



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MONITOREO ELECTROANALÍTICO DEL PROCESO DE
ADSORCIÓN DE Pb(II) POR BIOMASA DE DESECHO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

ANA CRISTINA PERDOMO MARÍN

MÉXICO, D.F.

2013





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dra. Liliana Virginia Raquel Saldivar y Osorio.

VOCAL: Profesor: Dr. José Alejandro Baeza Reyes.

SECRETARIO: Profesor: Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.

1er. SUPLENTE: Profesor: Q.F.B. Gloria García Ramírez.

2° SUPLENTE: Profesor: M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química Microanalítica. Laboratorios anexos 3E y 3F. Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. José Alejandro Baeza Reyes

Supervisor técnico:

M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza

Sustentante:

Ana Cristina Perdomo Marín

Índice

Abreviaturas.....	6
Introducción.....	8
Objetivos e hipótesis.....	10
Capítulo 1: Marco teórico	
1.1 Plomo	
1.1.1 Propiedades físicas.....	12
1.1.2 Propiedades químicas.....	12
1.1.3 Toxicidad.....	17
1.1.4 Efectos en el medio ambiente	19
1.2 Adsorción.....	20
1.2.1 Clasificación.....	20
1.2.2 Isotermas de adsorción.....	22
1.2.3 Isotherma de Langmuir.....	24
1.2.4 Otras isotermas.....	26
1.2.5 Aproximaciones al cálculo.....	28
1.3 Biosorción.....	30
1.3.1 Panorama general.....	30
1.3.2 Biosorbentes.....	31
1.4 Electroquímica.....	35
1.4.1 Reacciones redox y electroquímicas.....	35
1.4.2 Procesos electródicos.....	36
1.4.3 Doble capa eléctrica.....	39
1.4.4 Polarización.....	40
1.4.5 Transporte de materia	43
1.4.7 Celdas electroquímicas.....	45
1.4.8 Instrumentación.....	46
1.4.8.1 Electroodos.....	48
1.4.8.2 Electrolitos.....	50
1.4.9 Técnicas electroquímicas.....	51

Capítulo 2: Sección experimental

2.1 Cronopotenciometría.....	53
2.1.1 Objetivos.....	54
2.1.2 Hipótesis.....	54
2.1.3 Técnica electroquímica.....	54
2.1.4 Materiales y reactivos.....	58
2.1.5 Instrumentación.....	59
2.1.6 Método.....	61
2.1.6.1 Determinación de la concentración.....	61
2.1.6.2 Biosorción.....	63
2.1.7 Resultados.....	64
2.1.8 Conclusiones particulares.....	68
2.2 Voltamperometría lineal.....	69
2.2.1 Objetivos.....	70
2.2.2 Hipótesis.....	70
2.2.3 Técnica electroquímica.....	70
2.2.4 Materiales y reactivos.....	73
2.2.5 Instrumentación.....	74
2.2.6 Método.....	76
2.2.6.1 Determinación de la concentración.....	76
2.2.6.2 Biosorción.....	78
2.1.7 Resultados.....	79
2.1.8 Conclusiones particulares.....	85
2.3 Polarografía clásica.....	86
2.3.1 Objetivos.....	86
2.3.2 Hipótesis.....	86
2.3.3 Técnica electroquímica.....	87
2.3.4 Materiales y reactivos.....	90
2.3.5 Instrumentación.....	92
2.3.6 Método.....	93

2.3.6.1 Determinación de la concentración.....	94
2.3.6.2 Biosorción.....	97
2.3.7 Resultados.....	97
2.3.8 Conclusiones particulares.....	100
Capítulo 3: Conclusiones	
3.0 Conclusiones.....	101
3.1 Perspectivas.....	107
Bibliografía.....	108
Anexos.....	115

Abreviaturas

q	Cantidad de adsorbato retenida por cantidad específica de adsorbente [mg g^{-1}]
q_{max}	Cantidad máxima de adsorbato retenido [mg g^{-1}]
K_L	Constante de Langmuir [L mg^{-1}]
K	Constante de formación de capas superiores
K*	Constante de formación de monocapa
C_f	Concentración residual de adsorbato [mg L^{-1}]
K_F	Constante de Freundlich [$\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$]
θ	Grado de recubrimiento
R	Constante universal de los gases [$8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
T	Temperatura [K]
ΔQ	Variación de la energía de adsorción [kJ mol^{-1}]
K_T	Constante de equilibrio de Temkin [L mg^{-1}]
y	Variable dependiente la ecuación de una línea recta
m	Pendiente en la ecuación de una línea recta
x	Variable independiente en la ecuación de una línea recta
b	Ordenada al origen en la ecuación de una línea recta
F	Constante de Faraday [$96\,485.34 \text{ C mol}^{-1}$]
i	Intensidad de corriente [mA]
ΔE	Diferencia de potencial eléctrico [V]
E_{ap}	Potencial aplicado [V]
Ox_{dis}	Oxidante en el seno de la disolución
Ox_{ele}	Oxidante en las inmediaciones del electrodo
Red_{dis}	Reductor en el seno de la disolución
Red_{ele}	Reductor en las inmediaciones del electrodo
IR	potencial de caída óhmica [V]
η	Sobretensión [V]

J(x)	Función que describe el flujo de materia hacia el electrodo
D_i	Coeficiente de difusión [cm ² s ⁻¹]
Z_i	Carga de la especie i
ENH	Electrodo normal de Hidrógeno
ER	Electrodo de referencia
EA	Electrodo auxiliar
ET	Electrodo de trabajo
FEM	Fuerza electromotriz
i_T	Intensidad de corriente total [A]
E°	Potencial estándar [V]
τ	Tiempo de transición [s]
C_{ox}(x = 0), C_{red}(x = 0)	Concentraciones del oxidante y reductor al electrodo [mol L ⁻¹]
E_{τ/4}	Potencial al cual el tiempo es una cuarta parte del tiempo de transición [V]
n	Número de electrones transferidos
MM	Masa molecular [g mol ⁻¹]
v	Velocidad de barrido [V s ⁻¹]
i_p	Intensidad de corriente de pico [A]
E_p	Potencial de pico [V]
i_d	Intensidad de corriente de difusión [A]

Introducción

El uso de acumuladores de plomo, aditivos organoplúmbicos en gasolinas y la escasa regulación de la disposición de residuos industriales ha ocasionado que dicho metal pesado sea un contaminante importante a nivel mundial. En México más del 70 por ciento de los cuerpos acuáticos presenta algún grado de contaminación¹.

La peligrosidad del plomo radica en su capacidad para acumularse en organismos vivos, en los que actúa como veneno metabólico general provocando desórdenes neurológicos, renales y reproductivos.

Los métodos convencionales para remover metales pesados de efluentes industriales son costosos y generan residuos. La biosorción es una técnica que posee varias ventajas: bajo costo, alta eficiencia, producción escasa de residuos y la posibilidad de recuperar los metales extraídos. Incluso supera a otros métodos biotecnológicos como la bioacumulación en plantas vivas, que requiere de un suministro de nutrientes complicado y la construcción de biorreactores.

Lejos de llevar a cabo un análisis cuantitativo estricto de plomo en disolución acuosa, el objetivo de este trabajo es demostrar que materia orgánica de desecho cotidiano en la Ciudad de México posee capacidad de biosorción frente a este metal.

No se pretendió hacer un estudio exhaustivo de la biomasa, sino encontrar las tendencias generales de su comportamiento en este fenómeno. El fin a largo plazo es que esta materia orgánica pueda utilizarse como una opción de materiales biosorbentes de bajo costo.

En el diseño de la metodología experimental se buscó realizar un procedimiento fácil y accesible. Se utilizó al complejo $[PbCl]^+$ y al catión Pb^{2+} como adsorbatos, y bagazo de zanahoria, cáscaras de naranja, el contenido de las bolsitas de té negro después de utilizarse y residuos de café como adsorbentes.

¹ **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat).** *Informe Estadísticas del agua en México, edición 2011. Comisión Nacional del Agua (Conagua).* Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.pdf>.

Se analizó la influencia del catión presente en la disolución, el perfil isotérmico, y se ajustaron los datos de concentración obtenidos a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para llevar a cabo un análisis fisicoquímico a partir del cálculo de las constantes asociadas a éstos.

En la primera parte de la sección experimental se determinó la concentración del complejo $[\text{PbCl}]^+$ en la disolución por medio de Cronopotenciometría. Luego se empleó Voltamperometría lineal como técnica analítica. Finalmente, en el último apartado se determinaron las concentraciones residuales de Pb^{2+} haciendo uso de Polarografía Lineal.

Objetivos

- Demostrar la capacidad de adsorción de biomasa de desecho cotidiano en la Ciudad de México.
- Determinar el perfil de adsorción de acuerdo a la clasificación de Brunauer.
- Ejecutar una primera evaluación de los parámetros asociados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para caracterizar el proceso.

Hipótesis

- Si la concentración de plomo en la disolución disminuye en contacto con la biomasa, entonces ésta es capaz de adsorber al catión metálico.
- Si se considera que la adsorción estudiada involucra una superficie compleja, el perfil de adsorción deberá ser diferente al tipo I.
- El cálculo de los parámetros involucrados en las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin permitirá conocer características específicas del proceso estudiado.

Parte de este trabajo se presentó en el VII congreso internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, el cual se llevó a cabo en la Habana, Cuba, del 9 al 12 de octubre del 2012. (Ver anexos)

Capítulo 1: Marco teórico

1.0 Plomo

El plomo es uno de los metales más conocidos y utilizados en la industria química debido a su maleabilidad, bajo punto de fusión, inercia frente a ácidos diluidos y resistencia al paso de radiación ionizante. Este metal es la materia prima en la elaboración de tuberías, recipientes y revestimientos resistentes a ácidos, baterías, municiones, soldaduras y láminas de blindaje. En esta sección se presentan algunas de sus propiedades físicas y químicas, además de los efectos de su acumulación en el medio ambiente y organismos vivos.

1.1 Propiedades Físicas

- Su masa molar es 207.2 g/mol y su densidad es 11.35 g cm⁻³.
- Tiene valor de 1 en la escala de dureza de Mohs.
- En estado sólido presenta estructura cristalina cúbica.
- Su capacidad calorífica a 20°C es 0.003 cal g⁻¹.
- Funde a 327.4°C y ebulle a 1740°C.

1.1.2 Propiedades químicas

El catión Pb²⁺ en disolución acuosa se hidroliza parcialmente al disminuir la acidez del medio, dando origen a los respectivos complejos hidróxido solubles y eventualmente al hidróxido molecular insoluble. En la figura 1.1 se muestra el diagrama unidimensional de zonas de predominio (DUZP) ácido-base para los hidróxidos solubles de Pb²⁺ (pC₀<pS₀).

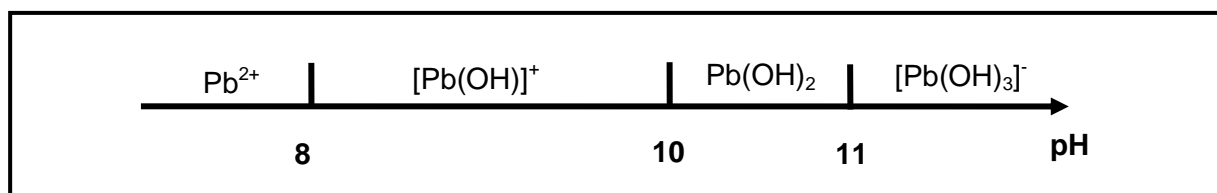


Figura 1.1. Diagrama unidimensional de zonas de predominio (DUZP) ácido-base para los hidróxidos solubles de Pb²⁺.

En la figura 1.2 se presenta el predominio de las especies en disolución acuosa y su coexistencia con la fase condensada $\text{Pb(OH)}_2\downarrow$, que a concentración 0.1 mol/L precipita a un valor de pH aproximado de 7 y se redisuelve en medios muy alcalinos formando la especie $[\text{Pb(OH)}_3]^-$.

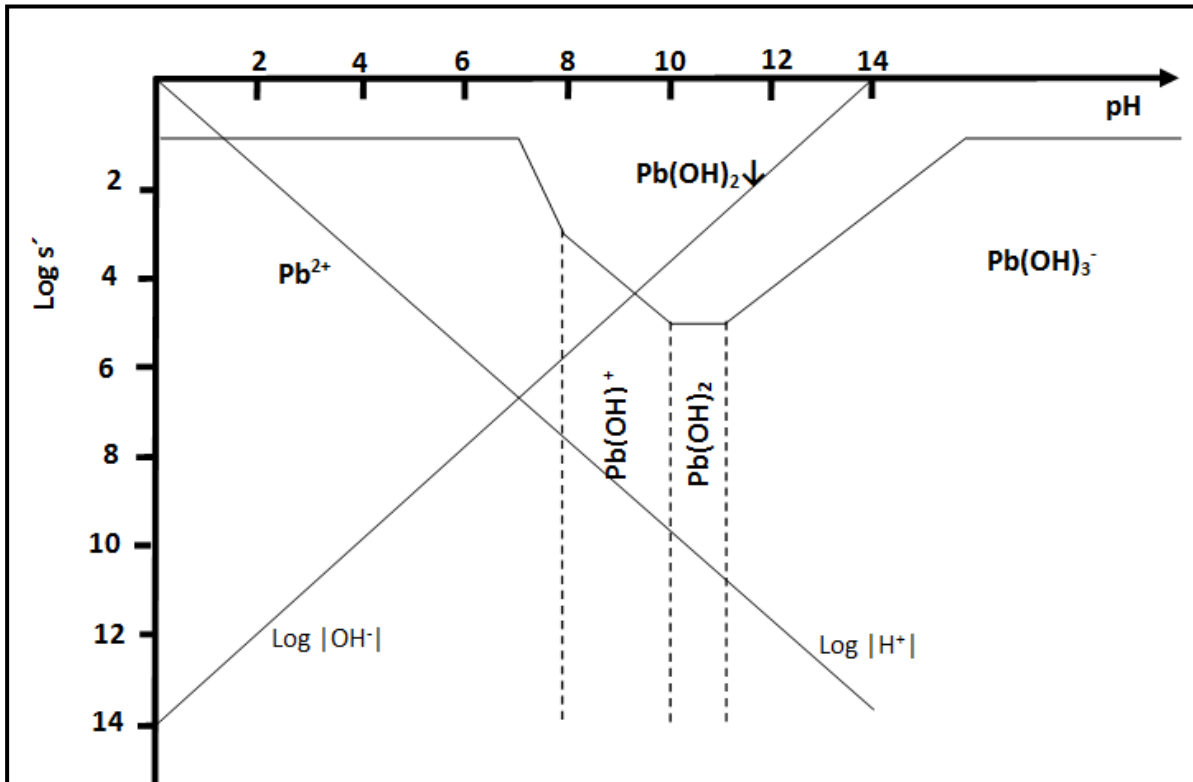


Figura 1.2. Diagrama de solubilidad condicional para los complejos hidróxido del catión Pb^{2+} cuando $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

Se emplearon dos disoluciones en los experimentos realizados, ambas se prepararon en medio acuoso amortiguado a $\text{pH}=1$ para evitar la presencia de los hidróxidos solubles o el precipitado. La disolución de trabajo 1 se preparó a $\text{pH}=1$ y $\text{pCl}=1$, con el fin de propiciar la formación del complejo $[\text{PbCl}]^+$ y comparar el proceso de adsorción frente a dos especies de plomo.

En las figuras 1.3 y 1.4 respectivamente, se presenta el DUZP y el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas bajo las condiciones de amortiguamiento antes mencionadas.

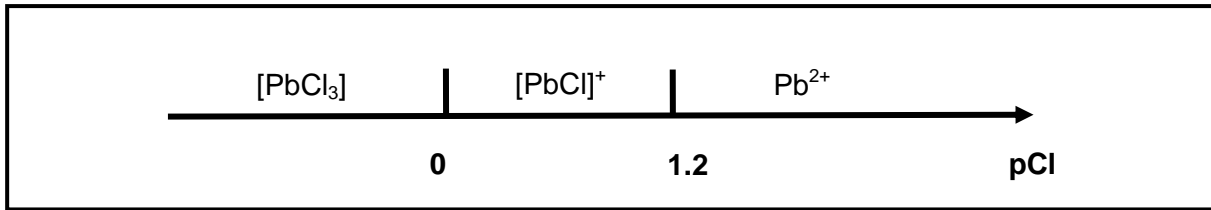


Figura 1.3. Diagrama unidimensional de zonas de predominio (DUZP) para Pb^{2+} en función del pCl .

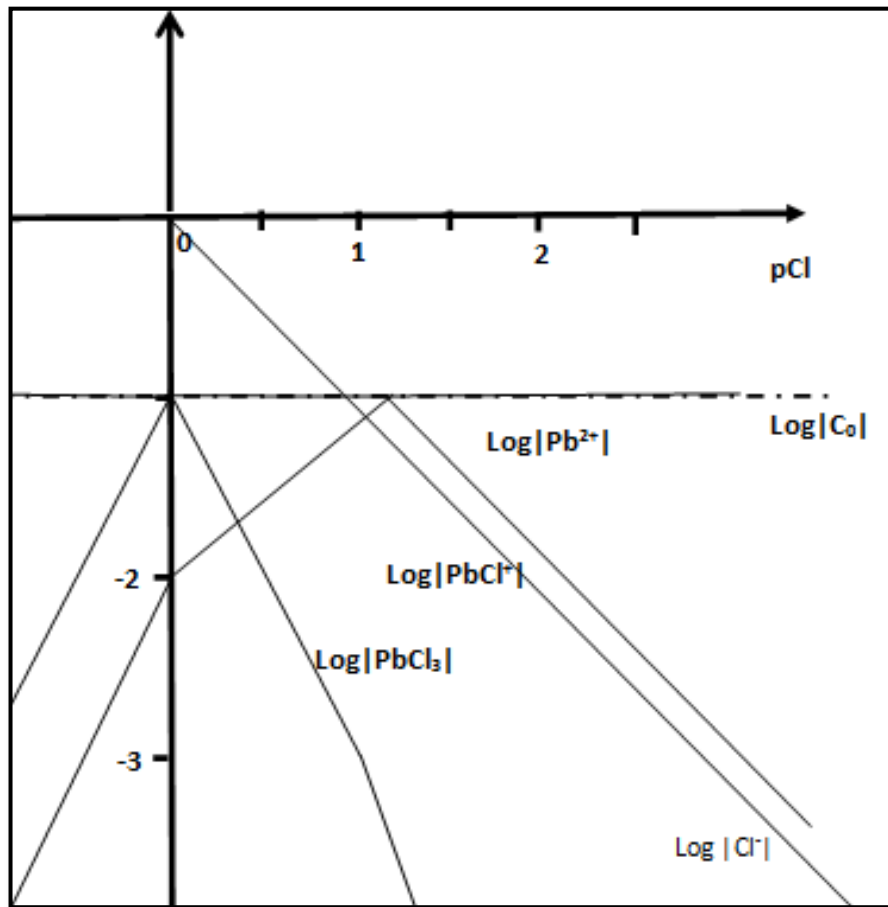


Figura 1.4. Diagrama logarítmico de la concentración molar efectiva de Pb^{2+} en función del pCl ($C_0=0.1 \text{ mol/L}$).

Por otro lado, para explicar el comportamiento redox del plomo es necesario utilizar el diagrama de Pourbaix (figura 1.5). Se puede observar que la zona de corrosión adquiere valores de potencial que van desde aproximadamente -0.2 hasta 1.6 V. La especie Pb^{2+} predomina en ése intervalo siempre que el pH es menor a 8.

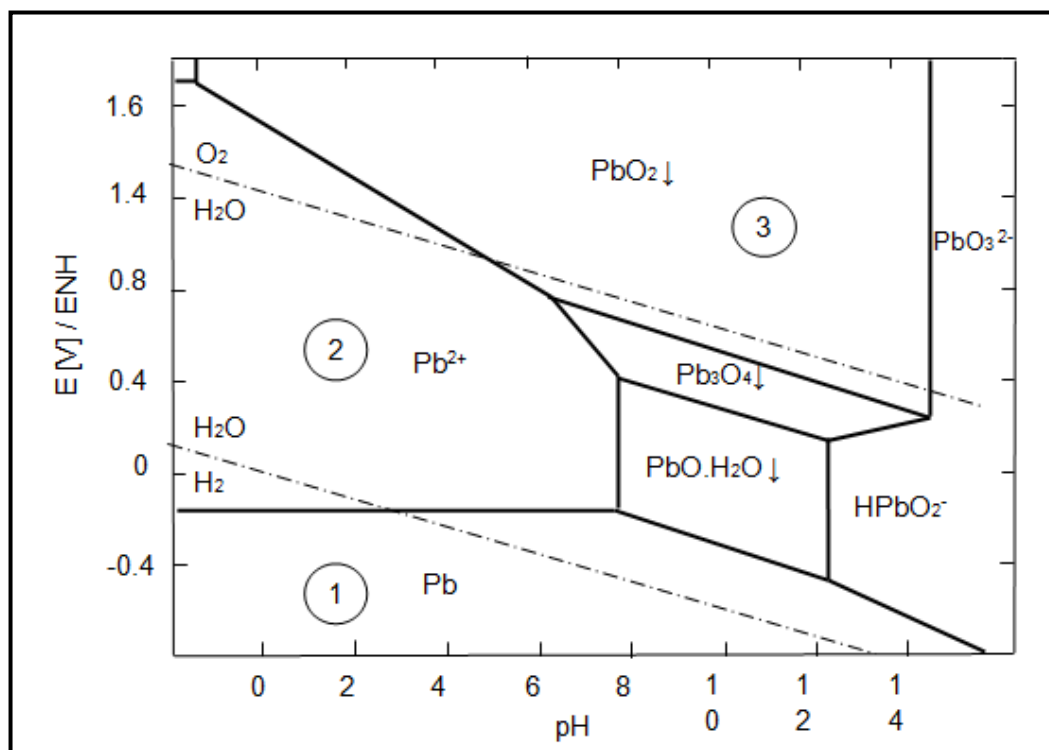


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix para Pb en medio acuoso ($C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$). Se acotó con el número 1 la zona de inmunidad del metal, con 2 la zona de corrosión y 3 la zona de pasivación. (Adaptado²)

Si se considera que la recta asociada al par redox Pb(II)/Pb(0) ($E = -1.3 \text{ V/ENH}$) pasa por debajo del sistema $2\text{H}^+/\text{H}_2$, podría deducirse que especie Pb(II) se forma en medios ácidos no oxidantes; sin embargo, el plomo es inerte frente a ácidos como el clorhídrico y sulfúrico diluidos puesto que se recubre de una capa de las sales insolubles correspondientes. La oxidación del metal ocurre en presencia de ácidos concentrados por la formación del complejo $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ en el caso del clorhídrico y $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ en medio sulfúrico caliente. Otros ácidos de

² Burriel Martí, F. *Química analítica cuantitativa*. Paninfo cengage learning. 18a edición (2008).

origen orgánico como el acético, fórmico, tartárico y cítrico logran disolverlo formando el respectivo complejo orgánico.

Finalmente, es importante mencionar que la presencia del ión Pb(IV) en solución acuosa es hipotética. Solo es posible estabilizar dicho estado de oxidación formando algunos compuestos insolubles como PbO_2 , Pb_3O_4 (Pb_2PbO_4), y los complejos $[\text{PbCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ y $[\text{PbO}_3]^{2-}$ en medios muy alcalinos.

El compuesto representativo de Pb(IV) tetravalente es el $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, el cual ha sido utilizado como antidetonante en combustibles líquidos. Se obtiene tratando una aleación de plomo-sodio con cloruro de etilo en autoclave a 80-100°C, o por electrólisis de disoluciones de NaAlEt_4 o EtMgCl utilizando un ánodo de plomo.³

³ Sharpe, A.G. *Química inorgánica*. Editorial Reverté. Segunda edición (1993).

1.1.3 Toxicidad

Las intoxicaciones por plomo son comunes desde la antigüedad. Los romanos empleaban este metal en la fabricación de utensilios de cocina, tuberías, y endulzaban el vino con “azúcar de plomo” (acetato de plomo). Se estima que la mitad de los emperadores romanos y la aristocracia de esa época sufrieron envenenamiento a causa de plomo (saturnismo).

El plomo se elimina naturalmente del organismo por medio de las heces, la orina y en menor proporción por el sudor y la saliva. No obstante, al alcanzar cierto nivel de concentración, la eliminación de plomo deja de efectuarse satisfactoriamente. Éste se acumula principalmente en los huesos donde es relativamente inerte, pero cuando llega a los tejidos blandos provoca disminución en la supervivencia de los glóbulos rojos y en la tasa de síntesis del grupo hemo.

Los síntomas de envenenamiento por plomo se manifiestan de acuerdo a su concentración en el cuerpo: van desde anemia y jaqueca hasta insuficiencia renal, convulsiones, daño cerebral y en último término la muerte. La intoxicación en adultos ocurre a concentraciones superiores a los 80 ppm.⁸

Los métodos tradicionales para disminuir la cantidad de plomo en huesos y sangre se basan en ingerir agentes quelantes como CaNa_2EDTA , ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico (DMSA), ácido 2,3-dimercaptosulfónico y penicilamina.⁴

En cuanto a las fuentes de exposición, se sabe que en países subdesarrollados el plomo que entra al cuerpo humano proviene de alimentos preparados o almacenados en recipientes de barro vidriado.⁵ En zonas urbanas el plomo entra al organismo humano al inhalar las emisiones de automóviles que consumen gasolina adicionada con tetraetilo de plomo. En México el límite de exposición crónica para población susceptible (niños y ancianos) es 1.5 ppm⁶.

En la figura 1.6 se propone una cadena de propagación de este metal, partiendo de su presencia el aire, hasta llegar a la ingestión humana.

⁴ **Tandon, S. K. et al.** *Efficacy of Combined Chelation in Lead Intoxication*. Chemical Reserch in Toxicology. (1994) 7(5):585-589.

⁵ **INE.** *Metales pesados*. Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales#1>

⁶ **INE.** *Aspectos relevantes sobre el plomo*. Consultado en línea (enero del 2013): <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html>

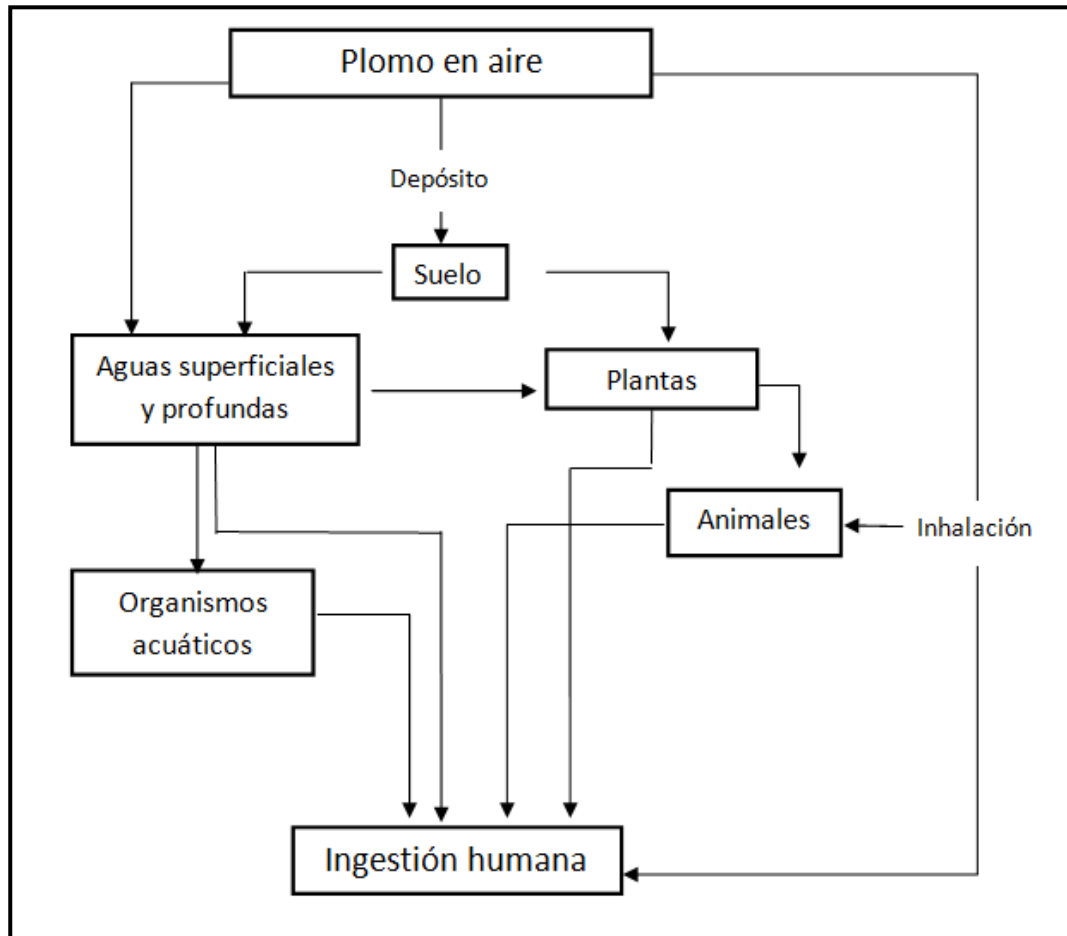


Figura 1.6. Cadena de propagación del Plomo. (Adaptado⁷)

⁷ Corey, O. G. y Galcao, L. Serie vigilancia. Núm 8. Plomo. Centro Panamericano de ecología humana y salud. Organización panamericana de salud (1989).

1.1.4 Efectos en el medio ambiente

El plomo es uno de los contaminantes más peligrosos debido a su alta toxicidad y persistencia en el ambiente. En México este metal se considera como contaminante prioritario; sin embargo, es uno de los residuos peligrosos encontrados con mayor frecuencia en tiraderos clandestinos⁸.

En general el plomo permanece en las capas superiores del suelo, aunque puede pasar a los mantos freáticos en presencia de lluvia ácida o por lixiviación. Así mismo ciertas cantidades de dicho metal provenientes de cañerías o soldaduras pueden liberarse al agua cuando ésta es ácida o blanda.

En medio acuoso dicho metal está presente en su forma iónica con una gran movilidad y biodisponibilidad formando complejos orgánicos que permanecen disueltos por asociación a humus y sedimentos.⁹

En el aire se encuentra PbO en forma de partículas suspendidas como producto de las emisiones de los automóviles. Los compuestos tetraquilplomo son volátiles, de modo que parte de ellos se evapora de la gasolina y entran al medio en forma gaseosa; éstos no son solubles en agua, pero se absorben rápidamente a través de la piel. En el hígado humano forman el ión PbR_3^+ , que es más tóxico y afecta directamente al cerebro.¹⁰

Cuando la concentración de plomo alcanza niveles considerables en el medio ambiente obstaculiza la división celular vegetal y provoca lesiones cromosómicas e interferencias con enzimas ligadas al metabolismo de nitrógeno¹¹.

⁸ **INE.** *Fuentes de contaminación en México.* Consultado en línea (enero del 2013): <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/372/fuentes.html>

⁹ **Kumar, G. V. et al.** *Environmental chemistry for a sustainable world.* Springer Netherlands (2012).

¹⁰ **Baird, C.** *Química ambiental.* Editorial Reverté, 2001, 2da edición. Pp 406-419

¹¹ **INE.** *Metales pesados.* Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales#1>

1.2 Adsorción

Se denomina adsorción al proceso en el cual moléculas en estado gas o en solución se unen a una fase condensada¹². Ocurre cuando la superficie de un sólido presenta afinidad a determinadas moléculas que entran en contacto con ella y éstas son retenidas. La especie que se une a la superficie es el adsorbato y la superficie se denomina adsorbente.

1.2.1 Clasificación

De acuerdo a la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente puede ocurrir una adsorción física o química (fisisorción o quimisorción). La entalpía asociada a cada uno de estos procesos suele ser el parámetro principal para diferenciar entre ambos; aunque, un rasgo característico de la quimisorción es que se detiene una vez que se forma una monocapa.

La adsorción física se lleva a cabo por medio de interacciones electrostáticas de Van der Waals y la energía desprendida es menor a 20 kJ mol^{-1} .

Durante una adsorción química las moléculas se unen a la superficie mediante fuerzas covalentes y buscan posiciones que maximicen su número de coordinación con el adsorbente. La entalpía asociada a este proceso es comparable con la de un enlace químico: entre 100 y 500 kJmol^{-1} .

En la figura 1.7 (ver siguiente página) se muestran los perfiles energéticos correspondientes a cada uno de los tipos de adsorción. La ilustración acotada con A corresponde a una fisisorción y B a una quimisorción. Considerando que en B el mínimo de energía potencial se presenta a una distancia comparativamente menor entre el adsorbato y la superficie, es posible asegurar que una especie quimisorbida se encuentra más cerca de la superficie que una especie que sufre fisisorción. Por último, el esquema marcado con la letra C muestra la aproximación de la molécula a la superficie, su disociación y posterior adsorción.

¹² Masel, I.R. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. (1996).

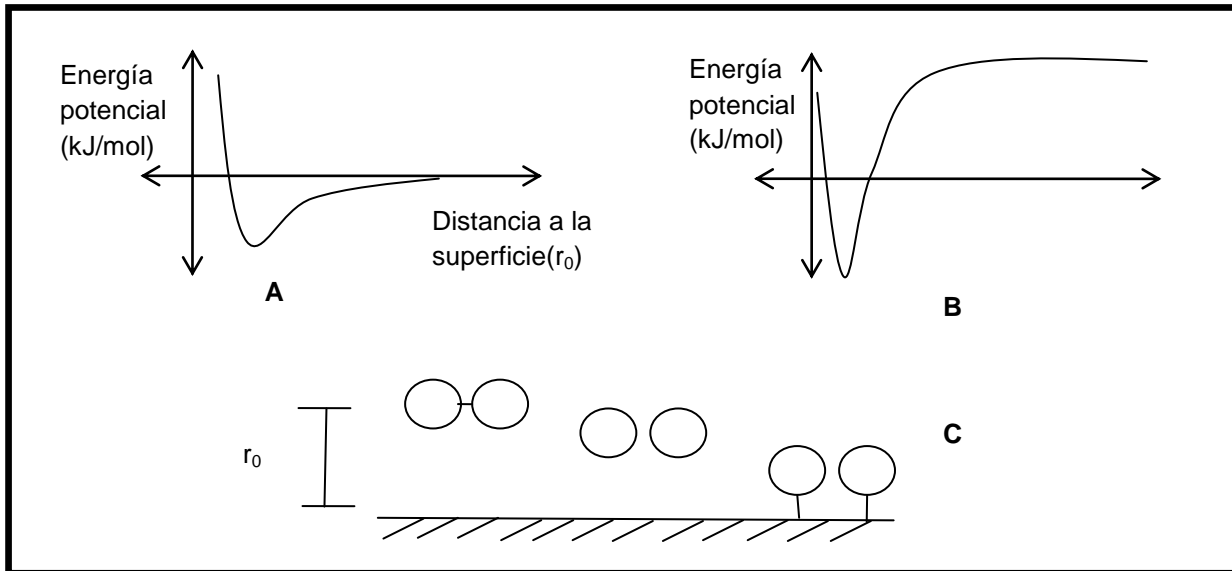


Figura 1.7. Perfiles energéticos de una molécula de gas acercándose a una superficie plana.

Adicionalmente, para que una adsorción química se lleve a cabo debe ocurrir primero la adsorción física, pues de esta manera la energía de activación de la quimisorción no adquiere magnitudes muy altas. En la figura 1.8 se representa en un gráfico de energía potencial la entalpía de adsorción física (A), la entalpía de adsorción química (B) y la energía de activación de quimisorción (C).

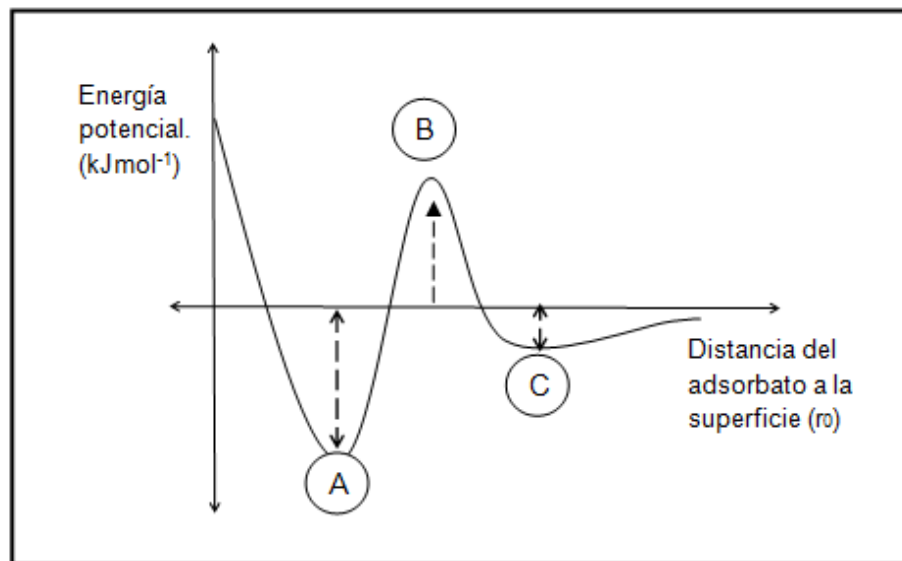


Figura 1.8. Perfil energético para una quimisorción.

1.2.2 Isotermas de adsorción

El fenómeno de adsorción se describe en términos de isotermas. Éstas suelen ser representaciones gráficas de la relación entre la concentración del soluto en la fase líquida o gaseosa y la cantidad de mismo que es o no adsorbida por el sólido a una temperatura dada.¹³

En 1945 Brunauer propuso una clasificación de las tendencias que se observan en la adsorción de gases en sólidos:

- Tipo I. Es la isoterma en donde la cantidad de adsorbato unido a la superficie aumenta proporcionalmente a su concentración hasta que se forma una monocapa. Se describe con el modelo de Langmuir y se observa cuando la magnitud de los poros del sólido es un poco más grande que el diámetro de la molécula adsorbida.
- Tipo II. Se trata de un proceso de adsorción en capas múltiples, por lo que no hay límite de saturación. Se ajusta al modelo de BET.
- Tipo III. Se denomina antilangmuir. Describe el proceso cuando la interacción es pobre a concentraciones bajas de adsorbato y a concentraciones altas se lleva a cabo en multicapas.
- Tipo IV y tipo V: Usualmente se presentan cuando existe adsorción en capas múltiples en sólidos porosos. Al inicio muestran comportamiento de isoterma tipo 2 o 3, pero eventualmente la monocapa alcanza un grosor tal que rellena los poros del material. Como resultado, no pueden adsorberse más moléculas y la superficie se satura.

En la figura 1.9 (ver siguiente página) se presentan las isotermas correspondientes a esta clasificación.

Es importante mencionar que el perfil de adsorción puede definirse a partir de la constante de formación de la monocapa (K^*) y la constante de formación de capas superiores (K). Si el valor de la constante de formación de las capas por encima de la primera es cero, entonces la isoterma es tipo Langmuir. Cuando la constante de formación de la monocapa es mucho mayor que el resto se obtiene una isoterma tipo II. Si la constante de formación de todas las capas es la misma se trata de una isoterma tipo III o antilangmuir. (Ver figura 1.10 en la siguiente página)

¹³ Varcarcel Cases, M. y Gomez Hens, A. *Técnicas analíticas de separación*. Editorial Reverté (1988).

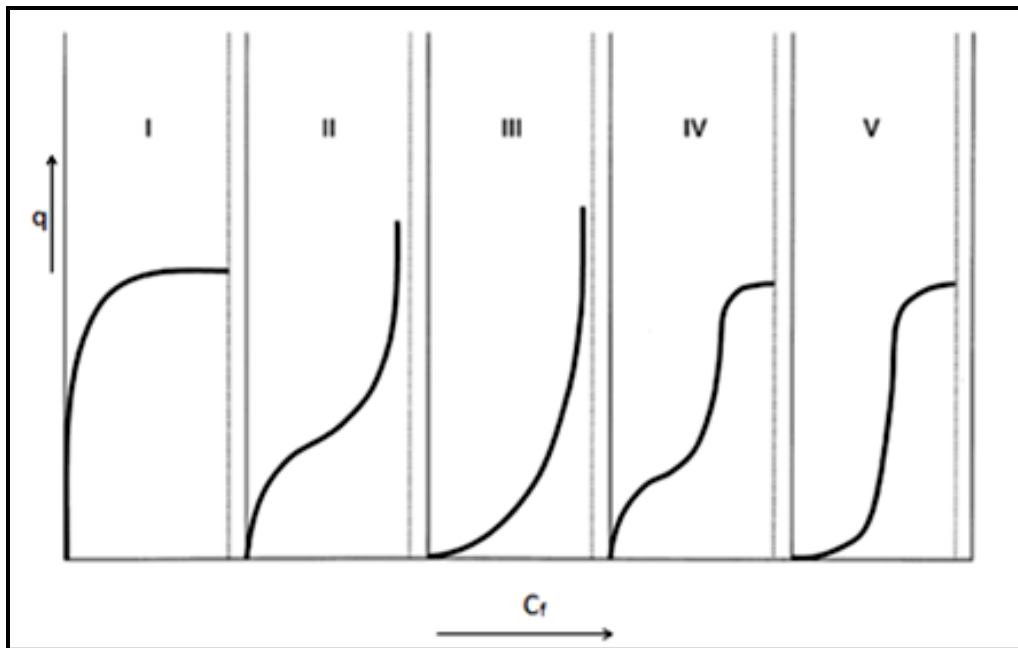


Figura 1.9. Clasificación de las isothermas de adsorción experimentales más comunes: q es la cantidad adsorbida y C_f es la presión o concentración de adsorbato. (Adaptado¹⁴)

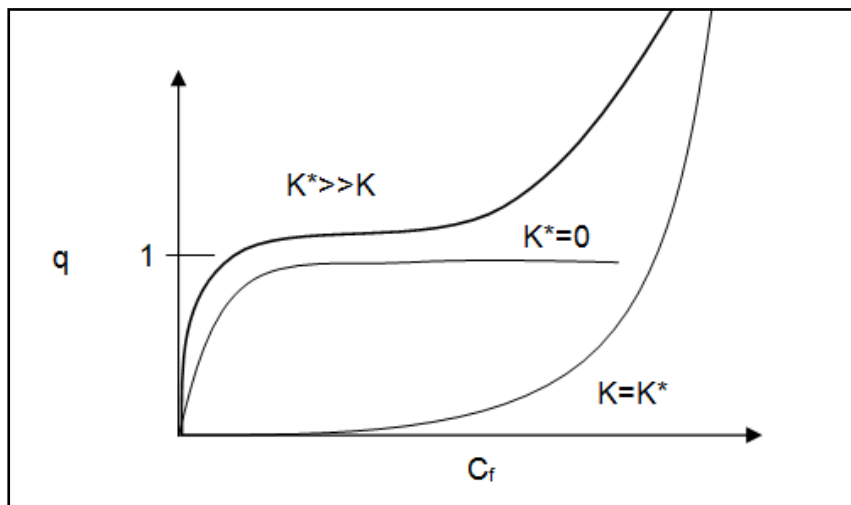


Figura 1.10. Perfiles de adsorción considerando las constante de formación de la monocapa y las capas superiores.

¹⁴ Thomas, W. J. y Crittenden, B. *Adsorption technology and design*. Reed educational and professional publishing (1998).

1.2.3 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es una ecuación que describe el proceso de adsorción cuando se forma una monocapa. Aunque está planteada para describir quimisorción se ajusta a otros sistemas bajo condiciones moderadas.

El modelo matemático se deduce a partir de consideraciones cinéticas, o bien de la constante de equilibrio correspondiente a la siguiente ecuación química:



Donde:

- A es un adsorbato en fase gas.
- S un lugar desocupado en la superficie.
- AS una molécula de A adsorbida en un sitio de la superficie.

Dicha constante puede expresarse en función de la fracción de lugares ocupados en la superficie (X_{AS}) y sitios disponibles (X_S):

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S[P]} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde:

- P es la presión del adsorbato.

O en función del parámetro grado de recubrimiento (θ), que relaciona los sitios disponibles y ocupados:

$$x_{AS} = \theta \quad \text{Ecuación 1.3}$$

$$x_S = (1 - \theta) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

$$K[P] = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Al resolver para θ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{K[P]}{1 + K[P]} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

La cual corresponde a la expresión de la isoterma de Langmuir para adsorción no competitiva y no disociativa, que es válida bajo tres supuestos:

- 1.-La adsorción no puede tener lugar más allá de una monocapa.
- 2.-Todos los centros activos de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.
- 3.-La capacidad de la molécula para adsorberse en un centro determinado es independiente de la ocupación de los centros vecinos.

Para el estudio de adsorción de solutos se utiliza la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_f}{1 + K_L C_f} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Donde:

- q es la cantidad de adsorbato retenida por cantidad específica de adsorbente [mg g^{-1}].
- q_{\max} la cantidad máxima de adsorbato retenido por la superficie (a la cual se forma una monocapa) [mg g^{-1}].
- K_L es la constante de Langmuir (asociada a la capacidad del adsorbente) [L mg^{-1}].
- C_f , la concentración residual de adsorbato [mg L^{-1}].

1.2.4 Otras isothermas

Debido a que el modelo de Langmuir parte de consideraciones ideales, se han propuesto otras isothermas que describen los procesos de adsorción que toman en cuenta factores específicos. Las ecuaciones que se presentan están modificadas para describir el fenómeno de adsorción de solutos.

La isoterma de Freundlich es apropiada para describir adsorción multicapas en superficies rugosas.

Ecuación 1.8

$$q = K_F C_f^{1/n}$$

Donde:

- q es la cantidad de adsorbato retenida por cantidad específica de adsorbente [mg g^{-1}].
- K_F la constante de Freundlich [$\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$].
- C_f , la concentración residual de adsorbato [mg L^{-1}].
- n es un parámetro adimensional relacionado con la afinidad adsorbato-adsorbente.

Por tratarse de una función logarítmica se asume que mientras la concentración de adsorbato aumenta su concentración en la superficie también. Anteriormente esta ecuación era muy utilizada; sin embargo, sólo se ajusta a valores bajos de concentración de adsorbato.

Por otra parte, en la isoterma de Temkin se asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en una monocapa disminuye linealmente con el grado de recubrimiento de la superficie debido a las atracciones adsorbato-adsorbente. Se propone como característica del proceso que la distribución de las energías de adsorción es uniforme hasta alcanzar un máximo.

Ecuación 1.9

$$= \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_f \ln K_T$$

Donde:

- Θ es el grado de recubrimiento ($q q_{\max}^{-1}$).

- R es la constante universal de los gases [8.314 kJ mol⁻¹K⁻¹].
- T la temperatura [K].
- ΔQ (-ΔH), la variación de la energía de adsorción [kJ mol⁻¹].
- C_f, la concentración residual del adsorbato [mg L⁻¹].
- K_T, la constante de equilibrio de Temkin [L mg⁻¹].

Finalmente, la *isoterma de BET* es una extensión del modelo de Langmuir que considera adsorción de capas adicionales. Parte del supuesto de que más de una molécula puede adsorberse en la superficie. La entalpía de adsorción de la primera capa es superior al de las posteriores, que tienen la misma magnitud. Se utiliza frecuentemente para calcular el área de superficies porosas.

Ecuación 1.10

$$q = \frac{K_B c q_{max}}{\left[(C_s - C_f) \left(1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_f}{C_s} \right) \right) \right]}$$

Donde:

- q es la cantidad de adsorbato retenida por cantidad específica de adsorbente [mg g⁻¹].
- C_f, la concentración residual del adsorbato [mg L⁻¹].
- q_{max} la cantidad máxima de adsorbato retenido por la superficie [mg L⁻¹].
- C_s, la concentración de saturación de todas las capas [mg L⁻¹].
- K_B, la constante de BET [L mg⁻¹].

1.2.5 Aproximaciones al cálculo

Es posible obtener los parámetros asociados a cada una de las isothermas mencionadas por medio de la ecuación de una línea recta calculada por el método de los mínimos cuadrados. Para esto es necesario partir de la ecuación de la isoterma en su forma lineal y trazar un gráfico según se muestra en el cuadro 1.1.

La línea recta que se ajusta a los datos debe tener valores de pendiente y ordenada al origen positivos, pues de lo contrario los parámetros calculados no tendrán significado físico.

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Gráfico
Langmuir	$q = \frac{q_m K_L C_f}{1 + K_L C_f}$	$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L q_m} C_f + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_f}\right)$
Freundlich	$q = K_F C_f^{1/n}$	$\ln q = \frac{1}{n} \ln C_f + \ln K_F$ $K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}}$	$\ln q_e = f(\ln C_f)$
Temkin	$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_f \ln K_T$ $\Delta Q = -\Delta H$	$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_f + \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T$	$\theta = f(\ln C_f)$

Cuadro 1.1 Ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Temkin en su forma lineal y el gráfico a realizar para obtener los parámetros correspondientes.

Se considera la estructura de la ecuación lineal:

$$y = mx + b$$

Ecuación 1.11

Donde:

- y es la variable independiente.
- m es la pendiente.
- x la variable dependiente.

- b la ordenada al origen.

En el cuadro 1.2 se presentan las ecuaciones simplificadas para el cálculo de las constantes y parámetros de las isothermas en cuestión.

Isoterma	Parámetros
Langmuir	$q_m = \frac{1}{b}$ $K_L = \frac{1}{mq_m}$
Freundlich	$K_F = e^b$ $n = \frac{1}{m}$ $q_m = K_F C_0^{1/n}$
Temkin	$\Delta Q = \frac{RT}{m}$ $\Delta Q = -\Delta H$ $K_T = e^{\frac{b\Delta Q}{RT}}$

Cuadro 1.2 Ecuaciones simplificadas para el cálculo de los parámetros asociados a las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin.

1.3 Biosorción

La biosorción es un proceso fisicoquímico que consiste en remover metales de efluentes acuosos utilizando un material de origen biológico, vivo o muerto. Las principales ventajas de este método de remediación son su bajo costo de operación, la posible regeneración del biosorbente y la recuperación del metal capturado.

1.3.1 Panorama general

Los métodos fisicoquímicos para remover metales pesados de efluentes industriales como la precipitación, intercambio iónico, filtración, membranas, tecnologías electroquímicas y adsorción con carbón activado, requieren de capital alto para ponerse en práctica. Aunado a esto se encuentra el problema de la generación de residuos secundarios. Una metodología alterna es la bioremediación, la cual incluye entre otros procesos, a la biosorción.

El primer estudio cuantitativo de biosorción de metales fue reportado por L. Hecke, quien capturó cobre con esporas de hongos *T. tritici* y *U. crameri* en 1902. Otros estudios similares se publicaron por F. Pichler y A. Wobler en 1992, quienes capturaron Ag^+ , Cu^{2+} , Ce^{3+} y Hg^{2+} con hongo de maíz.

Más tarde se reportaron las propiedades de remoción de lodos activados frente a ^{239}Pu en aguas residuales industriales. En 1971 se comenzó a usar esta tecnología en el monitoreo de trazas de metales pesados en el medio ambiente. Posteriormente en 1990 se usaron zeolitas para extraer metales pesados de aguas residuales. Se reportó para plomo una capacidad de 1.6 mg/g^{15} .

En el año 2002, estudios de Meunier y colaboradores examinaron la eficiencia de cáscaras de cacao, corteza de cedro, corteza de pino, corteza de abeto, vermiculita y rocas volcánicas en la remoción de plomo de aguas residuales muy ácidas producidas en la remediación de suelos utilizando ácido clorhídrico.¹⁶

¹⁵ **Muraleedharan, T. R et al.** *Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery.* Curr. Sci. (1991) 61: 379-385.

¹⁶ **Meunier, N., Blais, J.-F. y Tyagi, R.D.** *Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination.* Hydrometallurgy. (2002) 67: 19-30.

Actualmente se han reportado múltiples biosorbentes útiles para remover plomo de aguas contaminadas. Entre ellos podemos encontrar cáscaras de almendras¹⁷, pasto¹⁸, quitosano modificado¹⁹, flores²⁰ y algas,^{21,22,23} así como lodo con vegetación muerta.^{24,25}

En la UNAM se ha estudiado la capacidad de biosorción de nopales²⁶, eucalipto²⁷ y alfalfa²⁸ en presencia de Pb y Cd.

1.3.2 Biosorbentes

Los biosorbentes se obtienen comúnmente a partir de organismos vivos que viven en ecosistemas acuáticos, aunque también pueden ser desechos industriales, organismos que se obtienen fácilmente en grandes cantidades de la naturaleza o que se pueden cultivar rápidamente. En general son ricos en carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y fósforo. Poseen grupos funcionales polares y con alta densidad electrónica como carbonilo, hidroxilo,

¹⁷ **Mohammad, R. M. et al.** Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells. *Water Air Soil Pollut* (2009)199: 343–351

¹⁸ **Larenas Uría, C., Andrango, D. e Inga P.** Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja* (2008) 8(2): 3-8.

¹⁹ **Rajendra, D. et al.** Bromine pretreated chitosan for adsorption of lead (II) from water. *Mater. Sci.*(2012) 35(5):875–884.

²⁰ **Horsfall, M. y Spiff A.I.,** Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*. Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol8/issue2/full/4/>

²¹ **Bhavanath, Jha et al.** Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto brown seaweed, *Lobophora variegata* (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies. *Biodegradation* (2009) 20:1–13

²² **Sung, L.H. y Ho Suh, J.** Continuous Biosorption of Heavy Metal Ions by Ca-loaded *Laminaria japonica* in Fixed Bed Column. *Korean J Chem. Eng.* (2000) 17(4): 477-479.

²³ **Gupta, V.K y Rastogi, A.** Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard Mater.* (2008) 152: 407–414

²⁴ **Bulgariu, D. L. et al.** Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto peat. *Chemical Papers*. (2012) 66 (4) 239–247.

²⁵ **Meena, A.K. et al.** Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *J. Hazard Mater.* (2008) 150:619–625.

²⁶ **Fragoso Salas, J.A.** Biosorción de Pb(II), Cd(II), Cu(II), con nopal (*Opuntia* spp.) como una alternativa de bioremediación de suelos contaminados con metales. Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico. (2010) FQ, UNAM.

²⁷ **Martell Ávila, M.H.** Biosorción de Pb²⁺ y Cd²⁺ con semilla de eucalipto (*Sideroxylon*) en batch y en columna. Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico (2008). FQ, UNAM.

²⁸ **Luna Lira, L.** Biosorción de cadmio y plomo por *Medicago sativa* (alfalfa), afinidad de captación de los iones, efecto del pH y cantidad de biomasa. Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico (2008). FQ, UNAM.

sulfato, fosfato, imino, amido y amino, los cuales determinan su capacidad de remoción de diversos contaminantes.²⁹

Éstos materiales se pueden clasificar en 7 grupos según se muestra en el cuadro 1.3.²⁹

Categoría	Ejemplos
Bacteria	Bacterias Gram-positivo Bacterias Gram-negativo Cianobacterias
Fungi	Mohos Hongos Levaduras
Algae	Microalgas Macroalgas Algas pardas Algas rojas
Desperdicios industriales	Residuos de fermentación Residuos de comida y bebidas lodos activados y lodos anaeróbicos
Desechos de la agricultura	Residuos de frutas y vegetales Impurezas y cáscaras de semillas
Residuos naturales	Residuos de plantas Aserrín y corteza de árbol Hierbas
Otros biomateriales	Inulinas Materiales derivados del quitosano y la celulosa

Cuadro 1.3. Clasificación de los materiales utilizados como biosorbentes.

²⁹**Babel, S. y T. A. Kurniawan.** *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review.* J. Hazard. Mater. (2003) B97: 219–243.

Por otro parte, en la figura 1.14 se presenta una clasificación de los posibles mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo el proceso de biosorción.

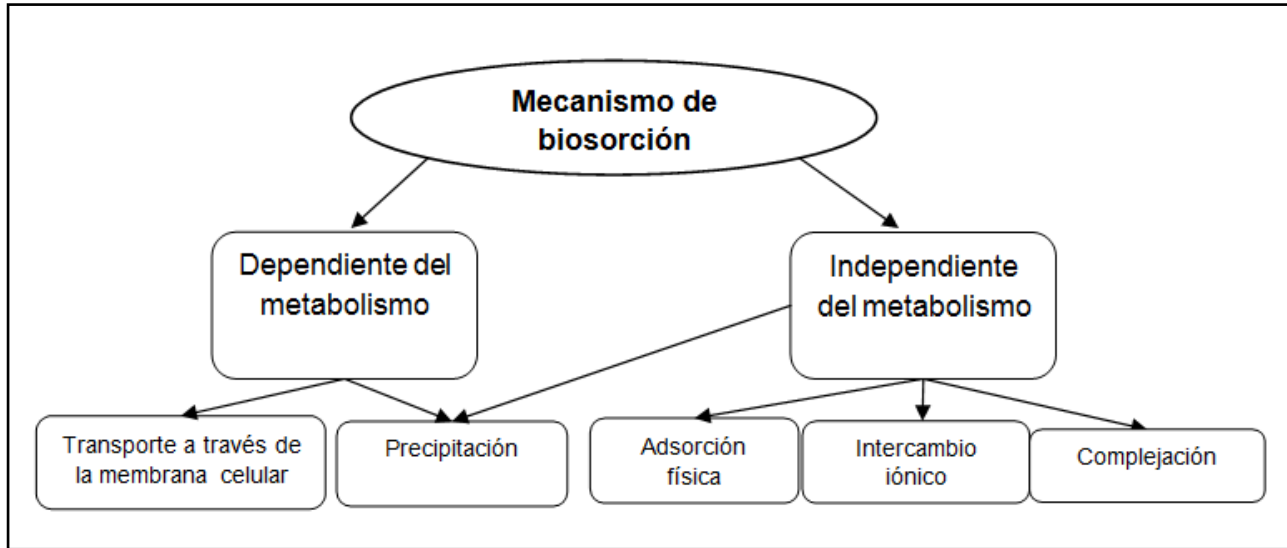


Figura 1.14. Principales mecanismos de biosorción. Adaptado ³⁰

Los biosorbentes propuestos en este trabajo son desechos que se generan cotidianamente en la ciudad de México. Están constituidos principalmente por fibra vegetal, la cual es rica en carbohidratos poliméricos como celulosa, lignina y pectina; no obstante, cada biomasa posee grupos funcionales predominantes. En las siguientes figuras se muestran los compuestos representativos presentes en cada biomasa utilizada. (Ver página siguiente).

Debido a la presencia de estos compuestos y los grupos funcionales ricos en densidad electrónica en los mismos, se propuso que el proceso estudiado es una adsorción física.

³⁰ Donghee, P., Yeoung-Sang, Y. y Yun, J. M. *The Past, Present, and Future Trends of Biosorption*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* (2010) 15:86-102

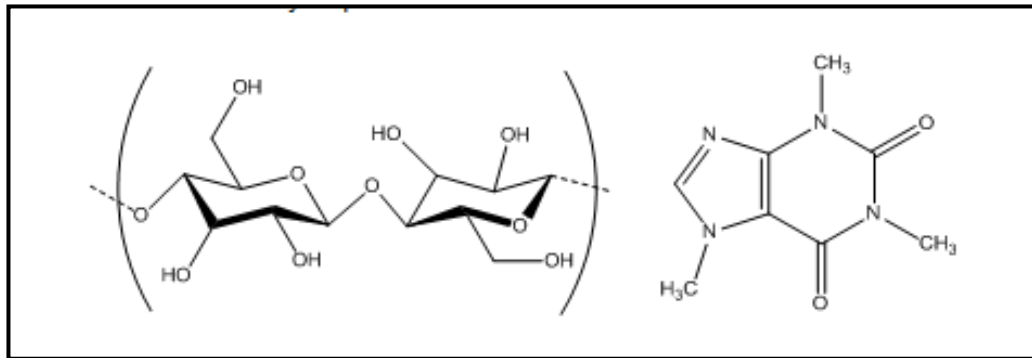


Figura 1.11. De izquierda a derecha: Monómero de la celulosa (Predominante en zanahoria y naranja) y cafeína (en residuos de café y té negro).

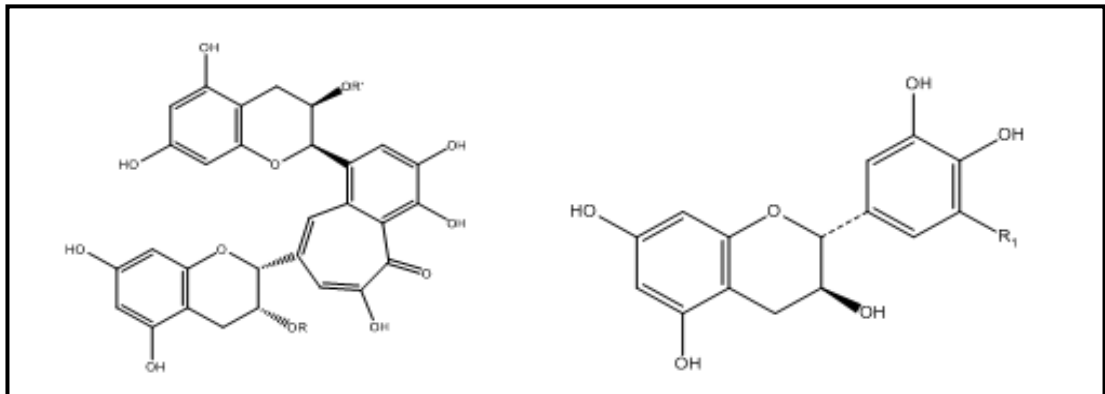


Figura 1.12. A la izquierda Teaflavinas (presentes en el té negro) y a la derecha flavanonas (abundantes en cáscaras de naranja y té negro).

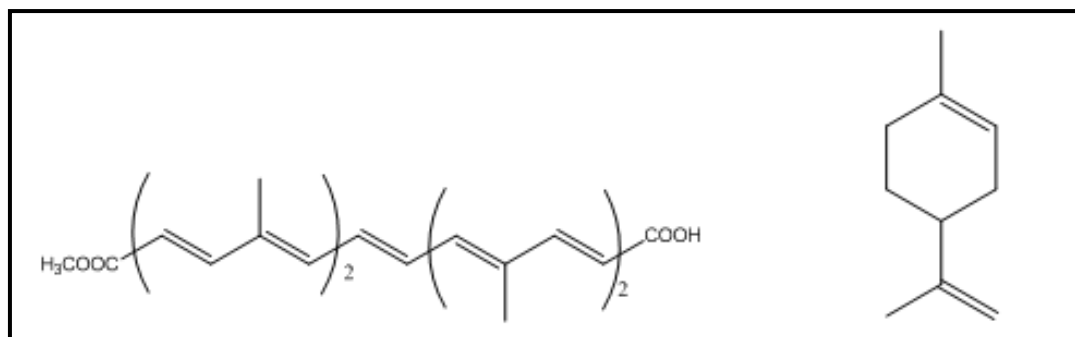


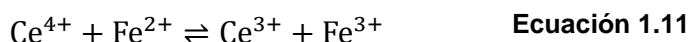
Figura 1.13. A la izquierda un carotenoide (confieren el color anaranjado, presente en zanahoria y naranja) y a la derecha D-limoneno (responsable del olor en cítricos).

1.4 Electroquímica

La electroquímica es el campo de la ciencia que estudia las relaciones entre la corriente o potencial eléctrico y los sistemas químicos.³¹ Para su estudio se divide en dos: iónica y electródica. La primera se encarga de explicar el transporte de materia en la disolución electrolítica, mientras que la electródica se enfoca al estudio de los fenómenos de transferencia de carga llevados a cabo en la interfase conductor-disolución.

1.4.1 Reacciones redox y reacciones electroquímicas.

En una reacción de oxidación-reducción los electrones se transfieren de una especie a otra en el seno de la disolución (medio homogéneo). Una de éstas presenta fuerte afinidad por los electrones y se conoce como agente oxidante. El agente reductor es una especie que dona fácilmente electrones. La reacción redox global se compone por la suma de las semirreacciones correspondientes a cada especie. En la siguiente ecuación química Ce^{4+} es el agente oxidante y Fe^{2+} el agente reductor:



La expresión de las semirreacciones es la siguiente:



Una reacción electroquímica es la transformación química que sufre una sustancia en la interfase conductor-disolución al paso de corriente o potencial eléctrico (reacción heterogénea). Si la transformación implica transferencia de electrones, entonces se trata de una reacción electroquímica redox,

Durante este tipo de reacciones las concentraciones de los reactivos cambian con respecto al tiempo en las cercanías del electrodo, de modo que proceden fuera del equilibrio.

En una celda electroquímica cada interfase guarda una separación adecuada con el fin de evitar interferencias. El cátodo es el electrodo en el que ocurre la reducción y en el ánodo la

³¹ Rubinstein, I. *Fundamentals of physical electrochemistry*. Marcel Dekker, Inc. (1995).

oxidación. El flujo de electrones va desde el ánodo hacia el cátodo, motivo por el cual las reacciones electroquímicas son unidireccionales.

1.4.2 Procesos electródicos

Al sumergir un metal en un electrolito se forma una semicelda electroquímica y puede llevarse a cabo una reacción espontánea que produzca una respuesta eléctrica medible. Si esto no ocurre, al imponer cierta magnitud de diferencia de potencial eléctrico es posible obtener como respuesta una intensidad de corriente del tipo capacitiva o faradaica. La primera se genera cuando el potencial impuesto no es suficiente para producir una reacción al electrodo y está asociada a la formación de la doble capa electroquímica, que propiamente se comporta como un capacitor. Una vez que la perturbación eléctrica impuesta propicia una reacción electroquímica se origina un flujo de corriente faradaica.

La reacción redox electroquímica consta de tres etapas fundamentales:

- 1) Difusión de la sustancia electroactiva hacia el electrodo.
- 2) Transferencia interfacial de carga.
- 3) Difusión del producto de la electrolisis desde el electrodo hacia el seno de la disolución.

En la figura 1.14 (ver siguiente página) se muestra el esquema simplificado de una reacción electroquímica.

No obstante, de acuerdo a las características del analito, las condiciones de amortiguamiento en el seno de la disolución, el tipo de perturbación y en algunos casos del tipo de electrodo utilizado, los procesos electroquímicos se pueden desarrollar en un número mayor de pasos.

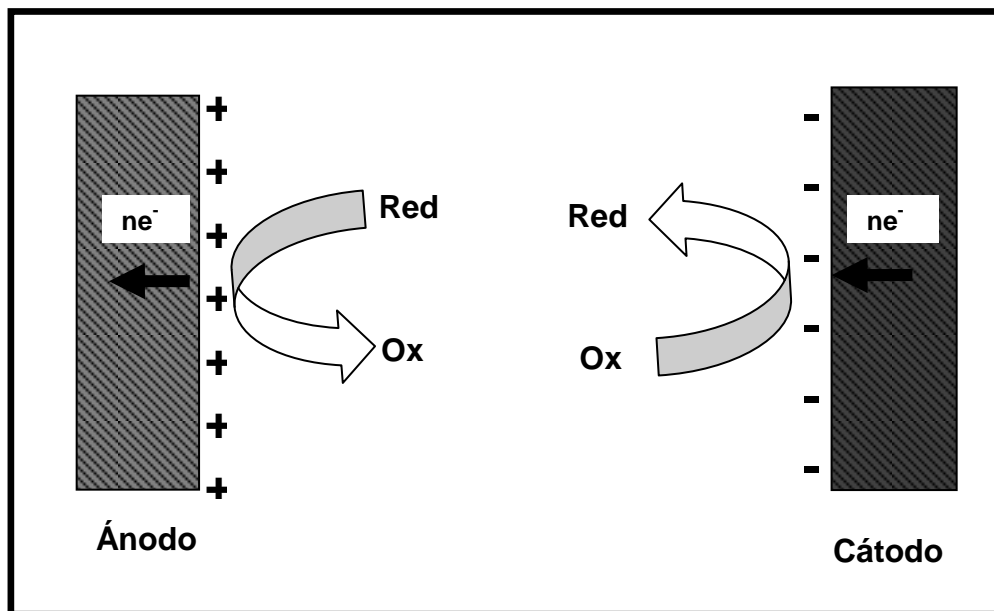


Figura 1.14. Esquema simplificado de una reacción electroquímica (Adaptado ³²)

Algunas de las reacciones precedentes o subsiguientes a la transferencia interfacial de carga pueden ser:

- En medios básicos, la disociación de las bases presentes para donar protones o iones hidroxilo.
- Origen de nuevas fases, como la formación de un sólido o un gas insoluble y electrodeposición o electrodisolución.
- Complejación de la especie electroactiva.
- Fenómenos de adsorción.

En la figura 1.15 se muestra un diagrama en donde se ejemplifica un proceso electródico que se desarrolla como una serie de pasos.

³² Pingarrón Carrazón, J. M. y Sánchez Batanero, P. *Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones*. Editorial síntesis (1999).

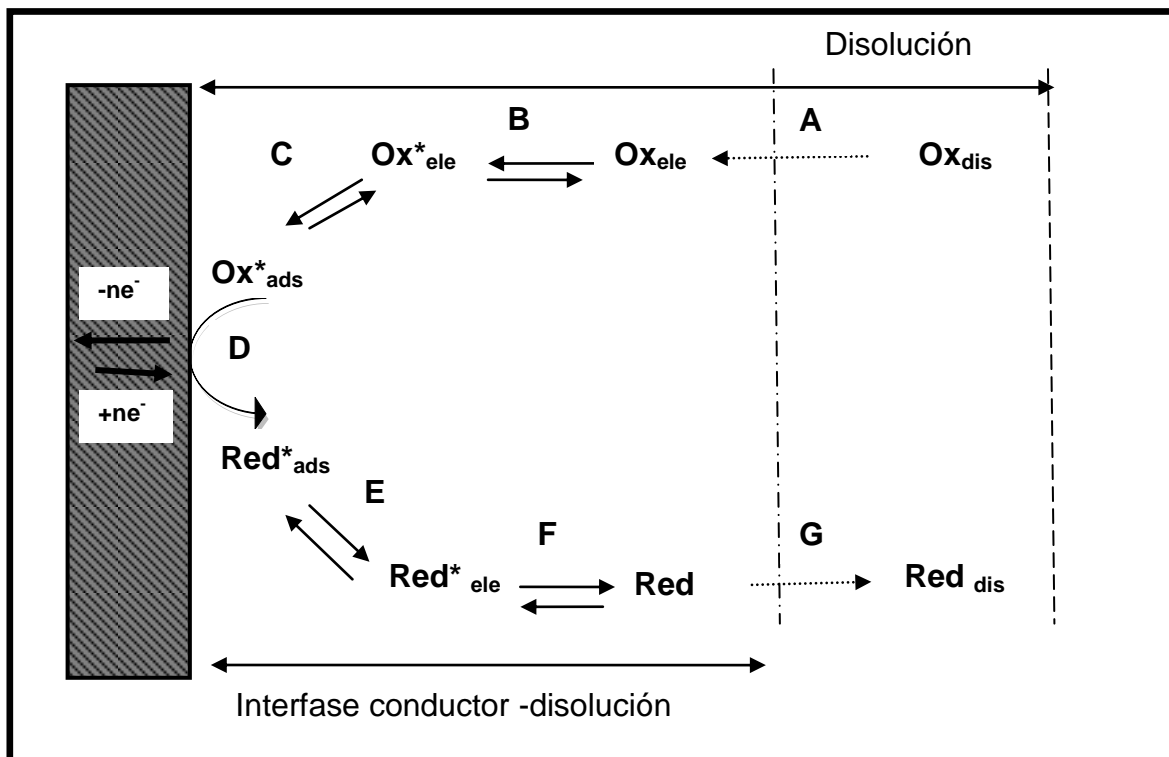


Figura 1.15. Esquema de un mecanismo de reacción electroquímica. (Adaptado³²)

- A) Representa el paso de la difusión del oxidante desde el seno de la disolución hacia la interfase conductor -disolución.
- B) Reacción química precedente a la adsorción del analito al electrodo.
- C) Adsorción del analito al electrodo.
- D) Transferencia electrónica.
- E) Desorción del producto de la reacción electroquímica al electrodo.
- F) Reacción química subsiguiente.
- G) Difusión del producto de la reacción química al seno de la disolución.

1.4.3 Doble capa eléctrica

El término doble capa eléctrica se utiliza para aludir a cualquier interfase electrificada que se origina como consecuencia del contacto de dos fases en un límite. En electroquímica la doble capa eléctrica está constituida por el conjunto de cargas y dipolos orientados en la interfase conductor-disolución al paso de una corriente o diferencia de potencial eléctrico.

En el modelo de Helmholtz de la doble capa los iones solvatados se sitúan ordenadamente sobre la superficie del electrodo manteniéndose separados de él mediante sus esferas de hidratación. Para establecer la distancia relativa de los iones a la superficie del electrodo se utiliza como referencia el plano externo de Helmholtz, el cual pasa a través de los iones solvatados. Cuando los iones quedan unidos a la superficie del electrodo forman parte del plano interno de Helmholtz.

En el modelo de Gouy- Chapman (de la capa difusa), se considera el desorden provocado por la agitación térmica y se propone una estructura similar a la atmósfera iónica de Debye-Hückel, sustituyendo al ión central por un electrodo plano infinito. Más tarde, el modelo de Stern unifica las ideas anteriores sugiriendo que los iones cercanos al electrodo están ordenados en un plano rígido de Helmholtz y los más alejados dispersos, según el modelo de Gouy- Chapman.

La modificación de Grahame propone la existencia del plano interno de máxima aproximación como la distancia más grande a la cual es posible que se acerque un ión a la superficie electródica para adsorberse. Dicha distancia posee una magnitud menor con respecto al plano externo de Helmholtz.

En el modelo de Bockris, Devanathan y Muller, se toman en cuenta los dipolos eléctricos del disolvente y los iones adsorbidos. Se propone que los iones adsorbidos están separados del conductor sólido por varias capas de moléculas de disolvente además de la esfera de solvatación correspondiente (ver figura 1.16 en la siguiente página).

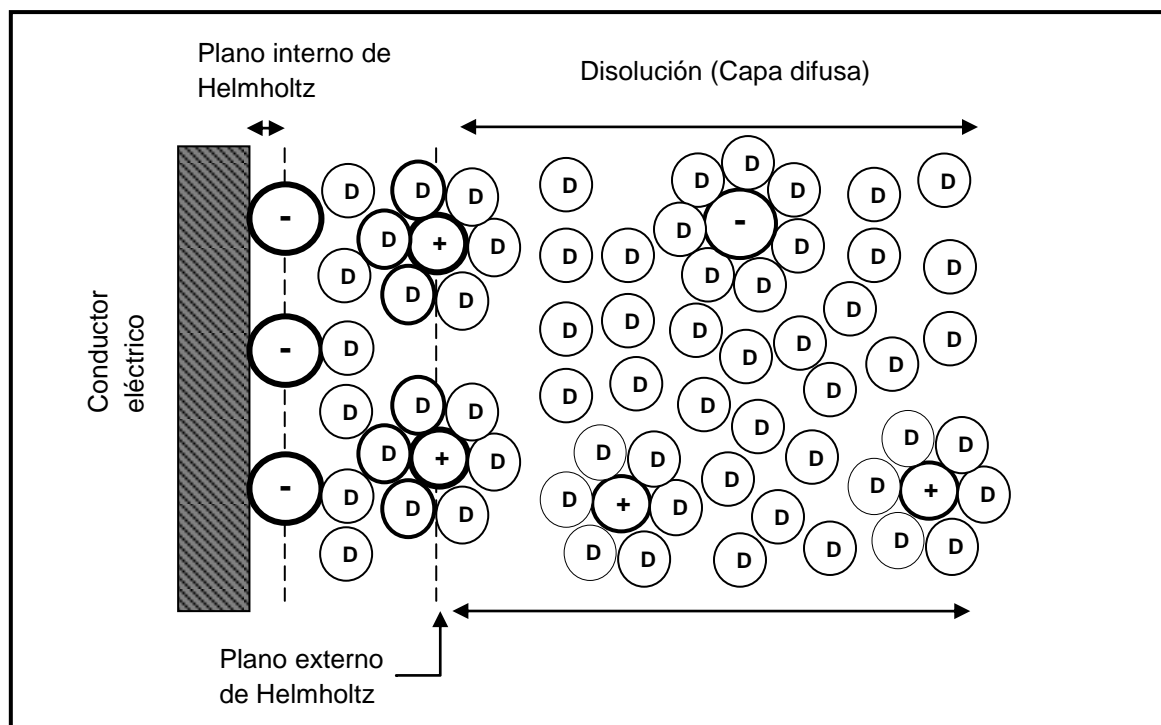


Figura 1.16. Representación del modelo de Bockris, Devanathan y Muller de la doble capa eléctrica. (Adaptado³³)

Cabe mencionar que los modelos descritos corresponden a interfases idealmente polarizables.

1.4.4 Polarización

El término polarización se refiere a la desviación del potencial del electrodo de su valor de corriente nula al paso de una corriente faradaica³⁴. Este concepto es útil para describir las particularidades de los electrodos en un montaje instrumental.

Es importante mencionar que el comportamiento eléctrico de la doble capa eléctrica es análogo al de un circuito en paralelo de un resistor y un capacitor.

³³ **García Mendoza, A.** Influencia del nivel de acidez en la electrooxidación monoeléctrica del ferroceno y en la electrorreducción bielectrónica de la benzoquinona en un líquido iónico representativo: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio. Tesis para obtener el título de Químico (2008). FQ, UNAM.

³⁴ **García Mendoza, A.** Estudio electroanalítico de la oxidación de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en 5 líquidos iónicos. Tesis para obtener el título de maestro en ciencias (2011). FQ, UNAM.

En dicho circuito la resistencia representa la relación corriente-potencial asociada al proceso de transferencia de carga y su dependencia con el potencial, mientras que el capacitor representa la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica.

Cuando el valor de la resistencia en el circuito es muy grande encontramos el caso de una interfase polarizable, la cual responde con cambios significativos de potencial al paso de intensidades pequeñas. En el caso de una interfase no polarizable el valor de la resistencia es muy pequeño y el potencial se mantiene constante.

En la figura 1.17 A muestra el circuito eléctrico equivalente a la doble capa electroquímica. B: corresponde a la curva intensidad-potencial de un caso intermedio de polarización, mientras que C una interfase altamente polarizable y D una no polarizable.

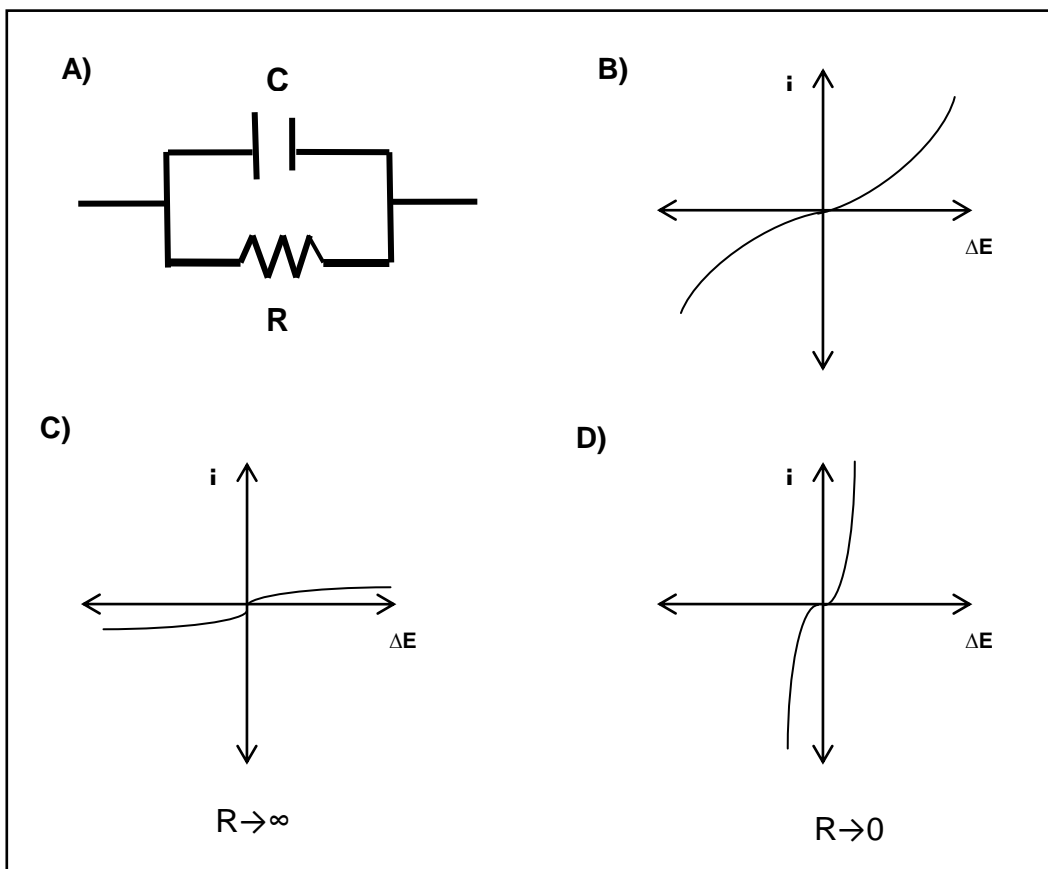


Figura 1.17 Curvas de polarización en tres posibles casos.

En condiciones ideales la respuesta del sistema ante la imposición de una diferencia de potencial debería seguir una tendencia líneal; sin embargo, experimentalmente el potencial aplicado responde a la siguiente función:

$$\Delta E_{\text{impuesto}} = \Delta E_{\text{medido}} + IR + \eta \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Donde:

- IR es el potencial de caída óhmica [V].
- η es la sobretensión [V].

En la figura 1.18 la desviación de la línea recta es la sobretensión, que representa la diferencia entre el potencial de celda teórico y el potencial de celda real a cierto valor de corriente impuesta.

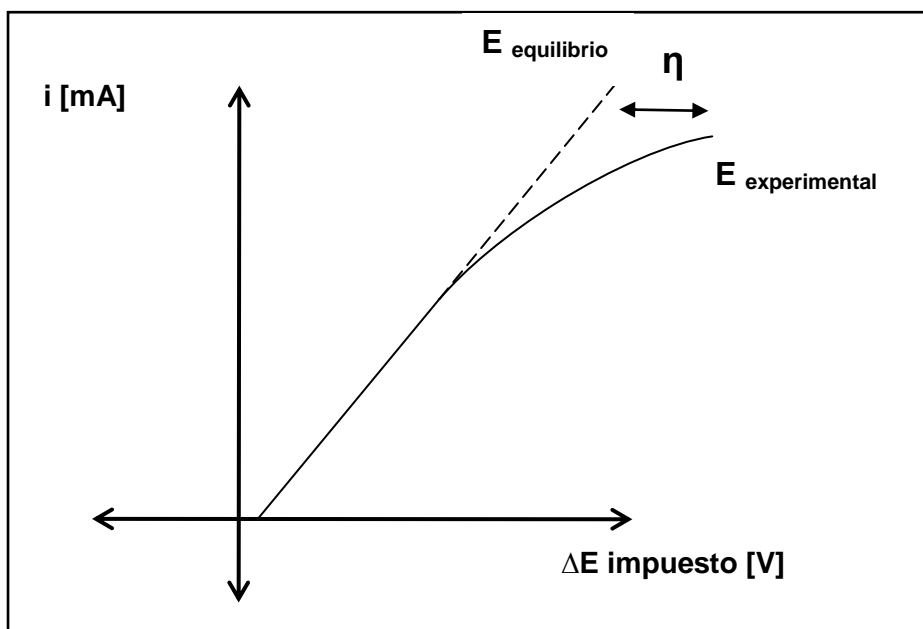


Figura 1.18. Curva intensidad potencial en un experimento amperométrico. (Adaptado³⁵)

³⁵ Skoog, D. y West, D.M. *Fundamentos de química analítica*. Cengage learning. Octava edición (2005).

1.4.5 Transporte de materia

El transporte de materia desde el seno de la disolución hacia el electrodo es una variable primordial en el proceso de transferencia de carga electródica. Los diversos mecanismos por los cuales se lleva a cabo se incluyen en el modelo matemático propuesto por Nernst-Planck:

$$J_i(x) = -D_i \frac{dC_i(x)}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx} + C_i v(x) \quad \text{Ecuación 1.15}$$

Donde:

- $J_i(x)$ es el flujo de especies i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a la distancia x desde la superficie.
- D_i es el coeficiente de difusión [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$].
- $dC_i(x)/dx$ es el gradiente de concentración a la distancia x .
- z_i y C_i , son la carga y la concentración de las especies i [mol cm^{-3}].
- $d\phi/dx$ es el gradiente de potencial.
- $v(x)$ es la velocidad con la que un elemento de volumen se mueve a lo largo del eje x [cm s^{-1}].

El primer término la igualdad describe el fenómeno de difusión, cuya fuerza motriz es un gradiente de potencial químico: la especie se mueve desde el seno de la disolución hacia las regiones de la misma donde su concentración es menor. Hay tres tipos simples de difusión según la forma del electrodo: plana, cilíndrica y esférica. Este tipo de transporte ocurre lentamente, de modo que la corriente tiende a cero conforme el tiempo aumenta, obedeciendo la ecuación de Cottrell en el caso de la difusión plana o cilíndrica, y a un valor muy pequeño cuando la difusión es esférica. (Ver figura 1.19 en la siguiente página)

El segundo término corresponde a la migración, la cual es el movimiento de cuerpos cargados por influencia de un campo eléctrico o un gradiente de potencial eléctrico. La velocidad con la que migran los iones hacia el electrodo generalmente aumenta a medida que se incrementa el potencial del electrodo. La contribución de corriente por este fenómeno se minimiza haciendo uso de un electrolito soporte, que debe estar suficientemente concentrado para que el número de transporte por electromigración del analito sea despreciable.

La convección se representa en el último término. Se trata del transporte de materia llevado a cabo por agitación o transporte hidrodinámico. El flujo ocurre a causa de convección natural o forzada. La convección natural resulta de las diferencias de temperatura o por gradiente de densidad, mientras que la convección forzada es producto de mezclar o agitar la disolución. En la práctica la contribución de este fenómeno a la corriente faradaica disminuye si las determinaciones se llevan a cabo cuando la solución se encuentra en reposo y se mantiene la temperatura constante.

En la figura 1.20 se presenta un esquema del transporte de materia por migración y convección.

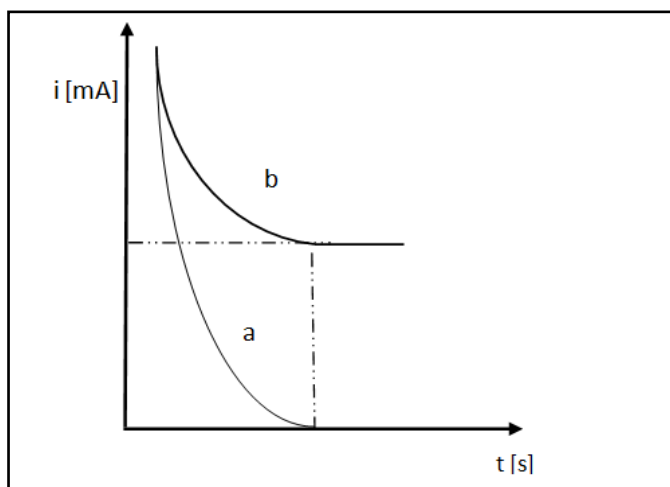


Figura 1.19. La curva a corresponde a la variación de la corriente en un electrodo plano en función del tiempo. La curva b representa el cambio de la intensidad en función del tiempo en un electrodo esférico.

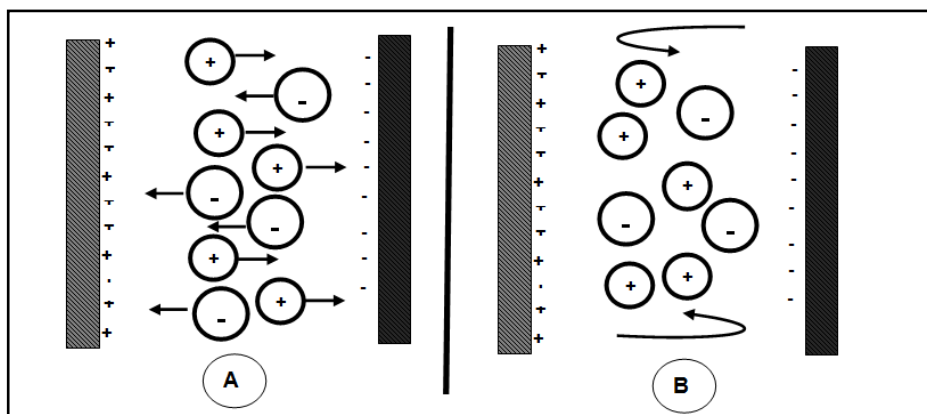


Figura 1.20. Representación esquemática del fenómeno de migración (A) y de convección (B).

1.4.7 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica se define de manera general como dos electrodos separados por al menos un electrolito. En la práctica se forma una celda electroquímica por la combinación de dos semiceldas.³⁶

En una celda galvánica se lleva a cabo una reacción química espontánea, mientras que en una celda electrolítica se requiere de una fuente externa de energía para que pueda ocurrir la reacción electroquímica. En la figura 1.21 se muestra el diagrama de una celda electrolítica y una galvánica. En la primera el cátodo está cargado negativamente, mientras que en la celda galvánica éste tiene carga positiva.

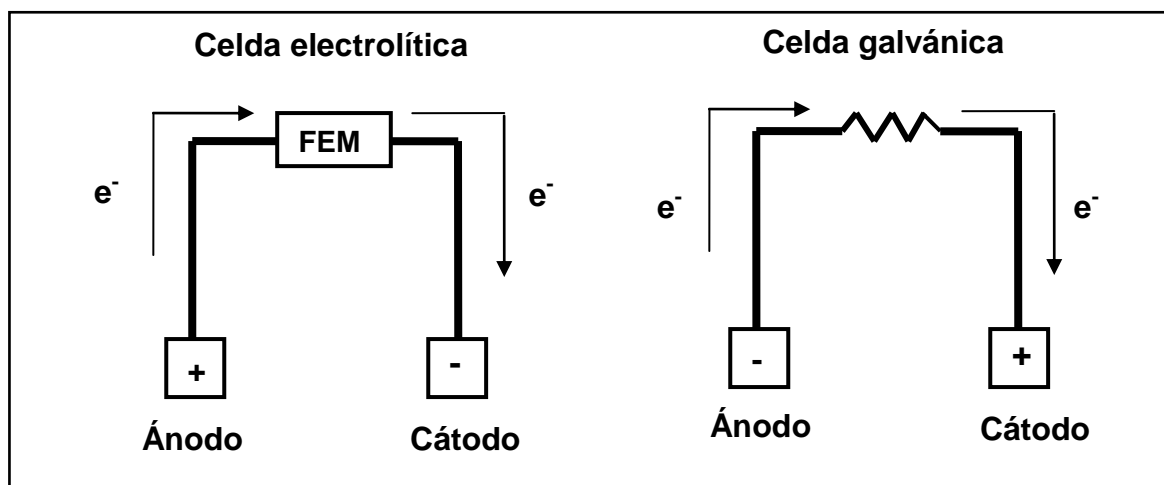


Figura 1.21. Diagrama simplificado de una celda electrolítica y una galvánica.

La suma de las reacciones que ocurren en cada uno de los electrodos (semireacciones) constituye la reacción global electroquímica. La reacción que se lleva a cabo en el electrodo de trabajo, así como su respuesta de intensidad de corriente o potencial, son las variables de mayor interés en un experimento electroquímico.

³⁶ Bard, A. J. y Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, inc. Segunda edición (2001).

1.4.8 Instrumentación

La instrumentación electroquímica en general consiste en:

1. Una fuente de poder.
2. Un potencióstato o galvanostato, para imponer un potencial o corriente controlada, según sea el caso.
3. Un generador de funciones, para producir la perturbación deseada.
4. Amperímetros y potenciómetros con el fin de medir la corriente o potencial que circula en el circuito.
5. Un graficador o un sistema de visualización para presentar las curvas intensidad – potencial.
6. Electrodo y electrolitos.

Cuando el potencial de caída óhmica posee magnitudes menores a 1mV ($i < 10\mu\text{A}$ y $R < 100\Omega$) se considera despreciable y puede utilizarse una celda de dos electrodos para determinar las curvas i-E. (Ver figura 1.22 en la siguiente página)

Las celdas electroquímicas con tres electrodos son usadas en la mayoría de los experimentos electroquímicos. En este arreglo la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el auxiliar en un circuito conectado en serie. Un segundo circuito conectado en paralelo comunica el electrodo de trabajo con el de referencia y permite medir el potencial aplicado con respecto a la referencia (Ver figura 1.23 en la siguiente página). Esto evita la polarización del electrodo de referencia y compensa la mayor parte de la caída óhmica en la celda³⁷.

³⁷ Sawyer, D.T y Roberts, J.F. *Experimental electrochemistry for chemists*. John Wiley & Sons, Inc.(1974)

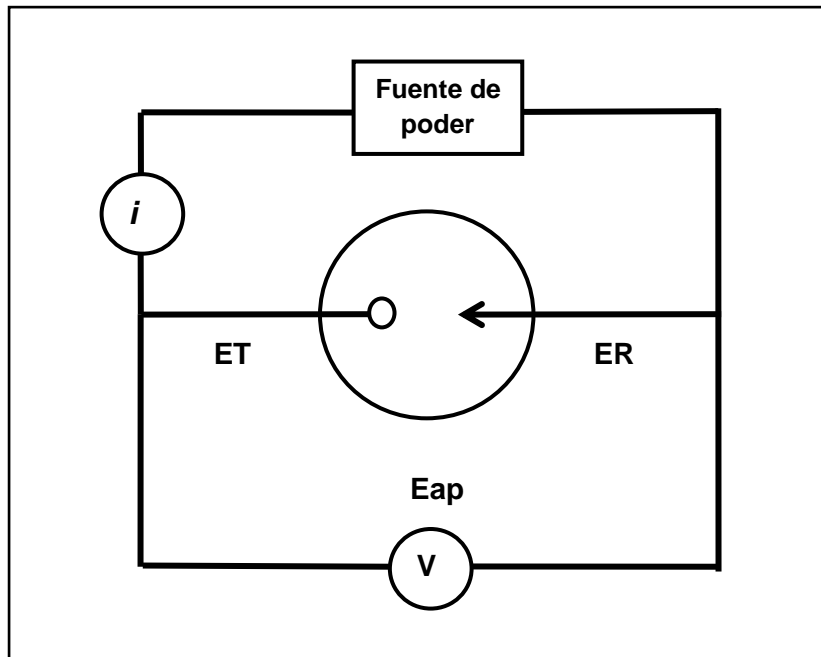


Figura 1.22. Celda electroquímica con un arreglo de dos electrodos.

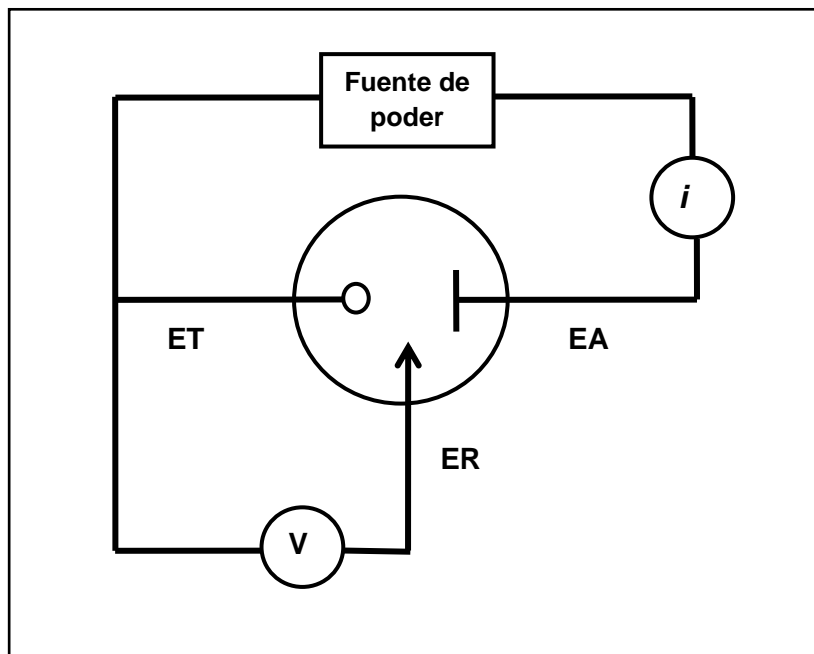


Figura 1.23. Celda electroquímica con tres electrodos.

1.4.8.1 Electroodos

—○ Electrodo de trabajo: En este electrodo se impone una corriente o diferencia de potencial eléctrico. Responde según las características de la perturbación efectuada, así como de la reacción electroquímica que se lleva a cabo. Sus dimensiones deben ser pequeñas para intensificar su tendencia a la polarización.

Se pueden clasificar en dos clases: metálicos y de membrana.

Electrodos metálicos.

- *Primer tipo.* Se utilizan para determinar la actividad del catión derivado del metal del electrodo. Por ejemplo, un electrodo indicador de cobre para determinar Cu(II). Metales como plata, mercurio, cadmio, zinc y plomo pertenecen a este grupo.
- *Segundo tipo.* Este tipo de electrodos da respuesta a la actividad de un anión con el que el catión metálico en cuestión forma un precipitado o un ión complejo (plata para detectar cloruros).
- *Tercer tipo.* Son aquellos que responden a los cambios de actividad de especies diferentes. Por ejemplo, un electrodo de mercurio en la determinación de calcio, que primero responde a la variación de EDTA por la formación del complejo correspondiente con mercurio y luego a la del complejo EDTA-Ca.
- *Redox.* Son los electrodos construidos con platino, oro, paladio u otros metales inertes que sirven como indicadores en reacciones redox de pares conjugados.
- *Microelectrodos.* Tienen diversas configuraciones y pueden ser pequeños discos planos de un metal conductor. Puede utilizarse platino, oro, grafito pirolítico o carbón vitrificado; un semiconductor, como estaño u óxido de indio, o un metal recubierto de una película de mercurio. El intervalo de potencial en el que se pueden utilizar depende del material conductor y de la composición de la solución en la que se sumerja.

—→ Electrodo de referencia: Se trata de una interfase idealmente no polarizable, por lo que mantiene un potencial constante durante los procesos electródicos. Permite atribuir los cambios de potencial o intensidad al electrodo de trabajo.

A continuación se enlistan algunos electrodos de referencia típicos:

- Electrodo normal de Hidrógeno. Es la referencia estándar y se compone por una lámina de platino-platinado sumergida en HCl 0.1 mol/L sobre la cual se burbujea hidrógeno gas a una atmósfera de presión.
- Plata-cloruro de plata. Se trata de un alambre de plata recubierto de AgCl y sumergido en una disolución saturada de KCl. El contacto con la solución de estudio se lleva a cabo por medio de un tapón poroso. El potencial de este electrodo es 0.199V a 25°C vs ENH.
- Electrodo de calomelanos. Está conformado por mercurio cubierto con una capa del cloruro insoluble Hg_2Cl_2 en equilibrio con una disolución de KCl 0.1 N, 1 N o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. El potencial asociado es a este sistema es 0.244V vs ENH a 25°C.³⁸

—| Electrodo auxiliar: Sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda y en éste se lleva a cabo la reacción contraria a la que ocurre en el ET.³⁴

Normalmente se usan metales que no producen sustancias por electrolisis que puedan envenenar la superficie del electrodo de trabajo.

³⁸ Harris Daniel C. *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Reverté. Tercera edición (2007).

1.4.8.2 Electrolitos

Una disolución iónica es capaz de comportarse como conductor eléctrico bajo un campo eléctrico debido al medio iónico. Este último puede conformarse por diversas clases de sustancias, pero podemos nombrar dos grupos principales³⁹:

- Electrolitos verdaderos o ionóforos. Son compuestos constituidos por iones unidos mediante fuerzas electrostáticas en una red cristalina ordenada. Estas sustancias no necesitan interactuar con otras para estar en forma ionizada, en general son sales, como NaCl y KBr.
- Electrolitos potenciales o ionógenos: Se trata de sustancias que en estado puro no están ionizadas o su ionización es despreciable, de modo que requieren interactuar con un ionóforo u otro ionógeno para poder disociarse.

Una disolución electrolítica puede estar formada por la combinación de uno o varios electrolitos verdaderos disueltos en un electrolito potencial líquido. El medio conductor es generado por la separación de los iones que conforman la red cristalina del electrolito verdadero, lo cual es producto de las fuerzas intermoleculares del disolvente. El caso típico de esta combinación es NaCl en agua.

También puede crearse un medio iónico con uno o varios electrolitos potenciales disueltos en un electrolito potencial líquido; que conduce debido al intercambio de partículas generado a partir de una disociación química, como los ácidos y bases en agua. Cuando uno o varios electrolitos verdaderos se disuelven en un electrolito de la misma naturaleza, la presencia misma de los iones, es la responsable de la conducción eléctrica.

³⁹ **Baeza Reyes, J.A.** *Documento de apoyo: Principios Conductimétricos.* Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química, UNAM. Consultado en línea (enero del 2013): http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo_de_Conductimetria_2074.pdf

1.4.9 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroanalíticas son el resultado de la interacción entre materia y energía. Por lo tanto, las características de cada una de ellas dependen de las propiedades del sistema de estudio, así como de la naturaleza y forma en la cual se aplica la energía (perturbación). Las técnicas electroquímicas pueden definirse como el conjunto de programas de perturbación y sus respectivos patrones de respuesta para obtener información analítica, de medición, monitoreo o caracterización de un sistema químico.⁴⁰A continuación se presenta una clasificación⁴¹:

1.- Técnicas en equilibrio.

- Potenciométricas.

2.- Transitorias.

- Potencial controlado. (Pulso o barrido de potencial)
- Intensidad de corriente controlada. (Pulso o barrido de corriente)

3.-Estacionarias.

- Uso de microelectrodos y electrodos rotarios.

4.-Dinámicas.

- Impedancia faradaica y Voltamperometría de corriente alterna.

⁴⁰ **Baeza Reyes. J.A.** *Introducción a la química electroanalítica*. AMYD: Administración de manuales y documentos de la facultad de química, UNAM Consultado en línea (enero del 2013):

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo_Metodos_Electrometricos_2078.pdf

⁴¹ *Laboratorio Avanzado de Electroquímica*. Consultado en línea (enero del 2013)

www.uam.es/docencia/revero00/docs/tecnicas.ppt

Capítulo 2: Sección experimental

2.1 Cronopotenciometría

En esta sección se empleó la instrumentación adecuada para realizar análisis cronopotenciométrico y se cuantificó la cantidad de plomo en una disolución de concentración conocida después de estar en contacto con bagazo de zanahoria. La especie en la disolución era el complejo $[PbCl]^+$ y su concentración inicial 0.01 mol/L.

La metodología experimental en la primera parte consistió en adicionar cantidades sucesivas de biomasa a dos disoluciones diferentes, con el fin de determinar la influencia del medio de contacto biomasa-cación en el proceso de adsorción.

Posteriormente en el experimento 3 se realizaron adiciones de biomasa en una misma disolución después de separar ambas fases, en un proceso que podría considerarse análogo al de una extracción sólido-líquido.

Después se trazó la isoterma de adsorción con los datos de concentración obtenidos para esbozar el perfil correspondiente de acuerdo a la clasificación de Branuaer (ver página 24).

Para terminar esta sección, se discute el papel de la especie de plomo en la disolución, el medio de contacto y el perfil isotérmico respectivo.

2.1.1 Objetivos

- Hacer uso de la instrumentación adecuada para llevar a cabo análisis cronopotenciométrico.
- Demostrar que la concentración de plomo en la disolución disminuye en presencia de bagazo de zanahoria.
- Determinar la influencia del medio de contacto biomasa-cación en el proceso de adsorción.
- Construir la isoterma de adsorción correspondiente al determinar la variación de la concentración mediante el uso del tiempo de transición de la especie electroactiva.

2.1.2 Hipótesis

- Si la concentración de plomo en la disolución disminuye en contacto con el bagazo de zanahoria, entonces éste posee capacidad de biosorción.
- Si el mecanismo de biosorción es una adsorción física, entonces el proceso será más eficiente en la disolución de contacto 1.

2.1.3 Técnica electroquímica

La Cronopotenciometría se utiliza ampliamente en análisis químico debido a su alta sensibilidad. Permite elegir la corriente de electrólisis apropiada para obtener tiempos de transición fácilmente mensurables, y es posible determinar concentraciones del orden de 10^{-6} mol/L.⁴²

La modalidad típica del experimento cronopotenciométrico es aquella en la que el programa de perturbación es un pulso de corriente. La respuesta de potencial en el electrodo de trabajo se mide en función del tiempo dando lugar a un cronopotenciograma. La forma de éste está determinada por la variación de la concentración del oxidante y el reductor en la superficie al electrodo.

⁴² **Charlot, G., Badoz-Lambling, J. y Trémillon, B.** *Las reacciones electroquímicas*. España: Toray-Masson (1969).

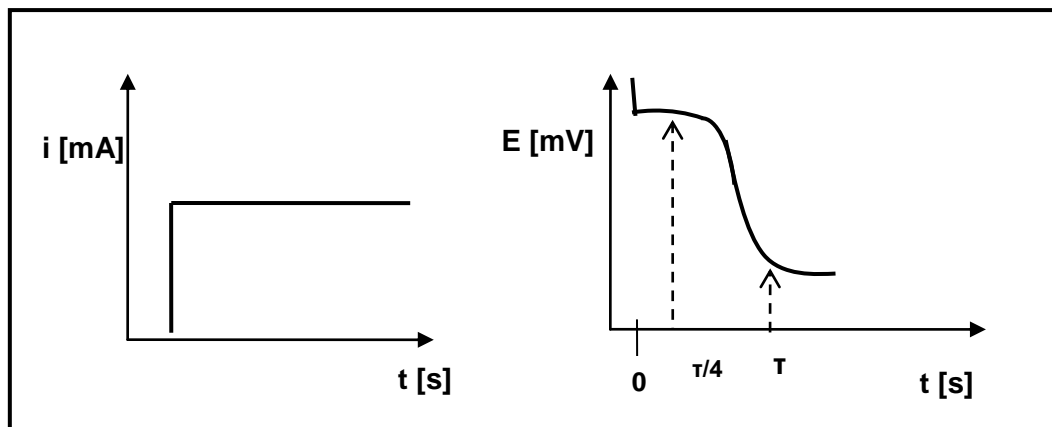


Figura 2.1. Perturbación y patrón de respuesta para una electroreducción en Cronopotenciometría.

Al aplicar la perturbación eléctrica, el potencial del sistema cambia obedeciendo la ecuación de Nernst (ecuación 2.1) y se sitúa a valores que corresponden al par redox que interviene en la electrólisis.

Ecuación 2.1

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}(x=0)}{C_{\text{red}}(x=0)}$$

Donde:

- $E_{\text{ox/red}}^0$ es el potencial normal del par redox [V].
- $C_{\text{ox}}(x=0)$ y $C_{\text{red}}(x=0)$ las concentraciones del oxidante y el reductor al electrodo [mol L⁻¹]
- R es la constante universal de los gases [8.314 kJ mol⁻¹K⁻¹].
- T la temperatura [K].
- n, el número de electrones transferidos.
- F es la constante de Faraday [96 485.34 C mol⁻¹].

El valor del potencial disminuye conforme aumenta la concentración de reductor, adquiriendo magnitudes que propician la electrólisis de otros componentes presentes, tal como el electrolito soporte. El tiempo de transición es el lapso en el que la concentración del oxidante se aproxima a cero en las inmediaciones del electrodo.

La relación de la concentración de las especies en disolución con el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

- t es el tiempo [s]
- τ el tiempo de transición [s]
- $E_{\tau/4}$ es el potencial del sistema cuando el tiempo es una cuarta parte del tiempo de transición [V].

En condiciones de difusión lineal, la relación entre la corriente aplicada y el tiempo de transición está dada por la ecuación de Sand:

$$i = \frac{nFAD_{ox}^{1/2} \pi^{1/2} C_{ox}^{1/2}}{2\tau^{1/2}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

- F es la constante de Faraday [96 485.34 C mol⁻¹].
- n , número de electrones transferidos.
- D_{ox} , es el coeficiente de difusión del oxidante [cm² s⁻¹].
- C_{ox} , la concentración del oxidante [mol cm⁻³].
- τ , tiempo de transición [s].

La presencia de oxidante en solución está definida por la magnitud de corriente aplicada, por lo que su flujo hacia la superficie del electrodo debe ser el adecuado para mantener constante dicha corriente. Cuando se alcanza el tiempo de transición la electroreducción queda en función de la difusión del oxidante al electrodo.

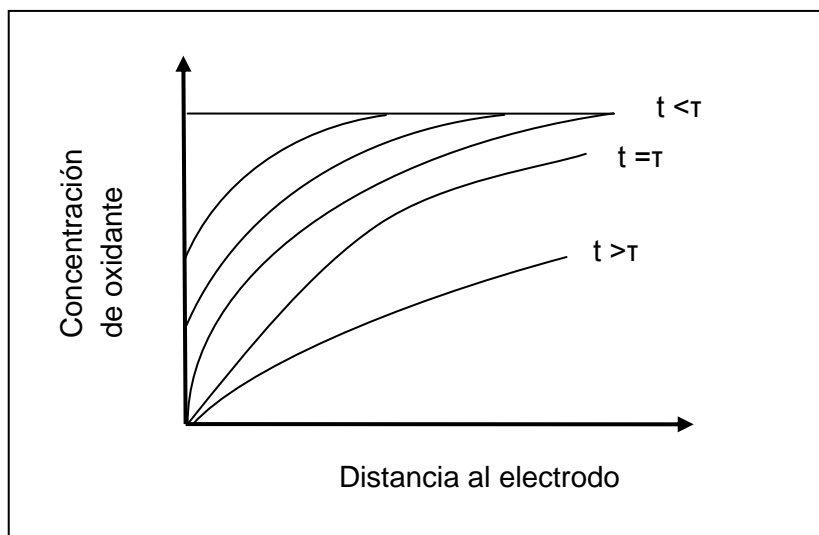


Figura 2.2 Variación de la concentración del oxidante en función de la distancia al electrodo durante una electroreducción.

2.1.4 Materiales y reactivos

- Ácido acético glaciar (CH_3COOH , MM: 60.05 g/mol, Merck®)
- Acetato de sodio (NaCH_3COO , MM: 82.03 g/mol, Baker analyzed®)
- Nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MM: 331.21 g/mol, Malinkroad®)
- Ácido clorhídrico (HCl , MM:36.5 g/mol, Aldrich®)
- Nitrato de potasio (KNO_3 , MM: 101.11 g/mol, Aldrich®)
- Agua destilada
- Vaso de precipitados (150mL, Pyrex®)
- Matraz volumétrico (100.0mL, Pyrex®)
- Balanza analítica (dm=0.1mg, Sartorius®)
- Jeringas de 3mL (Sin marca)
- Celda con capacidad para 5 mL (Microcelda K0264,Pinceton applied reserch®)
- Barra de agitación magnética
- Cronómetro
- Puntas para micropipeta de 200 μL
- Parrilla de agitación magnética
- ❖ Biomasa.
 - Bagazo de zanahoria
- ❖ Disoluciones.
 - Disolución de trabajo 1: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ F=0.1mol/L, en HCl $C_0=0.1\text{mol/L}$
 - Disolución de contacto 1: $[\text{PbCl}]^+$ $C_0=0.01\text{mol/L}$, pH=1. (10.0 mL de disolución de trabajo 1 más disolución de KNO_3 F=0.1mol/L c.b.p 100.0 mL)
 - Disolución de contacto 2: $[\text{PbCl}]^+$ $C_0=0.01\text{mol/L}$, pH=1. (10.0mL de disolución de trabajo 1 más agua destilada c.b.p 100.0mL)
 - Electrolito soporte: Buffer de acetatos ($C_0=0.1\text{M}$, pH=4.6)

2.1.5 Instrumentación

En las siguientes figuras se muestra el esquema de la instrumentación empleada.

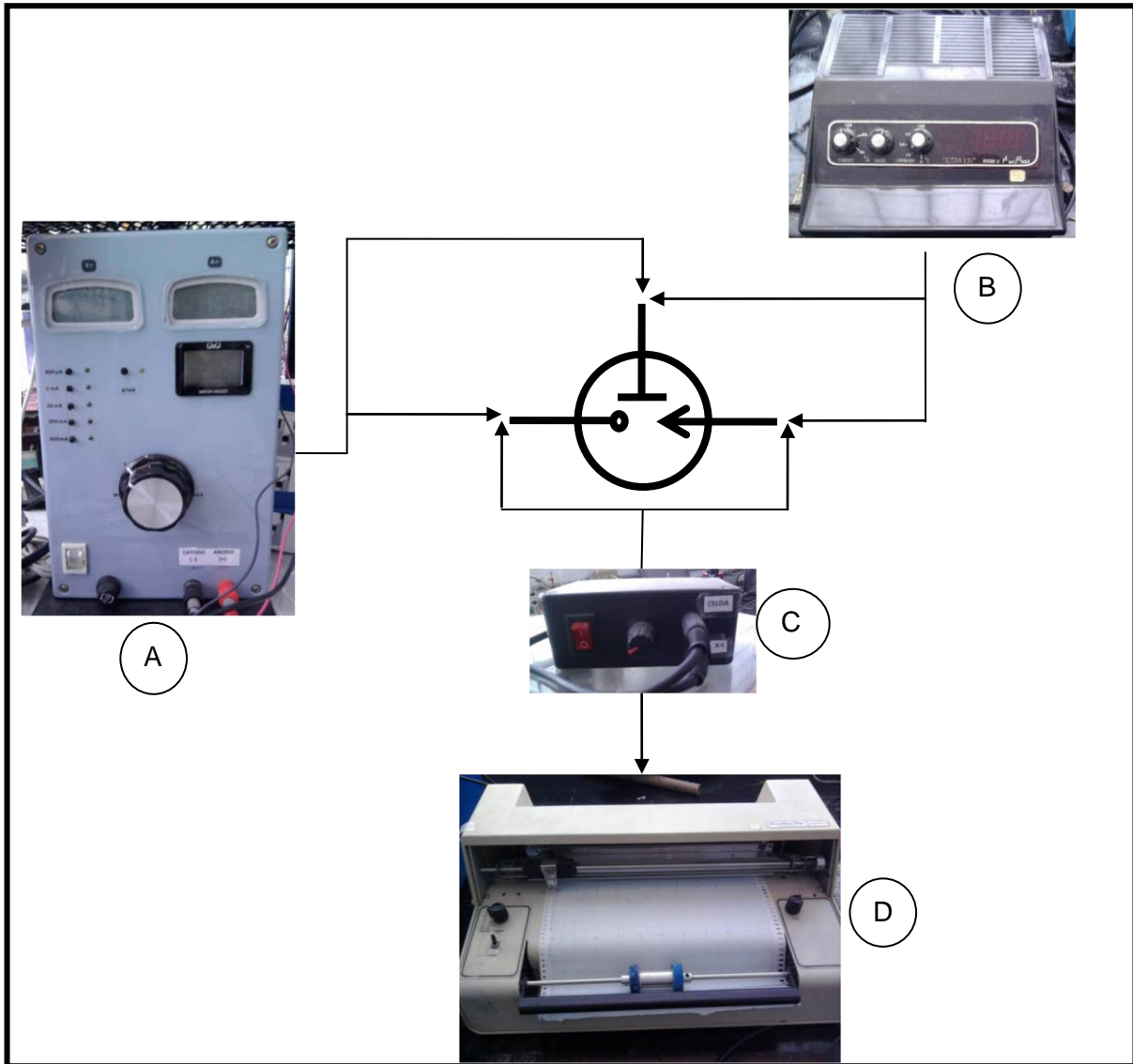


Figura 2.3. Esquema de la Instrumentación empleada para llevar a cabo determinaciones cronopotenciométricas.

A) Galvanostato. (Sin marca)	B) Voltímetro Ultra Ion ®	C) Mini modulador pico. (Sin marca)	D) Allen Omniscribe Y5000 1-pen Strip-chart Recorder.
------------------------------	---------------------------	-------------------------------------	---

Electrodos



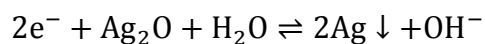
Figura 2.4. Electrodos empleados en Cronopotenciometría. Se muestran según se enlistan en el texto.

—○ C°.

Electrodo de carbón vítreo 3mm de diámetro (CH instruments).

—→ Ag|Ag₂O|H₂O||

Se insertó el alambre de plata dentro de un capilar de vidrio cuyo diámetro era adecuado para que embonara con el extremo superior de la punta para micropipeta. Se utilizó cinta de teflón para asegurar el alambre en el extremo superior y se dejó un espacio considerable para conectar un caimán. Se tomó la punta micropipeta y se colocó un pedazo de algodón compacto en el extremo; luego se rellenó con agua destilada. El extremo inferior del alambre de plata se sumergió en la punta para micropipeta. Se obtuvo por pasivación del metal el par redox Ag/Ag₂O.⁴³



Ecuación 2.4

$$E=0.344V \text{ vs ENH.}$$

—┘ Acero inoxidable. Se obtuvo al desdoblar un clip de 2mm de diámetro.

⁴³ Baeza A. *Titulaciones ácido-base: potenciométricas a microescala total con microsensors de pH y de referencia de bajo costo*. Rev. Chil. Edu. Cient. (2003) 1 (2).

2.1.6 Método

2.1.6.1 Determinación de la concentración

Las pruebas de calibración para el equipo mostraron un intervalo lineal de concentraciones de Pb(II) desde 0.004mol/L hasta 0.012mol/L.

Curvas de calibración

Se colocó un volumen de 5mL de electrolito soporte en la celda y después de adicionar 200 μ L se agregaron consecutivamente 100 μ L de disolución de trabajo 1 hasta completar 600 μ L. Después de cada adición se agitó el contenido de la celda con una pipeta beral y se esperó a que la solución estuviese en reposo para aplicar un pulso de corriente de -200 μ A. Dado que se llevó a cabo la electrorreducción de Pb(II), se depositó Pb(0) en el electrodo. Al finalizar la curva de calibración y cada determinación, el electrodo se sumergió en ácido nítrico concentrado para limpiar la superficie.

Una vez llevado a cabo el registro analógico del cronopotenciograma, se obtuvo la magnitud del tiempo de transición por métodos gráficos, tomando en cuenta la velocidad de paso del papel en el graficador.

Recopilados los datos, se registraron en el software Excel® para trazar el gráfico tiempo de transición en función de la concentración de Pb(II) y ajustar una recta de regresión lineal, que constituye la curva de calibración. Fue posible conocer la concentración asociada a un tiempo de transición medido experimentalmente por medio de interpolación, realizando el respectivo despeje para C, dado que el tiempo de transición resulta ser la variable independiente (ver gráfico 2.1 en la siguiente página).

En la figura 2.5 (ver siguiente página) se muestra el perfil de las curvas de calibración obtenidas con el equipo utilizado. En el cronopotenciograma de la adición de 600 μ L de disolución de trabajo, se presentan las reacciones de electroreducción correspondientes.

En todos los casos el $\tau/4$ corresponde al mismo valor de potencial, por lo que puede afirmarse que la señal que aparece en -0.6 mV es la electroreducción del mismo catión.

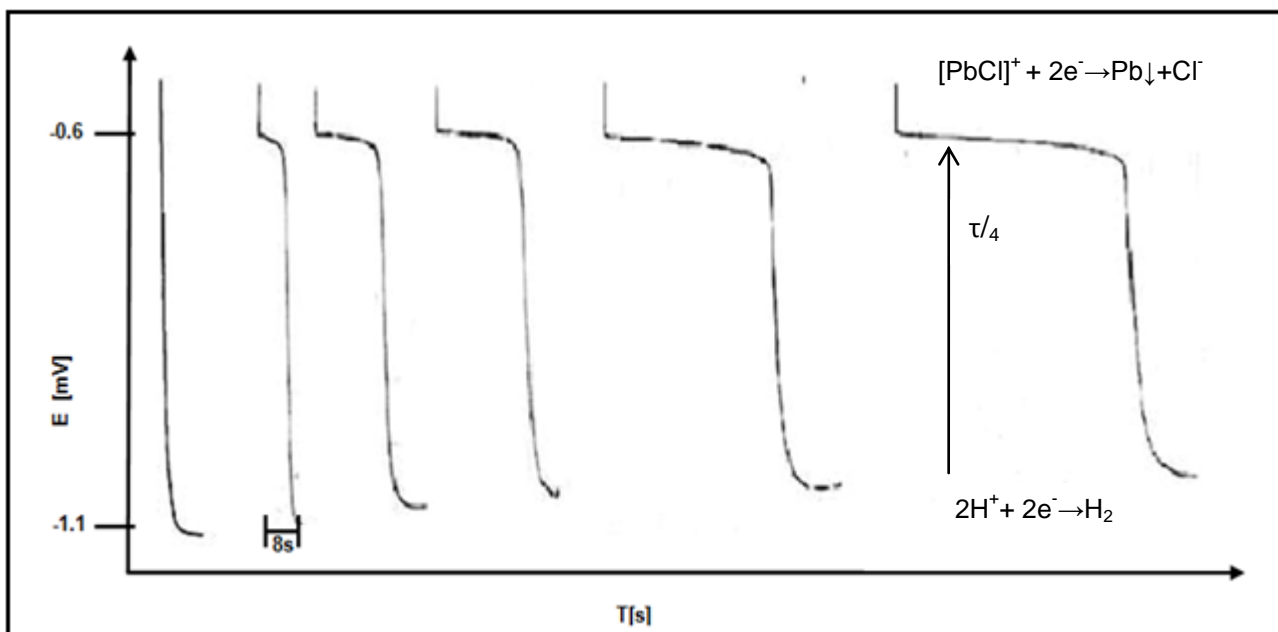


Figura 2.5. Potencial en función del tiempo de transición. La primera curva de la izquierda corresponde al dominio impuesto por el electrolito soporte, posteriormente se presentan las adiciones de 200,300, 400 y 500 μ L de disolución de trabajo 1.

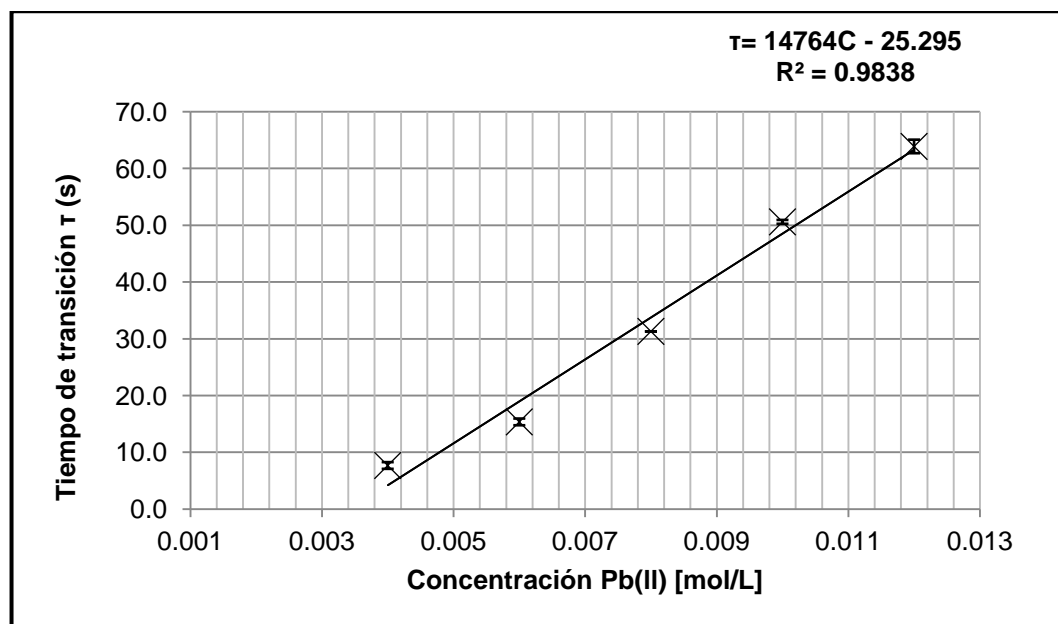


Gráfico 2.1. Curva de calibración ponderada ($n=3$).

2.1.6.2 Biosorción

Tratamiento de la biomasa

Se recolectó bagazo de zanahoria llevando a cabo un debido muestreo y cuarteo. Se libró de impurezas y se llevó a sequedad en una estufa a una temperatura aproximada de 80°C durante 8 horas. Posteriormente se homogenizó en un mortero hasta obtener un polvo fino (ver página 95).

Blanco

Se colocó 1.0000 g de biomasa en un vaso de precipitados con capacidad para 150mL. Posteriormente se agregó 100mL de disolución de KNO_3 $C_0=0.1\text{mol/L}$ y se agitó durante un minuto. Al término de ese tiempo se esperó a que la biomasa precipitara en el fondo del vaso para tomar una alícuota de 2mL de sobrenadante y corroborar la ausencia de plomo en el medio.

Experimento 1: Biosorción en presencia de KNO_3

Se pesó 1.0000 g de biomasa y se colocó en un vaso de precipitados con capacidad para 150mL. Posteriormente se agregó la disolución de contacto 1 y se encendió la agitación magnética, que permaneció durante un minuto. Al término de este tiempo se esperó a que la biomasa precipitara en el fondo del vaso para tomar una alícuota de 2mL y se determinó la concentración residual del metal.

Experimento 2: Biosorción en ausencia de KNO_3

El procedimiento se llevó a cabo de manera similar al experimento 1, únicamente se cambió la disolución de contacto 2.

Experimento 3: Multiextracciones

Se colocó un gramo de biomasa en un vaso de precipitados con capacidad para 150mL. Posteriormente se agregó la disolución de contacto 1 y se encendió la agitación magnética durante un minuto. Transcurrido este tiempo se esperó a que la biomasa se sedimentara en el

fondo del vaso y se tomó una alícuota de 2mL para determinar la concentración residual del metal.

Se separaron ambas fases por decantación con ayuda de un embudo de vidrio. El primer vaso se lavó con 2mL de disolución de KNO_3 para restituir el volumen de las aguas madres, a las cuales se les agregó un nuevo gramo de biomasa. Se mantuvo la agitación magnética durante un minuto y se tomaron 2mL de sobrenadante para determinar la concentración residual. El procedimiento se repitió una vez más.

2.1.7 Resultados

Biosorción

En los resultados del experimento denominado “blanco” se comprobó la ausencia de plomo en la biomasa. El cronopotenciograma mostraba la señal correspondiente al electrolito soporte.

Para determinar el porcentaje de Pb(II) adsorbido, se planteó la relación entre la concentración residual medida y la concentración inicial $[\text{mol L}^{-1}]$ al contacto con determinada cantidad de biomasa:

$$\% \text{Adsorbido} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) * 100$$

Ecuación 2.5

En los experimentos 1 y 2 la concentración inicial fue 0.01mol/L.

En el experimento 3 la restitución del volumen original generó que la concentración inicial fuese la concentración residual corregida por un factor de dilución (98/100). La relación masa de biosorbente-volumen de disolución de plomo en contacto es acumulativa para la biomasa.

Finalmente, es importante definir el parámetro q como la cantidad de soluto capturado:

$$q = \frac{(C_f - C_i)V}{m}$$

Ecuación 2.6

- q es la cantidad de soluto capturado por cantidad específica de biomasa $[\text{mgg}^{-1}]$.
- C_f y C_i , la concentración final e inicial en solución de $[\text{PbCl}]^+$ $[\text{mgL}^{-1}]$.
- V , el volumen total de la solución en contacto con la biomasa $[\text{L}]$.
- m , la masa de biosorbente en contacto con la solución $[\text{g}]$.

Experimentos 1 y 2: Biosorción en presencia/ausencia de KNO_3

Ambos experimentos se llevaron a cabo con $n=5$. El tiempo de transición se asoció a la concentración correspondiente haciendo uso de una curva de calibración trazada bajo las mismas condiciones de trabajo.

Los resultados que se muestran en el gráfico 2.2 muestran que los porcentajes de adsorción más altos se obtuvieron utilizando la disolución de contacto 1. Se puede atribuir esto a la formación de una atmósfera de iones nitrato que rodean el complejo $[\text{PbCl}]^+$ y le confieren carga parcial negativa. Es muy probable que los grupos ricos en electrones presentes en la biomasa se encuentren en equilibrio resonante manteniendo dipolos eléctricos distribuidos a lo largo de la molécula. Por lo anterior, la atracción electrostática entre el catión solvatado por aniones y la biomasa protonada se ve favorecida. En el medio de contacto 2 el complejo con carga positiva solo tendría disponibles las posiciones con dipolos negativos en la biomasa.

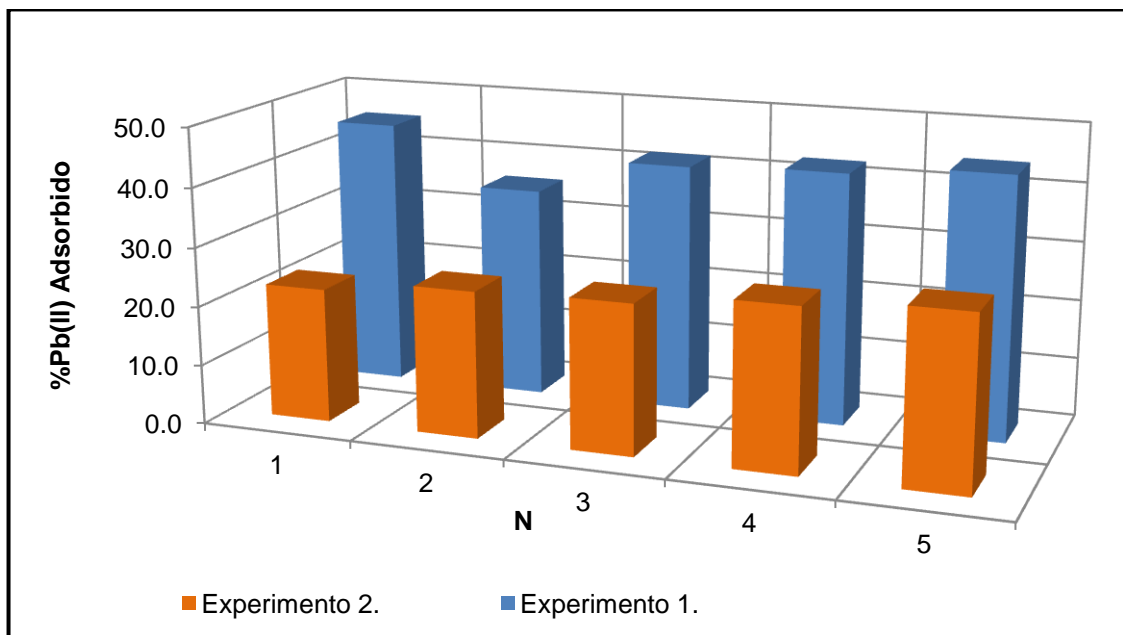


Gráfico 2.2. Se presenta el porcentaje de plomo adsorbido en cada una de las réplicas (N) de los experimentos 1 y 2.

Se presentan los porcentajes de remoción en cada caso:

Número de experimento	%Pb(II) adsorbido En KNO ₃	%Pb(II) adsorbido Sin KNO ₃
1	45.4	22.6
2	35.7	24.7
3	41.8	25.3
4	42.6	27.4
5	44.3	28.9
Promedio	42.0	25.8
Desviación estándar	3.8	2.4

Tabla 2.1. Porcentaje de Plomo adsorbido en cada una de las replicas de los experimentos 1 y 2.

Experimento 3: Multiextracciones

Una vez que se comprobó que la concentración de Pb(II) disminuye en contacto con 1.0000g de biomasa fue imperativo determinar cuánto disminuye la concentración en contacto con más biosorbente. Este experimento se realizó por triplicado: en la siguiente tabla se muestran los porcentajes de adsorción promedio y la relación masa de biosorbente- disolución de plomo en contacto.

Relación masa/volumen [g de biomasa/ L disolución de Pb(II)]	%Pb(II) adsorbido
10.0	48.9
20.0	62.2
30.0	77.5

Tabla 2.2 Porcentaje de remoción de plomo en solución acuosa, y su relación con la biomasa en contacto.

El gráfico 2.3 muestra la tendencia de los datos. Se observó que 3.0000 g de bagazo de zanahoria son capaces de adsorber más del 70% del plomo total en solución.

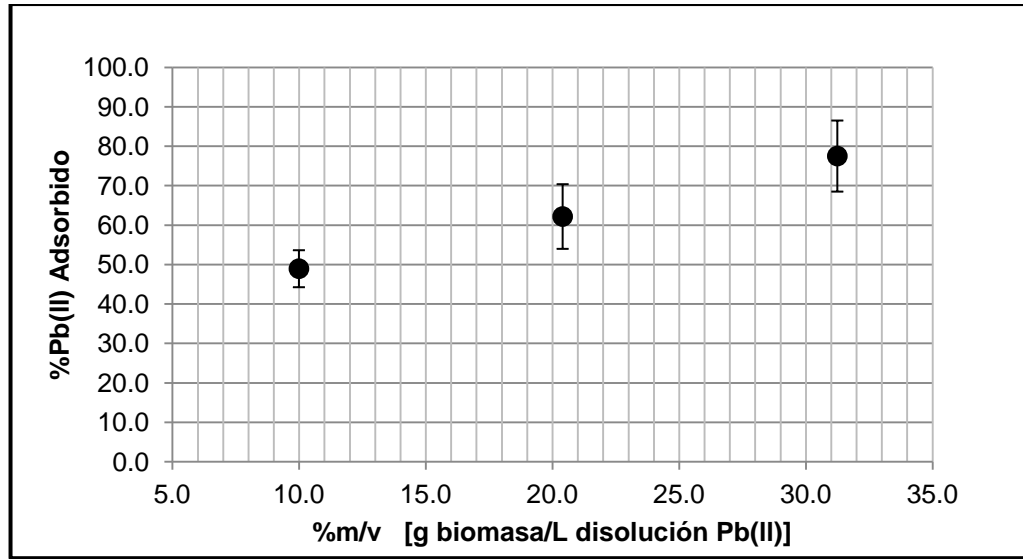


Gráfico 2.3 Remoción de plomo en función de la relación masa de biosorbente/disolución de $Pb(II)$ ($n=3$).

Una vez que se calculó el parámetro q , definido al inicio de esta sección, se trazó la isoterma de adsorción correspondiente:

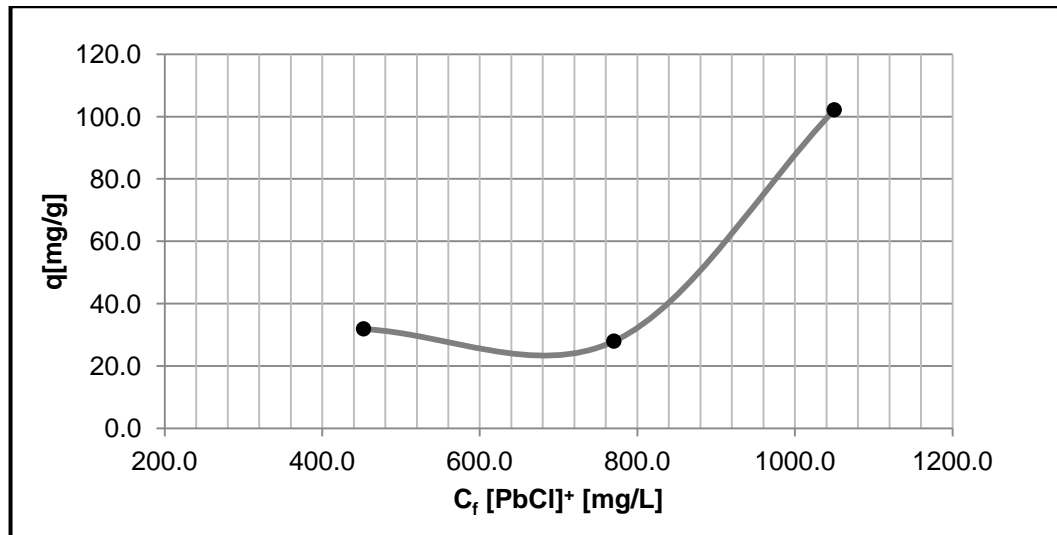


Gráfico 2.4. Isotherma de adsorción para $[PbCl]^+$ en presencia de bagazo de zanahoria.

La tendencia de los datos invoca un perfil de isoterma tipo III, que describe un comportamiento antilangmuir. Por otra parte, el procedimiento experimental llevado a cabo sugiere que cada gramo de biomasa se satura con cierta cantidad de plomo, por lo que podría suponerse la

formación de una monocapa. También es apreciable que cuando la concentración del catión metálico en solución es mayor el valor de q es más grande. Se puede proponer que a concentraciones menores de adsorbato la biomasa preferirá adsorber los iones nitrato libres antes que al plomo solvatado porque la cantidad de los primeros es mayor.

2.1.7 Conclusiones particulares

- La instrumentación analítica empleada nos permitió llevar a cabo análisis cronopotenciométrico cuantitativo.
- El bagazo de zanahoria posee capacidad de biosorción.
- El proceso de biosorción de $[\text{PbCl}]^+$ por bagazo de zanahoria se lleva a cabo con mayor eficiencia en presencia de nitrato de potasio.
- La adsorción estudiada bajo las condiciones experimentales presenta un perfil de isoterma tipo III.
- La biosorción aumenta conforme la concentración de adsorbato incrementa.

2.2 Voltamperometría lineal

En esta sección se realizaron experimentos utilizando volúmenes de contacto y la cantidades de biomasa del orden de 10^{-3} . La especie en la disolución es el complejo $[PbCl]^+$ y su concentración es 0.01 mol/L.

En el primer experimento se buscó hacer una aproximación a la eficacia de la remoción del complejo $[PbCl]^+$ por el bagazo de zanahoria y determinar el respectivo perfil de adsorción.

En el segundo experimento el objetivo es ajustar los datos de concentración a isothermas de adsorción típicas para realizar el cálculo de los parámetros asociados a éstas.

Las metodologías reportadas para hacer estos ajustes consisten en colocar en volúmenes independientes y con diferente concentración inicial de adsorbato, una cantidad constante de biosorbente¹⁷⁻²⁸. En los experimentos llevados a cabo, se agregaron cantidades variadas de adsorbente y se mantuvo fija la concentración inicial del adsorbato.

Los resultados del experimento 3 de la sección anterior sugieren la formación de una monocapa, por lo que uno de los objetivos de este aparato fue comprobar o refutar esto mediante el análisis de la isoterma de Langmuir.

2.2.1 Objetivos

- Determinar la concentración residual de adsorbato utilizando Voltamperometría lineal como técnica analítica.
- Ajustar los datos experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para determinar los parámetros asociados a éstos.
- Discutir mediante el modelo de Langmuir si se forma una monocapa en la superficie del biosorbente.

2.2.2 Hipótesis

- Si el bagazo de zanahoria posee capacidad de biosorción, entonces es capaz de remover por completo al complejo $[PbCl]^+$ de la disolución de contacto.
- Si el proceso estudiado es congruente con el modelo de Langmuir, entonces se puede afirmar la existencia de una monocapa en la superficie del biosorbente.

2.2.3 Técnica electroquímica

La Voltamperometría lineal es una de las técnicas electroquímicas que operan bajo un programa de perturbación lineal y régimen de difusión pura utilizando un electrodo de trabajo plano. En la figura 2.6 se esquematiza el programa de perturbación y el patrón de respuesta típico bajo las condiciones mencionadas.

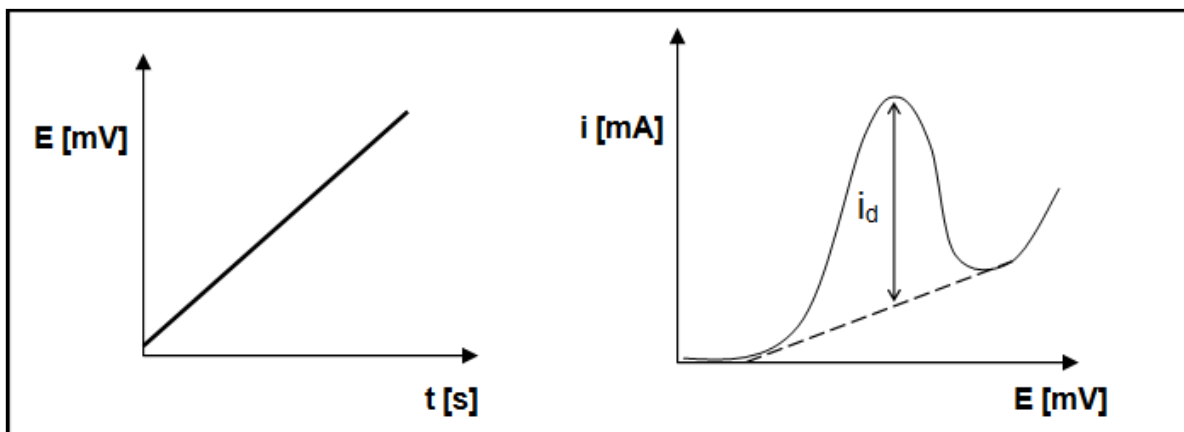


Figura 2.6. Programa de perturbación y patrón de respuesta en Voltamperometría lineal.

El voltamperograma es un gráfico que representa la respuesta de corriente eléctrica en el electrodo de trabajo en función del potencial aplicado.

La variación de la concentración del oxidante en las cercanías del electrodo durante un experimento de esta índole se ilustra en la figura 2.7. Al inicio de la perturbación la concentración de la especie electroactiva es la misma en el seno de la disolución y en el electrodo (A). Cuando el potencial adquiere magnitudes aproximadas al del par redox comienza la reacción electroquímica y la concentración del oxidante disminuye adquiriendo valores de potencial consistentes con la ecuación de Nernst (B-D). En el punto C de la figura las concentraciones del oxidante y reductor son iguales. Los puntos E-G describen el perfil en donde la concentración del oxidante se aproxima a cero en la superficie del electrodo.

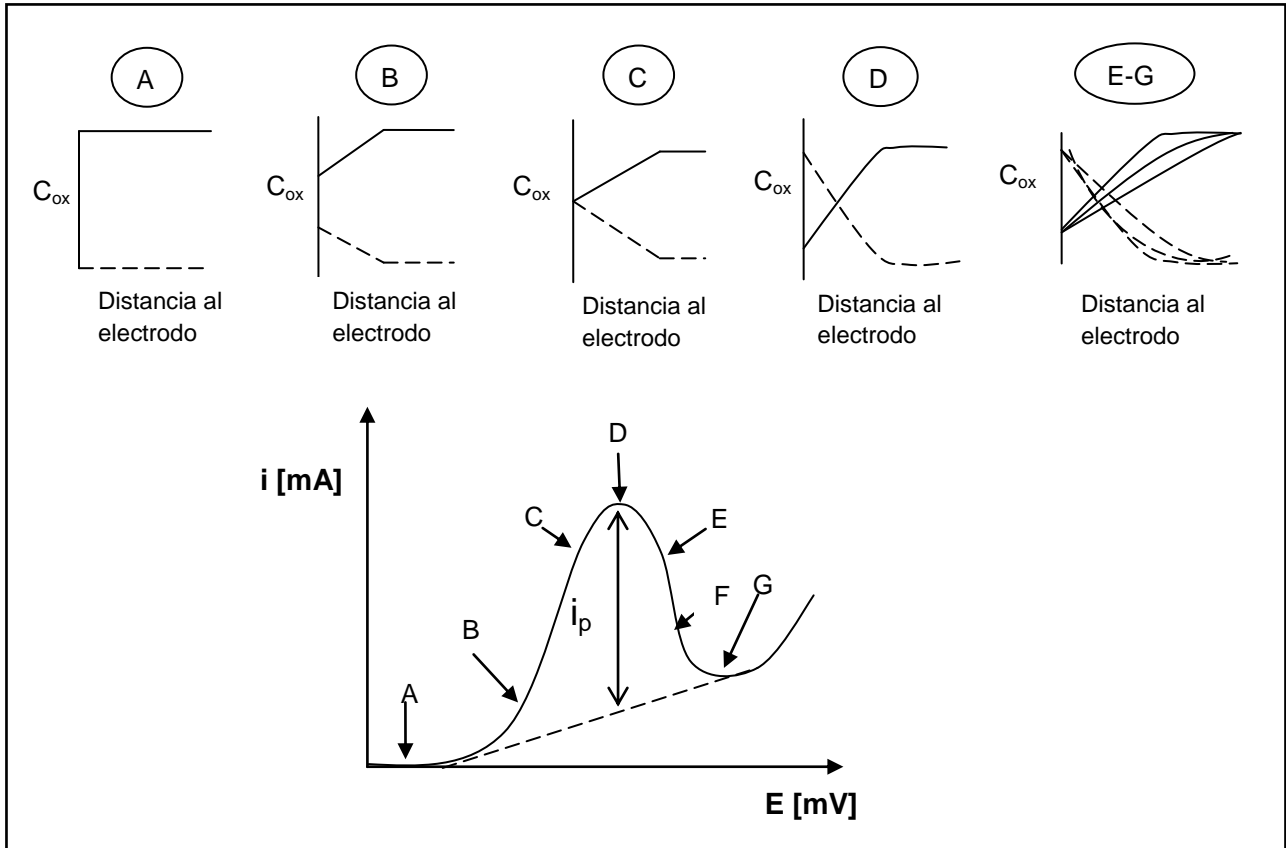


Figura 2.7. Perfiles de concentración de oxidante en las inmediaciones del electrodo de trabajo durante un barrido de potencial.

Los parámetros importantes desde el punto de vista electroquímico son la intensidad de corriente de pico (i_p) y el potencial de pico (E_p).

Para un sistema reversible a 25°C la corriente de pico se describe mediante la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad \text{Ecuación 2.7}$$

- i_p Intensidad de corriente de pico [A].
- n , el número de electrones transferidos.
- A , es el área del electrodo [cm^2].
- D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$].
- C , la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución [mol cm^{-3}].
- v , velocidad de barrido [V s^{-1}].

El potencial de pico para una electroreducción a 25°C está definido de acuerdo a la siguiente expresión, bajo la consideración de que el coeficiente de difusión para ambas especies es el mismo y que $E_{ox/red}^0$ es el potencial estándar del par redox respecto al electrodo de referencia:

$$E_p = E_{ox/red}^0 - \frac{0.029V}{n} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Para un sistema electroquímico reversible, el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido y la intensidad de pico es directamente proporcional a $v^{1/2}$.

A valores de v muy grandes y a bajas concentraciones los voltamperogramas de barrido lineal dejan de ser útiles. Esto produce que los límites de detección alcanzables por esta técnica sean del orden de 10^{-5} mol/L .³²

2.2.4 Materiales y reactivos

- Nitrato de potasio (KNO_3 , MM: 101.11g/mol, Aldrich®)
- Ácido clorhídrico (HCl, MM: 36.5 g/mol, Aldrich®)
- Nitrato de plomo. ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MM: 331.21 g/mol Malinkroad®)
- Balanza analítica. (dm=0.1mg, Sartorius®)
- Jeringas de 1mL (Sin marca)
- Jeringa de 5mL (Sin marca)
- Celda con capacidad para 5 mL (Microcelda K0264, Pinceton applied reserch®) .
- Barra de agitación magnética.
- Puntas para micropipeta de 200 μL .
- Parrilla de agitación magnética.
- Agua destilada.
- ❖ Disoluciones
 - Disolución de trabajo 1: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ F=0.1mol/L en HCl $C_0=0.1\text{mol/L}$
 - Electrolito soporte: KNO_3 $C_0=0.1\text{mol/L}$
- ❖ Biomasa
 - Bagazo de zanahoria

2.2.5 Instrumentación

Se utilizó un Bipotenciostato Princenton applied reserch® modelo 366^a acoplado a un graficador Spectronic 2000® X-Y recorder. En la figura 2.8 se muestra el montaje en línea y en la figura 2.9 (ver siguiente página) el juego de tres electrodos utilizados en los experimentos.

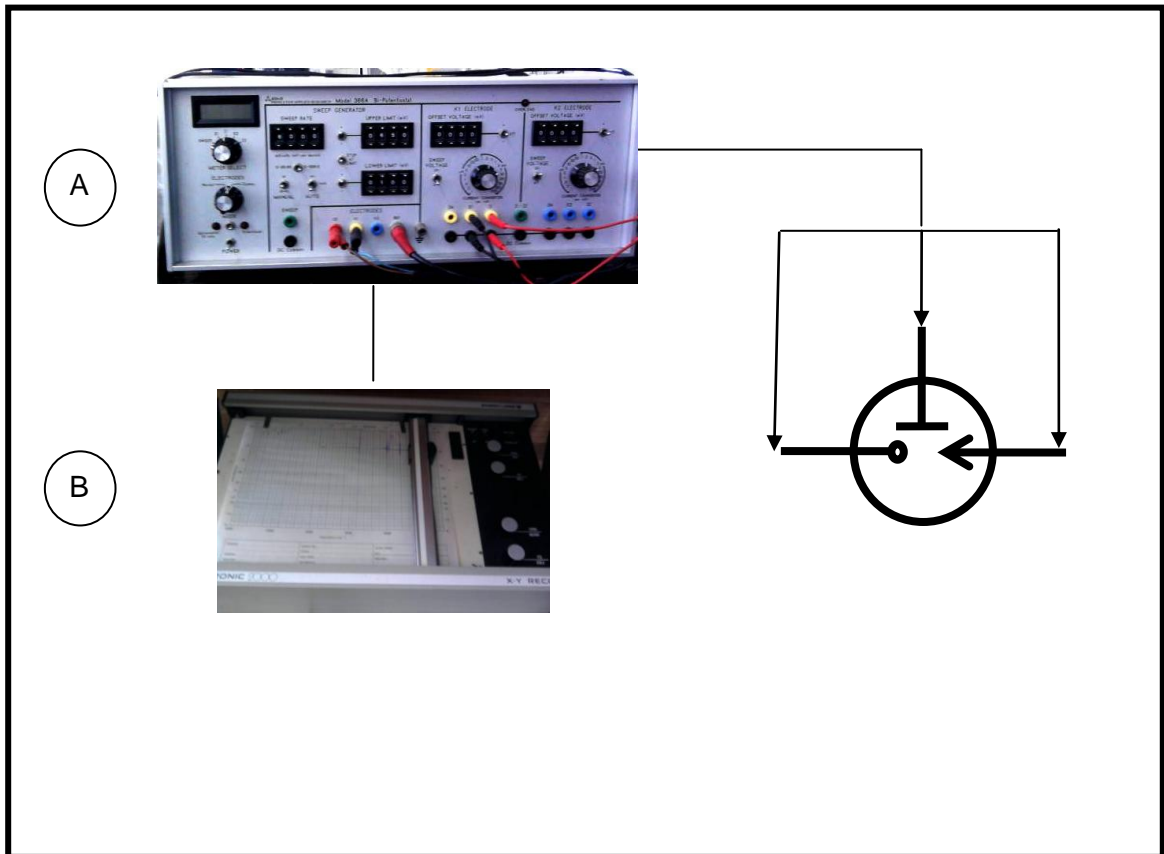


Figura 2.8. Esquema de la instrumentación utilizada para llevar a cabo Voltamperometría Lineal.

Acotaciones:

A	B
Bi-potenciostato. Princenton applied reserch® modelo 366A	Graficador Spectronic 2000® X-Y recorder

Electrodos



Figura 2.9. Electrodos empleados en Voltamperometría lineal. Se muestran según se enlistan en el texto.

—○ C°.

Electrodo de carbón vítreo 3mm de diámetro, CH instruments

→ Ag°|Ag₂O|H₂O||

—┐ C°. Se tomó una barra de grafito de 2mm de diámetro y se introdujo en una punta de plástico para micropipetas automáticas una vez que se cortó el extremo de ésta.

2.2.6 Método

2.2.6.1 Determinación de la concentración

Curvas de calibración

Se colocó un volumen de 5mL de electrolito soporte en la celda y se generó un barrido de potencial catódico ($V=500\text{mV/s}$). Se registró el dominio de electroactividad del electrolito soporte en un intervalo de 0 a -2 V . Posteriormente se realizaron adiciones de $100\mu\text{L}$ de disolución de trabajo 1 desde $100\mu\text{L}$ hasta $500\mu\text{L}$ y se registró la respuesta del sistema ante la perturbación. Terminado el procedimiento se sumergió el electrodo en ácido nítrico concentrado para limpiar la superficie.

Se determinó la magnitud de la corriente de pico correspondiente a la electroreducción de Pb(II) considerando el potencial arrojado por el equipo y la sensibilidad a la cual se trazó el experimento (5mA/V).

Una vez recopilados los valores de intensidad en una hoja de cálculo del software Excel®, se trazó el gráfico intensidad de corriente de pico catódico en función de la concentración de Pb(II) para ajustar una recta de regresión lineal (ver gráfico 2.5)

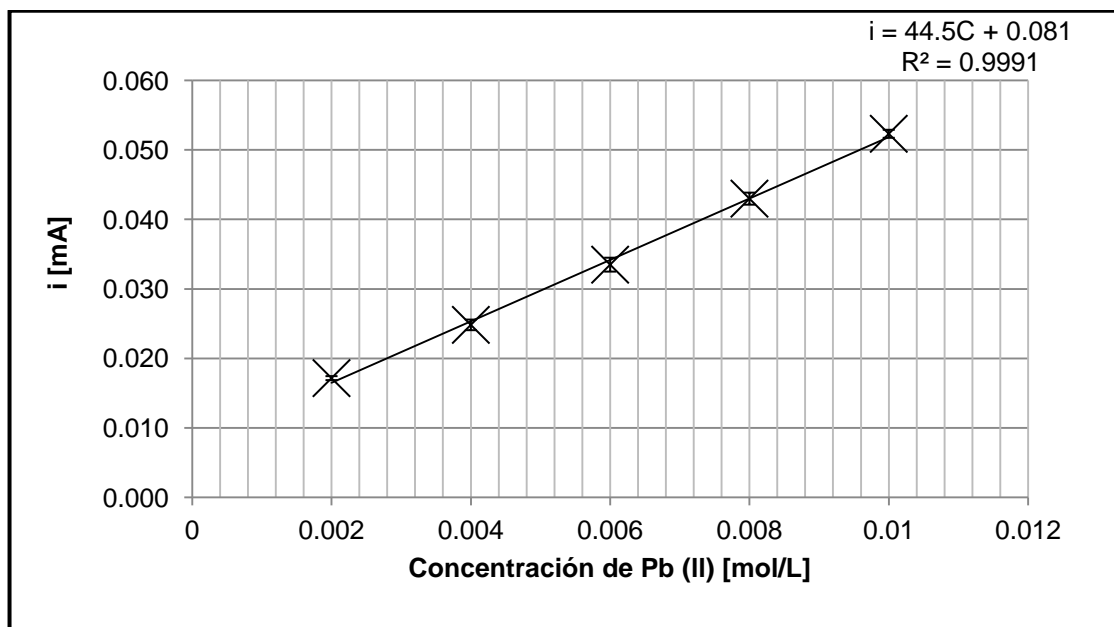


Gráfico 2.5. Curva de calibración ponderada ($n=3$).

La recta ajustada por el método de los mínimos cuadrados constituye la curva de calibración, de modo que es posible conocer la concentración asociada a una intensidad de pico medida experimentalmente por medio de interpolación al realizar el respectivo despeje para C.

En la siguiente figura se muestra la tendencia de los voltamperogramas obtenidos durante el trazo de una curva de calibración:

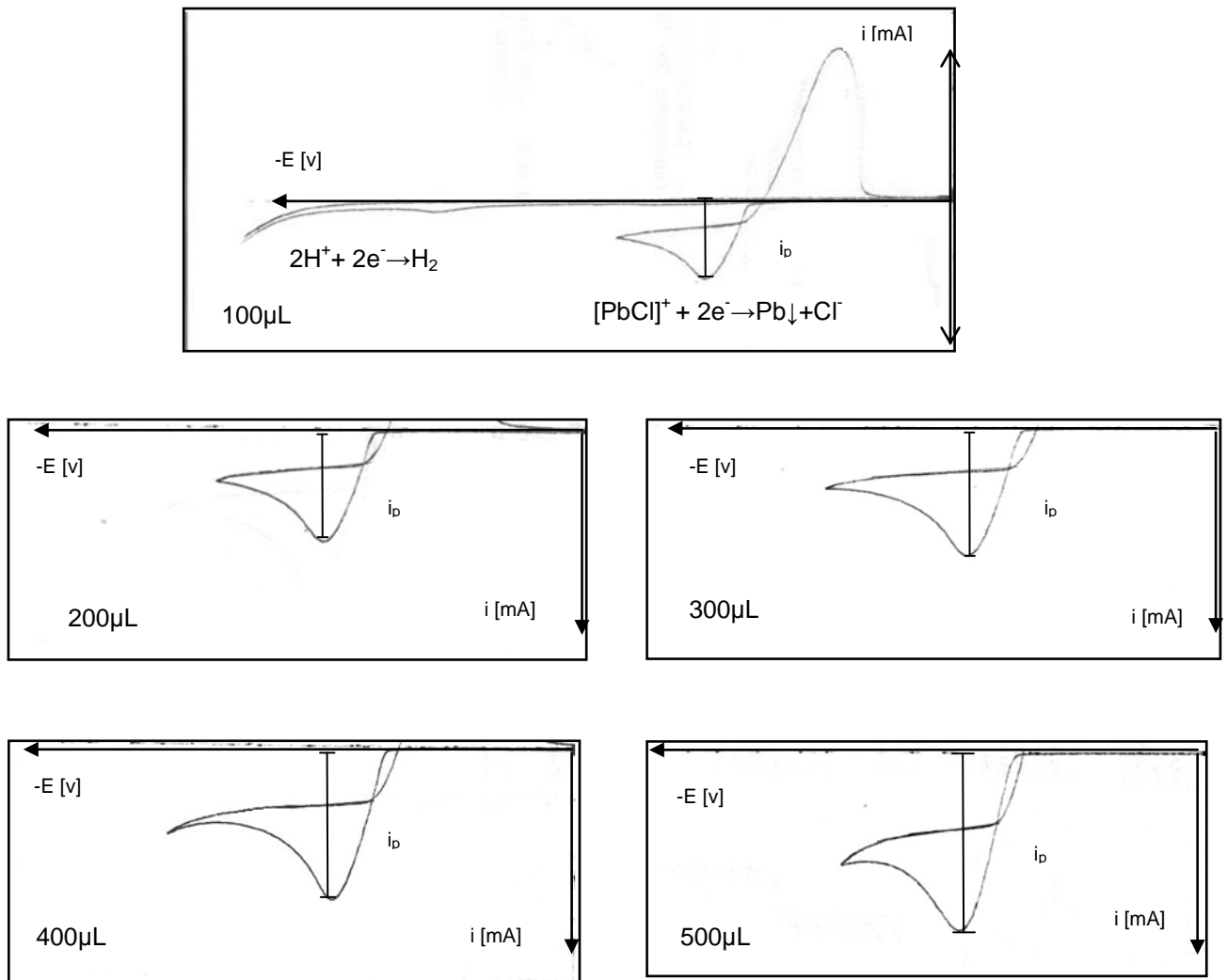


Figura 2.10. Voltamperogramas correspondientes a una curva de calibración en Voltamperometría lineal

2.2.6.2 Biosorción

Blanco. Se colocó 0.1000 g de biomasa en la celda, se agregó un volumen de 5mL de electrolito soporte y se encendió la agitación magnética, que permaneció durante 1 minuto. Al término de este tiempo y una vez que la biomasa precipitó en el fondo de la celda se montaron los electrodos para llevar a cabo el correspondiente barrido de potencial y se corroboró que la biomasa estaba libre de plomo.

Experimento 1: Remoción de Pb(II) en solución

Se colocaron 200µL de disolución de trabajo 1 en la celda correspondiente, se completó el volumen a 5mL con electrolito soporte y se trazó el dominio de electroactividad. Se desmontó la celda para agregar cierta cantidad de biomasa en el medio, se agitó durante un minuto y una vez que la biomasa sedimentó se impuso la perturbación para conocer la concentración de plomo residual. La biomasa se pesó por diferencia haciendo uso de una balanza analítica.

Experimento 2: Isotermas modelo

Se colocaron 200µL de disolución de trabajo 1 en la celda correspondiente y se completó el volumen a 5mL con electrolito soporte. Posteriormente se agregó cierta cantidad de biomasa en el medio, se agitó durante un minuto y una vez que la biomasa sedimentó se midió la concentración residual de plomo. Se repitió el procedimiento renovando el contenido de la celda y se agregaron cantidades diferentes de biomasa cada vez.

2.2.7 Resultados

Experimento 1. Remoción de Pb(II) en solución

En congruencia con los experimentos llevados a cabo en la sección anterior, se utilizó la disolución de contacto más eficiente. Con este experimento se demostró que es posible remover cuantitativamente plomo en medio acuoso con el biosorbente propuesto. La concentración inicial del metal fue 0.004mol/L.

El procedimiento se realizó por duplicado: en la siguiente tabla se presentan los porcentajes de remoción promedio y su respectivo gráfico ponderado.

Biomasa total (mg)	Relación masa/volumen [g de biomasa/ L disolución de Pb(II)]	%Pb(II) Adsorbido
25.00	5.0	25.1
35.00	7.0	61.8
60.00	12.0	77.5
75.00	15.0	83.5
100.0	20.0	85.3
115.0	23.0	88.3
150.0	30.0	92.2

Tabla 2.3. Resultados correspondientes al experimento 1.

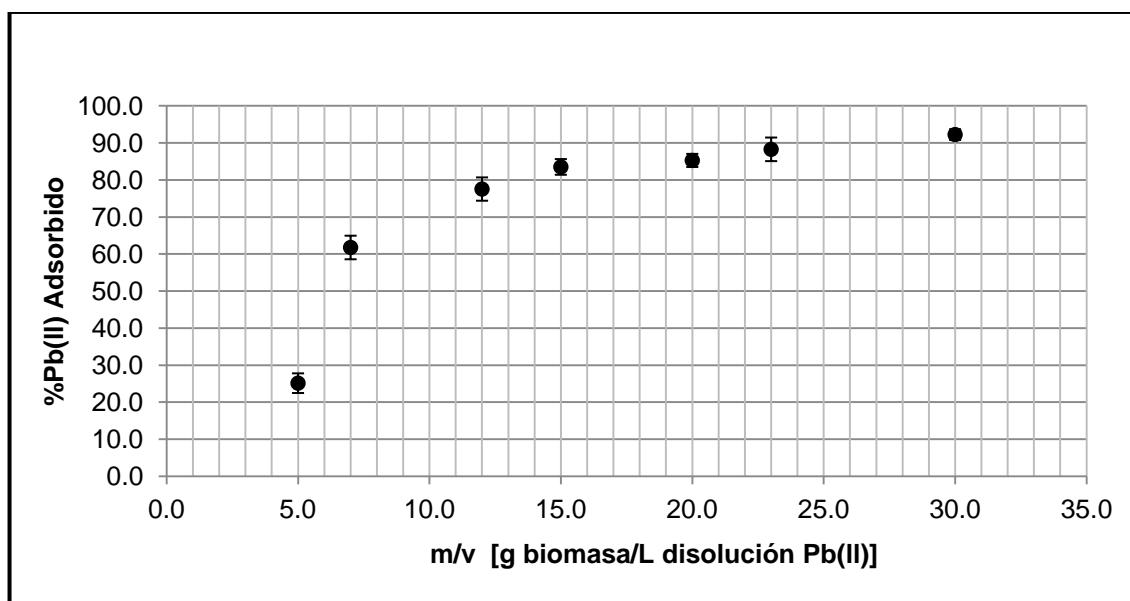


Gráfico 2.6. Remoción de Pb(II) por bagazo de zanahoria (n=5).

La tendencia de los datos evoca una isoterma tipo Langmuir. El cual se caracteriza por describir un proceso en el cual se forma una monocapa.

Experimento 2. Isotermas modelo

Como se mencionó al inicio de esta sección, la gran mayoría de los experimentos reportados mantienen constante la cantidad de biomasa; sin embargo, para determinar los parámetros de la ecuación de Freundlich debe variarse la cantidad de biosorbente y mantener constante la concentración de adsorbato.⁴⁴

Los experimentos se realizaron con $n=5$ y se utilizó la concentración final promedio en el parámetro q .

Primero se presenta el gráfico análogo al del experimento 1: cantidad de plomo adsorbido en función de la relación masa/volumen. Se observa que no hay cambio en la tendencia de los datos y el porcentaje removido supera el 90%.

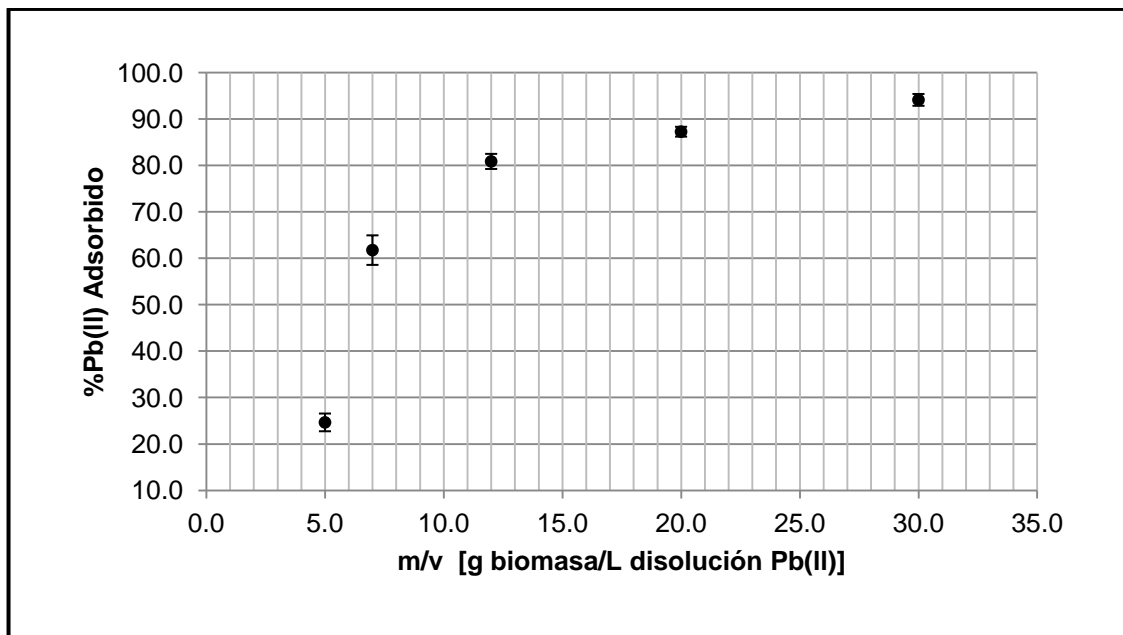


Gráfico 2.7. Remoción de Pb(II) por bagazo de zanahoria ($n=5$).

⁴⁴ O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal of Hazardous Materials (2007) 147 :381–394.

Para confirmar el perfil sospechado es necesario el trazo del gráfico q vs C_i , que corresponde a la definición de isoterma.

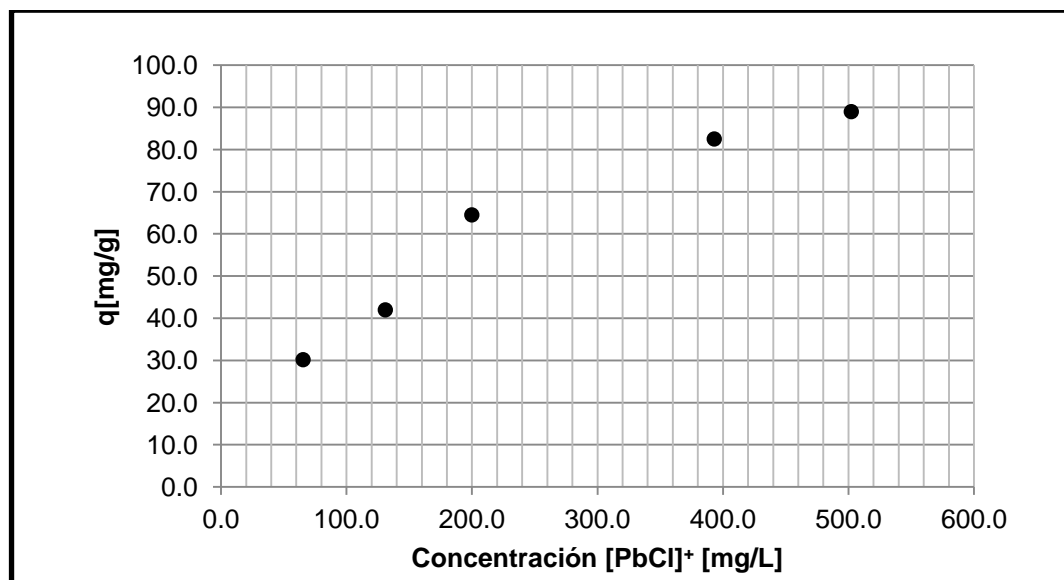


Gráfico 2.8. Isoterma de adsorción para $[PbCl]^+$ en presencia de bagazo de zanahoria.

Se observó una diferencia sustancial entre este perfil y el obtenido en la isoterma de adsorción del experimento “multiextracciones” en la sección anterior (ver página 68). Una vez comprobado que el sistema presenta comportamiento tipo Langmuir bajo las condiciones de trabajo se procedió a ajustar los resultados a los modelos.

En el cuadro 1.1 (ver página 29) se presentan las ecuaciones a las cuales se ajustaron los datos obtenidos, su correspondiente forma lineal y el gráfico que se utilizó para el cálculo de los parámetros en cuestión.

Para ajustar los datos de concentraciones al modelo de Langmuir se graficó el inverso de q en función del inverso de la concentración final (ver gráfico 2.9 en la página siguiente).

Se obtuvo la constante de adsorción K_L , que se asocia a la afinidad de la biomasa por el ión metálico, q_{max} que representa la cantidad máxima de metal que se puede acumular en el adsorbente, así como el factor adimensional R_L (ecuación 2.9) relacionado con el carácter cinético del sistema¹⁷ (ver tabla 2.4 en la página siguiente).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i}$$

- Sistema isotérmico irreversible: $R_L=0$
- Sistema isotérmico favorable: $0 < R_L < 1$
- Sistema isotérmico desfavorable: $R_L > 1$

$q_{\max}[\text{mg/g}]$	$K_L [\text{Lmg}^{-1}]$	R_L
126.58	73.78	1.62×10^{-5}

Tabla 2.4. Parámetros calculados por medio del ajuste lineal de la ecuación de Langmuir.

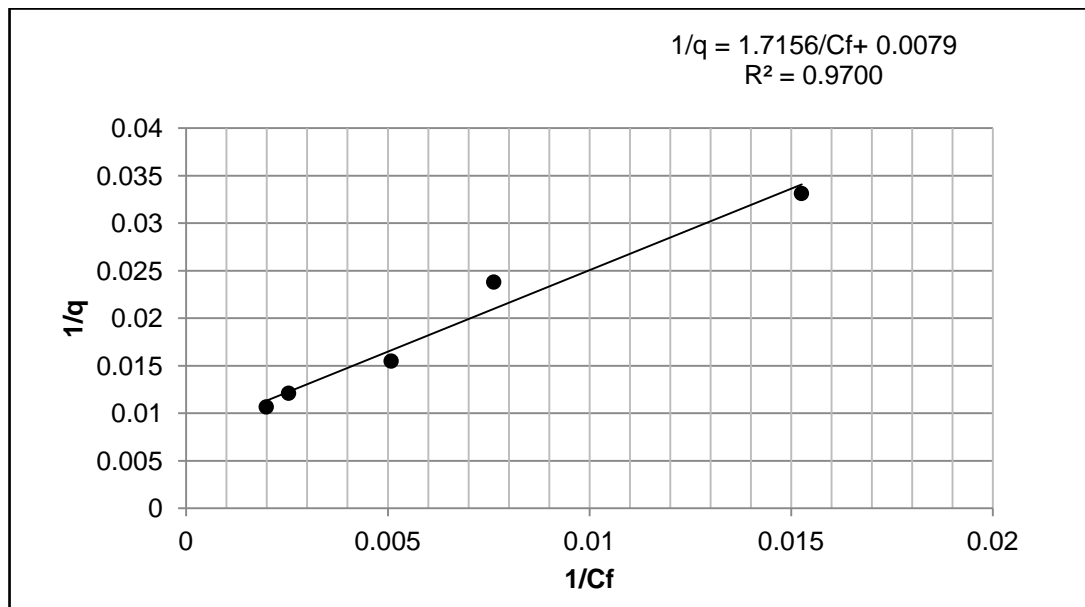


Gráfico 2.9. Forma lineal de la ecuación de Langmuir.

El valor de q_{\max} es considerablemente alto; a pesar de que no hay una escala de referencia para analizar éste, el hecho de que sea un valor positivo habla de buena afinidad entre los componentes que interactúan.

Con base en el parámetro R_L se puede afirmar que tenemos un sistema isotérmico favorable, puesto que es mayor que 0 y menor que 1.

Mediante el modelo de Freundlich se calculó la respectiva constante K_F y n , que está relacionada con la efectividad de la asociación adsorbente-adsorbato:

- $n < 1$ Adsorción es pobre.
- $1 < n < 2$ Adsorción moderadamente difícil.
- $2 < n < 10$ Adsorción eficiente.⁴⁵

En el gráfico 2.10 se presenta la forma lineal de la ecuación de Freundlich. Los valores numéricos que se obtuvieron se presentan en la tabla 2.5 (ver página siguiente). Mediante el uso de la constante de Freundlich fue posible el cálculo de un valor de q_{\max} adicional.

Atendiendo a la escala comparativa del parámetro n , la adsorción se encuentra en el límite superior del intervalo en donde el proceso es moderadamente difícil.

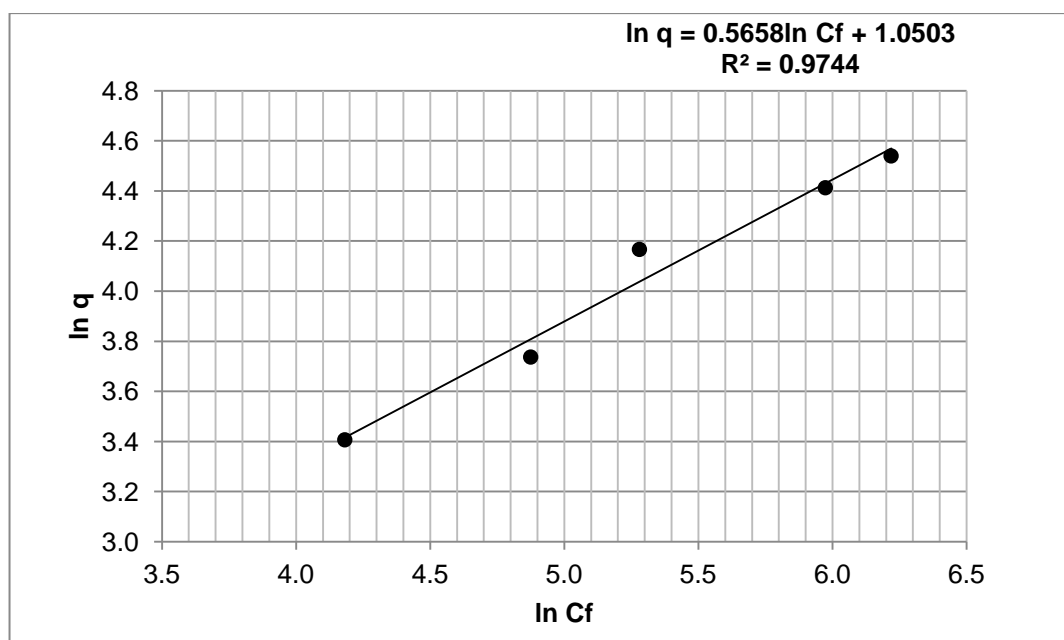


Gráfico 2.10. Forma lineal de la ecuación Freundlich.

⁴⁵ I. Q. Martínez Sánchez Carolina . "Estudio cinético y al equilibrio de la acumulación de Cd^{2+} y Zn^{2+} en raíces de *Typha latifolia* y *Eichhornia crassipes* a partir de sistemas simples y multicomponentes empleando técnicas electroquímicas" Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias químicas . (2012) Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

$K_F [mg^{0.43} L^{0.57} g^{-1}]$	n	$q_{max}[mg/g]$
2.86	1.77	51.16

Tabla 2.5. Parámetros calculados por medio del ajuste lineal de la ecuación de Freundlich.

En el gráfico 2.11 muestra la ecuación de Temkin en su forma lineal.

Al obtener el valor de q_{max} fue factible calcular el valor de entalpía de adsorción empleando la ecuación de Temkin. Para dichos fines se utilizó q_{max} obtenido a partir del modelo de Langmuir, porque presentó mejor ajuste lineal. El valor calculado se encuentra dentro del intervalo de los correspondientes a una adsorción física (ver tabla 2.6).

La constante de Temkin obtenida sugiere que la energía desprendida por las moléculas que intervienen en el proceso de adsorción no es uniforme, lo cual puede atribuirse a la naturaleza heterogénea de la superficie del biosorbente.

$K_T[Lmg^{-1}]$	$\Delta H [kJ/mol K]$
1.06×10^{-92}	-9.0

Tabla 2.6. Parámetros calculados por medio del ajuste lineal de la ecuación de Temkin.

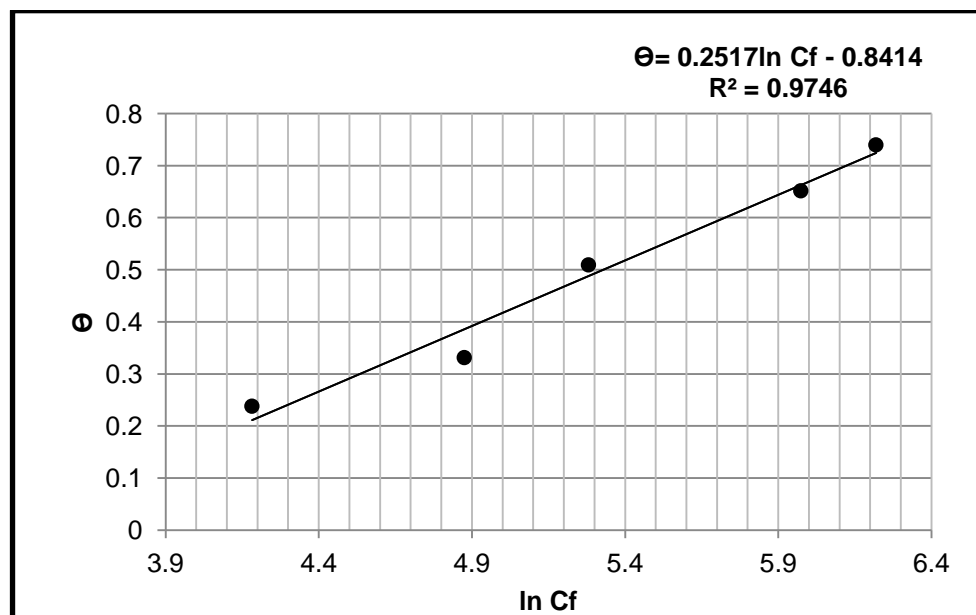


Gráfico 2.11. Forma lineal de la ecuación Temkin.

2.2.8 Conclusiones particulares

- Se demostró la capacidad de adsorción del bagazo de zanahoria al determinar la concentración residual del complejo $[\text{PbCl}]^+$ utilizando Voltamperometría lineal como técnica analítica.
- Las condiciones experimentales permitieron ajustar las concentraciones residuales determinadas mediante Voltamperometría lineal, al modelo de Langmuir, al de Freundlich y al de Temkin.
- El ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir permitió asegurar la formación de una monocapa en la superficie del biosorbente.

2.3 Polarografía clásica

Una vez comprobado que la concentración de plomo en disolución disminuye en presencia de bagazo de zanahoria, fue menester saber si otras biomásas de desecho poseen capacidad de adsorción. Por tal motivo se llevaron a cabo experimentos para determinar esto con otros residuos cotidianos: el contenido de las bolsitas de té negro después de usarse, café, cáscaras de naranja.

En esta sección los experimentos se realizaron teniendo a la especie Pb^{2+} en la disolución. Su concentración inicial era 0.004mol/L y las adiciones de biomasa fueron de 1.000g .

Para finalizar, se comparó el comportamiento del bagazo de zanahoria en contacto con las diversas disoluciones de contacto utilizadas a lo largo del capítulo 2.

2.3.1 Objetivos

- Cuantificar concentraciones residuales de plomo utilizando Polarografía clásica como técnica analítica.
- Demostrar la capacidad de adsorción de biomasa de desecho.
- Determinar el perfil isotérmico del proceso de adsorción de Pb^{2+} para 4 biosorbentes.
- Comparar el comportamiento del bagazo de zanahoria en las diferentes soluciones de contacto.

2.3.2 Hipótesis

- Si la concentración de plomo en disolución disminuye al entrar en contacto con la Biomasa de desecho, entonces ésta posee capacidad de biosorción.
- Si el comportamiento de la biomasa utilizada en esta sección es similar al del bagazo de zanahoria, entonces el perfil del proceso coincide con una isoterma tipo III.
- La capacidad de adsorción del bagazo de zanahoria es menor al utilizar la disolución de contacto 3 debido a la presencia del catión Pb^{2+} .

2.3.3 Técnica electroquímica

La Polarografía clásica es una técnica electroquímica no destructiva que utiliza un programa de perturbación lineal y se caracteriza por el uso del electrodo goteante de mercurio como electrodo de trabajo. En la siguiente figura se muestra el programa de perturbación y su respectivo patrón de respuesta.

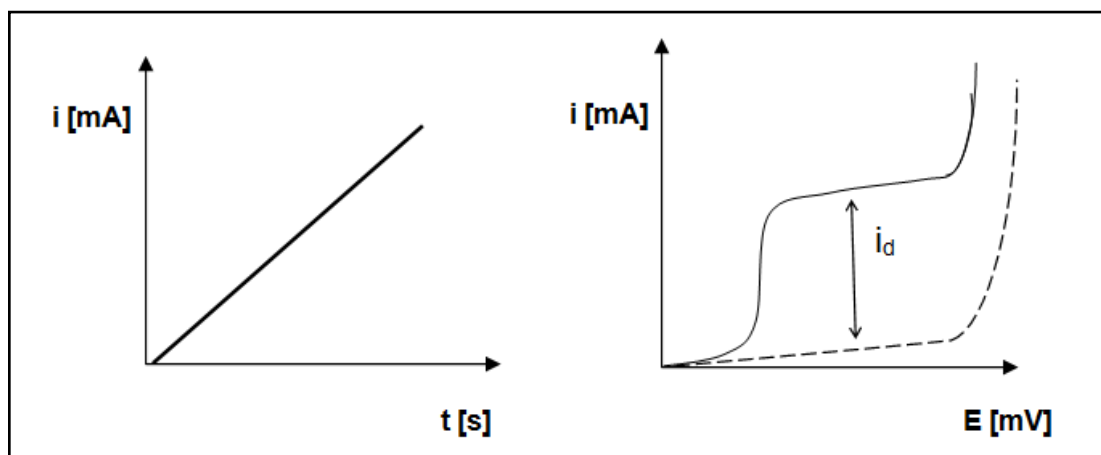


Figura 2.11. Programa de perturbación y patrón de respuesta en Polarografía clásica.

La forma de un polarograma está determinada por las particularidades del electrodo de trabajo. Cuando la gota de mercurio cae desde el capilar el aumento en el área superficial del electrodo disminuye la magnitud de la capa de difusión, incrementando el flujo por difusión. La concentración de la especie electroactiva es homogénea en todos los puntos de la disolución excepto en las cercanías del electrodo. La renovación constante de la superficie electródica propicia corrientes en régimen de difusión estacionario altamente reproducibles. En la figura 2.12 se presenta el cambio de la corriente de difusión con respecto al tiempo a la caída de tres gotas de mercurio, así como el perfil de concentración de oxidante con respecto a la distancia de éste al electrodo.

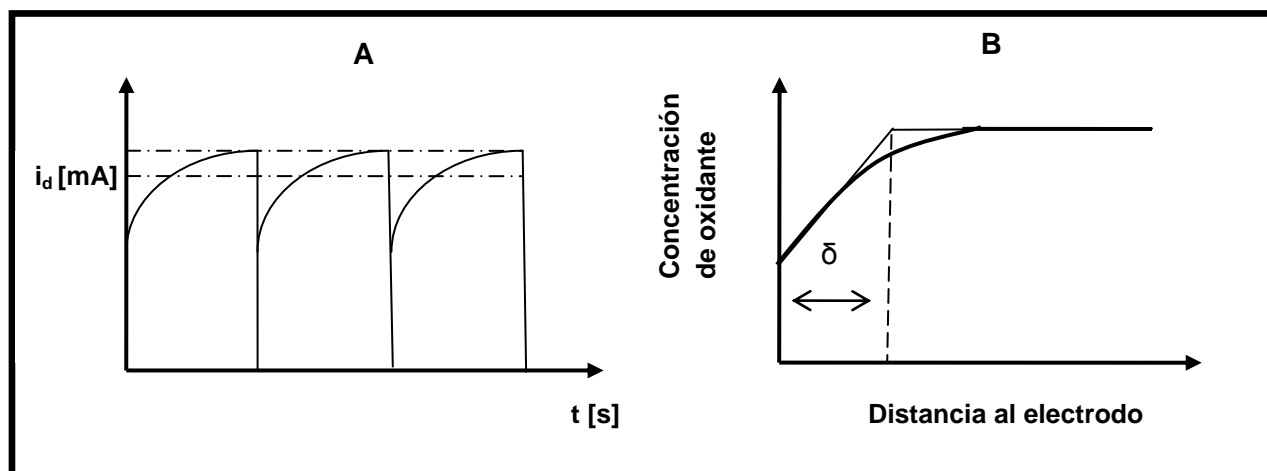


Figura 2.12 A: Variación de la corriente de difusión con respecto al tiempo en el electrodo de gotas de mercurio. B: Perfil de la concentración de oxidante en función de la distancia al electrodo. (δ es el espesor de la capa de difusión).

Para sistemas reversibles e irreversibles la corriente de difusión varía de acuerdo a la ecuación de Ilkovic:

$$i_d = 706nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6}$$

Ecuación 2.9

- i_d , es la corriente de difusión [A].
- C , concentración de la especie electroactiva [mol cm^{-3}].
- D , es el coeficiente de difusión en [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$].
- m es la velocidad con la que cae la gota de mercurio [mg s^{-1}].
- t , el tiempo de goteo [s].
- n el número de electrones transferidos.

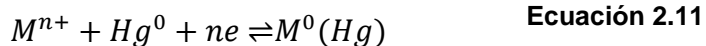
Al mantener constantes todas las variables de la ecuación 2.9, la expresión se reduce a la siguiente expresión:

$$i_d = kC$$

Ecuación 2.10

La ecuación anterior permite llevar a cabo análisis cuantitativo mediante el trazo de curvas de calibración al representar en un gráfico la concentración en función de la corriente de difusión.

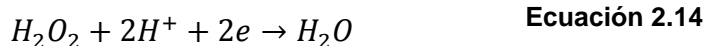
El potencial asociado a la reacción reversible que ocurre en el electrodo de mercurio se expresa por medio de la ecuación de Heyvrosky:



$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

El intervalo de potencial de trabajo se delimita por la oxidación del mercurio y la reducción del medio, aproximadamente desde 0.2 a -2.5V.

El oxígeno atmosférico en solución puede electroreducirse, por lo que es necesario burbujear N_2 en la disolución de trabajo para evitar interferencias con el proceso de nuestro interés.



2.3.4 Materiales y reactivos

- Nitrato de potasio. (KNO_3 , MM: 101.11g/mol, Aldrich®)
- Nitrato de plomo. ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MM: 331.21 g/mol Malinkroad®)
- Ácido nítrico (HNO_3 , MM: 63.03 g/mol, Baker analyzed®)
- Nitrógeno industrial. (Vol 8.5 m³, p=500 lb/pulg², Praxair®)
- Hg⁰(MM: 200.6 g/mol, Baker analyzed ®)
- Vaso de precipitados. (150mL, Pyrex®).
- Matraz volumétrico. (100.0mL, Pyrex®)
- Jeringas de 1mL.(Sin marca)
- Jeringas de 3mL.(Sin marca)
- Barra de agitación magnética.
- Puntas para micropipeta de 200µL.
- Parrilla de agitación magnética.
- Agua destilada.
- ❖ Disoluciones.
 - Disolución de trabajo 2: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ F=0.04 mol/L en $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.
 - Disolución de contacto 3: Pb^{2+} $C_0=0.004$ mol/L.(10.0mL de disolución de trabajo 2 más disolución de KNO_3 $C_0=0.1$ mol/L c.b.p 100.0mL)
- ❖ Biomasa (ver figura 2.13 en la siguiente página).
 - (A) Bagazo de zanahoria.
 - (B) Contenido de las bolsitas de té negro después de usarse.
 - (C) Cáscaras de naranja.
 - (D) Residuos de café.



Figura 2.13 Biomasa utilizada en los experimentos de esta sección después de su tratamiento respectivo.

2.3.5 Instrumentación

Se utilizó un CV-27 Voltammograph® acoplado a un graficador Yokogawa 3025 X-Y®. En la figura 2.14 se muestra el montaje en línea y en la figura 2.9 (ver siguiente página) el juego de tres electrodos utilizados en los experimentos.

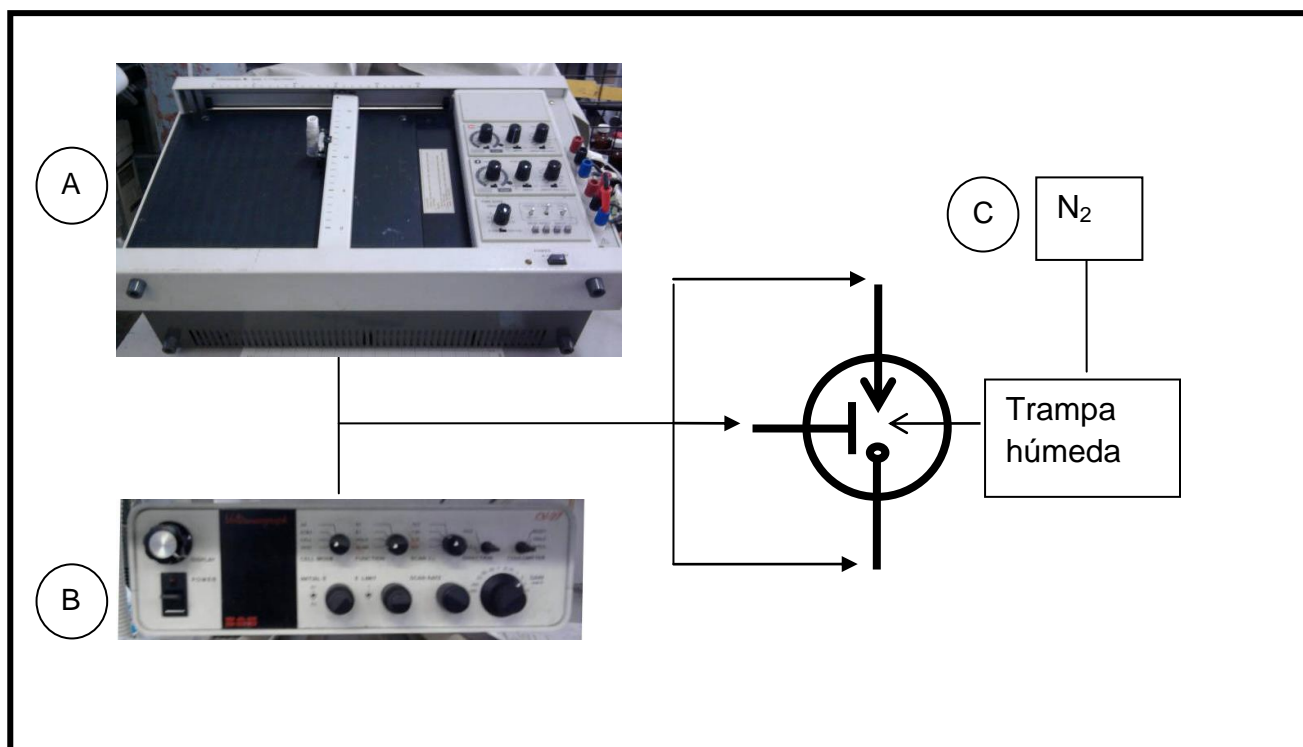


Figura 2.14 Montaje en línea de la instrumentación utilizada en esta sección.

Acotaciones:

A	B	C
Graficador Yokogawa 3025 X-Y.	CV-27 Voltammograph	Tanque de Nitrógeno industrial Praxair®

Electrodos



Figura 2.15 Electrodos utilizados en Polarografía.

—○ Hg⁰

Electrodo goteante de mercurio. Se adaptó un normogotero lleno de Hg⁰ unido a una guía de suero y conectado a un tubo capilar de vidrio.

—→ W⁰

Se construyó con una barra de W⁰ comercial (1mm de diámetro) *idem* el electrodo auxiliar utilizado en Voltamperometría lineal (ver página 76).

—┴ C⁰

Grafito. Se elaboró de igual manera que el electrodo de W⁰.

2.3.6 Método

2.3.6.1 Determinación de la concentración

Curvas de calibración

Se colocaron 5mL de electrolito soporte en la celda correspondiente y se burbujeó nitrógeno durante 1 minuto para expulsar el oxígeno del medio. Cumplido el tiempo se trazó el dominio de electroactividad al imponer un barrido de potencial catódico ($V=0.01$ V/s).

Posteriormente se adicionaron volúmenes consecutivos de disolución de trabajo 2 desde 100 μ L hasta 500 μ L. Después de cada adición se burbujeó nitrógeno y se trazó el polarograma. La magnitud de la corriente de difusión se determinó con métodos gráficos considerando la escala del graficador para cada coordenada y la ganancia del Voltammograph (0.01 mA/V).

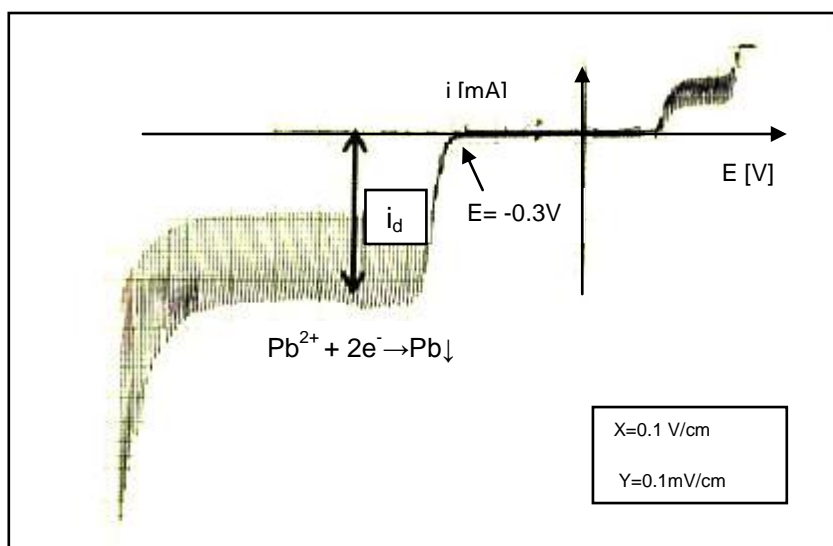


Figura 2.16. Medición de la corriente de difusión en un polarograma experimental.

La tendencia de los registros polarográficos para las curvas de calibración, se ilustra en la figura 2.2.5. La escala del graficador se muestra en un recuadro con su respectivo valor para cada eje coordenado. Ésta permitió asociar una distancia medida en cm a un potencial (valor de x) y a una corriente eléctrica (valor de y).

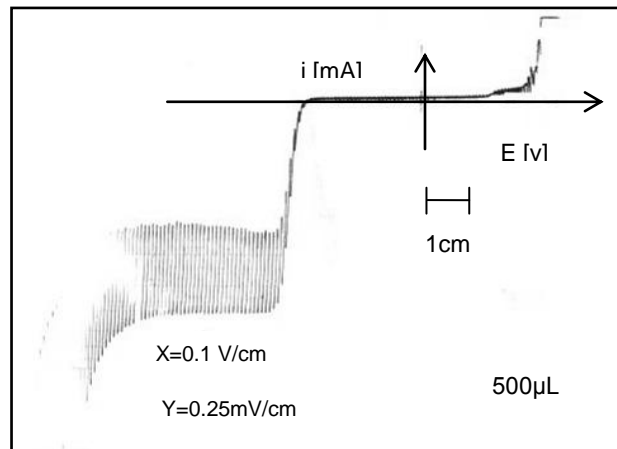
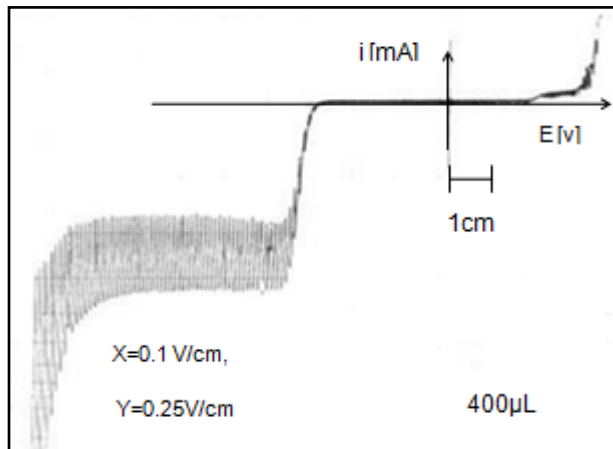
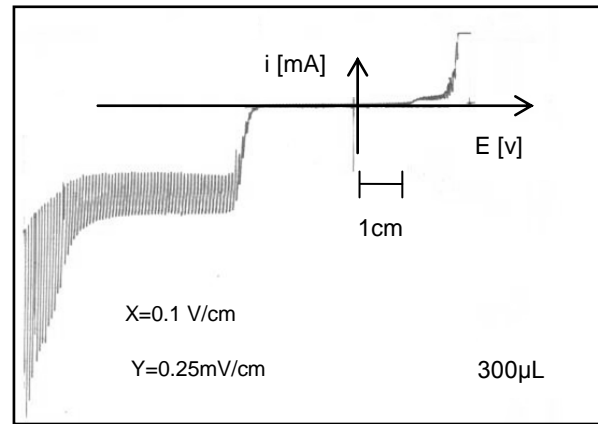
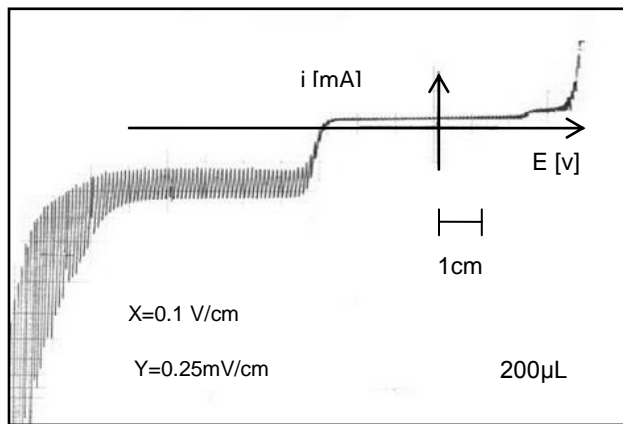
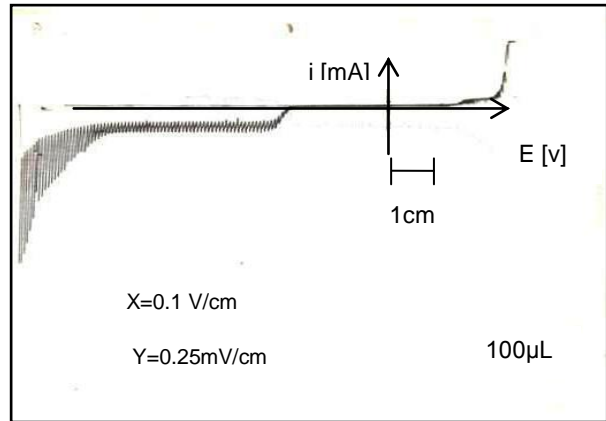
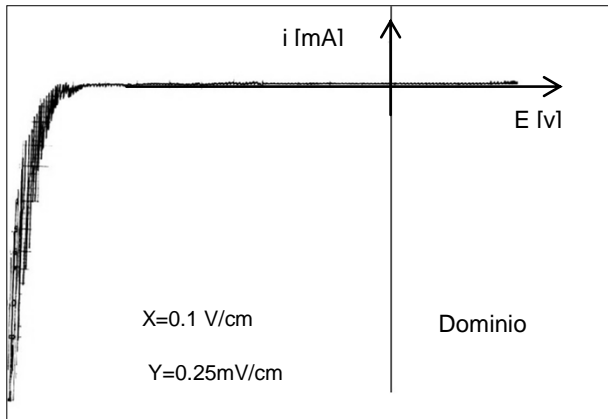


Figura 2.17. Polarogramas correspondientes al trazo de una curva de calibración. Se presenta el dominio, determinado por el electrolito soporte, y las adiciones desde 100 hasta 500 μ L de disolución de trabajo 2.

Se procesaron los datos de intensidad de corriente de difusión para trazar el gráfico intensidad de corriente en función de la concentración de Pb(II) y ajustar una recta de regresión lineal (ver gráfico 2.12).

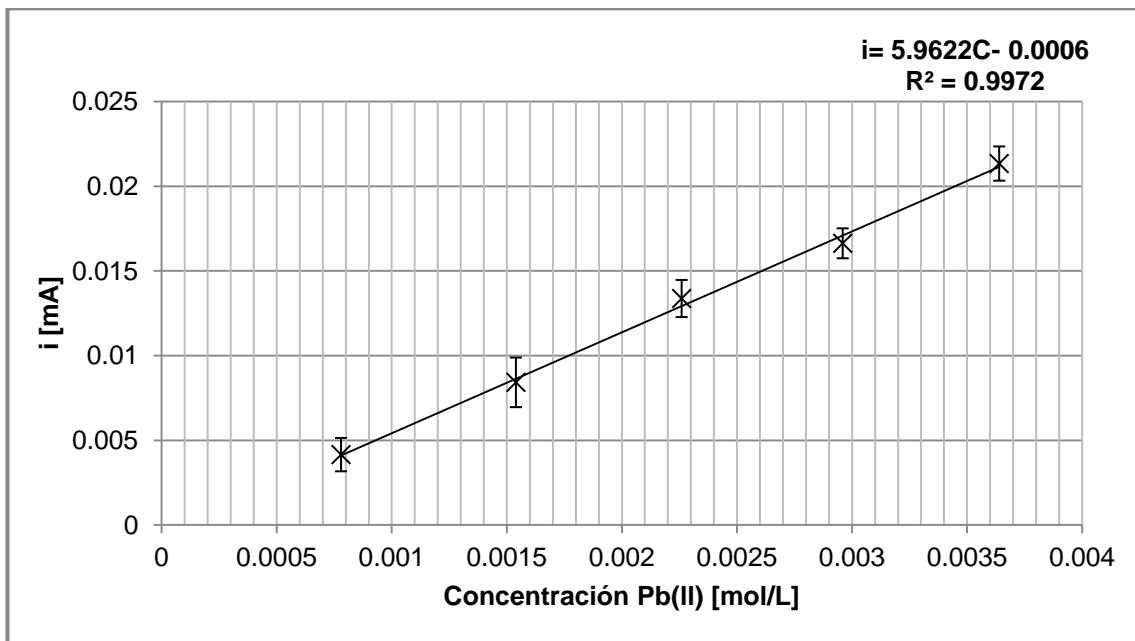


Gráfico 2.12. Curva de calibración ponderada ($n=3$).

La intensidad de corriente experimental constituyó la variable independiente. La concentración se determinó realizando el despeje de la variable dependiente en la ecuación de la curva de calibración y se corrigió con un factor de dilución 5/3 en los todos los casos.

2.3.6.2 Biosorción

Tratamiento de la biomasa

La biomasa recolectada se llevó a sequedad en una estufa a una temperatura aproximada de 80°C. En el caso de las cáscaras de naranja resultó conveniente exponerlas por lo menos 4 horas al sol. Posteriormente se homogenizó utilizando un mortero hasta obtener un polvo fino.

Experimento 1: Remoción de plomo por diversos biosorbentes

Se colocó 1.0000 g de biomasa en un vaso de precipitados con capacidad para 150mL. Posteriormente se adicionó la disolución de contacto 3 y se agitó durante un minuto. Al término de este tiempo, se esperó a que el biosorbente sedimentara en el fondo del vaso para tomar una alícuota de 3mL de sobrenadante y se determinó la concentración residual del metal. El número de réplicas del procedimiento anterior varía de acuerdo a las características de la biomasa utilizada.

2.3.7 Resultados

Se siguió la misma metodología para todos los biosorbentes. Se trazó el gráfico de porcentaje de Pb(II) adsorbido en función de la relación masa de biosorbente/volumen de disolución en contacto. El volumen se corrigió después de cada muestreo, de modo que cada punto en la gráfica corresponde a la adición de un gramo de biomasa a la disolución.

Posteriormente se trazaron las isothermas de adsorción para determinar el perfil del proceso. Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado, por lo que en el cálculo del parámetro q se tomaron las concentraciones promedio.

Los resultados de los experimentos para naranja, té negro y zanahoria mostraron tendencias similares, mientras que los residuos de café no presentaron afinidad por el catión Pb^{2+} . La tendencia de los datos se presenta en los gráficos 2.13 y 2.14 (ver siguiente página).

En el gráfico de metal adsorbido en función de la relación masa/volumen para naranja, té negro y zanahoria se obtuvo una tendencia lineal. Los porcentajes de remoción más altos se obtuvieron al utilizar cáscaras de naranja (50%) y bagazo de zanahoria (40%).

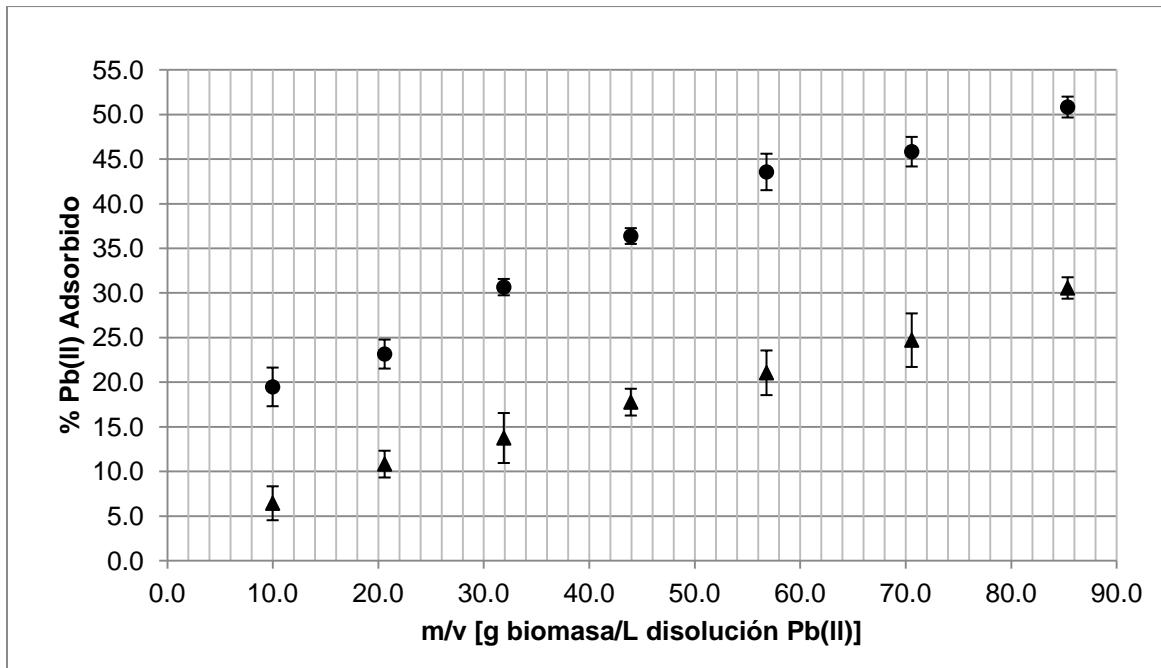


Gráfico 2.13. Adsorción de Pb(II) por cáscaras de naranja(●) y té negro(Δ).

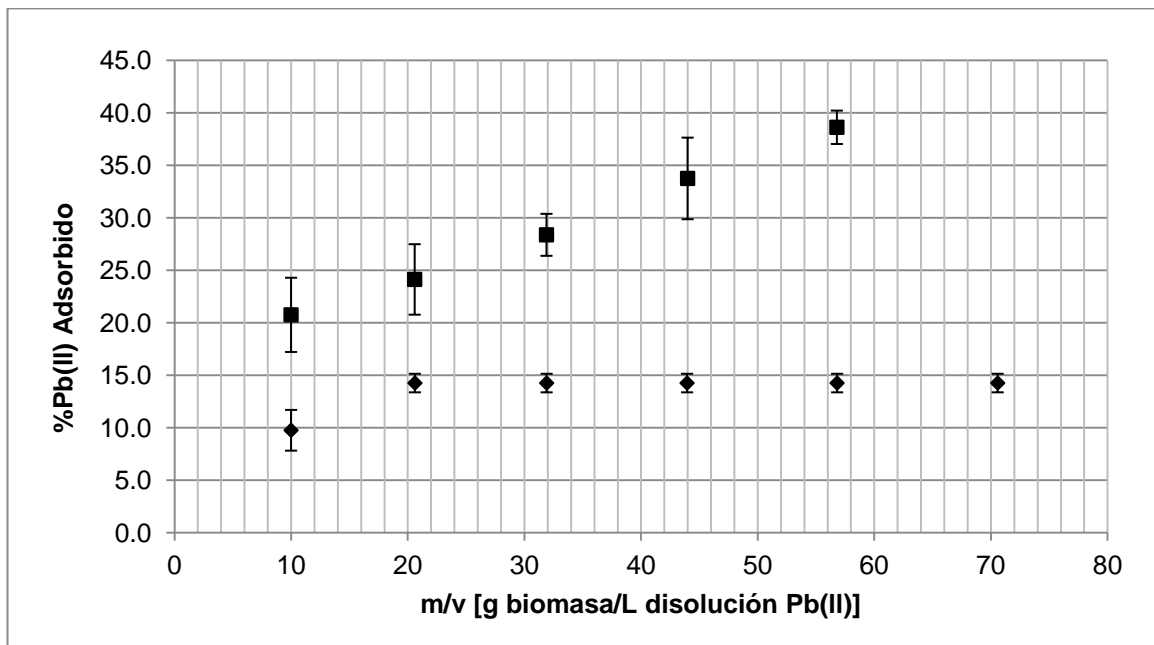


Gráfico 2.14. Adsorción de Pb(II) por bagazo de zanahoria (■) y residuos de café (◆).

Cuando el valor de la relación masa/volumen para naranja y zanahoria fue 56.8, se logró remover aproximadamente 40% del plomo en solución, mientras que al mismo valor de relación masa/volumen el té negro adsorbió el 20%.

En cuanto a los residuos de café, al agregar un gramo de la biomasa se logró adsorber únicamente 9.8% del plomo en solución. Con un segundo gramo se adsorbió 14.3% del catión y se mantuvo ese porcentaje aún en presencia de más biomasa. Por presentarse esta tendencia no pudo trazarse la isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción para naranja, té negro y zanahoria mostraron un perfil de isoterma tipo III (ver gráfico 2.15).

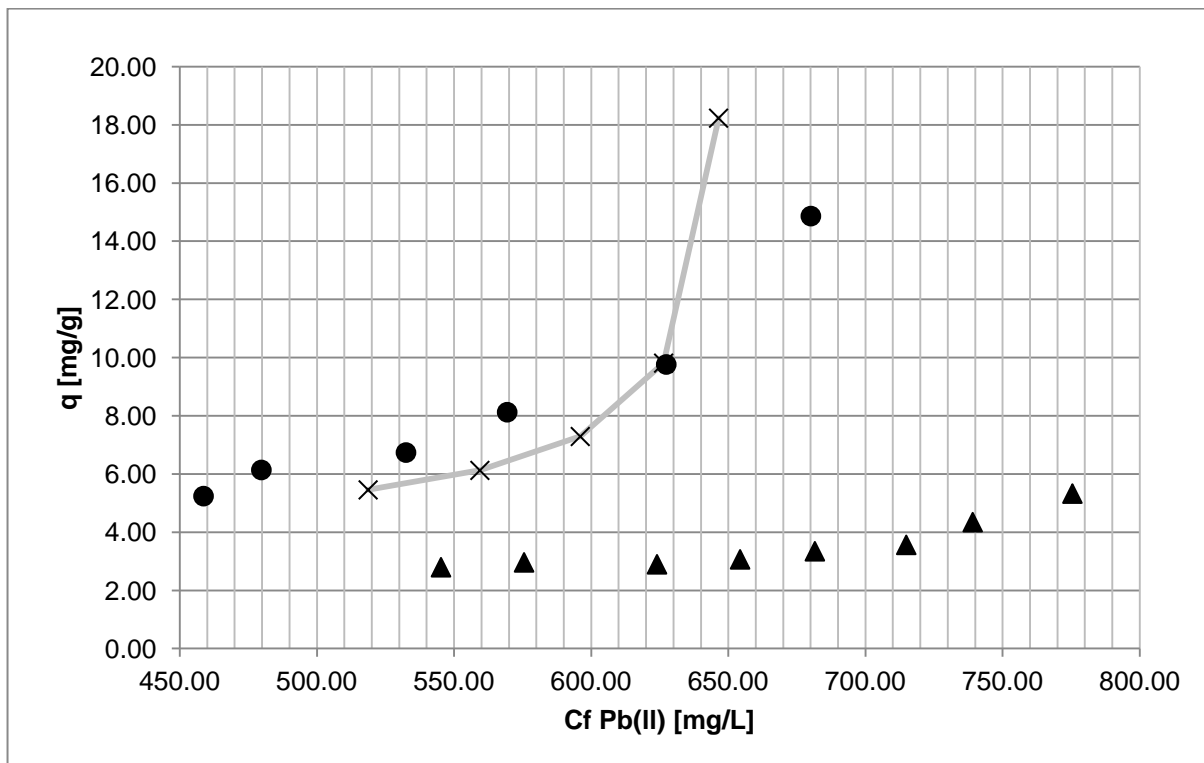


Gráfico 2.15. Isoterma de adsorción para cáscaras de naranja (●), té negro(Δ) y bagazo de zanahoria (x).

Por otro parte, es importante comparar el comportamiento del bagazo de zanahoria al cambiar la disolución de contacto. Cuando se utilizó la disolución de contacto 1 a un valor de relación masa/volumen de 10, el biosorbente adsorbió 48.9% del plomo en solución (ver página 69),

mientras que a la misma proporción masa/volumen, al usar la disolución de contacto 3, adsorbió 20.8%.

Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción por bagazo de zanahoria es más eficiente en presencia de la especie $[\text{PbCl}]^+$. Una posible razón para este hecho es que el complejo es más grande que el catión Pb^{2+} y un número mayor de moléculas de disolvente con carga opuesta se coordinan a él, lo cual le confiere mayor carga parcial negativa y favorece las interacciones electrostáticas con la biomasa⁴⁶.

En cuanto al perfil de adsorción de este biosorbente, se observó la misma tendencia que se obtuvo en la sección 2.1.

Los biosorbentes ricos en cafeína arrojaron los porcentajes de adsorción más bajos. Al observar la estructura de los compuestos predominantes en la biomasa utilizada se puede apreciar que la cafeína es el único que posee átomos de nitrógeno. Considerando la presencia de éstos, es probable que al pH de trabajo, la reacción ácido-base de protonación del nitrógeno heterocíclico esté más favorecida ($\text{p}K_a=1.22$). Se propone que existe un proceso de competencia entre los moléculas de Pb^{2+} y los protones para unirse a la superficie, lo cual genera que la afinidad sea pobre.

2.3.7 Conclusiones particulares

- Se demostró la capacidad de biosorción de diversas biomásas de desecho cotidiano en presencia de Pb^{2+} al determinar concentraciones residuales de dicho catión utilizando Polarografía clásica como técnica analítica.
- El perfil isotérmico del proceso de adsorción estudiado resultó ser tipo III para todos los biosorbentes.
- El bagazo de zanahoria adsorbe plomo eficazmente en el medio de contacto 1.

⁴⁶ **Bulgariu L. et al.** *Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto peat.* Chemical Papers (2012) 66 (4) 239–247.

Capítulo 3: Análisis de resultados y conclusiones

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se presenta la metodología llevada a cabo en la sección experimental.

En la sección 2.1, la cantidad de biomasa que se agregó cada vez fue 1.0000g y el volumen de contacto 100mL. El catión en solución era $[\text{PbCl}]^+$ y su concentración inicial 0.01mol/L. Al adicionar el primer gramo de biomasa a la disolución de contacto 1 se removió el 48.9% del plomo en la disolución. Cuando se agregaron 3.000 g de biomasa el porcentaje de adsorción ascendió a 77.5 %.

En la sección 2.2 se utilizó un volumen de contacto de 5 mL y se adicionaron cantidades de biomasa del orden de miligramos. La especie en la disolución fue nuevamente el complejo $[\text{PbCl}]^+$ y su concentración inicial 0.004 mol/L. La primera adición de 25 mg removió el 25.1% del plomo en la disolución. Al entrar en contacto con 150 mg de biomasa, el porcentaje de plomo removido fue 92.2%.

Por último, en la sección 2.3 las proporciones utilizadas de los reactivos fueron similares a las de la sección 2.1. Se determinaron concentraciones residuales de Pb^{2+} en contacto con cáscaras de naranja, el contenido de las bolsitas de té negro después de usarse, residuos de café y bagazo de zanahoria. Las cáscaras de naranja arrojaron los porcentajes de remoción más altos, al contrario de los residuos de café, que mostraron poca afinidad por el catión.

Al agregar un gramo de cáscaras de naranja se removió aproximadamente el 20% del plomo en la disolución, al igual que con el bagazo de zanahoria. El té negro adsorbió el 6.4% del plomo cuando se agregó un gramo de éste a la disolución de contacto, en tanto que los residuos de café removieron 9.8% del catión.

En todos los resultados antes mencionados la adsorción es mayor cuando la concentración de adsorbato es más grande, lo cual es congruente con el perfil de adsorción tipo III.

En el cuadro 3.1 (ver página 107) se presenta a modo de resumen los biosorbentes, el catión adsorbido, la concentración inicial de éste y el porcentaje máximo removido.

Es apreciable que el complejo $[\text{PbCl}]^+$ fue removido de la disolución con mayor eficiencia que el catión Pb^{2+} , probablemente por cuestiones asociadas al tamaño del catión y el número de moléculas con carga opuesta que pudieran coordinarse a estas especies.

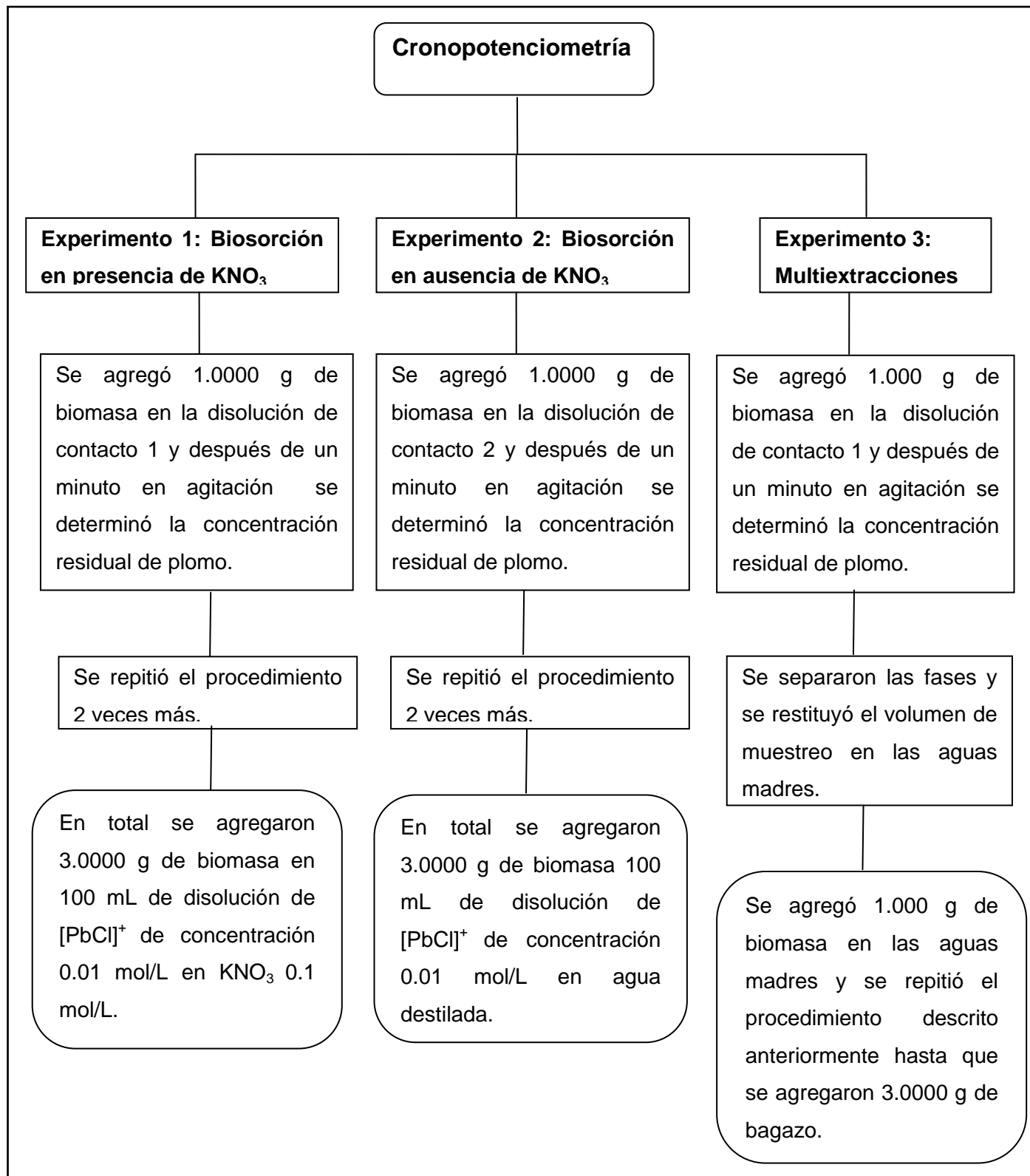


Figura 3.1 Procedimiento experimental llevado a cabo en la sección 2.1.

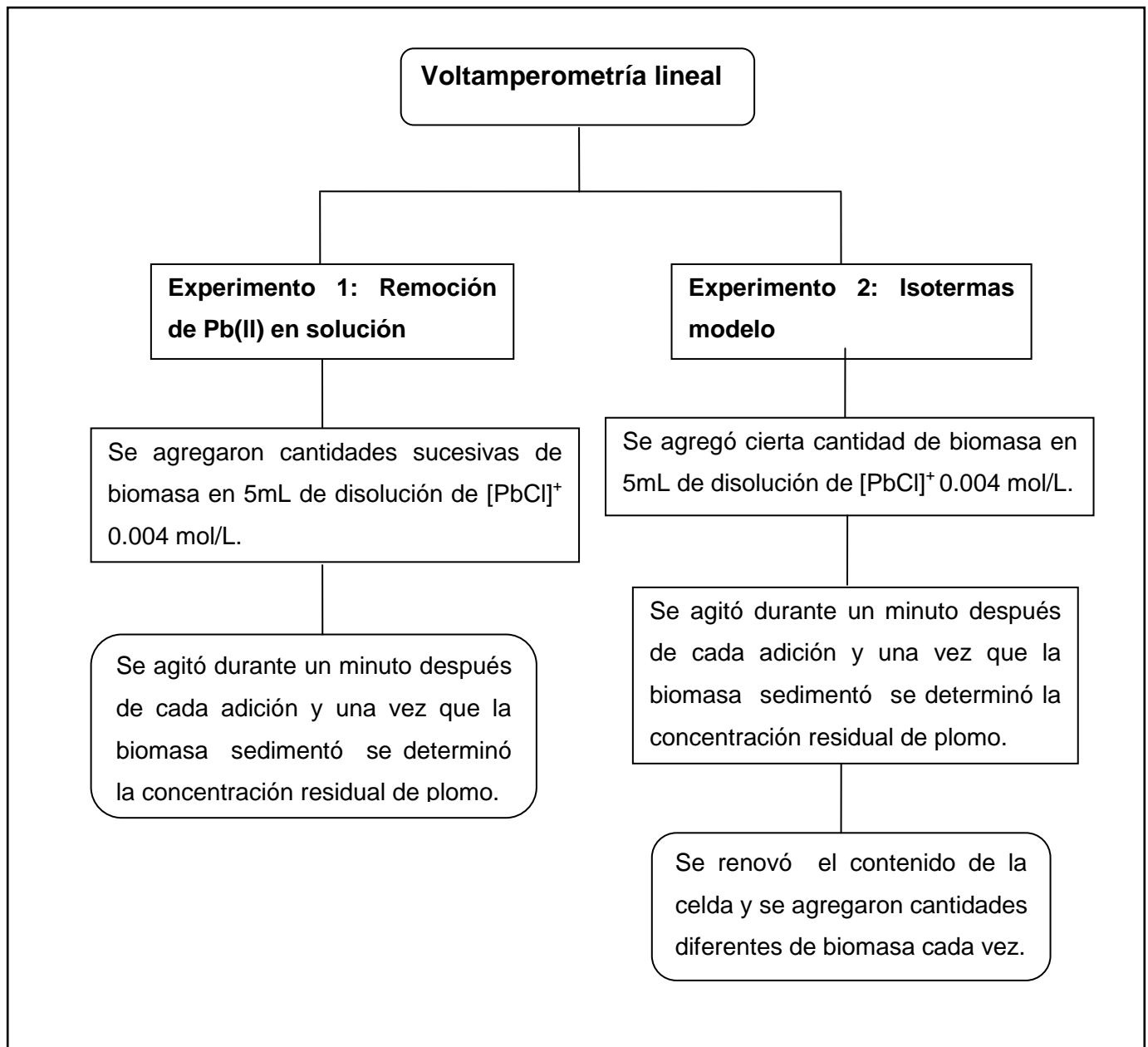


Figura 3.2 Procedimiento experimental llevado a cabo en la sección 2.2.

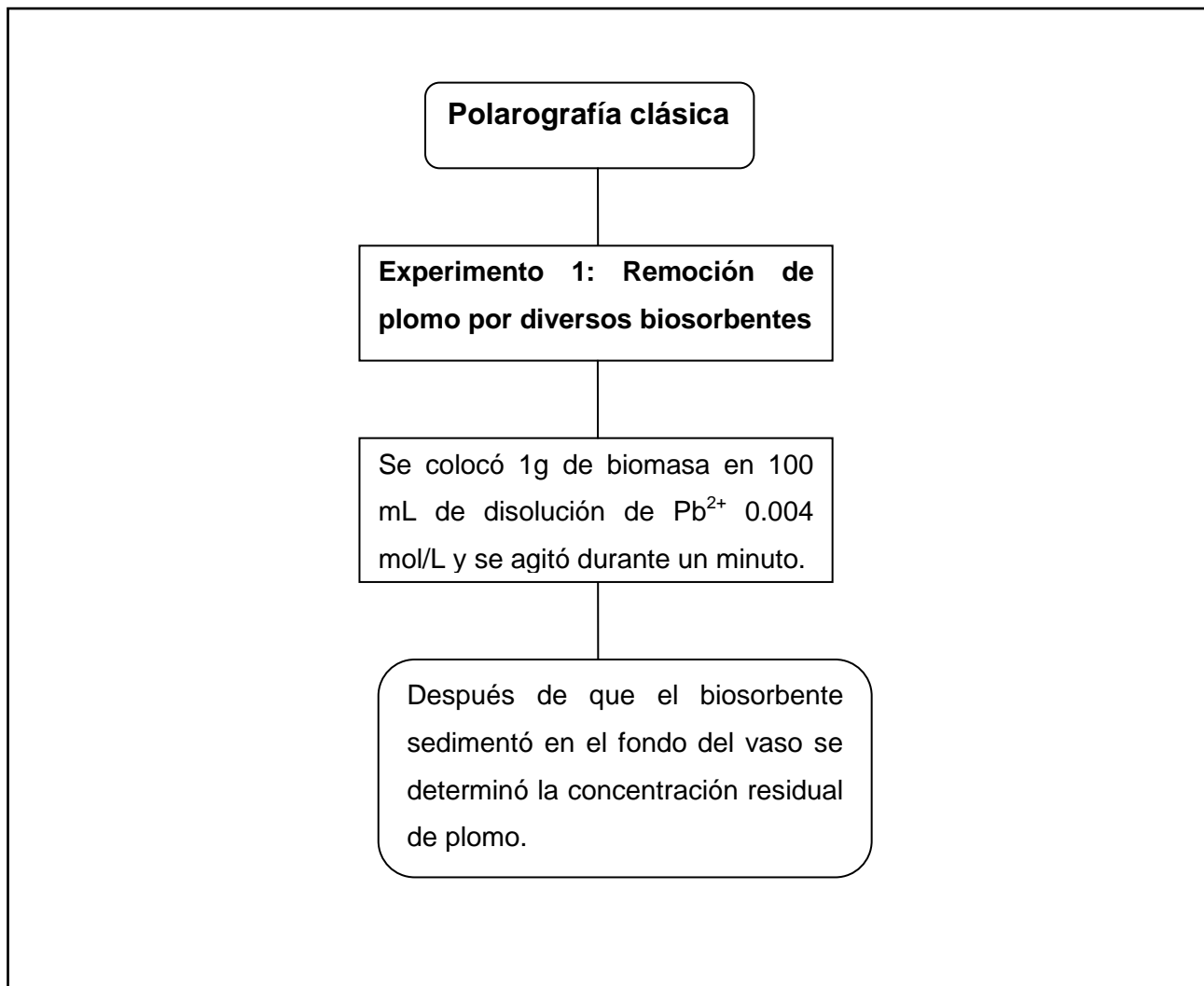


Figura 3.3 Procedimiento experimental llevado a cabo en la sección 2.3.

Técnica analítica	Biomasa	Catión	Concentración inicial de plomo [mol/L]	Porcentaje máximo de plomo removido
Cronopotenciometría	Bagazo de zanahoria	[PbCl] ⁺	0.01	77.5
Voltamperometría lineal	Bagazo de zanahoria	[PbCl] ⁺	0.004	92.2
Polarografía clásica	Bagazo de zanahoria	Pb ²⁺	0.004	38.6
	Cáscaras de naranja	Pb ²⁺	0.004	51
	Té negro	Pb ²⁺	0.004	30.6
	Café	Pb ²⁺	0.004	14.3

Cuadro 3.1 Biosorbentes, adsorbatos, concentraciones y porcentajes de remoción correspondientes a los experimentos realizados.

A partir de los resultados experimentales expuestos anteriormente es posible concluir que:

- **Se demostró la capacidad de adsorción de biomasa de desecho mediante la determinación de concentraciones residuales de plomo.**
- Al utilizar Cronopotenciometría se demostró la capacidad de adsorción de bagazo de zanahoria frente al complejo [PbCl]⁺ y se obtuvo un perfil isotérmico tipo III.
- Los porcentajes de adsorción en el medio de contacto 1 (experimentos y 2 de la sección 2.1) contribuyen a la aseveración de que la atracción electrostática resulta crucial para que se lleve a cabo el fenómeno.
- La cuantificación de concentraciones residuales mediante Voltamperometría lineal (sección 2.2) permitió demostrar la formación de una monocapa en la superficie del adsorbente de acuerdo a las consideraciones del modelo de Langmuir.
- Fue posible ajustar los valores de concentración determinadas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 2.2.

- La entalpía de adsorción calculada mediante el modelo de Temkin corrobora que el proceso estudiado se trata de una adsorción física.
- En la sección 2.3 se demostró la capacidad de adsorción de diversas biomásas de desecho cotidiano al determinar concentraciones residuales utilizando Polarografía como técnica electroquímica.
- En la adsorción estudiada: cuando la concentración inicial de adsorbato es mayor, el porcentaje de adsorción también aumenta.
- Considerando que el perfil obtenido para los biosorbentes propuestos fue tipo III, es posible afirmar que la adsorción se lleva a cabo en capas múltiples, por lo que constante de formación de las capas adicionales es igual a la constante de formación de la primera monocapa.
- El complejo $[PbCl]^+$ presentó los mayores porcentajes de remoción al utilizar bagazo de zanahoria como biosorbente.

3.1 Perspectivas

- Determinar la capacidad de adsorción de otras biomásas de desecho comunes y poder aprovechar materiales que se consideran desechos.
- Desarrollar una metodología para recuperar los metales adsorbidos por medio de electrodeposición.
- Caracterizar la superficie de los biosorbentes para llevar un estudio del mecanismo de adsorción.
- Optimizar el proceso de adsorción considerando todas las variables implicadas y poder realizarlo a nivel macro.
- Llevar a cabo un estudio de la selectividad de los biosorbentes frente a múltiples metales pesados en solución.

Bibliografía

- [1] **Ahmad I. et al.** *Microbes and Microbial Technology: Agricultural and Environmental Applications*. Springer link.
- [2] **Atkins, P.W.** *Química física*. Ediciones Omega, Barcelona. Sexta edición (1999).
- [3] **Babel, S. y T. A. Kurniawan.** *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. *J. Hazard. Mater.* (2003) B97: 219–243.
- [4] **Baeza Reyes, J.A.** *Titulaciones ácido-base: potenciométricas a microescala total con microsensores de pH y de referencia de bajo costo*. *Rev. Chil. Edu. Cient.* (2003) 1: 2.
- [5] **Baeza Reyes, J.A.** *Química Analítica. Expresión gráfica de las reacciones químicas*, S y G editores. (2010)
- [6] **Baeza Reyes, J.A.** *Documento de apoyo: Principios Conductimétricos*. Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química, UNAM. Consultado en línea (enero 2013):http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo_de_Conductimetria_2074.pdf
- [7] **Baeza Reyes, J.A.** *Introducción a la química electroanalítica*. AMYD: Administración de manuales y documentos de la facultad de química, UNAM. Consultado en línea (enero del 2013):http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo_Metodos_Electrometricos_2078.pdf
- [8] **Baird, C.** *Química ambiental*. Editorial Reverté. Segunda edición (2001).
- [9] **Bard, A. J. y Faulkner, L. R.** *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, inc. Segunda edición (2001).
- [10] **Bhavanath Jha et al.** *Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto brown seaweed, Lobophora variegata (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies*. *Biodegradation* (2009) 20:1–13
- [11] **Bockris, O'M J. y Reddy, A.K.N.** *Electroquímica moderna. Vol 2*. Editorial Reverté (1980).
- [12] **Boeckx, R.L.** *Lead poisoning in children*. *Anal. Chem.* (1986) 58 (2): 274-286
- [13] **Bulgariu, L. et al.** *Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto peat*. *Chemical Papers*. (2012) 66 (4): 239–247.
- [14] **Burriel Martí, F.** *Química analítica cuantitativa. Paraninfo cengage learning*. 18ª edición (2008).
- [15] **Casanova Moreno, J. R.** *Estudio integral del cloro en desinfectantes hospitalarios*, Tesis para obtener el título de Químico, (2006) FQ, UNAM.

- [16] **Castellan, G. W.** *Fisicoquímica*, Addison Wesley Longman de México. Segunda edición (1998).
- [17] **Charlot, G., Badoz-Lambling, J. y Trémillon, B.** *Las reacciones electroquímicas*. España: Toray-Masson (1969).
- [18] **Corey, O. G. y Galcao, L.** *Serie vigilancia. Núm 8. Plomo. Centro Panamericano de ecología humana y salud*. Organización panamericana de salud (1989).
- [19] **Costa, J.M.** *Fundamentos de electródica: cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Editorial Alhambra, 1era edición (1981).
- [20] **Del Río Conesa, J.A.** *Componentes nutricionales de los cítricos*. Universidad de Murcia. Consultado en línea (enero del 2013) http://www.agricultura.gva.es/web/c/document_library/get_file?uuid=92025101-2869-4889-bb40-4dfec55c306e&groupId=16
- [21] **Donghee, P., Yeoung-Sang, Y. y Yun, J. M.** *The Past, Present, and Future Trends of Biosorption*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* (2010) 15:86-102
- [22] **Engel T. y Reid P.** *Química física*. Pearson education, SA. (2006).
- [23] **Fragoso Salas, J.A.** *Biosorción de Pb(II), Cd(II), Cu(II), con nopal (opuntia spp.) como una alternativa de bioremediación de suelos contaminados con metales*. Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico. (2010) FQ, UNAM.
- [24] **García Mendoza, A.** *Influencia del nivel de acidez en la electrooxidación monoelectrónica del ferroceno y en la electrorreducción bielectrónica de la benzoquinona en un líquido iónico representativo: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio*. Tesis para obtener el título de Químico (2008). FQ, UNAM.
- [25] **García Mendoza, A.** *Estudio electroanalítico de la oxidación de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en 5 líquidos iónicos*. Tesis para obtener el título de maestro en ciencias (2011). FQ, UNAM
- [26] **González de Mejía, E.** *El efecto quimioprotector del té y sus compuestos*. Consultado en línea (enero del 2013) http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222003000200001&lng=es&nrm=iso ISSN 0004-0622.
- [27] **Goodman, G. T. y Roberts, T. M.** *Plants and soils as indicators of metals in the air*. *Nature*. (1971) 231: 287-292.

- [28] **Gupta V.K. y Rastogi A.** *Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: Kinetics and equilibrium studies.* J. Hazard. Mater. (2008) 152:407–414.
- [29] **Harris, D. C.** *Análisis químico cuantitativo.* Editorial Reverté, tercera edición (2007).
- [30] **Horsfall, M. y Spiff A.I.,** *Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) biomass.* Electronic Journal of Biotechnology. Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol8/issue2/full/4/>
- [31] **Instituto Nacional de Ecología.** *Origen e importancia económica del plomo.* Consultado en línea (enero 2013) <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html>
- [32] **Instituto Nacional de Ecología.** *Metales pesados.* Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales#1>
- [33] **Instituto Nacional de Ecología.** *Aspectos relevantes sobre el plomo.* Consultado en línea (enero del 2013): <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/314/aspectosrelevantes.html>
- [34] **Paul, C.J et al.** *Advanced Physicochemical Treatment Technologies: Handbook of Environmental Engineering.* Vol 5. Humana Press (2007).
- [35] **Kumar, G. V., et al.** *Environmental Chemistry for a Sustainable World.* Springer Netherlands (2012).
- [36] **Laboratorio Avanzado de Electroquímica.** Consultado en línea (enero 2013): www.uam.es/docencia/rejero00/docs/tecnicas.ppt
- [37] **Laing, M., Williams-Wynn, D. y Subramofley, S.** *Preparation of Lead Compounds.* J. Chem. Educ. (1987) 64(6): 811-812.
- [38] **Laidler, K.J y Meisser, H. J.** *Fisicoquímica.* Compañía editorial continental (1997).
- [39] **Larenas Uría, C., Andrango D. e Inga P.** *Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales.* La Granja (2008) 8(2): 3-8.
- [40] **Luna Lira, L.** *Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico. Biosorción de cadmio y plomo por medicago sativa (alfalfa), afinidad de captación de los iones, efecto del pH y cantidad de biomasa* (2008). FQ, UNAM.

- [41] **Malliou, M. E. y Sakellarides, P.O.** *Lead and cadmium removal by ion exchange.* Water Sci. Technol. (1992) 25: 133–138.
- [42] **Martínez Sánchez, C.** *Estudio cinético y al equilibrio de la acumulación de Cd^{2+} y Zn^{2+} en raíces de *Typha latifolia* y *Eichhornia crassipes* a partir de sistemas simples y multicomponentes empleando técnicas electroquímicas.* Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias químicas (2012). Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [43] **Martín Celimendiz, J.L.** *Saturnismo.* Consultado en línea (enero 2013)
http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1009938
- [44] **Martell Ávila, M.H.** *Biosorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} con semilla de eucalipto (*sideroxylon*) en batch y en columna.* Tesis para obtener el título de ingeniero químico metalúrgico (2008). FQ, UNAM.
- [45] **Masel, R.I.** *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces.* John Wiley & Sons, Inc (1996).
- [46] **Meena, A.K. et al.** *Adsorption of $Pb(II)$ and $Cd(II)$ metal ions from aqueous solutions by mustard husk.* J. Hazard Mater. (2008) 150:619–625.
- [47] **Stone, H.M.** *Chemical of the month: lead.* J. Chem. Educ. (1981) 58(9):722-724.
- [48] **Mohammad, R.M. et al.** *Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells.* Water Air Soil Pollut (2009) 199:343–351.
- [49] **Muraleedharan, T. R. et al.** *Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery.* Curr. Sci. (1991) 61: 379-385.
- [50] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux.** *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters.* J. Hazard. Mater. (2007) 147: 381–394.
- [51] **Pavel, K., Mackova M. y Macek T.** *Microbial Biosorption of Metals. Chapter 9: Biosorption and Metal Removal through Living Cells.* Springer Netherlands (2011).
- [52] **Pingarrón Carrazón, J. M. y Sánchez Batanero, P.** *Química electroanalítica: fundamentos y aplicaciones.* Editorial síntesis (1999).
- [53] **Qiming, Yu T. y Pairat K.** *A Model for pH Dependent Equilibrium of Heavy Metal Biosorption.* Korean J. Chem. Eng. (1999) 16(6): 753-757.

- [54] **Rajendra, D. et al.** *Bromine pretreated chitosan for adsorption of lead (II) from water.* Mater. Sci.(2012) 35(5):875–884.
- [55] **Reddy, A. y Braun, C.** *Lead and the Romans.* J. Chem. Educ. (2010) 87(10):1052-1055.
- [56] **Rubinstein, I.** *Fundamentals of physical electrochemistry.* Marcel Dekker, Inc. (1995).
- [57] **Ruchoft, C.** *The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods.* Sewage Works J. (1949) 21: 877-883.
- [58] **Runping, H. et al.** *Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast.* J. Hazard. Mater. (2006) 137: 1569–1576.
- [59] **Ringbom, A.** *Formación de complejos en química analítica.* Editorial Alhambra.
- [60] **Stoeppler, M.** *Hazardous metals in the environment.* Elsevier Science Publishers (1992).
- [61] **Sánchez González, E.** *Modelado básico para el desarrollo de una metodología analítica de recuperación de mercurio(II) en sistemas modelo de fitorremediación con phaseolus vulgaris como planta acumuladora.* Tesis para obtener el título de químico (2010). FQ, UNAM.
- [62] **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat).** *Informe Estadísticas del agua en México, edición 2011.* Comisión Nacional del Agua (Conagua). Consultado en línea (enero del 2013): <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.pdf>.
- [63] **Sawyer, D.T y Roberts, J.F.** *Experimental electrochemistry for chemists.* John Wiley & Sons, Inc.(1974)
- [64] **Sharpe, A.G.** *Química inorgánica.* Editorial Reverté. Segunda edición (1993).
- [65] **Skoog, D.A. y West, D.M.** *Fundamentos de química analítica.* Cengage learning. Octava edición (2005).
- [66] **Skoog, D.A., Stanley, R.C. y Holler, F.J.** *Análisis instrumental.* McGraw –Hill. Cuarta edición (1994).
- [67] **Sung, L.H. y Ho Suh, J.** *Continuous Biosorption of Heavy Metal Ions by Ca-loaded Laminaria japonicain Fixed Bed Column.* Korean Z Chem. Eng. (2000) 17(4): 477-479.
- [68] **Tandon, S. K. et al.** *Efficacy of Combined Chelation in Lead Intoxication.* Chemical Reserch in Toxicology. (1994) 7(5):585-589.

- [69] **Thomas, W. J. y Crittenden, B.** *Adsorption technology and design*. Reed educational and professional publishing (1998).
- [70] **Unites States Environmental Protection Agency.** Disponible en línea (Enero 2013)
<http://www.epa.gov/lead/learn-about-lead.html#lead>
- [71] **Valenzuela, B. A.** *El Consumo de Té y la Salud: Características y Propiedades Benéficas de esta Bebida Milenaria*. Consultado en línea: (enero del 2013)
http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-75182004000200001&lng=es&nrm=iso. ISSN 0717-7518. doi: 10.4067/S0717-75182004000200001.
- [72] **Varcarcel Cases, M. y Gomez Hens, A.** *Técnicas analíticas de separación*. Editorial Reverté (1988).
- [73] **Vargas Rodríguez, M. et al.** *Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil*. Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY. (2009) 13(3) 39-43.
- [74] **Vinod, K.G., Mudhoo, A. y Wang, S.** *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer Netherlands (2012).
- [75] **Vullo, D.L.**, *Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente*. Revista Química Viva. (2003) 2:3.

Anexos



Sociedad Cubana de
Química

QUIMICUBA'2012

VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA,
INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY,
CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY

LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012
HOTEL MELIA HABANA

La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a: Cara Cristina Jordano, Olga A.

por su participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ, que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:

Monitores electroanalíticos de la asociación de Pb (II) por absorción de desecho.

Presentado en la temática:

- QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA
- QUÍMICA: ORGÁNICA
- QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA
- QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL
- QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS
- QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL
- QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL y FARMACÉUTICA
- SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR

En la condición de:

Delegado Conferencista Presentación Oral Póster

Participante Acompañante


Secretario Científico de la Temática
Sociedad Cubana de Química