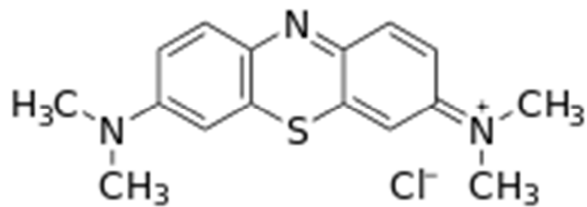


Treball de recerca

ESTUDI DE LA CAPACITAT DE LES PELES DE MANDARINA COM A MATERIAL ADSORBENT DEL BLAU DE METILÈ. ENCAPSULACIÓ DE POLS DE PELES DE MANDARINA EN BOLES D'ALGINAT DE CALCI.



Pseudònim: Paulo Dybala

Palafrugell, 15 d'Octubre de 2018

ÍNDEX

ÍNDEX DE TAULES	3
ÍNDEX DE FIGURES.....	4
AGRAÏMENTS	6
1. INTRODUCCIÓ	7
Justificació de la tria	7
Objectius.....	7
Estructura del treball.....	8
2. MARC TEÒRIC.....	10
ELS ADSORBENTS.....	10
RESIDUS VEGETALS.....	10
BOLES D'ALGINAT DE CALCI.....	11
ELS COLORANTS.....	13
Colorants naturals.....	13
Colorants sintètics	14
Blau de metilè	15
Propietats físiques i químiques	15
Anàlisi	17
Usos	19
PROCESSOS D'ADSORCIÓ	20
Tecnologies basades en l'adsorció.....	20
Avantatges i inconvenients de la biosorció.....	20
3. MÈTODES D'ANÀLISI.....	22
ESPECTROFOTOMETRIA	22
Història de l'espectrofotometria.....	22
Invenció	22
Precisió	22
Disseny	23
Popularitat.....	23
Avenços moderns	23
Usos	24
TIPUS D'ESPECTROFOTÒMETRES.....	25
D'absorció atòmica	25
D'absorció molecular.....	25
Espectrofotòmetre Infraroig:	26
ESPECTROFOTÒMETRE VISIBLE: espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus.....	26

Les parts de l'espectròmetre.....	27
Absorbància.....	31
Transmitància.....	31
Llei de Beer.....	32
4. EXPERIMENTAL.....	33
Tria de l'adsorbent.....	34
Tria de la longitud d'ona pels resultats de sorció.....	35
Quantificació. obtenció de la recta de calibració.....	37
Procediment d'eliminació del BM.....	41
Obtenció de les boles d'alginat de calci.....	45
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	49
Tria de l'adsorbent.....	49
Tria de la longitud d'ona pels resultats de % d'eliminació DEL BM.....	51
Quantificació.....	53
Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades.....	53
Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades.....	53
Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les boles d'alginat de calci.....	54
Procediment d'eliminació del BM.....	55
Eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades.....	55
Eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades.....	60
Eliminació del BM per les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci i Eliminació del BM per les boles d'alginat de calci.....	65
6. CONCLUSIONS.....	69
7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	73
WEBGRAFIA.....	73
BIBLIOGRAFIA.....	73
8. ANNEX.....	75
TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BALAU DE METILÈ (BM) PER LES PELES DE MANDARINA.....	75
TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BALAU DE METILÈ (BM) PER LES PELES DE MANDARINA SEQUES.....	78
TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BLAU DE METILÈ (BM) PER LA POLS DE PELA DE MANDARINA ENCAPSULADA EN BOLES D'ALGINAT DE CALCI.....	80

ÍNDEX DE TAULES

Taula 1. Llista d'alguns mètodes validats per l'anàlisi del blau de metilè (IARC). _____	17
Taula 2. Llista d'alguns mètodes no validats per l'anàlisi del blau de metilè (IARC). _____	17
Taula 3. Característiques tècniques de l'espectrofotòmetre visible V-10. _____	30

Taula 4. Procediment per a la preparació de la recta de calibració.	38
Taula 5. Absorbància de les diferents peles.	49
Taula 6. % d'eliminació del BM de les dos mostres de la mateixa pela en 2 hores.	50
Taula 7. Absorbàncies obtingudes al rang de longitud d'ones de 646 nm a 670 nm.	51
Taula 8. Percentatge d'eliminació del BM en els diferents tipus de peles de mandarina.	67

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1. Estructura de la part experimental	9
Figura 2. Estructura de l'àcid carmínic.	14
Figura 3. Estructura molecular del blau de metilè.	16
Figura 4. Espectrofotòmetre d'absorció atòmica	25
Figura 5. Espectrofotòmetre d'absorció molecular.	25
Figura 6. Espectrofotòmetre infraroig.	26
Figura 7 Parts d'un espectrofotòmetre visible.	27
Figura 8. Espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus i les seves parts (1- la posició de les cubetes, 2- la maneta de canvi, 3- lectura de les mesures).	28
Figura 9. Parts internes de l'espectrofotòmetre ONDA V-10.	29
Figura 10. Solucions preparades de BM de 0.15 g/L, 0.3 g/L, 0.45 g/L i 0.6 g/L per la recta de calibració.	37
Figura 11. Dimensions de les peles de mandarina tallades rectangulars i quadrades.	41
Figura 12. Pols de peles de mandarina deshidratada encapsulades en boles d'alginat de calci.	41
Figura 13. Pes de les peles de mandarina hidratades tallades de forma rectangular i allargada.	42
Figura 14. Pes de les peles de mandarina deshidratades tallades de forma rectangular i quadrada.	42
Figura 15. Boles de peles de mandarina encapsulades en alginat de calci.	43
Figura 16. Procediment de sorció de les peles de mandarina tallades rectangulars (erlemmeier 1) i quadrades (erlemmeier (erlemmeier 2)).	43
Figura 17. Procediment de sorció de les boles d'alginat de calci (erlemmeier 1) i les peles de mandarina encapsulades en les boles d'alginat de calci (erlemmeier 2).	44
Figura 18. Pols de pela de mandarina deshidratada.	45
Figura 19. Dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1g d'alginat de sodi en 100 mL d'aigua destil·lada).	46
Figura 20. 200 mL d'una dissolució de CaCl ₂ de concentració 0,1M.	46
Figura 21. Muntatge per formar les boles.	47
Figura 22. Muntatge per formar les boles d'alginat de calci encapsulades en pols de peles de mandarina.	48
Figura 23. Mida de les boles d'alginat de calci amb el peu de rei.	48
Equació 8	53
Figura 24. Recta de calibració obtinguda quan s'ha realitzat les proves d'eliminació del BM per les mostres de peles de mandarina tallades.	53
Figura 25. Recta de calibració obtinguda quan s'ha realitzat les proves d'eliminació del BM de les mostres per peles de mandarina deshidratades tallades.	54
Equació 10	55
Figura 26. Recta de calibració obtinguda quan s'han realitzat les proves d'eliminació del BM amb les boles d'alginat de calci.	55

Figura 27. Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).	56
Figura 28. Evolució de l'absorbència en el procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).	57
Figura 29. Percentatge d'eliminació del BM per a les peles de mandarina hidratades tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).	Error! No s'ha definit el marcador.
Figura 30. Evolució de l'absorbència en el procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).	58
Figura 31. Sorció de les peles de mandarina tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell) expressades per pes de mandarina.	59
Figura 32. Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).	60
Figura 33. Evolució de l'absorbència en el procés d'eliminació del BM per les peles de mandarina tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).	61
Figura 34. Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).	62
Figura 35. Evolució de l'absorbència en la sorció de les peles de mandarina tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).	63
Figura 36. Sorció de les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell) expressades per pes de mandarina.	64
Figura 37. Absorbència de les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell).	65
Figura 38. Comparació del % d'eliminació del blau de metilè per les boles d'alginat de calci, i les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci.	66

AGRAÏMENTS

En primer lloc, vull agrair a la meva tutora de treball de recerca per l'ajuda tant en la part experimental com per la informació que m'ha facilitat per poder elaborar aquest treball.

També agrair al departament d'electricitat per la cessió dels seus espais en els experiments amb l'espectrofotòmetre.

També volia agrair a l'institut on he realitzat el treball per proporcionar-me espais on poder realitzar la part experimental d'aquest treball i material necessari per realitzar-lo.

Finalment volia agrair també als meus pares per poder portar-me als laboratoris per poder fer les boles d'alginat de calci, perquè sense les boles d'alginat de calci el meu treball no hagués estat complet.

1. INTRODUCCIÓ

Justificació de la tria

He escollit aquest treball, perquè quan m'ho van proposar em va semblar molt interessant. Per una banda, la part teòrica, on podia parlar sobre molts aspectes que no coneixia, i l'altra, la part pràctica, em semblava una molt bona oportunitat per anar als laboratoris de la Universitat, per poder fer i treballar amb boles d'alginat de calci i amb material i aparells que no havia utilitzat mai.

Una altra de les raons per les quals he escollit aquest treball és que m'ha permès utilitzar l'espectrofotòmetre visible a l'institut i treballar amb boles d'alginat de calci i residus vegetals, fet que no s'havia treballat mai a l'institut.

Objectius

Les aigües residuals de la indústria tèxtil han estat estudiades al llarg del temps degut als problemes ambientals que genera el seu abocament a les aigües naturals. En la darrera dècada s'han desenvolupant bioprocessos, com la biosorció¹ com una alternativa econòmica per tractar aquestes aigües residuals.

En aquest treball, s'han utilitzat les peles de mandarina com a sorbent per avaluar la seva capacitat d'eliminació del blau de metilè.

Així doncs i en aquest context, l'objectiu general d'aquest treball és investigar si les peles de mandarina tenen capacitat per adsorbir el blau de metilè. S'ha avaluat l'impacte de diferents formes: hidratades, deshidratades i pols de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci i diferents temps de contacte.

¹ entenem biosorció com a sorció utilitzant una biomassa

Per acomplir amb aquest objectiu general s'han hagut d'assolir els següents objectius específics:

1. Escollir la pela de fruita objecte d'estudi
2. Triar quina longitud d'ona té la màxima absorbència pel blau de metilè
3. Investigar la capacitat de les peles de mandarina (hidratades i deshidratades tallades rectangulars i de forma quadrada) com a material adsorbent del blau de metilè.
4. Fer les boles d'alginat de calci
5. Investigar la capacitat de la pols de peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci com a material adsorbent del blau de metilè.

Estructura del treball

Aquest treball es divideix en tres parts.

1. Marc teòric: en el marc teòric es troben els següents punts:
 - Els adsorbents: on trobem els dos adsorbents utilitzats en els experiments, que són els residus vegetals (peles de mandarina) i les boles d'alginat de calci.
 - Els colorants: trobem els colorants naturals i els sintètics i també trobem el blau de metilè, el colorant utilitzat en els experiments.
 - Processos d'adsorció: en aquest apartat es parla sobre les tecnologies basades en l'adsorció i també es parla sobre la biosorció.
2. Mètodes d'anàlisi: en aquest apartat es parla sobre l'espectrofotometria, els tipus d'espectrofotòmetre i sobre l'espectrofotòmetre utilitzat, l'espectrofotòmetre visible V-10.
3. La tercera part d'aquest treball és la part experimental, on s'han seguit uns passos que són els següents:

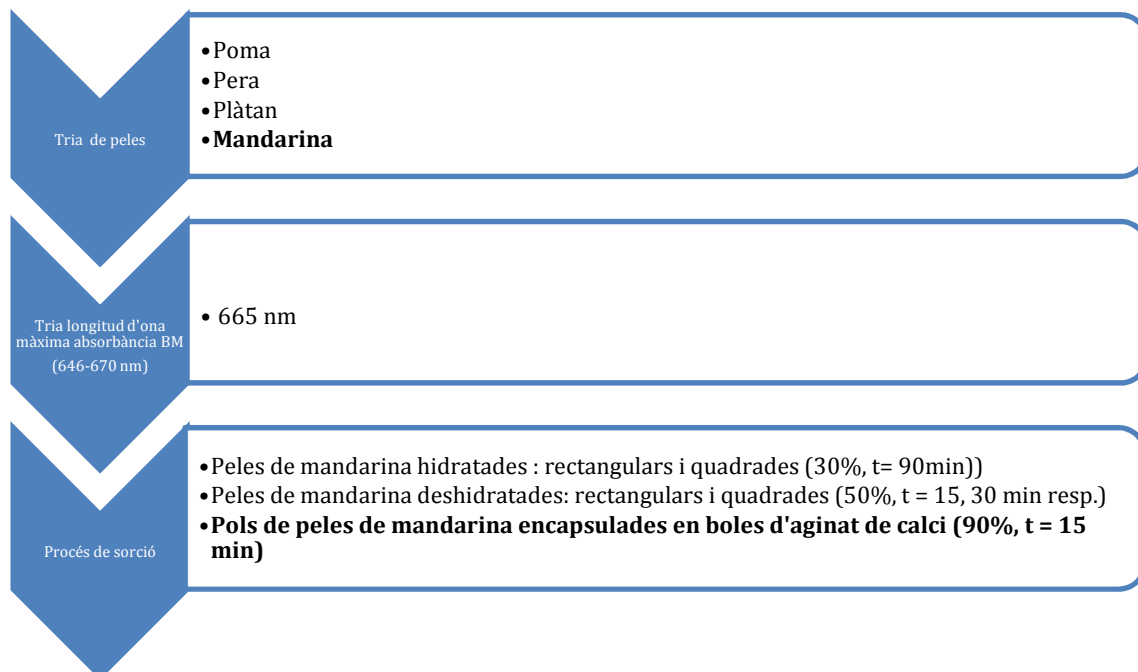


Figura 1. Estructura de la part experimental

En primer lloc, hem considerat com a possibles sorbents dels diferents peles de fruita. D'aquestes hem triat la mandarina que és la que ha presentat una major adsorció d'aigua (utilitzat com a sorbent referent ja que el BM és molt soluble).

Seguidament, s'ha calculat la longitud d'ona que presenta una màxima absorció del BM.

Per últim s'han realitzat les proves de sorció amb les peles de mandarines en diferents formats.

2. MARC TEÒRIC

ELS ADSORBENTS

RESIDUS VEGETALS

La recerca del biosorbents sorgeix pel fet que tot i que l'adsorció és un mètode molt efectiu per l'eliminació de contaminants, la regeneració del adsorbent sol ser costosa. Els adsorbent més utilitzat pel tractament d'aigües és el carbó actiu. És un sorbent molt efectiu però el seu elevat cost ha incentivat la recerca d'altres sorbents més econòmics.

En general, la biomassa que s'empra com a sorbent la tenim disponible a la natura en grans quantitats a un baix cost.

Segons l'origen els biosorbents es classifiquen en (Ruiz, 2012):

- Residus procedents de diverses activitats industrials, el seu preu és baix.
- Organismes fàcilment disponibles y que es troben en gran quantitats en la naturalesa. En aquests tipus de biosorbents s'inclouen les peles de fruita, el biosorbent que he utilitzat.
- Organismes especialment cultivats pel seu ús en biosorció, amb una capacitat de reproducció molt elevada.

En aquest treball he escollit com a sorbent les peles de fruita perquè és un residu poc valoritzat, i no he trobat molts experiments d'aquests tipus on s'utilitzin peles de fruites.

Alguns autors van estudiar que els processos de sorció en que utilitzen biomassa morta són més viables que els que utilitzen microorganismes vius ja que aquests necessiten una aportació de nutrients addicional que compliquen el procés (Vijayaraghavan et al. 2008, citat per Jové, 2015).

Actualment es coneixen una gran quantitat de biosorbents que resulten efectius per la captació de metalls pesats, alguns d'ells resulten més útils per diverses

aplicacions específiques. En aquest cas hi ha dues classes de residus que necessiten tractament abans de ser abocats al medi ambient (Ruiz, 2012):

- Elevats volums que contenen petites concentracions de metalls contaminants (<100 mg/L) com per exemple, residus d'explotació minera.
- Petits volums líquids que contenen altes concentracions de metalls contaminants, com les indústries de tractaments metàl·lics.

En el primer cas, s'ha d'utilitzar un biosorbent que tingui una elevada afinitat pel tipus de metall contaminant, i al segon cas s'utilitza un biosorbent amb una elevada capacitat de retenció de metalls pesats.

BOLES D'ALGINAT DE CALCI

Un dels polímers més utilitzats per diferents investigadors ha estat l'alginat de calci. Aquest polímer, tot i no presentar una resistència mecànica elevada, presenta avantatges respecte altres polímers ja que, quan es produeix la polimerització, el material està perfectament encapsulat en el seu interior i no es produeixen pèrdues de material quan les boles formades es posen en contacte amb una solució.

L'alginat de calci és un gel insoluble en aigua format a partir de l'àcid alginic, el qual s'extreu de diferents espècies d'algues marines (*Laminaria*, *Macrocystis*, *Ascophyllum*).

L'alginat de calci es forma a partir del desplaçament de l'hidrogen del grup carboxílic de dues cadenes de manera que el calci actua de pont entre dues cadenes, formant una estructura tridimensional anomenada "egg box"

L'alginat de calci s'utilitza:

- Com a material per adsorbir metalls en dissolucions aquoses.

- Per encapsular materials biològics, com ara enzims o fongs, o fins i tot àcids húmics (és el principal component de les substàncies húmiques les quals són els components orgànics majoritaris de l'humus del sòl) i carbó actiu.

L'alginat de calci és un polímer molt utilitzat bàsicament perquè és senzill de trobar, senzill de sintetitzar i a més té un baix cost.

ELS ADSORBATS

ELS COLORANTS

En el camp de la química, es denomina colorant, a una substància que compta amb la capacitat d'absorbir diferents longituds d'ona dins de l'espectre de la llum visible que comprèn entre 400 nm i 700 nm aproximadament.

Els colorants es poden classificar segons la seva procedència en:

Colorants naturals. Els colorants naturals són bàsicament histològics, trobant-se entre els més utilitzats amb més freqüència, els següents:

- Indi: S'obté de diverses espècies de plantes del gènere "Indigofera" que conté una substància que és l'indican. Antigament s'utilitzava per teñir els texans.
- Carmí: Es produeix, mitjançant el tractament amb alum i altres sals metàl·liques a femelles de l'insecte cotxinilla "*Coccus castis*". Es fa servir en la producció de flors artificials, cosmètics, tinta.
- Orceïna i Tornasol: S'obté mitjançant el processament industrial de líquens dels gèneres: "*Li canora tinctoria*" i "*Rosella tinctoria*".
- Hematoxilina: Aquest colorant s'extreu amb èter de la fusta d'un arbre oriünd de Mèxic i d'alguns països sud-americans denominats "*Hematoxylum campechianum*".

Colorants sintètics. S'obtenen de l'anilina, o és mes exactament del quitrà d'hulla sent tots derivats del benzè.

Segons la seva propietat tintorial es classifiquen en:

- Colorants bàsics: L'acció colorant està a càrrec del catió, mentre que l'anió no té aquesta propietat, per exemple: clorur de blau de metilè ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)
- Colorant àcid: Succeeix tot el contrari, la substància colorant aquesta a càrrec de l'anió, mentre que el catió no té propietat, per exemple: àcid carmínic

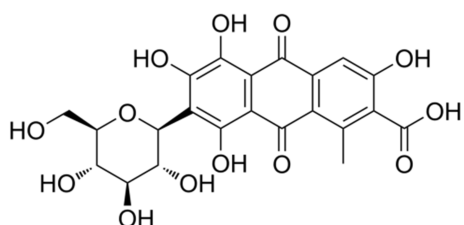


Figura 2. Estructura de l'àcid carmínic.

- Colorants neutres: Estan formats simultàniament per solucions aquoses de colorants àcids i bàsics, on el precipitat resultant, soluble exclusivament en alcohol, constitueix el colorant neutre, que té la propietat tintorial dels seus components àcids i bàsics.

Blau de metilè

El blau de metilè o sistemàticament anomenat clorur de metiltionina es va sintetitzar originalment al 1876, com a colorant d'anilina en la indústria tèxtil, però científics com Robert Koch i Paul Ehrlich el van utilitzar en microscòpia (Oz et al., 2011, citat per IARC). El blau de metilè va ser el primer compost d'aquest tipus en ser administrat als humans, i es va demostrar que era eficaç en el tractament de la malària (Oz et al., 2011, citat per IARC). El blau de metilè va ser també el primer compost sintètic utilitzat com antisèptic en teràpia clínica, i el primer tint antisèptic per a la seva utilització terapèutica. De fet, el blau de metilè i els seus derivats van ser utilitzats abans de l'arribada de les sulfonamides i la penicil·lina (Oz et al., 2011, citat per IARC).

Propietats físiques i químiques (PubChem, 2013)

Descripció: Cristalls verds foscos o cristal·lins pols amb lluentor de bronze, sense olor, estable en aire, solució en blau intens en aigua o alcohol, forma sals dobles.

- Nom: Blau de metilè o clorur
- Pes molecular (forma anhidre): 319.85 g/mol
- Temperatura de fusió: 100-110°C (descomposició)
- Densitat: 1.0 g/ mL (20°C)
- pH: 3.8 (10 g/L, H₂O, 20°C)
- Estades físic: Sòlid
- Color: Blau-verdós
- Olor: Inodor.
- Solubilitat en aigua: 43.6 g/L (25°C), també és soluble en etanol.
- Pressió de vapor: 1.30×10^{-7} mm Hg a 25°C
- Fórmula química:

$C_{16}H_{18}ClN_3S$

- Estructura molecular

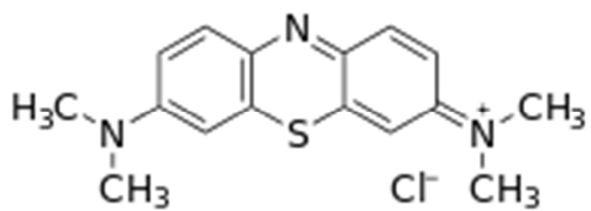


Figura 3. Estructura molecular del blau de metilè.

Anàlisi

Per analitzar el blau de metilè podem utilitzar dos tipus de mètodes: els validats i els que no estan validats per organismes o laboratoris acreditats.

Alguns dels mètodes validats emprats es presenten a la taula 1 i els mètodes no validats a la taula 2.

Taula 1. Llista d'alguns mètodes validats per l'anàlisi del blau de metilè (IARC)¹.

Matriu	Preparació de la mostra	Mètode d'assaig	Límit de detecció/Referència
Assaig:	-	Espectroscòpia UV-visible Longitud d'ona: 663 nm	- /US Pharmacopeial convention, 2013
Assaig:	-	valoració iodimètrica Variació amb tiosulfat de sodi utilitzant solució de midó com a indicador	-/British Pharmacopeial Commission, 2005
Substància test		Columna: C ₁₈ Fase mòbil: acetonitril i àcid fosfòric (3.4 mL en 1000 mL d'aigua) (27:73, v/v) Velocitat de flux: 1 mL / min Longitud d'ona: 246 nm	-/British Pharmacopeial Commission, 2005

Taula 2. Llista d'alguns mètodes no validats per l'anàlisi del blau de metilè (IARC).

¹International agency for research on cancer

Matriu	Preparació de la mostra	Mètode d'assaig	Límit de detecció/Referència
Sang i plasma humans	Precipitació amb acetonitril, centrifugació i anàlisi de sobrenedant transparent.	Fase mòbil: 0,1% d'àcid acètic en tampó d'acetat 5 mM i acetonitril Velocitat de flux: 0,35 mL/min	0.5 ng/mL (LOQ)/Rengelshausen et al., 2004
Sang de rata	Addició d'àcid p-toluè sulfònic, amortiment a pH 3 amb amortidor d'acetat d'amoni, addició d'acetonitril i extracció d'ultrasons, desgreixatge de fase líquida amb hexà, addició de diclorometà, centrifugació, evaporació, reconstitució a l'aigua.	Fosa de sílice capil·lar Electrolític: àcid acètic 2 mol/L Líquid de funda: metanol: aigua (80: 20, v/v)	0.22 µg/mL (LOD) 0.5 µg/mL (LOQ)/ /Yang et al., 2011

Usos

Medicinals:

El blau de metilè s'utilitza àmpliament en l'àmbit clínic: per tractar la metahemoglobinèmia (una malaltia caracteritzada per la presència d'un nivell anormalment alt de metahemoglobina(met-Hb) a la sang) encefalopatia induïda per ifosfamida o intoxicació per cianur, nitrat o monòxid de carboni i per a la tinció de teixits intraoperatoris.

El blau de metilè també s'utilitza en el tractament d'alguns trastorns psiquiàtrics a causa de les propietats ansiolítiques i antidepressives.

Estudis recents suggereixen que el blau de metilè pot tenir efectes beneficiosos en el tractament de la malaltia d'Alzheimer i la millora de la memòria i la malaltia del Parkinson.

Les dosis d'ingestió suggerides de blau de metilè en l'informe IARC pel tractament de les malalties són les següents: per la metahemoglobinèmia es suggereix una dosi de 1 x 50-250 mg/dia; pel tractament de l'Alzheimer la dosi és de 3 x 60 mg/dia i per la malària 2 x 12 mg/kg via oral durant tres dies.

Aqüicultura:

S'usa en aqüicultura de peixos tropicals per tractar les infeccions fúngiques. També pot ser efectiu per tractar peixos infectats amb el paràsit protozou *ich: Ichthyophthirius multifiliis*. És usat principalment per protegir els ous de peixos recentment posats contra la infecció per fongs o bacteris.

Indústria tèxtil:

El blau de metilè és un colorant àmpliament usat en la indústria tèxtil per a la tinció de llana d'ovella i per fibres de cotó i seda.

PROCESSOS D'ADSORCIÓ

La sorció és un procés que engloba dos fenòmens: l'absorció i l'adsorció. L'absorció és la incorporació d'una substància en un estat a un altre estat diferent. L'adsorció per contra és l'adherència física o mitjançant enllaços químics de les molècules sobre una superfície.

Així doncs, el concepte de biosorció es pot descriure com un procés de retenció i concentració de substàncies no desitjades presents en una solució aquosa en la superfície d'un material biològic com a conseqüència d'una elevada afinitat entre el biosorbent i l'adsorbat.

Tecnologies basades en l'adsorció

Tot i que la seva aplicació principal es centre en el tractament d'aigües contaminades, la biosorció té altres usos, com seria el cas de la seva utilització en les formulacions de nutrients tant per animals com per vegetals, i la recuperació de metalls com l'or i la plata.

Avantatges i inconvenients de la biosorció

Avantatges:

- És una tecnologia de baix cost, degut al baix cost dels materials biosorbents, la escassa necessitat de reactius i el baix consum energètic del procés.
- És possible la regeneració d'alguns biosorbents mitjançant successius cicles d'adsorció i desorció.
- Genera menys residus químics i biològics donat que després del procés de biosorció, l'únic residu que es genera és el biosorbent esgotat després de successius cicles.
- L'impacte ambiental es redueix, perquè s'utilitzen materials residuals que no necessiten una carbonització prèvia.

Inconvenients:

- Les tècniques convencionals estan àmpliament extenses i són molt conegudes pels diferents sectors industrials, cosa que dificulta la substitució dels uns pels altres.
- La selecció del biosorbent s'ha de fer tenint en compte la seva disponibilitat i el seu cost, per poder utilitzar-lo a gran escala.

En aquest present treball els experiments realitzats han estat efectuats en discontinu (*batch*), és a dir posem en contacte un sòlid amb el contaminant en agitació constant i analitzem la concentració de contaminant en dissolució en funció del temps.

La capacitat d'adsorció d'un sòlid per un contaminant líquid es calcula amb l'equació 1, que suposa un balanç entre el contaminant que desapareix de la dissolució i l'adsorció sobre el sòlid:

$$q = (C_i - C_f) \cdot V/m \quad \text{Equació 1}$$

On:

q: és la massa de contaminant adsorbida per massa del sòlid ($\text{g}_{\text{contaminant}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$)

C_i: és la concentració inicial (g/L)

C_f: concentració final (g/L)

V: és el volum de la dissolució (L)

m: la massa del sòlid (g)

3. MÈTODES D'ANÀLISI ESPECTROFOTOMETRIA

L'espectrofotometria és un mètode científic utilitzat per mesurar quanta llum absorbeix una substància química quan un feix de llum passa a través de la solució. La quantificació de la intensitat de llum que surt de la solució es basa en la Llei de Beer-Lambert.



Història de l'espectrofotometria

Invenció

L'espectrofotòmetre es va inventar el 1940, per Arnold J. Beckman i els seus col·legues en els Laboratoris National Technologies, l'empresa en que Beckman s'havia iniciat el 1935. L'espectrofotòmetre va ser el major descobriment de la companyia.

Precisió

Abans del 1940, el procés de l'anàlisi química era un llarg empenedoria, que prenia setmanes per completar-se amb només el 25% de precisió, d'acord amb l'arxiu del MIT "Inventor de la setmana". El 1940, quan es va introduir l'espectrofotòmetre es va simplificar el procés de manera que requeria de només uns minuts per dur a terme l'anàlisi. D'acord amb la mateixa font, aquesta prova ofería 99,99% d'exactitud en l'anàlisi. Aquest instrument va establir l'estàndard en l'anàlisi química.

Disseny

Al principi, hi va haver problemes de rendiment amb l'espectrofotòmetre. Aquests problemes van portar a canvis en el disseny. El primer espectrofotòmetre va utilitzar un prisma de quars en lloc d'un prisma de vidre, el que va millorar les capacitats ultraviolats del dispositiu. Però després van fabricar un altre model en el qual van elevar la resolució de la longitud d'ona en l'ultraviolat i per últim, al 1941, el Model D, també conegut com el Model DU, va ser produït amb una llum d'hidrogen i altres millores. Aquest disseny es va mantenir essencialment sense canvis des de 1941 fins a 1976.

Popularitat

En quant a la producció del Model DU es va interrompre el 1976, s'havien venut més de 30.000 models DU i DU-2. Aquest instrument va ser utilitzat en clíniques, laboratoris industrials i en la química i bioquímica. Bruce Merrifield, premi Nobel i autor va ser citat dient que l'espectrofotòmetre era "probablement l'instrument més important que s'hagi desenvolupat cap a l'avanç de la ciència biològica".

Avenços moderns

El 1981, Cecil Instruments va produir un espectrofotòmetre que era controlat per microprocessador. Aquest va automatitzar el dispositiu i va millorar la velocitat, a més de ser més fiable que altres versions realitzades en aquesta època. De 1984 a 1985, es van desenvolupar versions amb doble feix que es convertirien en el model de la sèrie 4000. En la dècada de 1990 va arribar l'addició d'un programari extern que proporcionava control mitjançant PC i pantalles d'informació amb els espectres. Avui dia, el desenvolupament de l'espectrofotòmetre continua i les seves aplicacions van des de la ciència i la medicina, fins a la investigació de l'escena del crim i altres usos policials.

Usos

Un espectrofotòmetre té diferents usos, entre ells per a l'anàlisi quantitativa en diverses àrees com és el cas de la química, física, biologia, bioquímica, materials i enginyeria química, aplicacions clíniques, industrials, etc..

Per exemple, en bioquímica els seus usos són per determinar les reaccions enzim-catalitzadors, reaccions en la que l'enzim fa augmentar la velocitat de la reacció . En l'aplicació clínica, s'utilitza per examinar la sang o els teixits per al diagnòstic clínic.

TIPUS D'ESPECTROFOTÒMETRES

Hi ha diversos tipus d'espectrofotòmetres, que són:

D'absorció atòmica

L'espectrofotòmetre d'absorció atòmica es basa en la mesura de l'absorbància d'una radiació electromagnètica a una longitud d'ona característica de l'element a mesurar.

És necessari per a la mesura, que l'element es trobi en la seva forma atòmica.



Figura 4. Espectrofotòmetre d'absorció atòmica

D'absorció molecular (que comunament es coneix com espectrofotòmetre UV-VIS).

L'equip permet la determinació quantitativa de compostos absorbents de radiació electromagnètica en solució, per a longituds d'ona compreses entre 200 i 1100 nm.



Figura 5. Espectrofotòmetre d'absorció molecular.

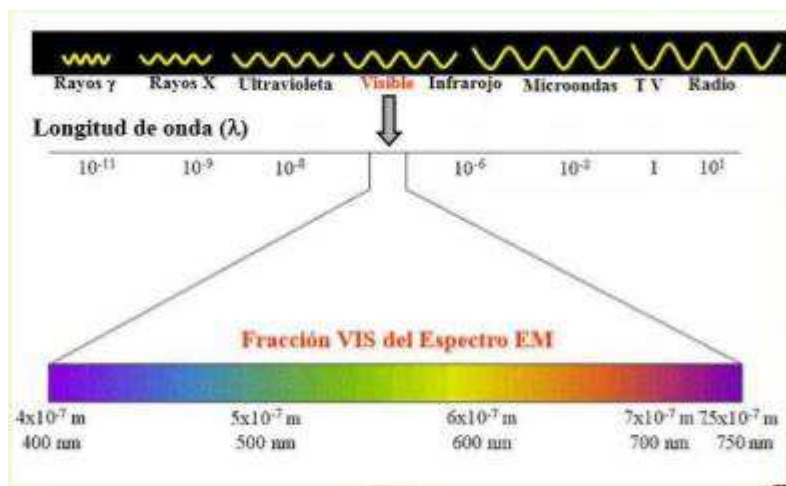
Espectrofotòmetre Infraroig:

Equip que permet la identificació de grups funcionals de materials orgànics, pintures i determinades estructures de mostres sòlides i líquides per transmissió espectroscòpia d'infraroig per transformada de Fourier (FTIR), en el rang espectral comprès entre 400 i 4000 cm^{-1} .



Figura 6. Espectrofotòmetre infraroig.

ESPECTROFOTÒMETRE VISIBLE: espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus



Equip que permet la determinació quantitativa de compostos absorbents de radiació electromagnètica en solució, per a longituds d'ona compreses entre 200 i 1100 nm. Adequat per a la caracterització i anàlisi d'aigües i efluenters paperers

(DQO, color, ferro, sulfats, lignina dissolta, etc.), així com la identificació i determinació d'additius no cel·lulòsics en el paper, midó, resines, etc.

Les parts de l'espectròmetre

- Font de llum: La font de llum que il·lumina la mostra ha de complir amb les següents condicions: estabilitat, direccionalitat, distribució d'energia espectral contínua i llarga vida.
- Monocromador: El monocromador aïlla les radiacions de longitud d'ona desitjada que incideixen o es reflecteixen des del conjunt, s'usa per obtenir llum monocromàtica.
- Cubeta: És un recipient, generalment en forma d'ortòedre de bases quadrades, i poc profund segellat en una de les seves bases, fabricat en un material transparent a la llum i dissenyat per a mantenir les mostres durant els experiments de espectroscòpia.
- Detector: El detector, és qui detecta una radiació i al seu torn ho deixa en evidència, per a posterior estudi.

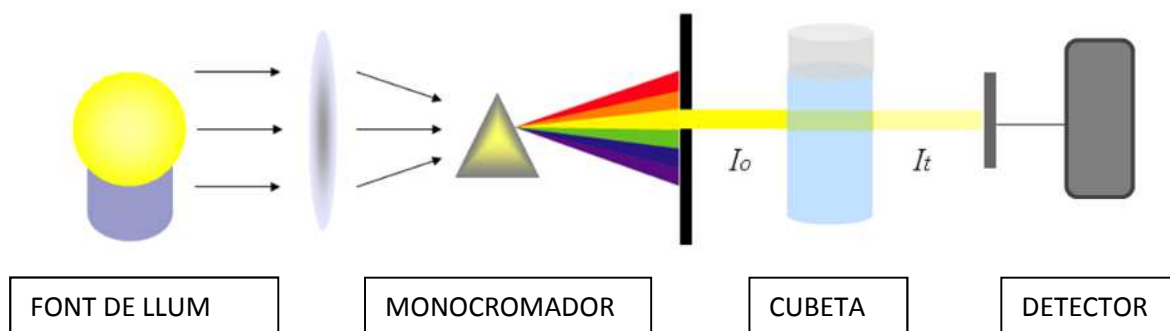


Figura 7 Parts d'un espectrofotòmetre visible.

En el nostre estudi hem emprat l'espectrofotòmetre ONDA V-10 plus que es mostra a la Figura 8.

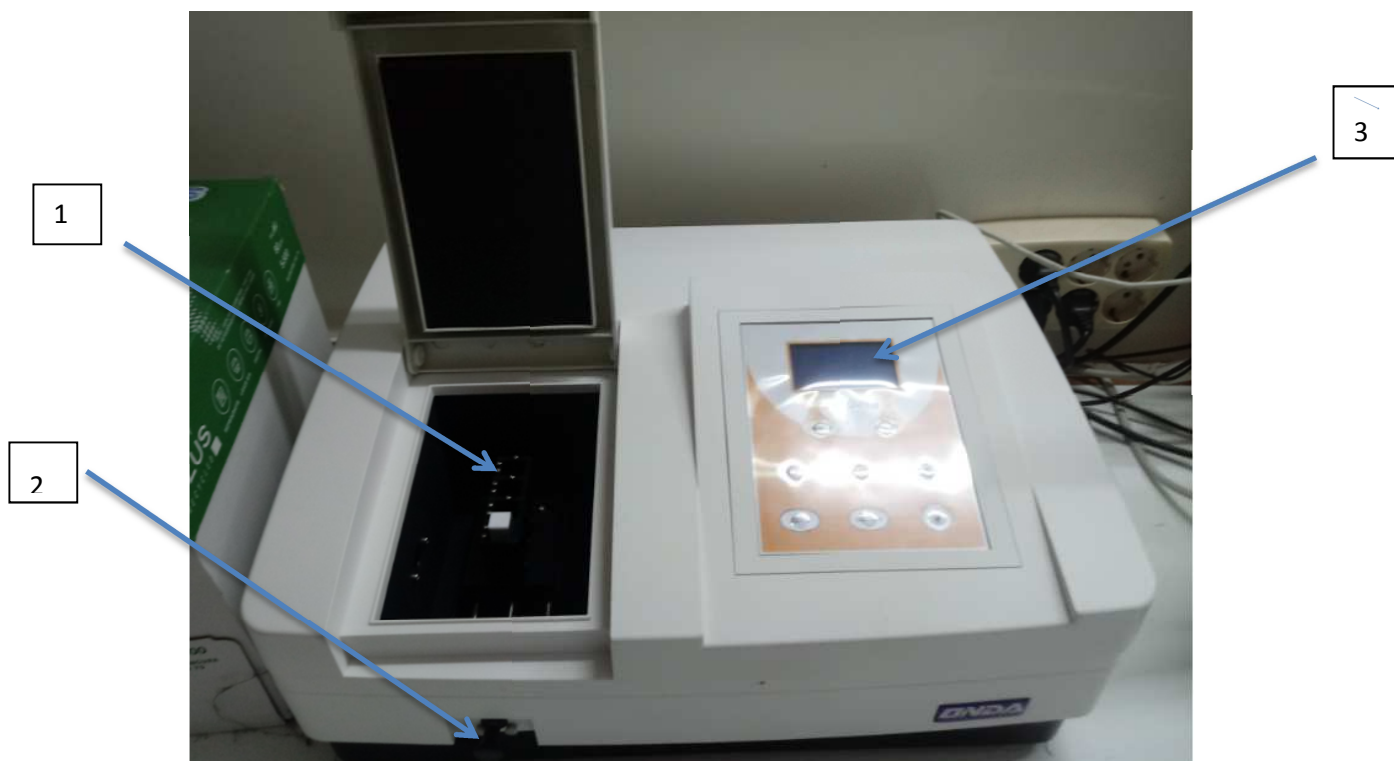


Figura 8. Espectrofotòmetre visible ONDA V-10 plus i les seves parts (1- la posició de les cubetes, 2- la maneta de canvi, 3- lectura de les mesures).

Seguidament a la Figura 9 es visualitza les diferents parts internes de l'espectrofotòmetre ONDA V-10 plus.

Características

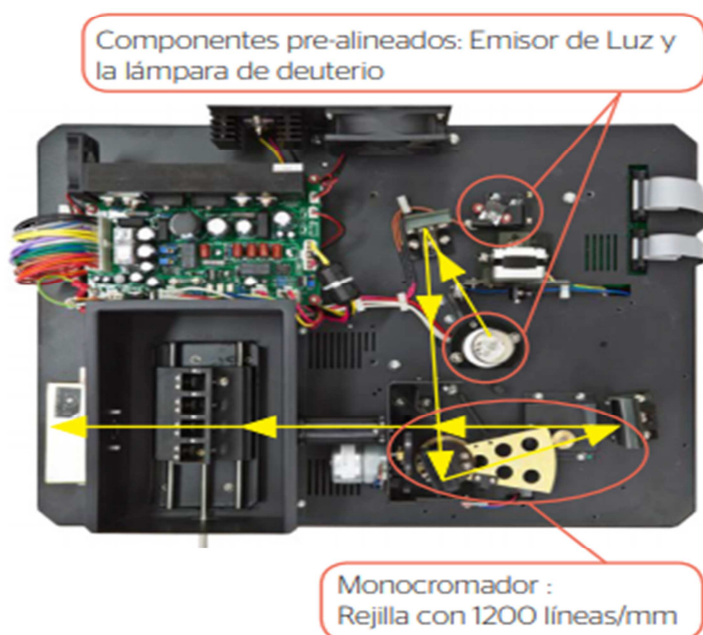


Figura 9. Parts internes de l'espectrofotòmetre ONDA V-10.

Les característiques de l'aparell es mostren a la taula 3.

Taula 3. Característiques tècniques de l'espectrofotòmetre visible V-10.

Especificaciones	V10+
Rango de longitud de onda	325-1000 nm
Ancho de banda espectral	4 nm
Sistema óptico	Haz único
Rejilla	1200 líneas/mm
Precisión longitud de onda	± 2 nm
Repetitividad	± 1 nm
Resolución	0,5 nm
Precisión fotométrica	± 0,5% T
Repetitividad fotométrica	± 0,3% T
Escala fotométrica	0-200% T, -0,3-3 A, 0-9999 Conc.
Luz dispersa @ 320, 360 nm	≤ 0,3% T
Estabilidad fotométrica @ 500 nm	± 0,004 A/h
Pantalla gráfica	LCD (128x64 píxeles)
Modo fotométrico	%T, Abs, Conc.
Detector	Fotodiodo de silicio
Porta celdas estándar	Cambiador para 4 celdas cuadradas de 10 mm
Celdas incluidas de 10 mm	4 de vidrio óptico
Fuente de luz	Tungsteno
Salida	Puerto USB, Puerto paralelo
Alimentación	AC 110-220 V 50/60 Hz
Dimensiones (L x P x H)	490 x 360 x 210 mm
Peso	12 kg

ABSORBÀNCIA, TRANSMITPANCIA I LLEI DE BEER

Absorbància

En espectroscòpia, l'**absorbància** (A) és definida com:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equació 2}$$

On:

I és la intensitat de llum amb una longitud d'ona específica (λ) després de passar per una mostra (intensitat de la llum transmesa)

I_0 és la intensitat de la llum abans que entri a la mostra (intensitat de la llum incident)

Transmitància

La transmitància és una magnitud que expressa la quantitat d'energia que travessa un cos en la unitat de temps (potència).

La transmitància òptica que es defineix com la fracció de llum incident, a una longitud d'ona especificada, que passa a través d'una mostra.

La seva expressió matemàtica és:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Equació 3}$$

On: I_0 és la intensitat del raig incident, i I és la intensitat de la llum que ve de la mostra.

Llei de Beer

La llei de Lambert-Beer estableix que l'absorbància està directament relacionada amb les propietats intrínseques de l'analit, amb la seva concentració i amb la longitud de la trajectòria del feix de radiació en travessar la mostra. L'expressió matemàtica de la llei de Lambert-Beer és:

$$A = C \cdot \varepsilon \cdot L \quad \text{Equació 4}$$

on:

A = Absorbància de la mostra

C = Concentració del cromòfor

L = Longitud del pas òptic que conté la mostra

ε = Absortivitat molar. Depèn del cromòfor en si mateix, de les condicions de mesura (pH, T ...). Ja que l'absorbància és adimensional les unitats són concentració⁻¹ longitud⁻¹.

4. EXPERIMENTAL

El procés experimental el dividim en diferents fases:

En primer lloc hem considerat diferents peles de fruita: pela de poma, de pera, de mandarina i de plàtan. Com que el blau de metilè (BM) és molt soluble en aigua (43.6 g/L) i inicialment considerem peles hidratades s'ha calculat el percentatge de sorció d'aigua de les peles esmentades, i s'ha escollit la que més sorció tenia (ja que més sorció d'aigua equivaldrà a més sorció de blau de metilè), com es pot veure a l'apartat 3.1.

En segon lloc s'ha calculat a quina longitud d'ona el blau de metilè té una màxima absorbància, aquest experiment es pot veure a l'apartat 3.2.

En tercer lloc s'han fet les corbes de calibració per poder relacionar la longitud d'ona amb la concentració del BM en la solució. S'han utilitzat concentracions de 0.15 g/L, 0.30 g/L, 0.45 g/L i 0.60 g/L, com es pot veure a l'apartat 3.3.

Seguidament, s'han fet les proves de sorció amb les peles de mandarina de diferents formes (quadrades o rectangulars) hidratades i deshidratades, el procediment del qual es pot veure al punt 3.4.

Finalment, s'han de fer les boles d'alginat de calci i després les proves de sorció tant de les boles com la de les boles d'alginat de calci encapsulades amb pols de peles de mandarina, com es pot veure a l'apartat 3.5.

Tria de l'adsorbent

Objectiu:

Saber la quantitat d'aigua que absorbeixen les peles de poma, pera, plàtan i mandarina, a diferents temps: 5', 15', 30', 90', 150', 210', 270', 330'. En el cas de les boles s'han considerat els següents temps: 5', 15', 90', 150', 210'

Material:



- Gots d'aigua
- Peles de les fruites: poma, pera, plàtan i mandarina.
- Ganivet
- Balança

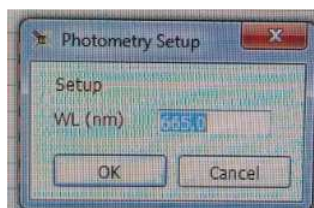
Procediment:

- 1- Emplenem els gots d'aigua amb la mateixa quantitat (200 mL) d'aigua en tots els gots.
- 2- Tallem les peles de fruita, de manera que siguin de la mateixa forma i pes, per tal d'aconseguir que els resultats siguin fiables.
- 3- Pesem les peles de fruita
- 4- Fiquem les peles tallades dins dels gots amb aigua.
- 5- Quan han passat els 5', traiem les peles de fruita del got d'aigua, i mesurem el seu pes, i repetim aquest procés amb els diferents intervals de temps.
- 6- Després amb la següent fórmula fem el càlcul del percentatge d'aigua absorbida:

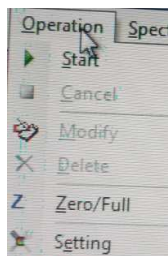
$$\% \text{ sorció } H_2O = 100 \cdot \frac{(m.\text{pelahidratada} - m.\text{peladeshidratada})}{(m.\text{peladeshidratada})} \quad \text{Equació 5}$$

Tria de la longitud d'ona pels resultats de sorció

- Objectiu
 - .1. Escollir la longitud d'ona en que el blau de metilè (BM) presenta una màxima absorbància. Aquesta longitud d'ona s'utilitzarà durant tot el procés de sorció. S'ha estudiat l'absorbància en el rang de 646 nm a 670 nm que és el que s'espera que l'absorbància del BM sigui màxima.
- Material
 - .1. Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
 - .2. Cubetes
 - .3. Aigua destil·lada i lleixiu (rentat de les cubetes)
 - .4. Escovilló
 - .5. Blau de metilè Sharlau 500 mL Ref. AZ02060500
- Procediment
 1. Es prepara una solució de 0.3 g/L de BM i es posa dins de la cubeta de l'espectrofotòmetre.
 2. Es prepara una altra cubeta amb aigua destil·lada (blanc).
 3. En la posició 1 es col·loca el blanc i en la posició 2 la cubeta amb el BM.
 4. Es tanca la tapa.
 5. Es selecciona amb la maneta la posició de la cubeta 1 per la mesura de l'absorbància.
 6. Es selecciona la longitud d'ona prement el botó "photometry" 
 7. Es selecciona el botó photometry setup  i es designa de nou la longitud d'ona.



8. Es realitza el zero prement  i seguidament es prem el botó operation start (absorbància ha de donar 0.0000)



9. Es canvia la posició a la cubeta 2 i es mesura l'absorbància prement l'opció Operation start, tal i com s'ha fet en el pas anterior.
10. Cada valor de longitud d'ona es mesura dues vegades i es realitza la mitjana dels dos valors.
11. Per cada longitud d'ona es repeteix el procediment des del pas 5, des de 646 nm fins a 670 nm.

Quantificació. obtenció de la recta de calibració

- Objectiu:
 - .1. Preparar la recta de calibració per poder relacionar la longitud d'ona amb la concentració del BM en la solució.
- Material
 - .1. Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
 - .2. Matrassos de 100 mL amb tap
 - .3. Pipetes de 2 mL i pipetejador
 - .4. Aigua destil·lada i lleixiu
 - .5. Escovilló
 - .6. Blau de metilè Sharlau 500 mL Ref. AZ02060500
- Procediment
 - .1. S'han preparat quatre solucions de 0.15 g/L, 0.3 g/L, 0.45 g/L i 0.6 g/L a partir d'una solució mare de BM de 30 g/L



Figura 10. Solucions preparades de BM de 0.15 g/L, 0.3 g/L, 0.45 g/L i 0.6 g/L per la recta de calibració.

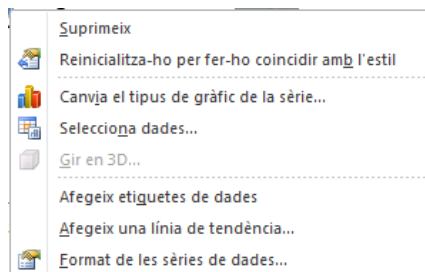
Els càlculs a realitzar per la preparació dels patrons es presenten a la taula 4:

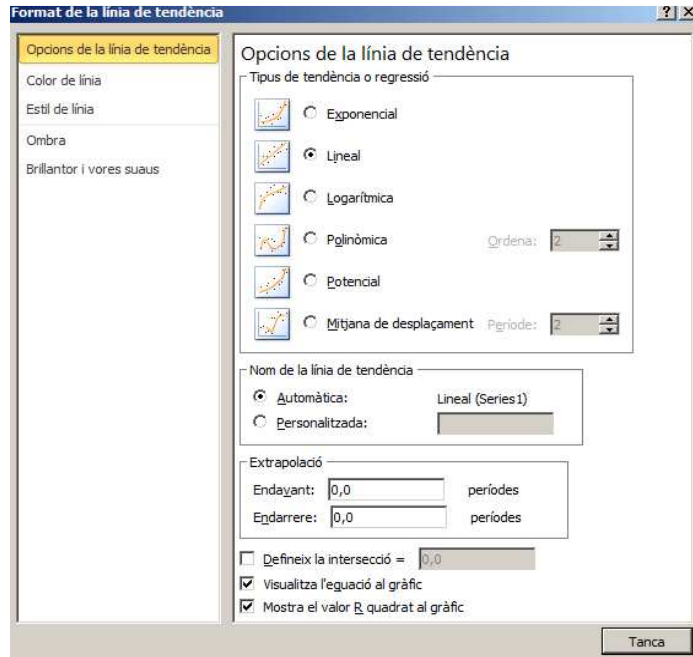
Taula 4. Procediment per a la preparació de la recta de calibració.

Solucions (g/L)	mL de 30 g/L	Procediment
0.15	0.5	S'ha pipetejat 0.5 mL de la solució de 30 g/L i s'han posat en el matràs de 100 mL. Seguidament amb aigua destil·lada s'ha enrasat a 100 mL
0.3	1	S'ha pipetejat 1 mL de la solució de 30 g/L i s'han posat en el matràs de 100 mL. Seguidament amb aigua destil·lada s'ha enrasat a 100 mL
0.45	1.5	S'ha pipetejat 1.5 mL de la solució de 30 g/L i s'han posat en el matràs de 100 mL. Seguidament amb aigua destil·lada s'ha enrasat a 100 mL
0.6	2	S'ha pipetejat 2 mL de la solució de 30 g/L i s'han posat en el matràs de 100 mL. Seguidament amb aigua destil·lada s'ha enrasat a 100 mL

2. S'ha preparat un blanc amb aigua destil·lada i s'ha col·locat a la posició 1.
3. S'ha fet el zero i operation start, mesurant l'absorbància del blanc (ha de donar 0.0000).

2. S'ha posat la solució de 0.15 g/L a la cubeta i s'ha mesurat l'absorbància a 665 nm (operation, start).
3. S'ha canviat la posició de la cubeta al blanc i s'ha realitzat el zero i la mesura de l'absorbància (operation, start).
4. Es torna a realitzar la mesura de la solució de 0.15 g/L. Cada solució de la cubeta es mesura dues vegades i fem la mitjana de dos valors.
5. Es procedeix de forma igual per les concentracions de 0.3, 0.45 i 0.6 g/L a partir del pas 3.
6. Un cop es tenen totes les absorbàncies per cada concentració es prepara un gràfic (insertar gràfic dispersió) amb el programa Excel on a l'eix y les absorbàncies i a l'eix x les concentracions. Es seleccionen els punts i es prem el botó dret afegix línia de tendència, es selecciona l'opció lineal i s'obté l'equació dels punts amb el coeficient de correlació, tal i com es visualitza en les següents pantalles.





7. Un cop tenim la *recta de calibració* $A = CX + D$

Sent A = absorbàncies i C = concentracions

Per obtenir la concentració a partir de l'absorbància aïllem la variable

$$(A - D)/C = X \quad \text{Equació 6}$$

8. La quantitat adsorbida referida a pes de sorbent (q) es calcula per la següent fórmula:

$$q = \frac{(C_f - C_i) \cdot V}{m} \quad \text{Equació 7}$$

C_f = Concentració final de BM (g/L)

C_i = Concentració inicial de BM (g/L)

V= volum de solució de BM (0.1 L= 100 mL)

M= massa de sorbent (3 g)

Procediment d'eliminació del BM

- Objectiu
- .1. Posar en contacte els sorbents en agitació constant amb una solució de BM de concentració 0.6 g/L. S'han considerat tres tipus de sorbents:
 - .1.1.1. Peles de mandarina tallades en dos formats: rectangulars 1 cm x 0.5 cm i quadrades 0.5 cm x 0.5 cm (Fig. 6).

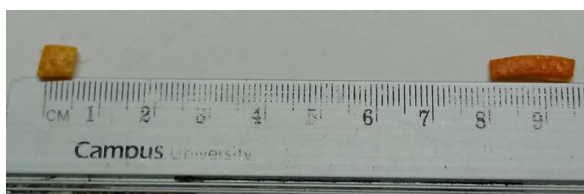


Figura 11. Dimensions de les peles de mandarina tallades rectangulars i quadrades.

- .1.1.2. Peles de mandarina deshidratades i tallades en dos formats: rectangulars 1 cm x 0.5 cm i quadrades 0.5 cm x 0.5 cm.
- .1.1.3. Pols de peles de mandarina deshidratada encapsulades en boles d'alginat de calci.



Figura 12. Pols de peles de mandarina deshidratada encapsulades en boles d'alginat de calci.

- Material
- .1. Espectrofotòmetre V-10 plus ONDA
- .2. Dos vasos de precipitats de 200 mL
- .3. Blau de metilè Scharlau 500 mL Ref. AZ02060500
- .4. Aigua destil·lada
- .5. Matrassos de 100 mL

- .6. Lleixiu pel rentat
 - .7. Dos agitadors (Agimatic-N, Nahita 690-2)
 - .8. Dos mosques magnètiques
 - Procediment
1. Es pesen 3 g de sorbent de peles de mandarina hidratades, deshidratades i 10 g de pols de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci.



Figura 13. Pes de les peles de mandarina hidratades tallades de forma rectangular i allargada.



Figura 14. Pes de les peles de mandarina deshidratades tallades de forma rectangular i quadrada.



Figura 15. Boles de peles de mandarina encapsulades en alginat de calci.

2. Es preparen 100 mL de solució de BM 0.6 g/L
3. Es posen els 3 g de sorbent dins les solucions de BM i es posa a agitar a 500 rpm. En l'erlemmeier 1 es col·loquen les peles de mandarina tallades rectangulars i les boles d'alginat de calci i en l'erlemmeier 2 es col·loquen les peles de mandarina tallades quadrades i les peles de mandarines encapsulades en les boles d'alginat de calci.

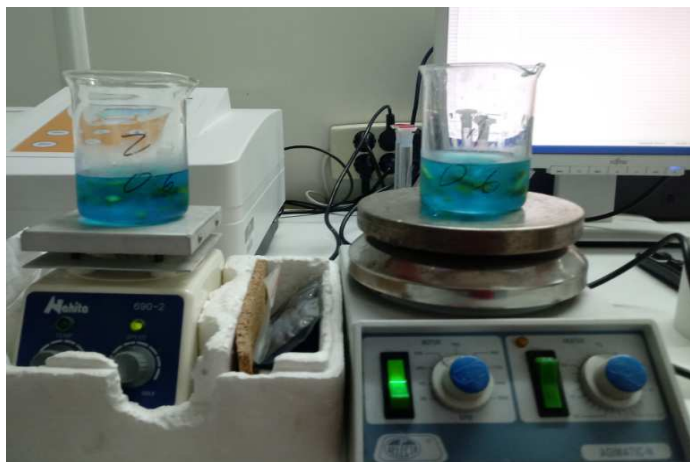


Figura 16. Procediment de sorció de les peles de mandarina tallades rectangulars (erlemmeier 1) i quadrades (erlemmeier (erlemmeier 2)).



Figura 17. Procediment de sorció de les boles d'alginat de calci (erlemmeier 1) i les peles de mandarina encapsulades en les boles d'alginat de calci (erlemmeier 2).

4. Es prenen mostres de la solució cada 5 min, 15 min, 30 min, 90 min, 150 min, 210 min, 270 min i 330 min i es mesura l'absorbància a 665 nm (longitud màxima d'absorbància pel blau de metilè, apartat 2). Es realitzen dues mesures i es fa la mitjana de les dues. Tenir en compte que abans de cada mesura s'ha de fer el zero i mesurar l'absorbància del blanc. Es realitzen dues mesures i es fa la mitjana de les dues.
5. En la posició 1 de l'espectrofotòmetre s'hi col·loca la cubeta del blanc amb aigua destil·lada i en els posicions 2 i 3 les mostres de BM corresponents.
 - a. En el cas dels sorbents de peles de mandarina la posició 2 correspon a la solució de les peles de mandarina allargades i la posició 3 les peles de mandarina tallades de forma quadrada
 - b. En el cas de les boles encapsulades la posició 2 correspon al blanc de les boles sense peles de mandarina i la posició 3 les boles amb els peles dins.

Obtenció de les boles d'alginat de calci

- Objectiu:

- Obtenir les boles d'alginat de calci (blanc) i encapsular pols de mandarina en les boles d'alginat de calci. Aquesta part experimental s'ha dut a terme al laboratori el Grup de Metalls i Medi Ambient de la UdG. S'ha fet servir un mètode descrit en la tesis doctoral de la Dra Núria Fiol.

Material:

- Reactius:

- Alginat de sodi: Fluka Biochemika, Steinheim (Suïsa)
- CaCl_2 : Panreac, Monplet & Esteban, Barcelona
- 10 g de peles de mandarina deshidratades

- Instruments i eines:

- Agitador rotatori de tubs Cenco Instruments
- Vas de precipitats
- Balança
- Molinet de cafè
- Bomba peristàtica
- Micropipeta

- Preparació:

1. Triturar les peles de mandarina deshidratades en el molinet de cafè, fins que s'obtingui un polsim d'uns 5 mm.



Figura 18. Pols de pela de mandarina deshidratada.

2. Preparem una dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1 g d'alginat de sodi en 100 mL d'aigua destil·lada). Aquesta dissolució es va escalfant fins

a 80°C en un vas de precipitats tapat per tal d'evitar l'evaporació de l'aigua i en agitació constant.



Figura 19. Dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1g d'alginat de sodi en 100 mL d'aigua destil·lada).

3. Deixem refredar la dissolució d'alginat de sodi en aigua.
4. Preparem 200 mL d'una dissolució de CaCl_2 de concentració 0.1M, que s'utilitza com a font de calci per formar les boles d'alginat de calci.

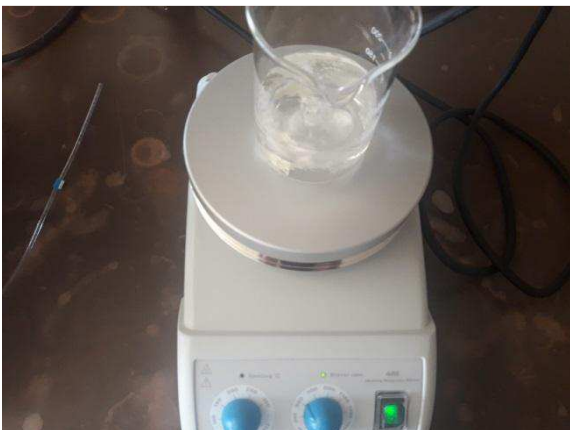


Figura 20. 200 mL d'una dissolució de CaCl_2 de concentració 0,1M.

5. A la Figura 15, es pot veure el muntatge realitzat per a la producció de les boles: (1) vas de precipitats amb la dissolució d'alginat de sodi en constant agitació; (2) la bomba peristàltica; (3) vas de precipitats amb 200 mL d'una dissolució de CaCl_2 de concentració 0,1M.
6. El procés de formació de les boles és el següent:
 - 6.1. La dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1 g d'alginat de sodi en 100 mL d'aigua destil·lada) es fa circular per un tub mitjançant la bomba peristàltica.

- 6.2. A la sortida del segon tub es col·loca una micropipeta de diàmetre 1.5 mm. En caure les gotes de la dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1g d'alginat de sodi en 100mL d'aigua destil·lada) dins de la dissolució de CaCl_2 de concentració 0.1 M es produeix la formació de les boles a través del procés de polimerització descrit en l'apartat 2.1.

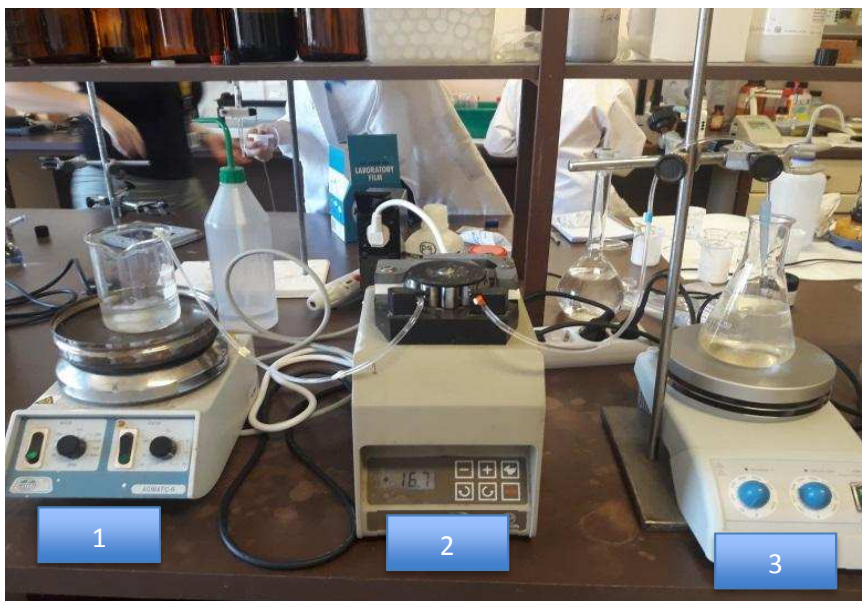


Figura 21. Muntatge per formar les boles.

7. Per poder formar les boles d'alginat de calci amb pols de pela de mandarina s'han de repetir els processos anteriors, però a la dissolució del 1% d'alginat de sodi en aigua (1 g d'alginat de sodi en 100 mL d'aigua destil·lada) se li afegeix la pols poc a poc mentre s'està agitant i escalfant.

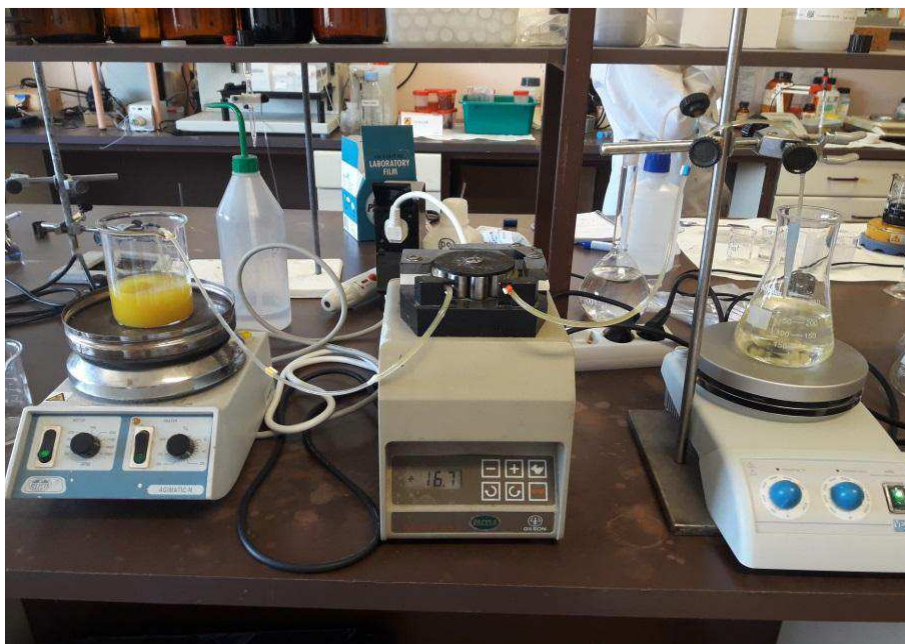


Figura 22. Muntatge per formar les boles d'alginat de calci encapsulades en pols de peles de mandarina.



Figura 23. Mida de les boles d'alginat de calci amb el peu de rei.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts es presenten d'acord amb la seqüència en que s'ha descrit a la part experimental.

Tria de l'adsorbent

En primer lloc hem fet una prova per veure a quin temps la sorció d'aigua era màxima.

Prova 1

Massa poma: 0.5 g

Massa pera: 0.6 g

Massa plàtan: 0.7 g

Massa mandarina: 0.8 g

Taula 5. Absorbància de les diferents peles.

% absorbància	5 minuts	10 minuts	30 minuts	1 hora	2 hores
poma	0	20	30	40	60
Pera	16	33	40	50	33
plàtan	14	43	43	57	71
mandarina	25	37	35	37	50

Vam veure que al cap de 2 h les peles tenien una màxima sorció d'aigua. Seguidament vam reproduir l'experiment però només al cap de 2 h i es va calcular el percentatge d'aigua que havien absorbit (Taula 5)

Prova 3

Massa poma 1: 1 g

Massa poma 2: 0.9 g

Massa pera 1: 0.7 g

Massa pera 2: 0.8

Massa plàtan 1: 0.9g

Massa plàtan 2: 1 g

Massa mandarina 1: 0.8 g

Massa mandarina 2: 0.6 g

Taula 6. % d'eliminació del BM de les dos mostres de la mateixa pela en 2 hores.

% d'eliminació del BM per les diferents peles de fruita	2 h	Mitjana (desviació estàndard)
Massa poma 1	50	36 (29)
Massa poma 2	22	
Massa pera 1	29	27 (3)
Massa pera 2	25	
Massa plàtan 1	67	58 (12)
Massa plàtan 2	50	
Massa mandarina 1	62	57 (6)
Massa mandarina 2	53	

Podem veure que les peles que absorbeixen més aigua són les de plàtan i mandarina. La variabilitat de % d'eliminació del BM és més gran en les peles de poma ja que quan les tallem hi pot haver més irregularitat en el tall.

Entre la pela de plàtan i la de mandarina he escollit la de mandarina ja que la seva producció era més pròxima i la variabilitat és més regular.

Tria de la longitud d'ona pels resultats de % d'eliminació DEL BM

A la Taula 7 es presenten les absorbàncies obtingues pel BM a cada longitud d'ona. S'observa que l'absorbància del BM és màxima a 665 nm. Per tant aquesta longitud d'ona serà l'escollida per mesurar l'evolució de les absorbàncies en tot el procés de % d'eliminació del BM.

Taula 7. Absorbàncies obtingudes al rang de longitud d'ones de 646 nm a 670 nm.

longitud d'ona (nm)	Absorbàncies
646	0,36
647	0,3903
648	0,3989
649	0,4104
650	0,4218
651	0,4342
652	0,4396
653	0,452
654	0,4603
655	0,4795
656	0,4773
657	0,4852
658	0,5009
659	0,5102
660	0,5163
661	0,5203
662	0,5218
663	0,5245
664	0,5262
665	0,5296
666	0,5277
667	0,5278

668	0,5223
669	0,5148
670	0,5009

En altres estudis validats, la longitud d'ona mesurada per un espectrofotòmetre visible està al voltant d'aquest valor. En l'estudi realitzat per Olivella et al., 2012 la longitud d'ona màxima es va trobar a 664 nm i en els estudis US pharmacopial Convention, 2013 a 663 nm. En mostres biològiques la longitud d'ona és menor: en mostres de sang humana es va trobar a 660 nm (DiSanto & Wagner, 1972), en plasma humà a 657 nm (Belaz-David et al., 1997).

Quantificació

Les proves de % d'eliminació del BM de les peles de mandarina tallades, les peles de mandarina deshidratades tallades i les boles d'alginat de calci es van realitzar en tres dies diferents i per tant es van obtenir tres rectes de calibració diferents, que es presenten a continuació.

Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades

En aquest gràfic es pot observar la recta de calibració del blau de metilè per al % d'eliminació del BM de les peles de mandarina hidratades. Es pot observar que a mesura que augmenta la concentració augmenta l'absorbància, també s'observa un canvi de color a mesura que augmenta la concentració, això es degut a que la quantitat de BM és major.

Equació de la concentració:

$$C = \frac{A - 0,0084}{1,5565} \quad \text{Equació 8}$$

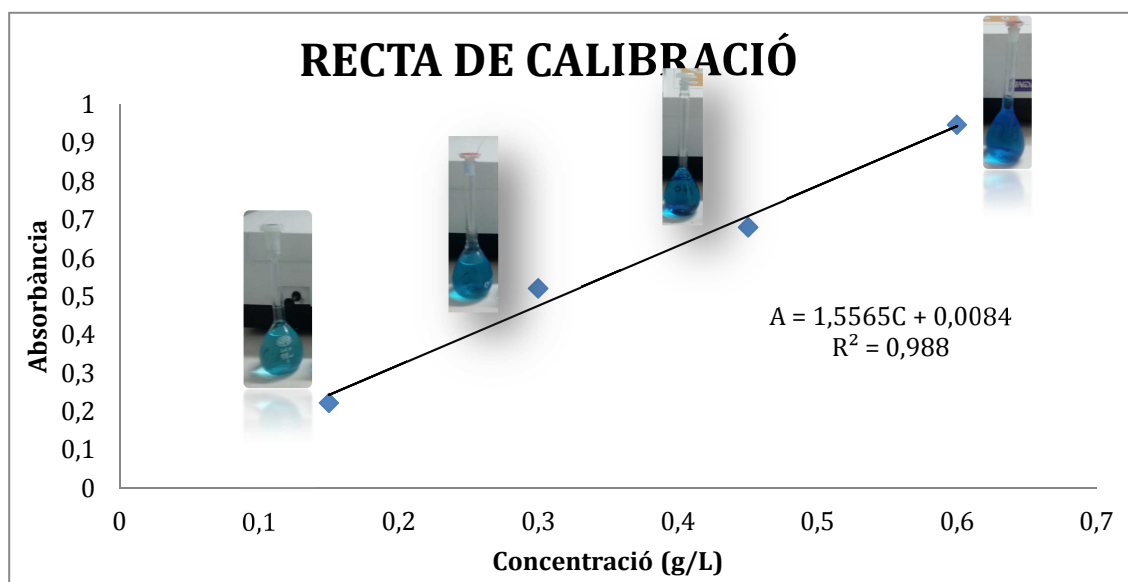


Figura 24. Recta de calibració obtinguda quan s'ha realitzat les proves d'eliminació del BM per les mostres de peles de mandarina tallades.

Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades

En aquest gràfic es pot observar la recta de calibració del blau de metilè per a la % d'eliminació del BM de les peles de mandarina hidratades. Es pot observar que a mesura que augmenta la concentració augmenta l'absorbància, també s'observa un canvi de color a mesura que augmenta la concentració, això es degut a que la quantitat de BM és major.

Equació de la concentració:

$$C = \frac{A - 0,0224}{1,6093} \quad \text{Equació 9}$$

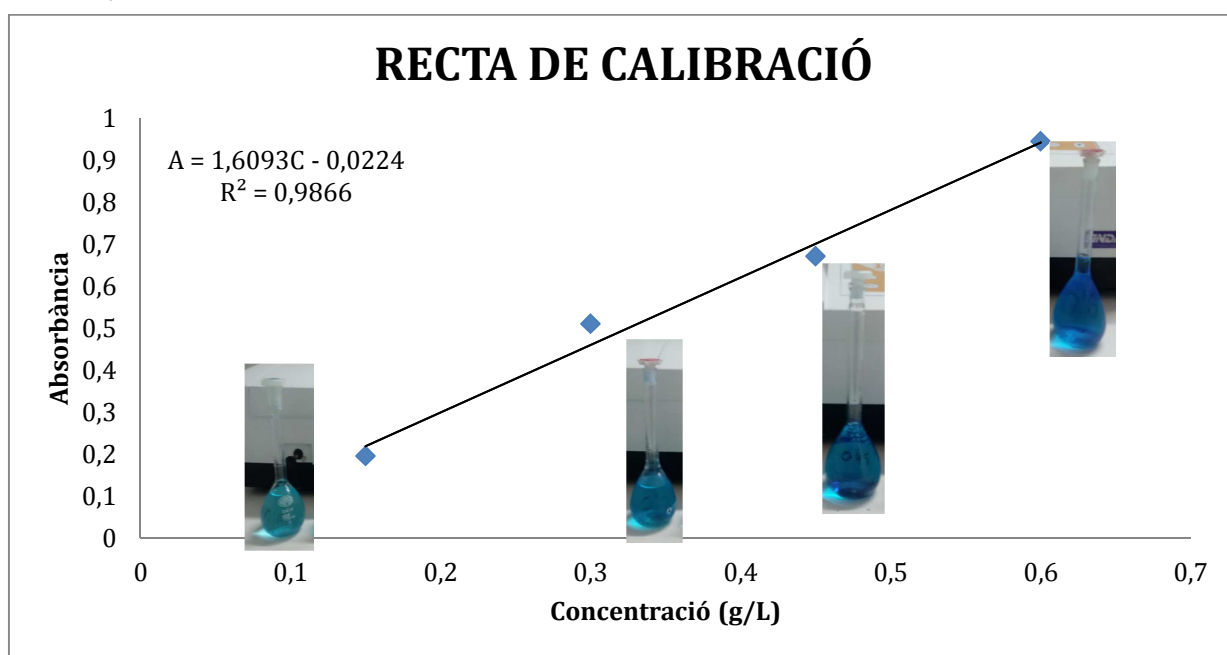


Figura 25. Recta de calibració obtinguda quan s'ha realitzat les proves d'eliminació del BM de les mostres per peles de mandarina deshidratades tallades.

Recta de calibració del blau de metilè per a l'eliminació del BM per les boles d'alginat de calci

En aquest gràfic es pot observar la recta de calibració del blau de metilè per a la % d'eliminació del BM de les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci. Es pot observar que a mesura que augmenta la concentració augmenta

l'absorbància, també s'observa un canvi de color a mesura que augmenta la concentració, això es degut a que la quantitat de BM és major.

Equació de la concentració:

$$C = \frac{A + 0,0597}{1,7558} \quad \text{Equació 10}$$

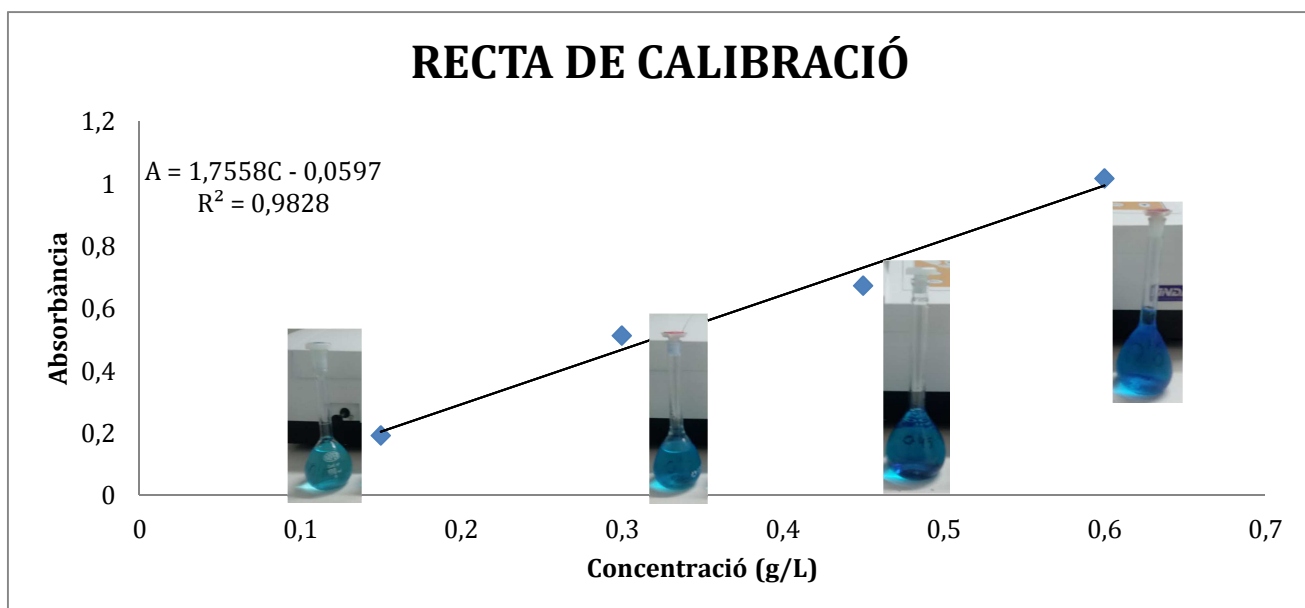


Figura 26. Recta de calibració obtinguda quan s'han realitzat les proves d'eliminació del BM amb les boles d'alginat de calci.

Procediment d'eliminació del BM

Eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades

En la Figura 27 es presenten els resultats de % d'eliminació del BM de les peles de mandarina rectangulars hidratades. Es pot veure que l'adsorció va augmentant fins els 90 min que assoleix la màxima % d'eliminació del BM arribant a un valor del 29%. Seguidament la % d'eliminació del BM roman pràcticament constant. També es pot observar un canvi de color als 30 minuts, que passa d'un color blavós a un color verdós, degut a que la pigmentació de la taronja s'ha dissol en la

solució de blau de metilè. Finalment, si es calcula la capacitat de % d'eliminació del BM calculada per massa de sorbent ens resulta que 1 g de pela de mandarina té una % d'eliminació del BM de 0.56 g de BM.

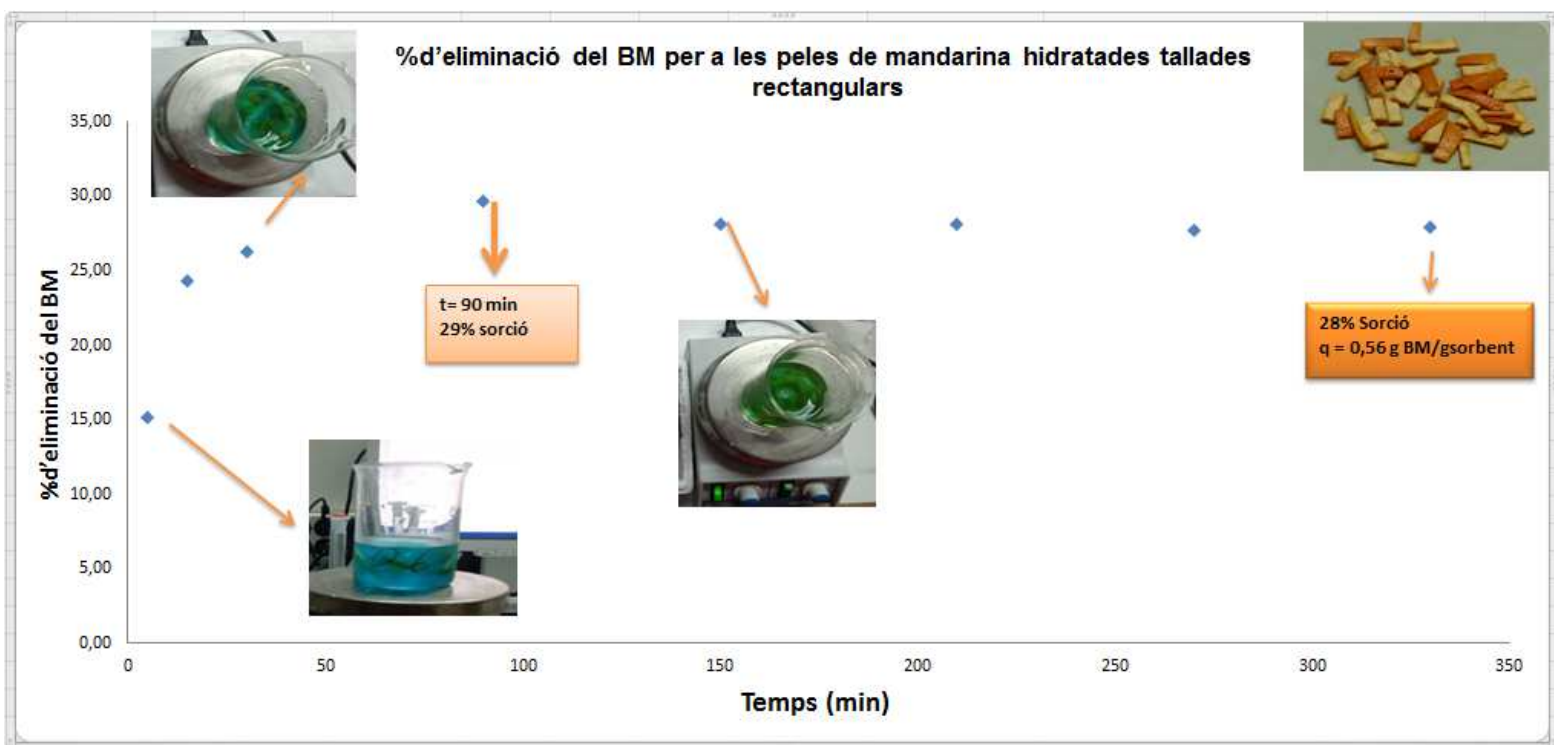


Figura 27². Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina hidratades tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).

En la Figura 28 es presenten els resultats de l'absorbància de les peles de mandarina rectangulars hidratades. Es pot veure que l'absorbància va disminuint fins els 90 min que assoleix l'absorció més baixa, arribant a un valor de 0.6681. Seguidament l'absorció roman pràcticament constant. També s'observa que dels 5 minuts fins els 15 minuts l'absorbància disminueix a una velocitat molt elevada que és quan el % d'eliminació del BM és més gran.

² Les taules corresponents als càlculs del gràfic es troben a l'annex 1

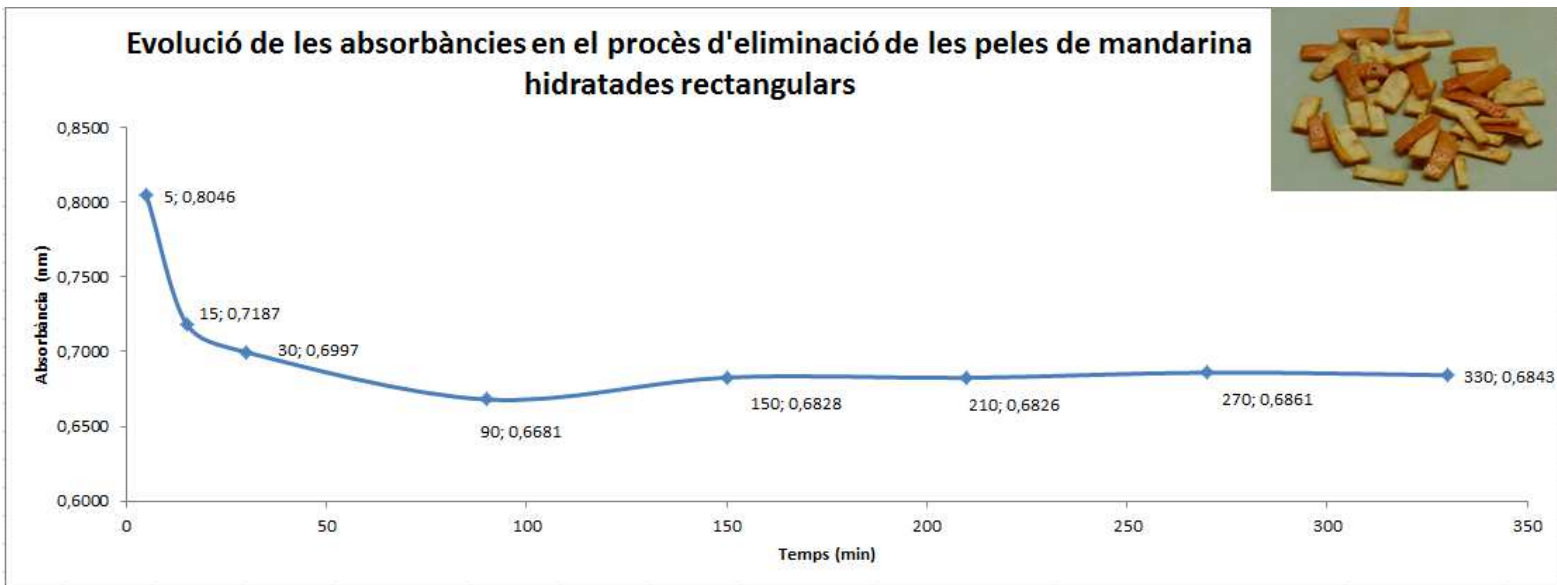


Figura 28³. Evolució de l'absorbància en el procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).

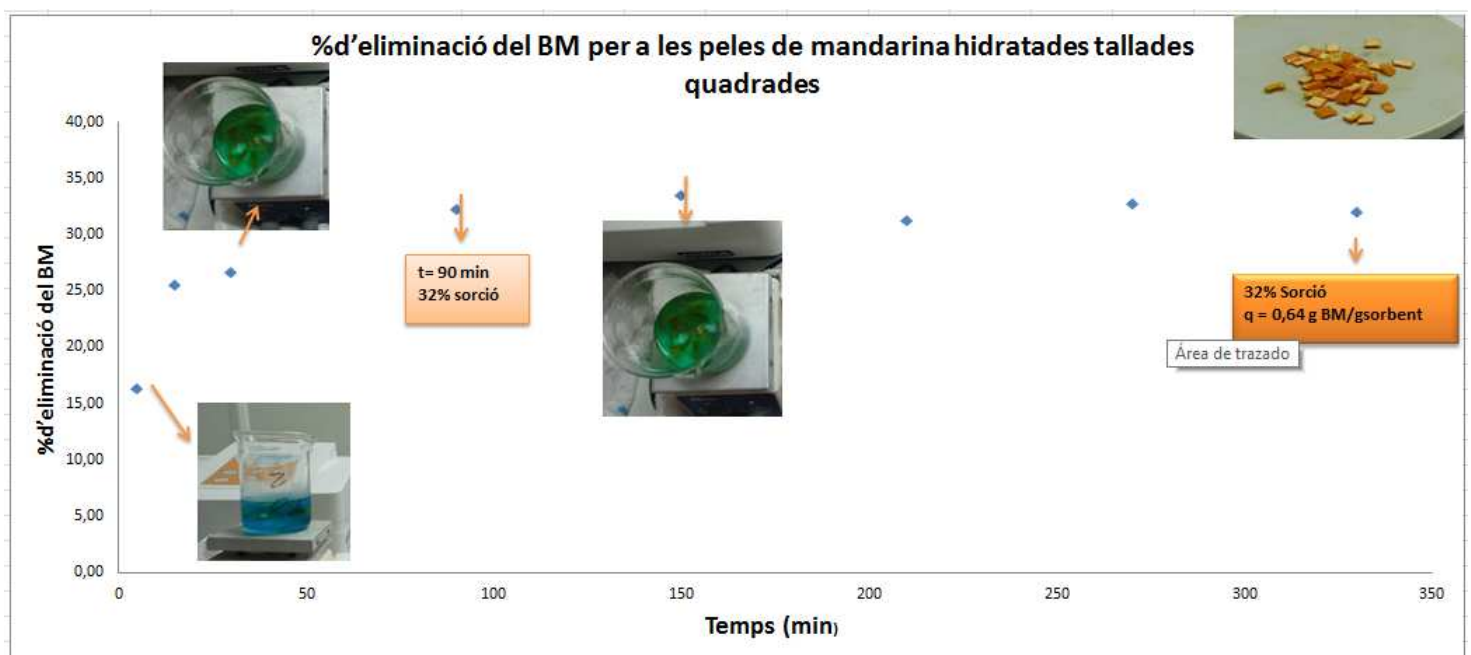


Figura 29. Percentatge d'eliminació del BM per a les peles de mandarina hidratades tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).

³ Les taules corresponents als càlculs del gràfic es troben a l'annex 1

En la Figura 29 es presenten els resultats d'eliminació del BM de les peles de mandarina hidratades quadrades. Es pot veure que % d'eliminació del BM va augmentant fins els 90 min que assoleix el màxim percentatge d'eliminació del BM arribant a un valor del 32%. Seguidament el percentatge d'eliminació del BM roman pràcticament constant. També es pot observar un canvi de color als 30 minuts, que passa d'un color blavós a un color verdós, degut a que la pigmentació de la mandarina que s'ha dissol amb la solució de BM.

En la Figura 30 es presenten els resultats de l'absorbància de les peles de mandarina hidratades rectangulars. Es pot veure que l'absorció va disminuint fins els 90 min, arribant a un valor de 0.6439. Seguidament l'absorció roman pràcticament constant. També s'observa que dels 5 minuts fins els 15 minuts l'absorbància disminueix a una velocitat molt elevada.

Evolució de les absorbàncies en el procés d'eliminació de peles de mandarina hidratades quadrades

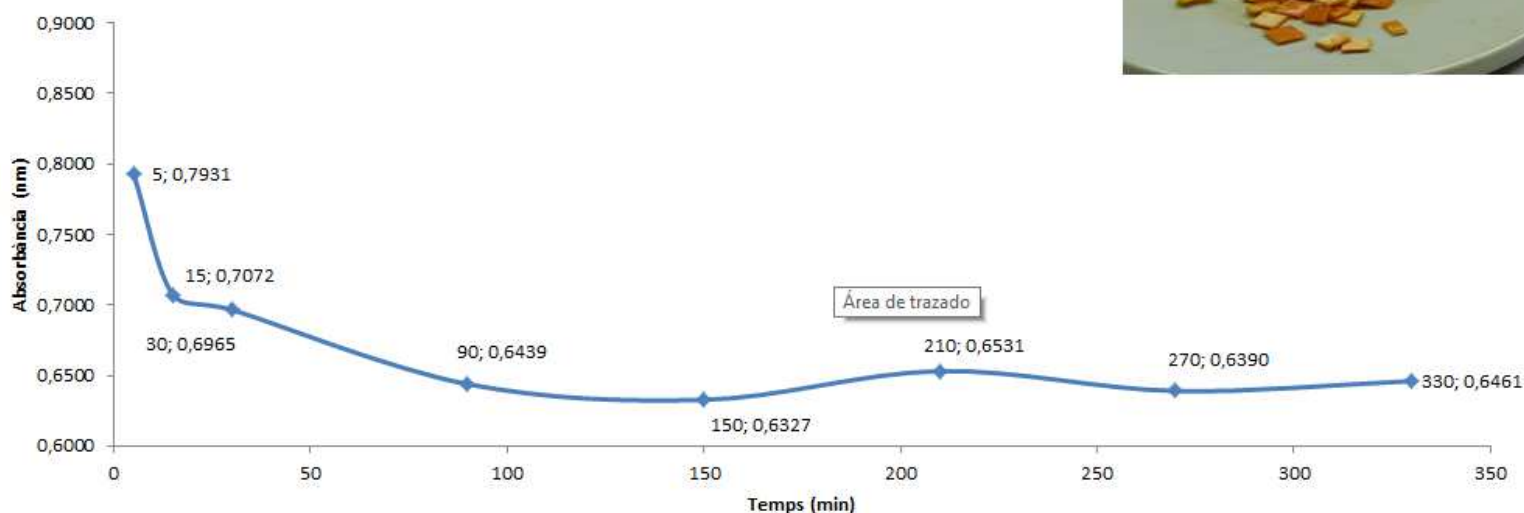


Figura 30. Evolució de l'absorbància en el procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).

En la figura 31 es compara la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina rectangulars hidratades amb la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina quadrades hidratades. Es pot observar que la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina quadrades hidratades és més elevada que la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina rectangulars hidratades. Això és degut a que les peles de mandarina tallades quadrades són més petites i en el total tenen una major superfície de sorció.

També s'observa que els dos tipus de peles arriben al seu màxim de capacitat d'eliminació de BM als 90 minuts, i després romanen pràcticament constant.

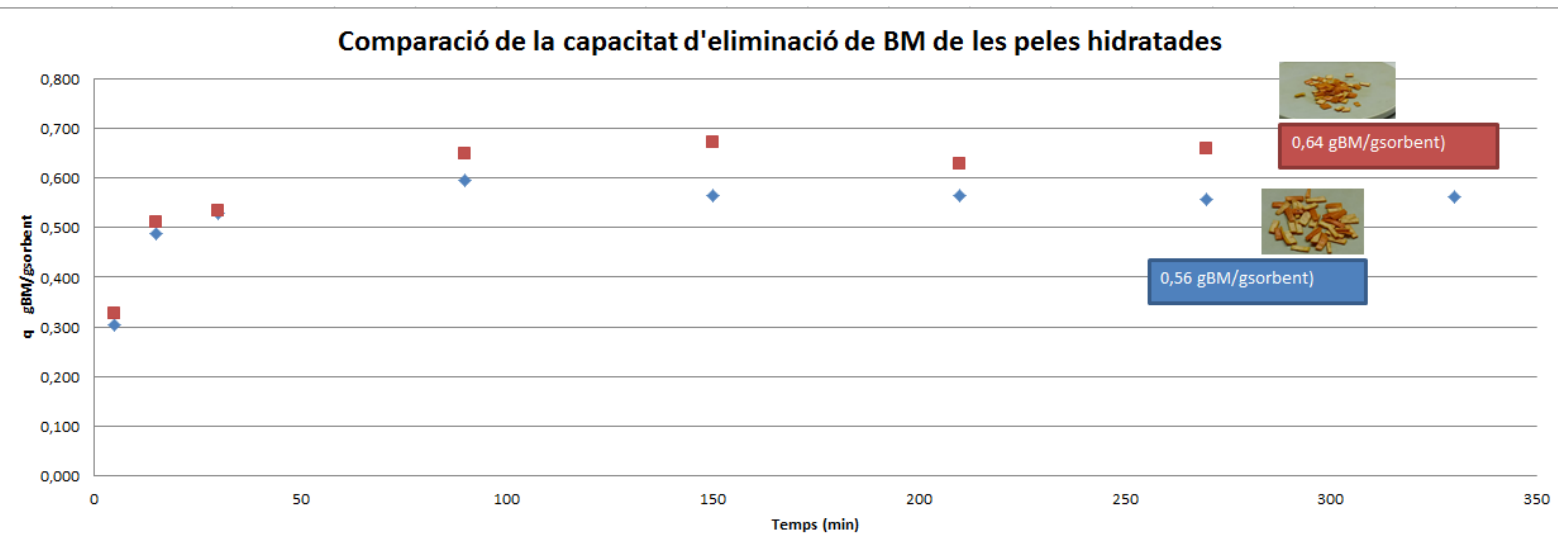


Figura 31. Sorció de les peles de mandarina tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell) expressades per pes de mandarina.

Eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades

En la Figura 32 es presenten els resultats del procés d'eliminació de BM per les peles de mandarina deshidratades rectangulars. Es pot veure que el % d'eliminació de BM arriba al seu màxim als 15 minuts, arribant a un 47%, després el % d'eliminació de BM disminueix fins al 25%. Aquesta disminució sobtada del % d'eliminació de BM és deguda a la presència de partícules que interfereixen en l'absorbència i en conseqüència la sorció disminueix.

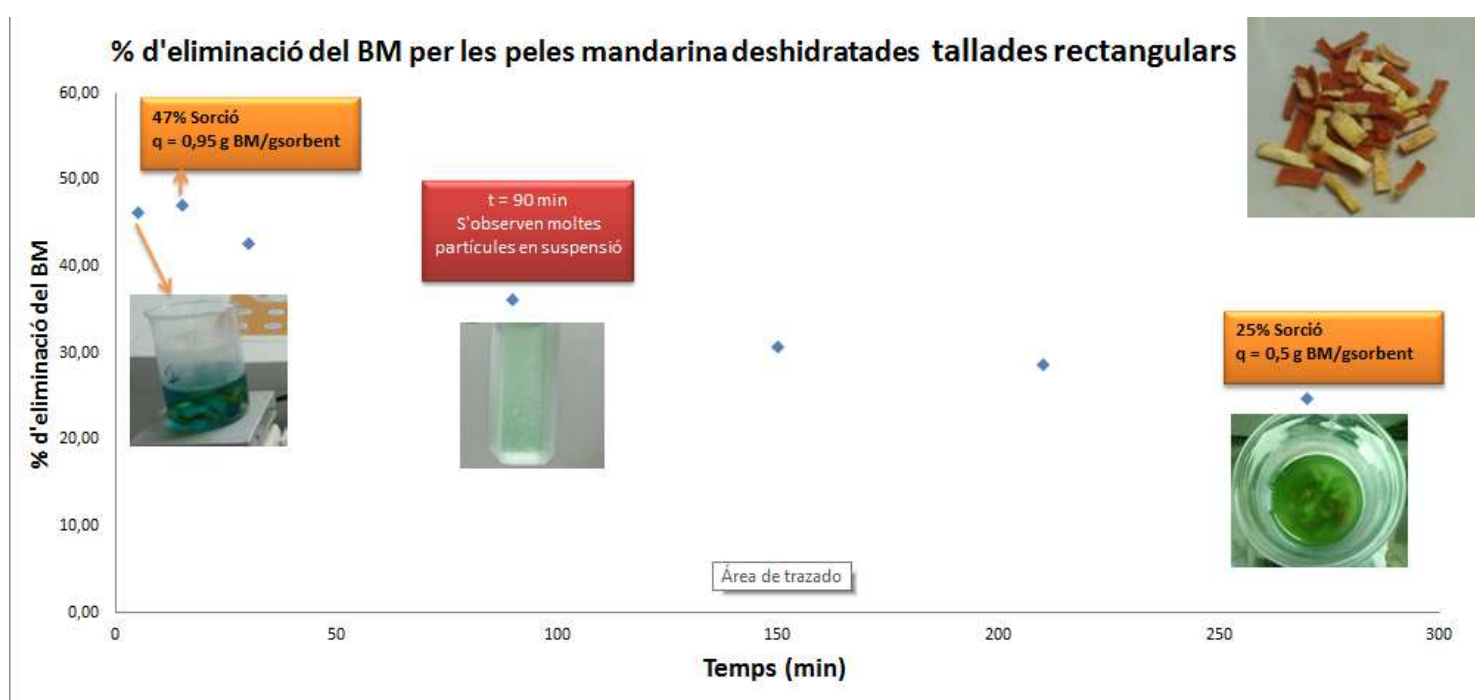


Figura 32. Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).

En la figura 33 es representa l'absorbància de les peles de mandarina rectangulars deshidratades. En aquest gràfic es pot observar que arriba a l'absorbància més baixa als 15 minuts, assolint el valor de 0.5361. Després l'absorbància va augmentant fins arribar a l'absorbància màxima als 210 minuts, arribant a 0.7164. El fet que l'absorbància augmenti, en comptes de disminuir ja que suposadament ha d'eliminar BM, és degut a que les peles deshidratades tenen una superfície més fràgil que a l'estar en agitació desprenen partícules que interfereixen en l'absorbància i fa que augmenti el seu valor. Per tant podem dir que deshidratar les peles de mandarina no és una bona opció per tal de ser utilitzades com a sorbent.

Evolució de les absorbàncies en el procés d'eliminació de les peles de mandarina deshidratades rectangulars

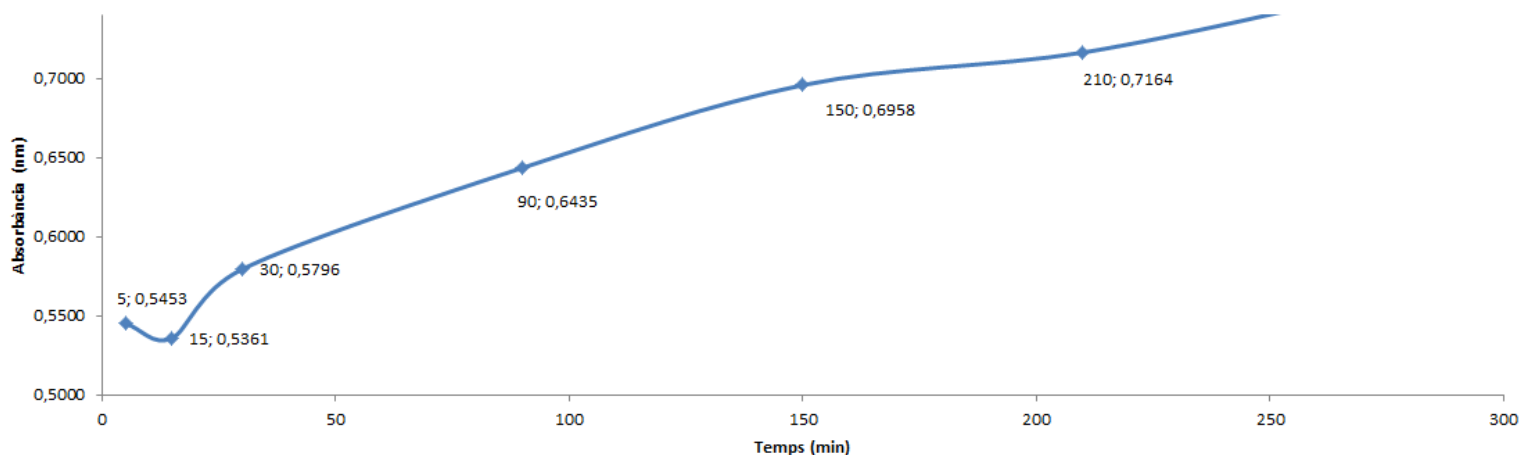


Figura 33. Evolució de l'absorbància en el procés d'eliminació del BM per les peles de mandarina tallades rectangulars (1.5 cm x 0.5 cm).

En la Figura 34 es presenten els resultats d'eliminació del BM de les peles de mandarina quadrades deshidratades. Es pot veure que la sorció arriba al seu màxim d'adsorció als 30 minuts, arribant a un 48%, després la sorció disminueix fins al 27% . També s'observen partícules en suspensió als 90 minuts.

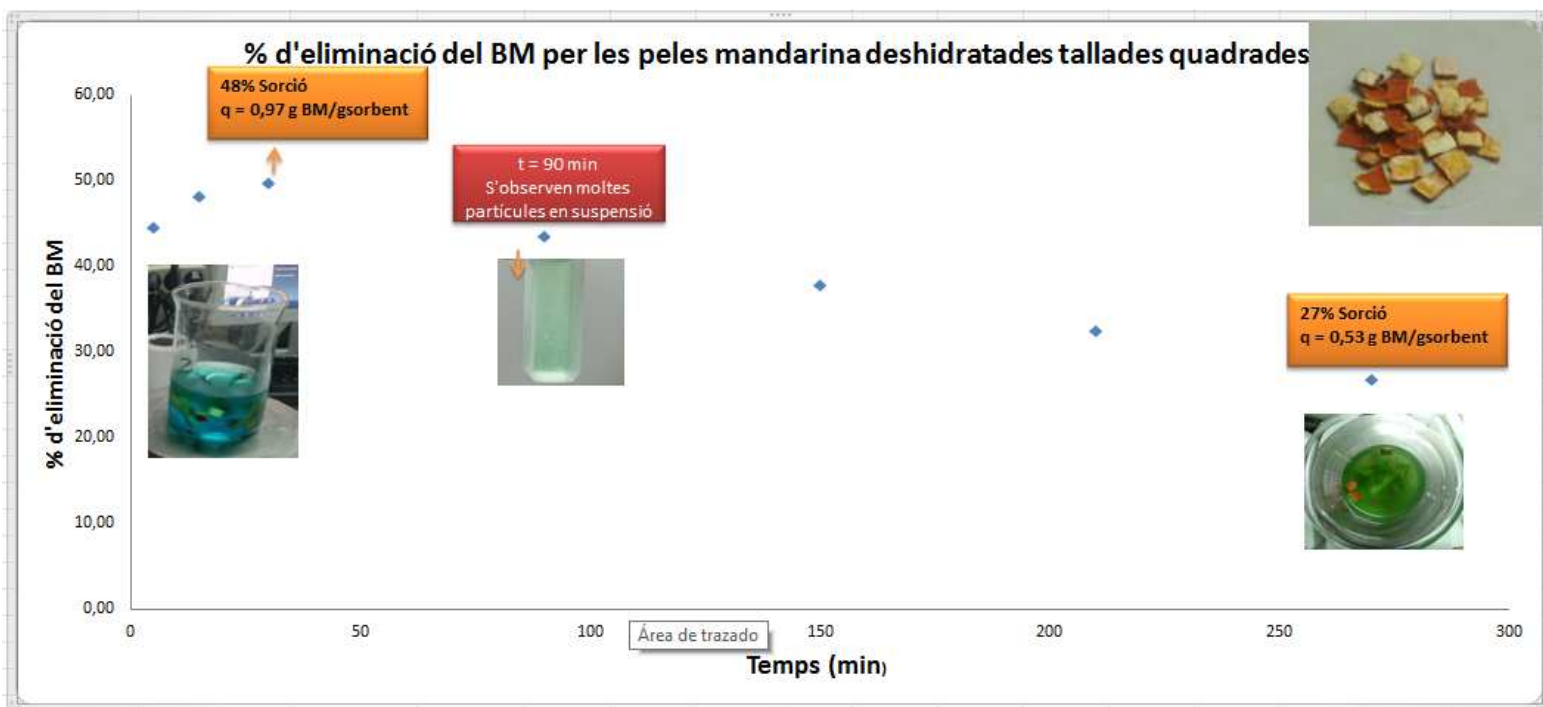


Figura 34. Percentatge d'eliminació del BM per les peles de mandarina deshidratades tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).

En la figura 35 es representa l'absorbància de les peles de mandarina rectangulars deshidratades. En aquest gràfic es pot observar que arriba a l'absorbància més baixa als 30 minuts, arribant a 0,5108. Després l'absorbància va augmentant fins arribar a l'absorbància màxima als 210 minuts, arribant a 0.6795. Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'augment de l'absorbància és degut a les partícules en suspensió que s'han després de la superfície.

Evolució de les absorbàncies en el procés d'eliminació de les peles de mandarina deshidratades quadrades

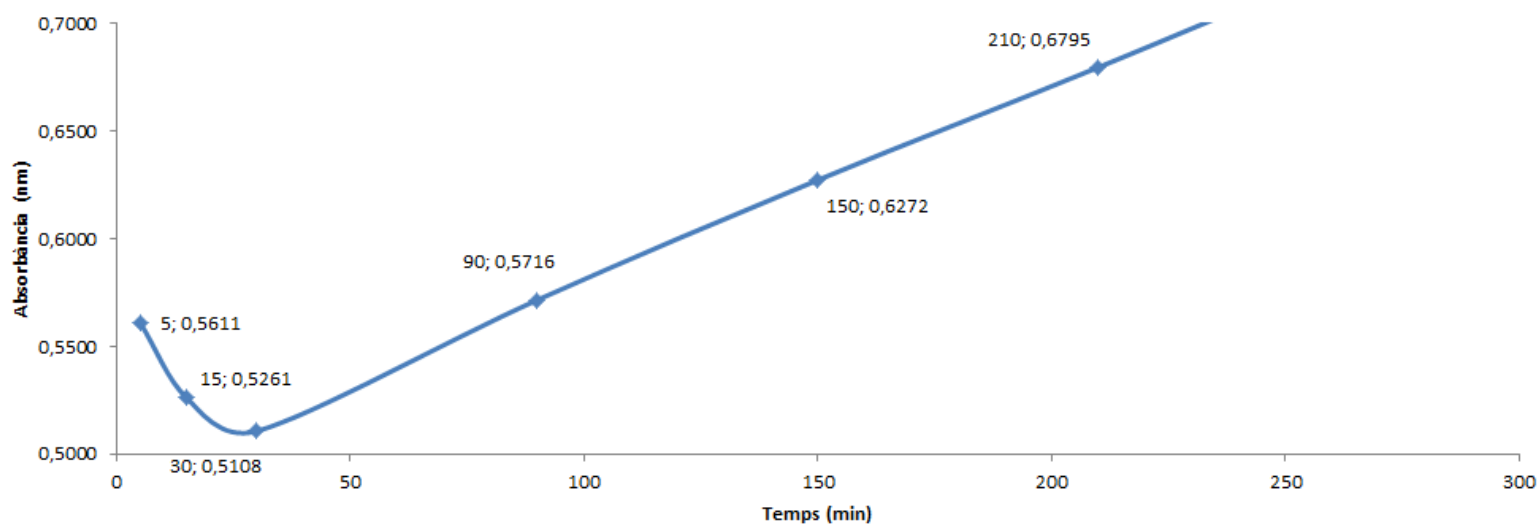


Figura 35. Evolució de l'absorbància en la sorció de les peles de mandarina tallades quadrades (0.5 cm x 0.5 cm).

En la figura 36 es compara la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina rectangulars deshidratades amb la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina quadrades deshidratades. Es pot observar que la capacitat d'eliminació de BM de les peles de mandarina quadrades deshidratades és més elevada que la de les peles de mandarina rectangulars deshidratades després dels 15 minuts, però als 5 minuts les peles de mandarina rectangulars deshidratades tenen una capacitat d'eliminació de BM més alta que les peles de mandarina quadrades deshidratades. També s'observa que els dos tipus de peles, quadrades i rectangulars arriben al seu màxim de capacitat d'eliminació de BM als 30 min i 15 min, respectivament i després disminueixen, degut a la presència de partícules

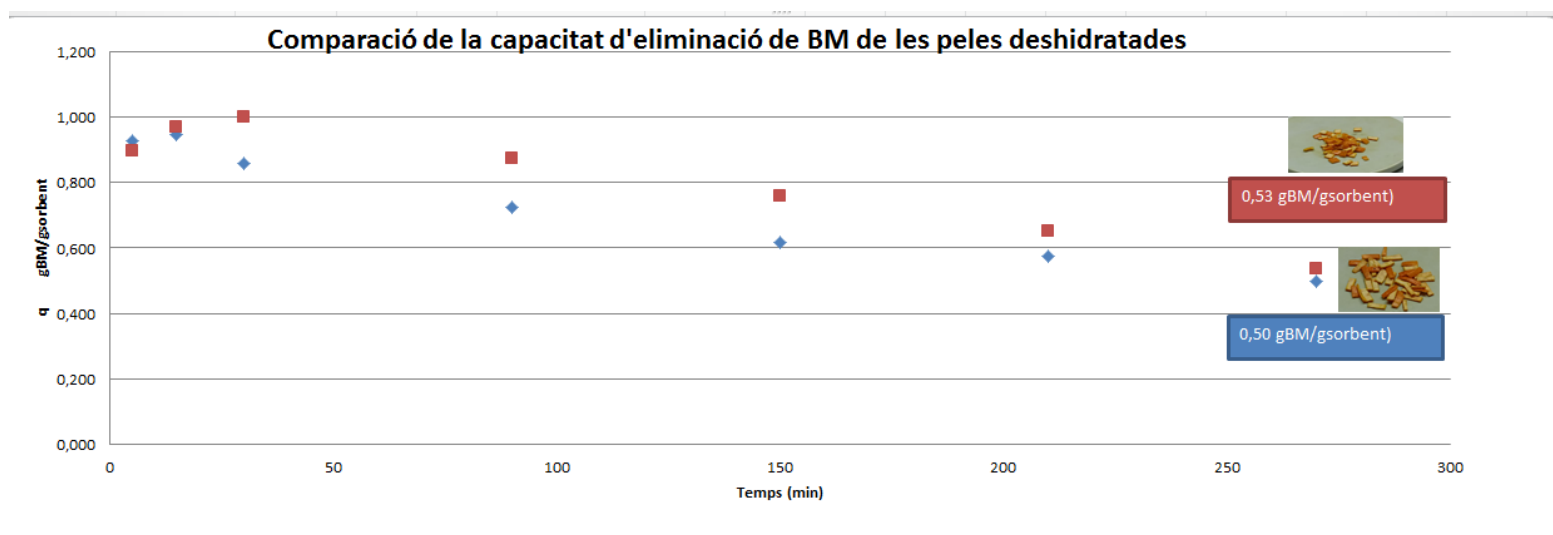


Figura 36. Sorció de les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell) expressades per pes de mandarina.

En la figura 37 es representa la taula comparativa de les absorbàncies de les peles tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell). Es pot observar que als primers 5 minuts l'absorció de les peles deshidratades quadrades és major que la

de les peles deshidratades rectangulars, però després dels 5 minuts és a la inversa, aquesta dada està relacionada amb les sorcions de la figura 36.

Evolució de les absorbàncies en el procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina deshidratades

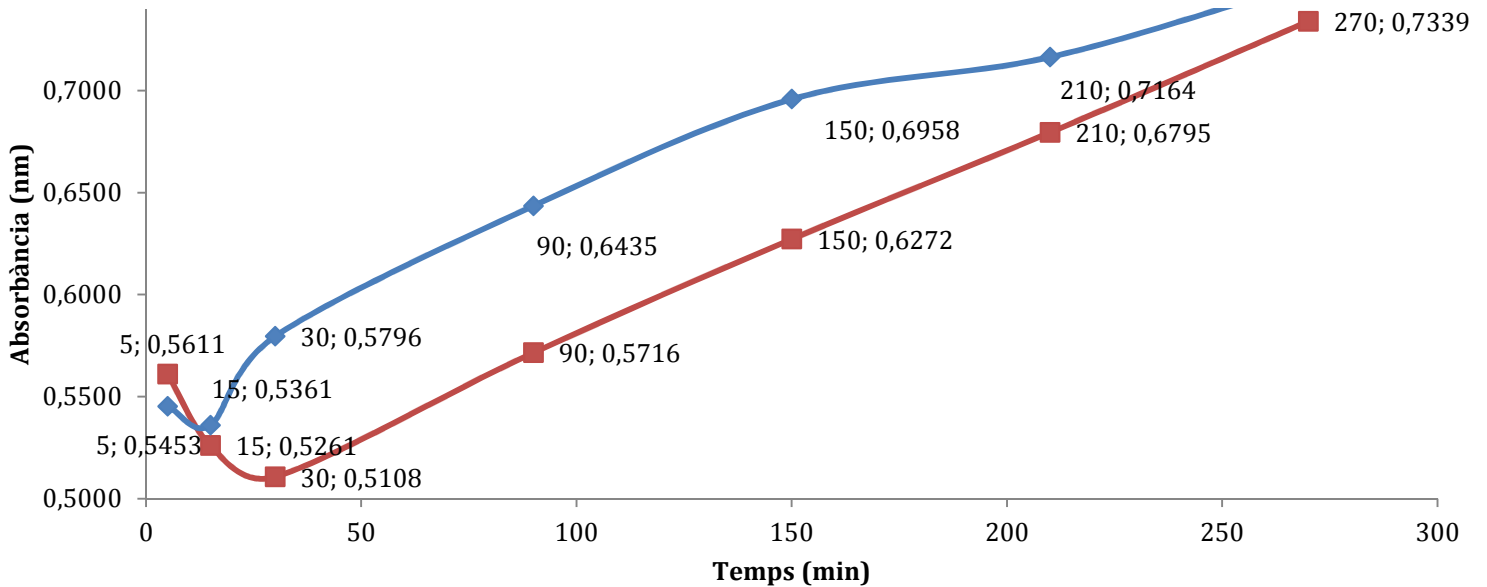


Figura 37. Absorbància de les peles de mandarina deshidratades tallades rectangulars (blau) i quadrades (vermell).

Eliminació del BM per les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci i eliminació del BM per les boles d'alginat de calci

Per poder realitzar aquest procés de l'eliminació del BM, s'han elaborat unes boles d'alginat de calci de 2.26 mm de diàmetre on s'ha encapsulat pols de pela de mandarina deshidratada d'entre 0.2-0.5 mm.

En la figura 38 es pot veure el % d'eliminació del blau de metilè per les boles d'alginat de calci i el de les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci. Podem veure que als 15 min la sorció superava el 80%. Per tant la màxima sorció es produeix als primers minuts. Al final del procés d'eliminació del BM de les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci és del 93% i del blanc (boles d'alginat de calci sense encapsular) és del 86%. Aquests resultats evidencien que la sorció es produeix majoritàriament per les boles d'alginat de calci. Un 7% de la sorció es deguda a la pols encapsulada.

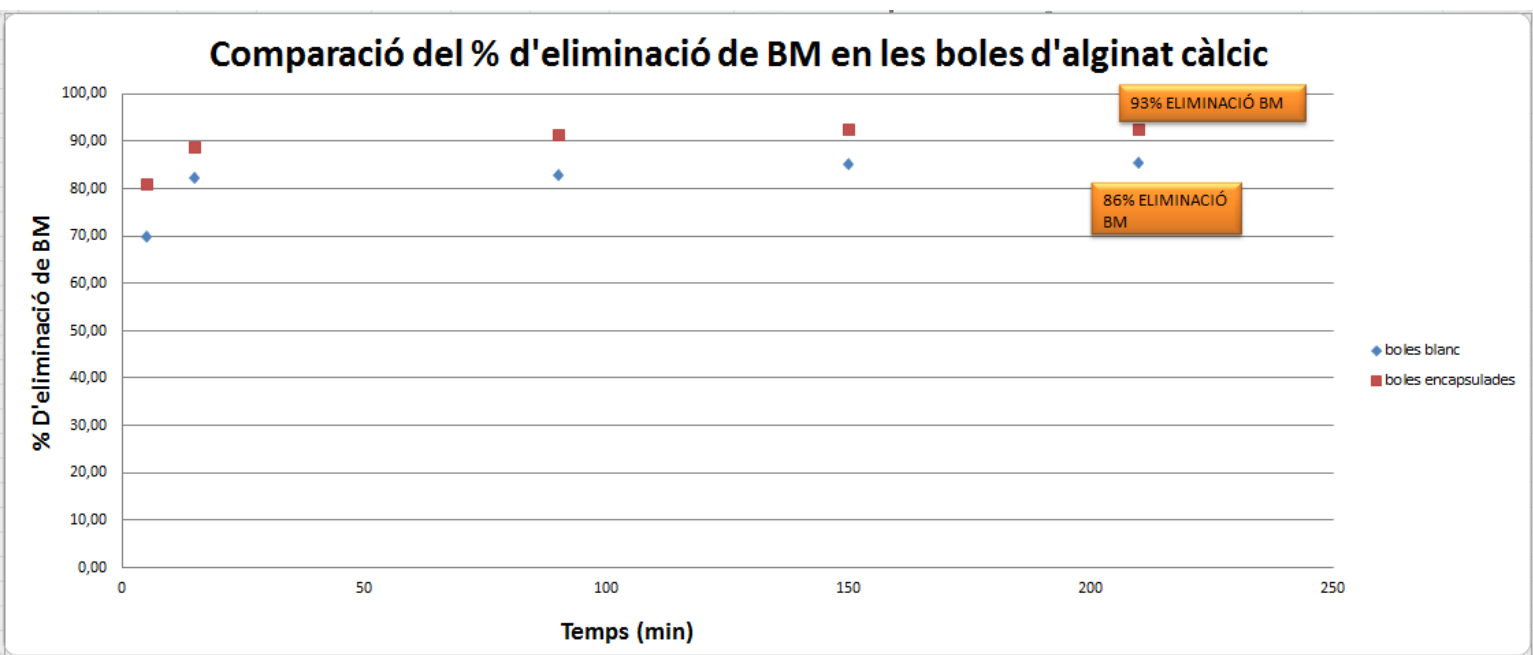


Figura 38. Comparació del % d'eliminació del blau de metilè per les boles d'alginat de calci, i les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci.

Per tal de discutir els resultats obtinguts s'ha preparat una taula amb els percentatge de sorció en relació amb el temps

Taula 8. Percentatge d'eliminació del BM en els diferents tipus de peles de mandarina.

Format peles de mandarina	%d'eliminació del BM	Temps (min)
Peles tallades quadrades Hidratades	32	90
Peles tallades rectangulars Hidratades	29	90
Peles tallades quadrades deshidratades	48	30
Peles tallades rectangulars deshidratades	47	15
Boles encapsulades	90	15
Boles blanc	83	15

S'observa en la taula que les boles encapsulades presenten una màxima eliminació del BM, seguit de les peles deshidratades i hidratades. S'ha observat que les peles deshidratades tenen un 20% d'eliminació, però tenen l'inconvenient que deixen anar moltes partícules que interfereixen en la sorció.

Un dels motius pels quals les peles deshidratades tinguin una percentatge d'eliminació lleugerament superior a les hidratades és perquè les peles deshidratades pesen menys i per tant en tenim més quantitat. També s'observa que les peles tallades en forma quadrada tenen més percentatge d'eliminació que les peles tallades en forma rectangular perquè tenen menys superfície i per tant al tenir menys superfície tenen més capacitat de percentatge d'eliminació.

Les boles d'alginat de calci són les que han presentat un percentatge d'eliminació de BM més alt, i per tant es mostren com la millor opció per tal de ser utilitzades com a sorbent.

En quan al temps de contacte es pot observar que la major part de l'eliminació del BM es produeix en els primers minuts. S'observa que la pols de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci presenta un percentatge d'eliminació més ràpid (15 min, 90%), seguit de les peles deshidratades i les hidratades.

Si comparem aquesta capacitat d'eliminació del blau de metilè amb estudis anteriors realitzats per altres autors, podem dir que la pols de mandarina encapsulada té la mateixa eficiència que el carbó actiu (Olivella et al., 2012) on autors han obtinguts percentatge al voltant del 90%. També s'han obtinguts percentatge d'eliminació elevats quan s'ha investigat l'eliminació del blau de metilè per microalgues (90%) (Angulo et al.,2012) i per fulles (98,69%) (Sánchez-Orozco et al.,2018).

En canvi, en altres experiments on s'han utilitzat closques d'ou s'ha calculat un percentatge d'eliminació de BM del 60%.

6. CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha realitzat un estudi de la capacitat de sorció de les peles de mandarina, tant hidratades com deshidratades, de formes diferents i encapsulades amb peles de mandarina respecte el blau de metilè, utilitzat com a contaminant. S'ha investigat també la influència del temps de contacte en la sorció del blau de metilè.

Les conclusions a les que hem arribat d'acord amb els objectius plantejats són les següents:

Objectiu 1. Escollir la pela de fruita objecte d'estudi

La pela de mandarina ha sigut la pela escollida, ja que en les proves realitzades per triar el material adsorbent, ha sigut la pela amb més sorció d'aigua i la sorció més regular.

Objectiu 2. Triar quina longitud d'ona té la màxima absorbància pel blau de metilè. S'observa que l'absorbància és màxima a 665 nm. Per tant aquesta longitud d'ona ha sigut l'escollida per mesurar l'evolució de les absorbàncies en tot el procés de sorció.

Objectiu 3. Investigar la capacitat de les peles de mandarina (hidratades i deshidratades tallades rectangulars i de forma quadrada) com a material adsorbent del blau de metilè i estudiar l'impacte del temps de contacte en el procés de sorció.

Si comparem les peles hidratades amb les deshidratades, podem observar que les peles deshidratades presenten un percentatge d'eliminació més alt (un 20% aprox.) que les peles hidratades. Les peles hidratades presenten una capacitat mitjana d'eliminació de 0.6 gBM/gsorbent. Un dels motius es que les peles deshidratades, al no tenir aigua, pesen menys i tenim més quantitat de sorbent. No obstant, les deshidratades són molt fràgils i es descomponen a l'agitar-les passat 15 minuts, apareixent partícules en suspensió. Si comparem les peles rectangulars amb les quadrades poden observar que les quadrades, al tenir menys superfície tenen una sorció lleugerament més alta que les rectangulars.

Pel que fa al temps de contacte, es pot observar que la major part de sorció es produeix en els primers 30 minuts de contacte.

Objectiu 4. Fer les boles d'alginat de calci.

S'han fet boles d'alginat de calci i s'ha encapsulat pols de pela de mandarina en aquestes boles.

El diàmetre promig d'aquestes boles és de 2'26 mm.

Objectiu 5. Investigar la capacitat de les peles de mandarina encapsulades en boles d'alginat de calci com a material adsorbent del blau de metilè i estudiar l'impacte del temps de contacte en el procés de sorció.

Respecte els resultats de les boles d'alginat de calci encapsulades amb pols de peles de mandarina, hem constatat que aquesta és l'adsorbent més ràpid i eficient: en tan sols 15 minuts s'ha calculat una eliminació del 93% del blau de metilè que inicialment estava en la solució (0,6 g/L).

És important destacar que la major eliminació del BM és deguda a les boles d'alginat de calci (86%), respecte un 6% que exhibeix la pols de mandarina.

Si comparem aquests resultats amb altres estudis realitzats podem constatar que la pols de mandarina encapsulada constitueix un sorbent ràpid i eficient per eliminar el blau de metilè. Moreno et al., 2012 va estudiar l'eliminació del BM en pellofes d'arròs i va obtenir un 99% d'eliminació en 163 min i 10 mg/L de concentració inicial de BM.

Així doncs, malgrat l'eliminació és també molt bona, no és tan ràpida com la que s'ha obtingut en aquest estudi.

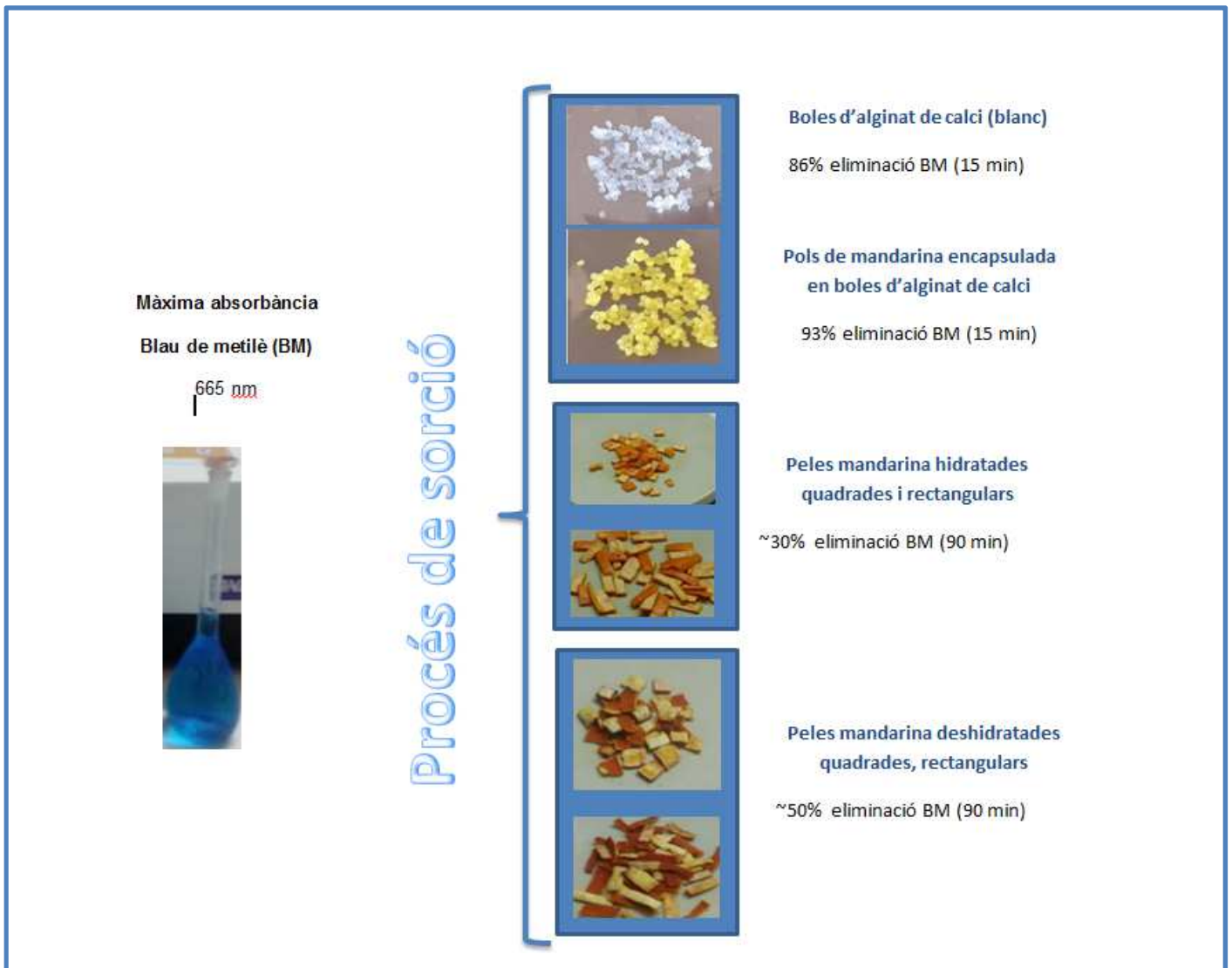
Com a conclusió general, podem dir que la pols de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci presenta una òptima eliminació del blau de metilè i per tant podria constituir un bon sorbent per l'eliminació d'aquest contaminant.

Val a dir que aquest estudi constitueix un estudi preliminar per veure la viabilitat de les peles de mandarina per ser emprades per eliminar el blau de metilè en aigües. És evident que en aigües reals s'han de tenir en compte altres factors ja que les condicions són diferents i hi interaccionen altres contaminants però el primer pas és saber la viabilitat del sorbent i en aquest sentit podem afirmar que la pols de mandarina encapsulada constitueix un bon sorbent per eliminar el blau de metilè.

Finalment, vull dir que amb aquest treball he après molts conceptes sobre l'espectrofotometria, l'absorbància i la transmitància i sobretot he après molt en l'àmbit experimental, a l'hora de fer les boles d'alginat de calci, ja que poder treballar en el laboratori de la UDG m'ha permès poder fer servir aparells que mai havia pogut utilitzar.

Però també m'han sorgit dificultats, sobretot en el temps, ja que malgrat he fet molts experiments, no he pogut fer els experiments de % d'eliminació del BM amb altres peles de fruita i no he pogut estudiar l'efecte del sorbent a diferents concentracions del blau de metilè, és a dir estudiar les isoterms.

Seguidament es presenta un quadre resum dels resultats obtinguts amb els paraules clau del treball.



Paraules clau: peles de mandarina, biosorció, blau de metilè, espectrofotòmetre visible, boles d'alginat de calci

7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

WEBGRAFIA

José González Alfaro. Laboratorio de Microbiología: Instrumentación y principios básicos/ José González Alfaro, Boris González González, Rosa T. Barrial González. La Habana: Editorial Ciencias Médicas; 2004, es pot veure a: <https://www.ecured.cu/Colorante>

Àngeles Mèndez (2013). Colorantes quimicos y alimentarios, es pot veure a: <https://quimica.laguia2000.com/general/colorantes-quimicos-y-alimentarios>

Equipo integrador (2016). Tipo de espectrofotómetros, es pot veure a: <http://usoespectrofotometro.blogspot.com.es/p/explicacion-acerca-del-espectrofotometro.html>

LuisFoo: <https://es.slideshare.net/LuisFoo/espectrofotmetro-33151115>

Estudi de l'adsorció de diversos contaminants inorgànics en aigües subterrànies mitjançant minerals micronitzats d'hematita, es pot veure a: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/108549/estudi-de-l-adsorci-de-diversos-contaminants-inorg-nics-en-aig-es-subterr-nies-mitjan-ant-minerals-micronitzats-d-hematita.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

BIBLIOGRAFIA

Belaz-David N, Decosterd LA, Appenzeller M et al. (1997). Spectrophotometric determination of methylene blue in biological fluids after ion-pair extraction and evidence of its adsorption on plastic polymers. *Eur J Pharm Sci*, 5, 335–345

British Pharmacopoeia Commission (2005). British Pharmacopoeia 2005. London: Medicines and Healthcare products Regulatory Agency.

DiSanto AR, Wagner JG (1972). Pharmacokinetics of highly ionized drugs. I. Methylene blue—whole blood, urine, and tissue assays. *J Pharm Sci*, 61(4), 598–602.

Jové P. (2005). Caracterització del suro i subproductes de la indústria surera. Valoració d'aquests com a biosorbents d'hidrocarburs aromàtics policíclics en aigües d'esorrentia. Tesis doctoral. Universitat de Girona.

Olivella MA, Fiol N, de la Torre F, Poch J, Villaescusa I (2012). A mechanistic approach to methylene blue sorption on two vegetable wastes: cork bark and grape stalks ." *Bioresources* 7, 3340-3354.

IARC monographs-108. *Methylene blue*. Recuperat de <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono108-06.pdf>

Oz M, Lorke DE, Hasan M, Petroianu GA (2011). Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Med Res Rev*, 31, 93–117.

PubChem (2013). *Methylene blue*. *Pubchem database*. National Center for Biotechnology Information. Recuperat de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Rengelshausen J, Burhenne J, Fröhlich M et al. (2004). Pharmacokinetic interaction of chloroquine and methylene blue combination against malaria. *Eur J Clin Pharmacol*, 60, 709–715.

Ruiz D (2012). Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

Sánchez-Orozco R, Martínez-Juan M, García-Sánchez J J, Ureña-Nuñez F (2018) Removal of methylene blue from aqueous solution using Typha stems and leaves. *Bioresources*, 13, 1696-1710.

US Pharmacopeial Convention (2013). *Methylene blue*. United States Pharmacopeia, USP36. Rockville (MD): The United States Pharmacopeial Convention.

Vijayaraghavan K., Yun Y.S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.*, 26, 266-291.

Yang F, Xia S, Liu Z et al. (2011). Analysis of methylene blue and its metabolites in blood by capillary electrophoresis/electrospray ionization mass Methylene blue 183 spectrometry. *Electrophoresis*, 32, 659–664.

8. ANNEX

TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BALAU DE METILÈ (BM) PER LES PELES DE MANDARINA

Taula 1. Absorbàncies (nm) obtingudes a 665 nm en el procés de sorció del BM per les peles de mandarina tallades allargades i quadrades.

Absorbàncies (nm)		
t(min)	peles allargades	peles quadrades
5 min	0,8045	0,7932
	0,8046	0,7929
Mitjana	0,80455	0,79305
15 min	0,7222	0,7001
	0,7151	0,6992
Mitjana	0,71865	0,69965
30 min	0,7001	0,7055
	0,6992	0,7089
Mitjana	0,69965	0,7072
90 min	0,668	0,6445
	0,6682	0,6432
Mitjana	0,6681	0,64385
120 min	0,6821	0,6328
	0,6834	0,6326
Mitjana	0,68275	0,6327
3 h	0,683	0,6535
	0,6821	0,6527
Mitjana	0,68255	0,6531
4 h	0,6887	0,6394
	0,6834	0,6386
Mitjana	0,68605	0,639
5 h	0,6955	0,6358
	0,6914	0,6358
Mitjana	0,69345	0,6358
6 h	0,6996	0,6536
	0,6998	0,6513
Mitjana	0,6997	0,65245

Taula 2. Concentracions de BM (g/L) obtingudes al llarg del temps en el procés de sorció del BM per les peles.

CONCENTRACIONS (g/L)		
t(min)	peles allargades	peles quadrades

<i>Ci</i>	0,6025	0,6025
5	0,5115	0,5041
15	0,4563	0,4490
30	0,4441	0,4421
90	0,4238	0,4083
150	0,4332	0,4011
210	0,4331	0,4142
270	0,4354	0,4051
330	0,4342	0,4097

Taula 3. Percentatge de sorció del BM per de les peles de mandarina tallades allargades i quadrades en funció del temps.

t(min)	%SORCIÓ	
	Allargades	Quadrades
5	15,10	16,33
15	24,26	25,49
30	26,29	26,63
90	29,65	32,24
150	28,09	33,43
210	28,11	31,25
270	27,74	32,76
330	27,93	32,01

Taula 4. Sorció, expressada en massa de mandarina (q), del blau de metilè.

t(min)	q (gBM/gSORBENT)	
	Sorció en pes de sorbent	
	Allargades	Quadrades
5	0,303	0,328
15	0,487	0,512
30	0,528	0,535
90	0,596	0,647
150	0,564	0,671
210	0,565	0,628
270	0,557	0,658
330	0,561	0,643

TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BALAU DE METILÈ (BM) PER LES PELES DE MANDARINA SEQUES

Taula 5. Absorbàncies (nm) obtingudes a 665 nm en el procés de sorció del BM per les peles de mandarina seques tallades allargades i quadrades.

t(min)	Absorbàncies (nm)	
	peles allargades	peles quadrades
5 min	0,5452	0,5616
	0,5453	0,5605
Mitjana	0,54525	0,56105
15 min	0,5357	0,5256
	0,5364	0,5265
Mitjana	0,53605	0,52605
30 min	0,5797	0,5106
	0,5794	0,5109
Mitjana	0,57955	0,51075
90 min	0,6442	0,5754
	0,6428	0,5677
Mitjana	0,6435	0,57155
150	0,6927	0,6297
	0,6988	0,6247
Mitjana	0,69575	0,6272
210	0,7183	0,6757
	0,7144	0,6832
Mitjana	0,71635	0,67945
270	0,7562	0,7387
	0,7506	0,7291
Mitjana	0,7534	0,7339

Taula 6. Concentracions de BM (g/L) obtingudes al llarg del temps en el procés de sorció del BM per les peles de mandarina seques tallades allargades i quadrades.

CONCENTRACIONS (g/L)		
t(min)	peles allargades	peles quadrades
<i>C_i</i>	0,6025	0,6025
5	0,3249	0,3347
15	0,3192	0,3130
30	0,3462	0,3035
90	0,3859	0,3412
150	0,4184	0,3758
210	0,4312	0,4083
270	0,4542	0,4421

Taula 7. Percentatge de sorció del BM per de les peles de mandarina seques tallades allargades i quadrades en funció del temps.

t(min)	%SORCIÓ	
	Allargades	Quadrades
5	46,16	44,54
15	47,11	48,14
30	42,63	49,72
90	36,05	43,46
150	30,67	37,73
210	28,55	32,35
270	24,73	26,74
330	100,00	100,00

Taula 8. Sorció, expressada en massa de peles de mandarina seques (q), del blau de metilè (BM).

t(min)	q (gBM/gSORBENT)	
	Sorció en pes de sorbent	
	Allargades	Quadrades
5	0,929	0,896
15	0,948	0,968
30	0,858	1,000
90	0,725	0,874
150	0,617	0,759
210	0,574	0,651
270	0,498	0,538

TAULES CORRESPONENTS AL PROCÉS DE SORCIÓ DEL BLAU DE METILÈ (BM) PER LA POLS DE PELA DE MANDARINA ENCAPSULADA EN BOLES D'ALGINAT DE CALCI

Taula 9. Absorbàncies (nm) obtingudes a 665 nm en el procés d'eliminació del BM per les boles d'alginat de calci (blanc) i la pols de les peles de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci.

Absorbàncies (nm)	
boles blanc	boles encapsulades
0,2683	0,1558
0,2672	0,1554
0,26775	0,1556
0,1418	0,0686
0,1421	0,0678
0,14195	0,0682
0,1349	0,0394
0,1351	0,041
0,135	0,0402
0,1072	0,026
0,1081	0,0267
0,10765	0,02635
0,1035	0,0252
0,104	0,0246
0,10375	0,0249

Taula 10. Concentracions de BM (g/L) obtingudes al llarg del temps en el procés d'eliminació del BM per les boles d'alginat de calci (blanc) i la pols de les peles de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci.

CONCENTRACIONS (g/L)		
t(min)	boles blanc	boles encapsulades
<i>Ci</i>	0,617	0,64432
5	0,1865	0,1226
15	0,1148	0,0728
90	0,1109	0,0569
150	0,0953	0,0490
210	0,0931	0,0482

Taula 11. Percentatge d'eliminació del BM en funció del temps per les boles d'alginat de calci (blanc) i la pols de les peles de mandarina encapsulada en boles d'alginat de calci.

%ELIMINACIÓ		
t(min)	boles blanc	boles encapsulades
5	69,77	80,97
15	82,18	88,69
90	82,79	91,17
150	85,21	92,39
210	86	93