoción se calculó utilizando la Ecuación (3.3).

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.

5.1 Conclusiones.

En los sistemas para la recuperación de metales utilizando un sistema de pectina en solución, la partición del níquel y zinc estuvo orientada hacia la fase precipitada. Es decir, en todos los tratamientos aplicados sobre tres diferentes concentraciones iniciales de metal, los porcentajes de recuperación de los metales al precipitar fueron mayores al 50%, lo que indica una capacidad adecuada del sistema de pectina para remover metales en solución.

Para el níquel se proponen condiciones de retención que involucran un pH de 4.5 y una temperatura de 25° C. En este caso para todas las concentraciones iniciales de metal, el porcentaje de remoción no mostró cambios, siendo en promedio de 56%. Con respecto a la evaluación de los tratamientos aplicados en el zinc, se observó un mejor comportamiento del sistema conforme la concentración inicial del metal se incrementó y para ninguno de los tres casos se observaron discrepancias entre los tratamientos. Partiendo de esta tendencia y de que el porcentaje de remoción se encuentre en un rango entre el 58% y el 70%, se plantea que este es un sistema conveniente para que potencialmente se puedan separar iones zinc de soluciones acuosas, siendo las condiciones de operación propuestas de un pH 3.0 y una temperatura a 25° C.

Dentro de los sistemas con cobre, se observaron diferencias al variar el pH. Considerando todos los tratamientos, se estableció que el pH 3.0 favoreció una mayor precipitación del cobre con la pectina. No se percibió que el cambio de la temperatura aplicada de 25° C a 35° C, influyera en la retención del metal. Este hecho se asocia al hecho de que el cobre forma enlaces estequiométricos con los grupos carboxilo de la pectina y la liberación de este tipo de grupos está

gobernada por el potencial de óxido-reducción. Como consecuencia, aquí se infiere que a mayor pH existe una menor disponibilidad de grupos con los que el cobre se pueda ligar. Por lo tanto, no se recomienda el uso de este sistema de pectina para el tratamiento de efluentes con cobre.

5.2 Recomendaciones.

A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se detectan varias áreas de oportunidad, para analizar el proceso de aplicación de polímeros de carbohidratos para la separación de metales pesados en solución. Considerando el comportamiento de este sistema gel – pectina en la retención de zinc y de níquel sería interesante evaluar el efecto de los parámetros de proceso (flujos de operación, rangos amplios de temperatura y pH) sobre la retención de metales.

Recomendamos la realización de estudios para determinar las condiciones en las que se alcanzaría el punto de equilibrio químico, lo que permitirá determinar los coeficientes de partición y así garantizar que se alcanza la máxima retención de los metales.

En los estudios posteriores se debe incluir la medición de la merma en la concentración medida por ICP, causada por adsorción de los iones metálicos por la filtración y determinar las condiciones de saturación del filtro. También se deberán reconsiderar las condiciones de agitación y centrifugación bajo las que se experimentó, examinando una velocidad de agitación menor y estableciendo el tamaño de partícula que se separa según la velocidad de centrifugación.

También se propone evaluar nuevas combinaciones entre la pectina con diferentes polímeros de carbohidratos como el quitosán, con el objeto de hacer más disponibles grupos funcionales que interaccionen con los iones en solución y además así mejorar las condiciones del precipitado en gel, lo que podría facilitar su manejo en procesos.

Bibliografia.

Adrian, D.D., S.E. Bailey, T.J. Olin and R.M. Bricka. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.

Borehamwood. (1999). Chemicals in textiles. *The Safety & Health Practitioner*, 17, 10.

Date, A.R. and A.L. Gray. (1993). Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry. London. Chapman and Hall Eds.

Dronnet, V.M., C.M. Renard, M.A. Axelos and J.F. Thibault. (1996). Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins. *Carbohydrate polymers*, 30, 253-263.

Garnier, C., M.A.V., Axelos, and J.F., Thibault. (1994). Selectivity and cooperativity in the binding of calcium ions by pectins. *Carbohydrates Research*, 256, 71-81.

Golden, J.H., R. Small, L. Pagan, C. Shang and S. Ragavan. (2000). Evaluating and treating CMP wastewater. *Semiconductor International*, 23, 85-98.

Hoefler, A.C. (1997). Pectin: Chemistry, Functionality & Applications. Hercules Incorporated.

Jellinek, H.H.G. and S.P., Sangal. (1972). Complexation of metal ions with natural polyelectrolytes (removal and recover of metal ions from polluted waters). *Water Research*, 6, 305-314.

Kohn, R. (1987). Binding of divalent cations to oligomeric fragments of pectin. *Carbohydrates Research*, 160, 343-353.

Kreuzer, H. (2000). Encapsulation transforms hazardous materials. *Pollution Engineering*, 32, 26-27.

Maag, B., D. Boning and B. Voelker. (2000). Assessing the environmental impact of copper CMP. *Semiconductor International*, 23, 101-114.

Oullette, J. (2001). Through thick and thin, hydrocolloids innovate. *Chemical Market Reporter*, 256, FR14-FR16.

Roberts, G. and K. Taylor. (1989). The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde. *Macromolecule chemistry*, 190, 951-960

Schweitzer, P.A. (1988). *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. New York. Mc Graw Hill.

Thermo Jarrell Ash Corporation. (1993). ICAP 61E Spectrometer. Manual de operación. USA.

USEPA-NCEA-ORD. (2001). Integrated Risk Information System. URL: <http://www.epa.gov/iris/index.html>, consulta: 15/10/2001.

Valdez-Beltrán, A. (2000). Aplicación de técnicas de extracción no convencionales para la recuperación de metales pesados de soluciones: uso de ATPS y sistema de geles con base en pectina y quitosán. Tesis de Maestría. Monterrey. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.

Volesky, B. (1990). *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton. CRC Press.

Walter, H.R. (1991). *The Chemistry and technology of pectin*. San Diego. Academic Press.

ANEXO

Registro de rendimientos para Ni

Metal	Concentración (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Muestra	ICP (mg/L)	Recuperación (mg/L)	Rendimiento (%)
Ni	10	3	25	M1	4.1871	7.28	63.50
				M2	4.2341	7.24	63.09
				M3	4.2041	7.27	63.35
			35	M1	4.6031	6.87	59.87
				M2	4.6031	6.87	59.87
				M3	4.5651	6.91	60.20
		4.5	25	M1	4.4231	7.05	61.44
				M2	4.5111	6.96	60.67
				M3	4.5411	6.93	60.41
			35	M2	4.4911	6.98	60.85
				M3	4.4301	7.04	61.38
	30	3	25	M1	13.2511	21.45	61.81
				M2	13.0911	21.61	62.27
				M3	12.7311	21.97	63.31
			35	M1	12.9711	21.73	62.62
				M2	13.3711	21.33	61.47
				M3	13.6111	21.09	60.78
		4.5	25	M1	13.3011	21.40	61.67
				M2	13.1211	21.58	62.19
				M3	13.3011	21.40	61.67
			35	M1	13.7911	20.91	60.26
				M2	13.9111	20.79	59.91
				M3	13.9111	20.79	59.91
90	3	25	M1	45.4511	51.95	53.34	
			M2	48.9811	48.42	49.71	
			M3	50.2011	47.20	48.46	
		35	M1	38.0611	59.34	60.92	
			M2	37.6911	59.71	61.30	
			M3	41.8211	55.58	57.06	
	4.5	25	M1	37.3911	60.01	61.61	
			M2	38.0211	59.38	60.97	
			M3	39.6311	57.77	59.31	
		35	M1	54.2311	43.17	44.32	
			M2	57.2611	40.14	41.21	
			M3	56.2511	41.15	42.25	

Registro de rendimientos para Cu

Metal	Concentración (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Muestra	ICP (mg/L)	Recuperación (mg/L)	Rendimiento (%)
Cu	10	3	25	M1	7.0758	3.53	33.30
				M2	6.5998	4.01	37.78
				M3	6.9978	3.61	34.03
			35	M2	6.3178	4.29	40.44
				M3	6.7678	3.84	36.20
				M1	6.4298	4.18	39.39
		4.5	25	M2	6.5338	4.07	38.41
				M3	6.2658	4.34	40.93
				M1	6.5818	4.03	37.95
			35	M2	6.3778	4.23	39.88
				M3	6.5918	4.02	37.86
				M1	17.7718	14.20	44.41
	30	3	25	M2	18.6278	13.34	41.73
				M3	17.8538	14.12	44.15
				M1	18.9118	13.06	40.84
			35	M2	18.5498	13.42	41.98
				M3	18.8058	13.16	41.18
				M1	20.9958	10.97	34.32
		4.5	25	M2	20.9958	10.97	34.32
				M3	21.5358	10.43	32.64
				M1	20.8558	11.11	34.76
			35	M2	21.2758	10.69	33.45
				M3	20.2958	11.67	36.51
				M1	52.6858	39.62	42.92
90	3	25	M2	50.3758	41.93	45.43	
			M3	44.1558	48.15	52.17	
			M1	45.3258	46.98	50.90	
		35	M2	45.3958	46.91	50.82	
			M3	50.7858	41.52	44.98	
			M1	71.7358	20.57	22.29	
	4.5	25	M2	70.8958	21.41	23.20	
			M3	70.6258	21.68	23.49	
			M1	69.8858	22.42	24.29	
		35	M2	80.1058	12.20	13.22	
			M3	67.9658	24.34	26.37	
			M1				

Registro de rendimientos para Zn

Metal	Concentración (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Muestra	ICP (mg/L)	Recuperación (mg/L)	Rendimiento (%)
Zn	10	3	25	M1	3.997857143	6.05	60.21
				M2	3.738571429	6.31	62.79
				M3	4.085714286	5.96	59.34
			35	M2	3.689	6.36	63.29
				M3	3.85	6.20	61.68
				M1	4.100714286	5.95	59.19
		4.5	25	M2	4.152142857	5.90	58.68
				M3	4.122142857	5.93	58.97
				M1	4.306428571	5.74	57.14
			35	M2	4.276428571	5.77	57.44
				M3	4.415714286	5.63	56.05
				M1	8.244285714	22.45	73.14
	30	3	25	M2	10.61571429	20.08	65.41
				M3	10.15285714	20.54	66.92
				M1	9.821428571	20.87	68.00
			35	M2	10.43571429	20.26	66.00
				M3	10.01	20.68	67.38
				M1	10.33	20.36	66.34
		4.5	25	M2	9.958571429	20.73	67.55
				M3	10.03285714	20.66	67.31
				M1	9.738571429	20.95	68.27
			35	M3	10.78714286	19.90	64.85
				M1	30.31470588	66.55	68.70
				M2	26.89705882	69.97	72.23
90	3	25	M3	28.84411765	68.02	70.22	
			M1	30.06176471	66.80	68.97	
			M2	28.96176471	67.90	70.10	
		35	M3	29.22647059	67.64	69.83	
			M1	29.66176471	67.20	69.38	
			M2	30.11470588	66.75	68.91	
	4.5	25	M3	27.15	69.72	71.97	
			M1	28.86176471	68.00	70.20	
			M2	30.62647059	66.24	68.38	
		35	M3	30.03823529	66.83	68.99	

Centro de Información-Bibliotecas



30002006247738