

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



CENTRO DE FISICA APLICADA Y TECNOLOGIA
AVANZADA

**Biosorción de Zn(II) de aguas contaminadas, mediante una
macrófita acuática inerte (*Scirpus americanus*)**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

LICENCIADO EN TECNOLOGIA

Presenta:

SILVIA LETICIA COVA SUAZO

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. María Carolina Muñoz Torres

CO-DIRECTOR DE TESIS: Dra. Marina Vega González

CENTRO DE GEOCIENCIAS - UNAM

CAMPUS JURIQUILLA, QUERETARO

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

DEDICATORIAS

A mi familia.

A mi hija, con todo mi amor.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesoras, M. en C. Carolina Muñoz y Dra. Marina Vega, gracias por su apoyo, paciencia, guía y supervisión para hacer posible la realización de esta tesis.

A la Dra. Patricia Miretzky por su gran apoyo para la realización y terminación de este trabajo.

A la Dra. Teresa Orozco por el apoyo brindado para la realización de la experimentación en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del CGEO.

A la Dra. Mahinda Martínez del Laboratorio de Botánica de la Facultad de Ciencias Naturales de la UAQ y al Dr. Enrique Cantoral de la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de Juriquilla, por su ayuda para la identificación taxonómica de la macrófita.

Al personal de los Laboratorios de Geoquímica Ambiental, Geoquímica de Fluidos Corticales, Vulcanología y Edafología del CGEO, por su valiosa ayuda para la experimentación del presente trabajo.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón del CFATA, por su apoyo para el uso del equipo del Laboratorio de Síntesis.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo en la determinación del área de BET.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas del IPICYT, por brindar su tiempo y conocimientos para revisar y comentar el presente trabajo.

A mis Profesores y compañeros de la Licenciatura, que contribuyeron a mi formación profesional.

A mis sinodales por su paciencia, ayuda y enseñanzas.

A mi Madre y mi hermana Elena, que nunca perdieron la confianza en mí, brindándome la oportunidad de estudiar una Licenciatura.

A Dios, por acompañarme y bendecirme día a día.

“Si un hombre es perseverante, aunque sea duro de entendimiento, se
hará inteligente; y aunque sea débil se transformará en fuerte”.

Leonardo Da Vinci (1452 – 1519).

INDICE

DEDICATORIAS.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN	VII
CAPÍTULO I. Presentación	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	2
1.3 Hipótesis.....	2
1.4 Objetivos	2
1.4.1 Objetivo general	2
1.4.2 Objetivos particulares	3
CAPÍTULO II. Fundamentos.....	4
2.1 Antecedentes.....	4
2.2 Fundamentos teóricos.....	8
2.2.1 Contaminación del agua por metales pesados, Zn.....	8
2.2.2 Técnicas de remoción de metales pesados	10
2.2.2.1 Métodos Tradicionales.....	10
2.2.2.2 Métodos no convencionales	10
2.2.2.2.1 Biorremediación	10
2.2.2.2.2 Biosorción.....	11
2.2.3 Proceso de adsorción	14
2.2.4 Tipos de adsorción.....	15
2.2.5 Equilibrio de adsorción.....	15
2.2.6 Principales factores que afectan el proceso de biosorción	17
2.2.6.1 Efecto de la temperatura	17
2.2.6.2 Efecto del pH.....	17
2.2.6.3 Efecto de la fuerza iónica	18
2.2.6.4 Presencia de otros iones	18
2.2.6.5 Sitios de unión.....	19
2.2.6.6 Mecanismos de adsorción	19
2.2.6.6.1 Intercambio iónico.....	19
2.2.6.6.2 Adsorción de cationes	20
2.2.7 Experimentos estáticos en Batch	22
2.2.7.1 Evaluación de la capacidad de adsorción.....	22
2.2.7.2 Isoterma de Freunlich.....	23
2.2.7.3 Isoterma de Langmuir	24
2.2.8 Experimentos dinámicos en columnas.....	25
2.2.8.1 Volumen de poro	25

2.2.8.2. Columnas de lecho fijo	26
2.2.8.3 Factor de retención	28
2.2.9 Espectrofotometría de absorción y emisión atómica	28
2.2.9.1 Espectrofotometría de absorción atómica con flama.....	29
2.2.9.2 Espectrofotometría de emisión atómica con plasma	30
2.2.10 Determinación del área superficial de los adsorbentes	30
2.2.11 Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR)	31
2.2.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
2.2.13 Zinc.....	33
2.2.13.1 Riesgos del Zinc.....	34
2.2.14 Macrófitas	36
2.2.14.1 Macrófitas en el Estado de Querétaro	38
 CAPÍTULO III. Diseño y desarrollo.....	 39
3.1 Ubicación.....	39
3.2 Lavado de las muestras	40
3.3 Secado y tamizado de la muestra	40
3.4 Lavado de material	41
3.5 Preparación de estándares	41
3.6 Pretratamiento de la muestra	42
3.7 Experimentos estáticos en Batch	42
3.7.1 Efecto del pH.....	43
3.7.2 Tiempo para alcanzar la capacidad máxima de remoción.....	43
3.7.3 Efecto de la fuerza iónica del medio	43
3.8 Experimentos dinámicos en columnas.....	44
3.8.1 Efecto de la altura del lecho de la columna en la adsorción	45
3.8.2 Efecto del caudal de la bomba en la adsorción	45
3.9 Área superficial	45
3.10 Análisis estructural de la muestra	45
3.11 Análisis morfológico de la muestra	46
 CAPÍTULO IV. Resultados	 47
4.1 Identificación taxonómica.....	47
4.2 Experimentos estáticos en batch.....	49
4.2.1 Pretratamiento	49
4.2.2 Efecto del pH.....	51
4.2.3 Efecto del tiempo de contacto	52
4.2.4 Efecto de la fuerza iónica del medio en la adsorción.....	54
4.3 Experimentos dinámicos en columnas.....	56
4.3.1 Efecto de la concentración del metal influente.....	56
4.3.2 Efecto de la altura del lecho de la columna en la adsorción	57
4.3.3 Efecto del caudal de la bomba en la adsorción	59

4.4 Área superficial	60
4.5 Análisis estructural de la muestra por FT-IR	60
4.6 Análisis morfológico de la muestra por SEM	63
4.7 Discusión de resultados.....	64
CAPÍTULO V. Conclusiones.....	67
REFERENCIAS	69
i. Literatura	69
ii. Sitios de Internet.....	74
Anexo A	78
Anexo B	79

RESUMEN

Con el crecimiento de las ciudades y su industrialización la contaminación del agua con metales pesados es un grave problema debido a las repercusiones ambientales y al posible riesgo en la salud humana. Existen métodos tradicionales para remover los metales tóxicos, muchos de los cuales son costosos y no reutilizables. La biosorción es una alternativa prometedora, en la cual se utilizan biomásas inertes para captar y concentrar metales pesados.

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de la macrófita acuática inerte (*Scirpus americanus*) de adsorber Zn(II) de un sistema acuoso bajo diferentes condiciones experimentales.

Se realizaron experimentos estáticos en batch, con la macrófita activada térmicamente, se estudió el efecto del pH, la fuerza iónica del medio y se determinó el tiempo necesario para alcanzar la capacidad máxima de adsorción. La biomasa alcanzó una eficiencia del 99.7% a los 5 minutos de interactuar con el metal cuando fue previamente tratada a 400 °C y pH 5. La capacidad de adsorción de un gramo de macrófita activada fue de 10 mg de metal (10 mg/g), estimada para una concentración inicial de 50 mg/L de metal. En una solución de 0.1 M de NaCl se observó que la adsorción no fue afectada por la fuerza iónica del medio, probablemente debido a la gran cantidad de sitios activos presentes en la superficie de la macrófita activada. Se determinó que se lleva a cabo un proceso exotérmico y espontáneo, con una probable adsorción de tipo física, con un valor de $\Delta G = -4.16$ kJ/mol.

Mediante experimentos dinámicos en columnas se encontró que la macrófita activada se desempeñó mejor a una altura de lecho de 1 cm con caudal de bomba de 0.05 ml/min, obteniéndose un máximo de 64 mg/g de masa adsorbida, porcentaje de retención máximo de 67 % y tiempo máximo de vida útil de las columnas de 179 hrs.

La macrófita fue caracterizada morfológica y estructuralmente, antes y después de su activación, mediante la determinación del área BET, espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido. Se encontró que la macrófita activada a 400 °C presenta un área superficial de 29.2 m²/g, una superficie rugosa o porosa, con partículas laminares de 10 μm de tamaño máximo, presentando una estructura compleja muy similar a la de la celulosa. El principal grupo funcional identificado, y que es probablemente el más activo en el proceso de adsorción, fue el hidroxilo (OH⁻).

Los resultados obtenidos mostraron que la planta acuática utilizada remueve de forma eficiente concentraciones menores a 50 mg/L de Zn(II), lo que la hace una buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con este metal.

Palabras clave: contaminación del agua, biosorción, macrófita, metales pesados.

Presentación

1.1 Introducción

La innovación tecnológica de las últimas décadas nos ha permitido tener una mejor calidad de vida debido al mayor desarrollo industrial y agrícola. Sin embargo, estas actividades requieren una gran cantidad de agua, por lo que su demanda se ha incrementado notablemente en los últimos años provocando que el agua utilizada sufra modificaciones importantes en su calidad. Las actividades antropogénicas son la principal causa de contaminación del agua, al introducir sustancias ajenas, alteran su composición natural, deterioran su calidad y van limitando su uso posterior. Las aguas residuales que contienen metales pesados pueden tener su origen en la minería o en la producción industrial. Al contener residuos de muy diversa índole su tratamiento es difícil, pudiendo afectar de forma permanente los lugares donde los vertidos son continuos. Tomando en cuenta que los contaminantes pueden pasar a través de la cadena alimenticia, en el Estado de Querétaro se han realizado bioensayos donde se ha comprobado la genotoxicidad del agua que se utiliza para riego de cultivos (Cabrera et al., 1999).

Por otro lado, en algunos cuerpos de agua (principalmente en presas) el crecimiento de macrófitas o plantas de agua representa un problema. Éstas pueden convertirse en una plaga debido a su fácil reproducción, alterando la composición y dominancia de las comunidades donde se alojan, colonizando el ecosistema, generando la pérdida de la biodiversidad y el aumento de la evapotranspiración. El crecimiento acelerado de las macrófitas tiene también otro tipo de consecuencias; por ejemplo, en las hidroeléctricas genera problemas en las turbinas disminuyendo la producción eléctrica y la cantidad de agua potable (debido al aumento de la evapotranspiración), con la consecuente pérdida económica. En áreas de ocio impide la navegación y recreo. Por lo que es necesario controlar o retirar este tipo de plantas de muchos ambientes acuáticos (CEMIG, 2014).

En general el estado de conservación de los cuerpos de agua del Estado de Querétaro es lamentable. La mayor parte de los ríos del centro y sur están fuertemente contaminados por macrófitas (generalmente *Eichhornia* o *Lemna*), colonizando profundamente durante alguna época del año y habiendo algunas presas totalmente invadidas (Martínez et al., 2001).

Actualmente existen tecnologías eficientes para la remoción de metales pesados, sin embargo, se han asociado con altos costos de adquisición, implementación y operación (Koby et al., 2005). El uso de macrófitas como biomasa para remover metales pesados puede representar una alternativa económica siendo, además, de fácil implementación en el tratamiento de aguas residuales (Miretzky et al., 2010).

En el presente trabajo se estudia a la macrófita acuática inerte *Scirpus americanus* como biosorbente de Zn(II), bajo diferentes condiciones experimentales de laboratorio mediante experimentos estáticos y dinámicos.

1.2 Justificación

En el Estado de Querétaro hay importantes naves industriales que descargan aguas residuales en cantidades considerables; entre sus desechos se encuentran metales pesados que pueden ser tóxicos en altas concentraciones. Existen diversos métodos para la remoción de metales pesados del agua, los tradicionales tienen como principal desventaja su alto costo. Como alternativa, la biosorción constituye una técnica económica y amigable con el ecosistema. Se han realizado estudios previos sobre el uso de plantas como biosorbentes que revelan su gran capacidad para remover metales pesados de sistemas acuosos en condiciones de laboratorio, sin embargo, aún hay muy poca información sobre el desempeño de plantas locales. En el presente trabajo, se estudia el comportamiento de una macrófita acuática local inerte: *Scirpus americanus*, esperando obtener evidencia de su eficiencia en la remoción de Zn(II) de soluciones acuosas, lo que puede representar una opción económica y viable para el tratamiento de aguas contaminadas.

1.3 Hipótesis

La macrófita acuática *Scirpus americanus* inerte tiene la capacidad de remover Zn(II) de un medio acuoso y su desempeño podría incrementarse con una activación térmica, por lo que puede representar una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de la macrófita acuática inerte *Scirpus americanus* de remover Zn(II) de un sistema acuoso, bajo diferentes condiciones experimentales de laboratorio mediante experimentos estáticos y dinámicos.

1.4.2 Objetivos particulares

1.4.2.1 Estudiar el desempeño de la macrófita inerte en la remoción de Zn(II) de un medio acuoso bajo condiciones estáticas (batch), determinando el efecto de diferentes factores como:

- Temperatura de tratamiento, es decir, identificar la temperatura de activación.
- pH.
- Tiempo de contacto entre los iones metálicos y el biosorbente.
- Fuerza iónica.

1.4.2.2 Estudiar el desempeño de la macrófita inerte en la remoción de Zn(II) de un medio acuoso bajo condiciones dinámicas (columnas), determinando:

- El efecto de diferentes concentraciones iniciales del metal.
- El efecto de la altura de lecho en la columna.
- El efecto del caudal de bomba.
- El tiempo de vida útil de las columnas.

1.4.2.3 Caracterizar a la macrófita inerte mediante:

- Determinación del área BET para conocer la superficie disponible a la biosorción y si experimenta cambios con el proceso de activación.
- Espectroscopía de infrarrojo para determinar los posibles grupos funcionales involucrados en la biosorción.
- Microscopía electrónica de barrido para determinar posibles cambios morfológicos debidos al proceso.

Fundamentos

2.1 Antecedentes

El zinc se utiliza principalmente en la galvanización, protegiendo al hierro y al acero de la corrosión, mezclado con cobre se utiliza para la fabricación de bronce o latón, mezclado con otros compuestos es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica y de cosméticos; formando aleaciones se utiliza en diversos procesos industriales, por ejemplo: elaboración de terminales eléctricas, armamento, en la construcción y transporte, pero principalmente en la fabricación de automóviles.

En el año 2012 (con cifras ajustadas al mes de abril), según estadísticas de LATIZA (Asociación Latinoamericana de Zinc) México fue el primer productor metálico de Zn(II) en Latinoamérica y el segundo en producción minera (LATIZA, 2014). Figuras 1 y 2.

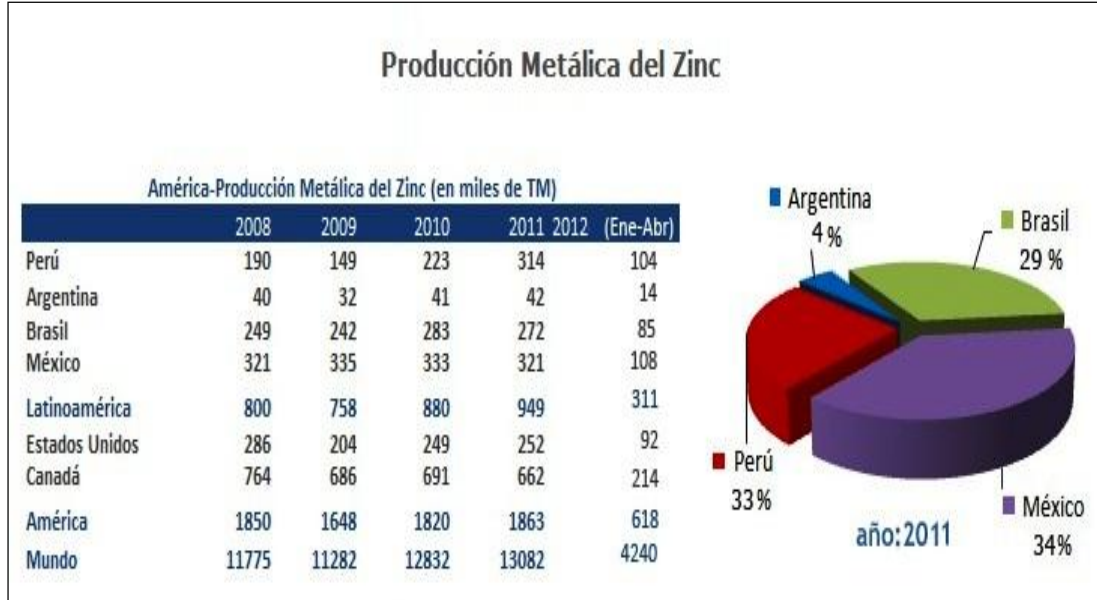


Figura 1 Producción metálica (refinería) del Zn(II) en Latinoamérica (LATIZA, 2014).



Figura 2 Producción minera del Zn(II) en Latinoamérica (LATIZA, 2014).

Entre los años 2002 y 2012 el zinc se ha mantenido en el cuarto lugar en producción minera a nivel nacional con un 5.8 % del total. En el año 2012 México ocupó el sexto lugar en producción de Zn(II) a nivel mundial y el Estado de Querétaro ocupó la posición número 11 en la producción del metal a nivel nacional, siendo el Municipio de Cadereyta de Montes el principal productor. Para ese mismo año el Estado de Querétaro ya contaba con 6 proyectos en el área Minero-Metalúrgica, 4 de ellos operados con empresas de capital extranjero, algunas con planes de incrementar su producción (SE, 2014).

El Estado de Querétaro cuenta con un sólido sector industrial, comprendido principalmente por las industrias de manufactura, construcción, electricidad, agua, gas y minería, donde las principales actividades que se realizan están en las áreas de:

- Metalmecánica y de autopartes.
- Alimentos y bebidas procesadas.
- Papelera, imprenta y editorial.
- Química y vidriera.
- Minera.

Operan 35 plantas de tratamiento de agua residual en todo el Estado (CEA, 2014), reguladas bajo normas oficiales mexicanas (NOM), las cuales establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en la nación.

No obstante, en la zona metropolitana de la Ciudad de Querétaro, del volumen total de agua residual que se genera, tanto urbana como industrial, sólo se trata menos del 30% (Núñez et al., 2009), el resto se descarga, sin tratamiento alguno, en diferentes

cuerpos de agua receptores (ríos, canales, presas), en terrenos de cultivo y mantos freáticos. El problema se incrementa al no ser un Estado autosustentable en el uso del agua, también existen problemas de sobreexplotación de sus mantos acuíferos, escases de agua, ineficientes técnicas de irrigación, contaminación de agua por otros medios y suelos que han sido regados con agua de desechos. En el Río Querétaro, que atraviesa la ciudad, se han encontrado metales pesados que superan los límites máximos permisibles de las NOM, entre los que se encuentran: plomo, aluminio, vanadio, zinc, cromo, cadmio y níquel (García, 2013).

Por otra parte, se han realizado estudios sobre plantas cultivadas en suelos con grandes concentraciones de zinc, mostrando la gran capacidad de bioacumulación que tienen algunas plantas, oscilando entre decenas y miles de ppm. No sólo se ha evaluado el alto riesgo existente debido al consumo de dichas plantas, sino también se ha mostrado la posibilidad de la remediación *in-situ* de suelos contaminados, mediante procesos como la fitorremediación (Masu et al., 2007).

Marchant et al. (2010), basado en 21 publicaciones, discute e integra la eficiencia de remoción de varios metales mediante diversas macrófitas en humedales artificiales. Menciona que la remoción decrece de la siguiente manera: Hg > Mn > Fe = Cd > Pb = Cr > Zn = Cu > Al > Ni > As. Así mismo, el grado de remoción depende del tipo de humedal artificial, sustrato, tipo y dominancia de la especie, las interacciones con microorganismos, el pH, la temporada estacional y el clima. En la Tabla 1 se observa un comparativo del % de remoción de diferentes metales mediante diversas macrófitas mencionadas por dicho autor.

En algunas curtidurías del Estado de Guanajuato, ante la problemática de las descargas continuas de efluentes contaminantes que no reciben un tratamiento adecuado, han aplicado alternativas viables, como el uso de humedales artificiales, para reducir los contaminantes. Entre las plantas empleadas para la construcción de dichos humedales se incluye la *Scirpus americanus* y la *Typha sp.* (CONABIO, 2012).

Con la macrófita *Scirpus americanus* se han realizado diversos estudios de fitorremediación de metales pesados, en los cuales se ha determinado que tiene la capacidad de acumular selenio en la raíz hasta 84 mg/kg. Este metal puede ser producto de las actividades industriales como la refinación de combustibles, en la manufactura de vidrio, en la industria química de pigmentos y fotografía (Pacheco et al., 2009). Alarcón-Herrera et al. (2012) determinaron que la macrófita tiene la capacidad de acumular arsénico en la raíz hasta 48 mg/kg y en sus tallos hasta 4.8 mg/kg en un medio con suelo, así mismo determinaron que puede acumular hasta 616.5 mg/kg en la raíz y 178.6 mg/kg en sus tallos en un medio hidropónico. En la industria, el arsénico es un subproducto del proceso de la fundición de diversos minerales metálicos como el cobalto, níquel, oro, plomo y zinc. Santos-Díaz et al. (2007) estudiaron la capacidad de remoción de Cr(III), Mn(II) y Pb(II) mediante la macrófita, cultivando las raíces *in vitro* en un medio con concentraciones de Cr (15 µg/L), Pb (60

µg/L) o Mn (1.8 mg/L). Determinaron que entre 6 y 8 días eran suficientes para eliminar cerca del 100 % de Cr y Pb y 71-100 % de Mn. De acuerdo con las concentraciones de metal removido, consideraron que el cultivo de las raíces in vitro de la macrófita podría estar en la categoría de acumulador para Pb (157.73 µg/g), Cr (55.6 µg/g) y Mn (5,000 µg/g).

Especie	% Remoción													
	Fe	Zn	Cu	Sr	Ni	Mn	Ba	Cr	Al	Hg	Cd	Pb	AS	Sb
<i>Mentha aquatica</i>	92.9	34.7	30.9							99.9				
<i>Ludwigia palustris</i>	63.6	32.6	44.9							99.7				
<i>Myriophyllum aquaticum</i>	75.6	34.4	42.5							99.9				
<i>Phragmites communis/australis</i>	79-86	59-85	43-79.4	24-51	33-58.6	99	70-95	51.6	81-97		17-56	64-81		
<i>Salix viminalis</i>	82-97	84-92	16-36	13-43	30-46	98-99	13-44		51-64		58-71	44-72		
<i>Populus canadensis</i>	90-91	38-73	49-60	17-23	55-67	99.5	59-62		33-47		55-66	52-69		
<i>Potamogeton pectinus</i>		66	74			89					96	79		
<i>Potamogeton malaianus</i>		67	65			83					88	78		
<i>Acorus gramineus</i>	99.7		98.5			99.3		91.8			95.2	91		
<i>Acorus orientale</i>	98.7		98.4			99		78.1			92.9	84.1		
<i>Acorus calamus</i>	98.7		98.2			99.3		93.3			90.5	89.1		
<i>Lythrum salicaria</i>	99.1		98.7			99.6		81.3			92.2	87		
<i>Iris pseudacorus</i>	99.6		99.1			99.6		95.8			96.1	93.4		
<i>R. carnea</i>	98.5		97.9			98.7		79.9			95.2	82		
<i>Shoeplectus californicus</i>		47	80							80		70		
<i>Eleocharis acicularis</i>		50	52										5	0.7
<i>Typha latifolia</i>		84-99									96-99	89-99		
<i>Shoeplectus acutus</i>		81.09	55.06		14.6			70.6		55.61	54.55	87.26	1.1	66.1
<i>Eichhornia crassipes</i>	72-90.1	85-95	86-95		48			63-84			77-85			
<i>Typha domingensis</i>	73-80				48-52			58-65						
<i>Hydrodictyon reticulatum</i>	95		55			82		90			80	75		
<i>Spirodela polyrrhiza</i>	65-83.5	82-90	76-91			62		62-83			63-80	50		
<i>Chara corallina</i>	60		37			55		50			58	50		
<i>Ceratophyllum demersum</i>	95		90			90		90			60	80		
<i>Vallisneria spiralis</i>	38		55			20		40			60	45		
<i>Bacopa monnieri</i>	50		82			60		50			90	17		
<i>Alternanthera sessilis</i>	40		37			82		25			60	20		
<i>Hydrolyza aristata</i>	40		10			60		25			90	80		
<i>Lemna gibba</i>		100	77								90			
<i>Pistia stratiotes</i>	87-95	82-92	88-96					70-81			70-82			

Tabla 1 Porcentaje de remoción de diferentes metales mediante diversas macrófitas en humedales artificiales (Marchant et al., 2010).

El Estado de Querétaro cuenta con un gran potencial produciendo oro, plata, cobre, plomo, zinc, mercurio y antimonio, principalmente. También cuenta con una rica variedad de flora acuática, por lo que el estudio de remoción de metales pesados

mediante la adsorción de macrófitas locales puede resultar de interés para el sector industrial.

2.2 Fundamentos teóricos

2.2.1 Contaminación del agua por metales pesados, Zn

Las principales fuentes de agua son: los ríos, las aguas subterráneas y los lagos. Gran parte de ellos se encuentran lejos de los asentamientos humanos, lo que encarece la infraestructura de suministro y provoca un impacto ambiental.

En México, la demanda de agua potable ha ido en aumento, debido principalmente al crecimiento poblacional, la creciente actividad de la agricultura de riego y el desarrollo industrial, aunado a esto, contamos con el problema de la mala gestión de los recursos acuíferos. En nuestro país el mayor crecimiento económico y poblacional se encuentra en zonas donde hay menos disponibilidad de agua, lo que supondría el uso eficiente de la misma en todas las actividades, sin embargo, apenas se está creando conciencia en la población sobre la importancia y necesidad de su buen uso. La eficiencia en el uso en el sector agrícola oscila entre un 33 y 55 %, y en las ciudades oscila entre 50 y 70 % (CONAGUA, 2014).

La contaminación del agua con metales pesados tiene su origen de diversas fuentes, con sustancias químicas orgánicas e inorgánicas de forma natural o antropogénica.

La contaminación del agua de forma natural se ve originada por fenómenos como los huracanes, corrientes de lodo, sedimentos por erosión, erupción volcánica, etc. El problema más grave, de mayor alcance y duración es la contaminación por las diversas actividades humanas donde la calidad y el tipo de contaminante dependen del uso que se le dio al agua.

Un tipo importante de agua contaminada es aquella que contiene metales pesados. En la actualidad el término de “metal pesado” no tiene una definición química exacta, pues no posee una base científica rigurosa, por lo que depende completamente del contexto en el que se encuentre, pudiendo incluir elementos livianos como el carbono y descartar elementos más pesados. Los metales pesados también se conocen como “metales o elementos tóxicos”. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), incluye en su lista de metales pesados a los siguientes elementos: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo (INECC, 2014).

En nuestro país la contaminación del agua con metales pesados se considera un serio problema, por lo que se cuenta con una legislación que permite reglamentar su calidad, tanto para consumo como para descarga (SEMARNAT, 2014).

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, Tabla 2. Según ésta norma los metales pesados son: “aquellos que, en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. Sólo se consideran los siguientes: arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc y cianuros.”

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.
P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Tabla 2 Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros (SEMARNAT, 2014).

Uno de los principales problemas con los metales pesados es que no existen suficientes rutas metabólicas en los seres vivos para la degradación en el medio. Los metales pesados al no poderse metabolizar, se acumulan en el interior del organismo; si un animal ingiere un organismo contaminado, puede ocasionar que, en zonas donde no existen problemas de contaminación en el medio, haya seres vivos afectados por altas cantidades de metales pesados.

El hombre, al entrar en contacto con metales pesados (generalmente por ingestión, inhalación o tacto) puede padecer diversos problemas de salud, como son: úlceras, cáncer, infertilidad, enfermedades neurológicas, insuficiencias renales, etc. (Nigenda et al., 2002).

2.2.2 Técnicas de remoción de metales pesados

2.2.2.1 Métodos Tradicionales

Actualmente existen diferentes métodos tradicionales para remover metales tóxicos del agua (Ahalya et al., 2003), entre ellos tenemos:

- La precipitación química: con reactivos adecuados se forman compuestos insolubles de los elementos contenidos en aguas residuales.
- El intercambio iónico: los iones que no se desean se cambian por otros iones, que están unidos a las partículas de una resina; generalmente los iones hidrógeno de la resina se cambian por los cationes y los iones hidroxilo de la resina se cambian por los aniones. Al combinarse los iones hidrógeno e hidroxilo forman agua pura.
- El uso de membranas: se pasa un efluente a través de membranas semipermeables para separar los sólidos disueltos, orgánicos, pirogénicos, material coloidal, microorganismos, bacterias, virus, etc. El tipo de material que podrá separarse dependerá del tamaño de poro de la membrana.
- La adsorción mediante el empleo de carbón activado: los iones se adhieren a las paredes del sólido, el compuesto a eliminar se concentra en la superficie del carbón activado.

Estos métodos pueden verse limitados por su costo, poca eficiencia en el tratamiento de grandes volúmenes a concentraciones altas y, bajo malas condiciones de operación, los subproductos resultantes pueden ser más tóxicos que los productos originales.

2.2.2.2 Métodos no convencionales

En los últimos años se han buscado alternativas de remoción de metales pesados que sean amigables con el ecosistema, entre las que se encuentran: la biorremediación y la biosorción.

2.2.2.2.1 Biorremediación

Con esta tecnología se estimula la biodegradación del contaminante haciendo uso de la actividad metabólica del organismo, por lo que el organismo debe estar vivo.

El proceso se realiza mediante microorganismos, plantas, hongos o algas. Existen diferentes tecnologías que lo llevan a cabo (González, 2011), entre ellas:

- Fitorremediación: usa plantas para reparar suelos, agua o aire, mediante la interacción entre la planta, el medio y los microorganismos presentes.
- Fitoextracción: utiliza plantas acumuladoras para reparar suelos, concentrando los metales en sus hojas o tallos; las plantas saturadas se cosechan e incineran, posteriormente se almacenan en lugares acondicionados para eso o se transforman para recuperar los metales acumulados.
- Fitodegradación: algunas plantas producen enzimas que permiten descomponer los contaminantes en productos útiles para el metabolismo de la planta; los metales tóxicos degradados se han transformado en sustancias menos tóxicas o libres de toxicidad.
- Fitoestimulación: se estimula la actividad microbiana de las plantas hiperacumuladoras (principalmente en la rizosfera), favoreciendo la degradación de contaminantes.
- Rizofiltración: las plantas concentran los metales en sus tallos u hojas mediante sus raíces sumergidas en agua, las cuales se van cortando a medida que el contaminante se acumula.

2.2.2.2 Biosorción

Esta técnica remueve contaminantes de soluciones acuosas utilizando biomasa viva o inerte y la remoción se lleva a cabo por medio de la adsorción superficial. La biomasa, también conocida como biosorbente, puede estar formada por levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática (Muñoz, 2007).

Cuando se utiliza biomasa viva, el proceso es activo y conocido usualmente como *bioacumulación*, Tabla 3, en donde los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso de remoción (Cañizares, 2000).

En un proceso de *biosorción* se usa biomasa inerte, Tabla 4, donde los iones metálicos se adhieren a las paredes de las células de la biomasa (Figura 3). El biosorbente se caracteriza por ser altamente poroso, con poros extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna sea mucho mayor que la externa. Las diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas o iones sean retenidos de manera más fuerte que otros, lo que vuelve al proceso de biosorción selectivo (Treybal, 1980).

Biomasa viva	
Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Si las células se saturan existe el restablecimiento del sistema debido al crecimiento. • Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea. • La actividad metabólica puede cambiar el estado de valencia o degradar compuestos organometálicos al utilizar sistemas multienzimáticos. • Puede haber mejoramiento de la especie mediante manipulación genética. • Se pueden emplear dos o más organismos para potenciar resultados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Solo se remueven bajas concentraciones de metal; sin embargo, hay cepas bastante resistentes a los metales. • Es necesario mantener determinadas condiciones de operación (temperatura, humedad, pH, etc.) • Se debe aportar nutrientes que permitan el crecimiento de la biomasa. • Existe deposición de productos metabólicos y nutrientes no consumidos. • Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. • La recuperación de metales es limitada debido a que pueden formar uniones intracelulares.

Tabla 3 Ventajas y desventajas de la remoción de metales pesados mediante biomasa viva o bioacumulación (Cañizares, 2000).

Biomasa inerte	
Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • La remoción es independiente del crecimiento y no está sujeta a limitaciones por toxicidad. • No necesita nutrientes. • Los procesos no están limitados biológicamente. • Es un proceso rápido y eficiente en la remoción de metales, la biomasa se comporta como intercambiador iónico. • Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados. • Puede ser almacenada por largos periodos a temperatura ambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Rápida saturación. • La adsorción es sensible al pH. • El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente. • Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación. • El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo.

Tabla 4 Ventajas y desventajas del uso de biomasa inerte en la remoción de metales pesados (Cañizares, 2000).

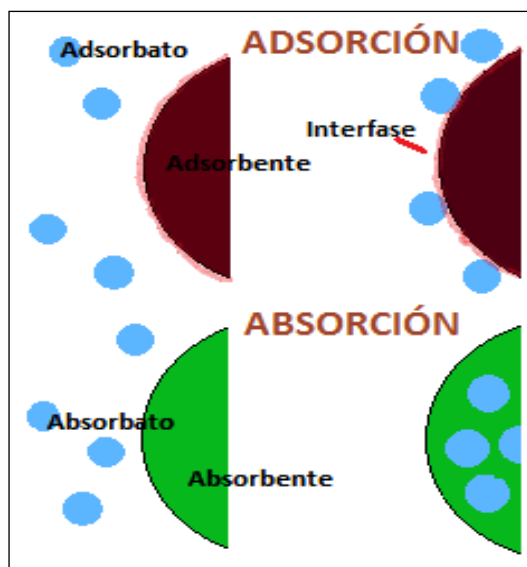


Figura 3 Mecanismos de bioadsorción y bioabsorción de iones metálicos, en una interfase sólido-solución.

En la Tabla 5 puede observarse la capacidad de adsorción (C_s) de metales pesados por distintos materiales orgánicos de origen agrícola.

Material	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	Referencia
Residuos de café					1,4	1,4	Orhan y Büyükgüngör (1993)
Cáscaras de nueces					1,3	1,4	
Café turco					1,1	1,6	
Desechos del te					1,6	1,5	
Corteza de pino silvestre						8,7	Alves <i>et al.</i> (1993)
Alfalfa		20		43			Tiemann <i>et al.</i> (1999)
Residuos de zanahoria	29,6	32,7				45,1	Nasernejad <i>et al.</i> (2005)
Cascaras de nueces	9,6	7,6	7,5				Shukla y Pai (2005b)
Fibras de yute	3,5	4,2	3,3				Shukla y Pai (2005a)
Pulpa de remolacha	0,2	0,2					Pehlivan <i>et al.</i> (2006)

Tabla 5 Capacidad de adsorción (mg/g) de metales pesados por distintos materiales agrícolas.

Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente, normalmente es agua) que contiene a las especies disueltas que van a ser adsorbidas (adsorbato, por ejemplo: iones metálicos). Debido a la gran afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida (Muñoz, 2007).

La retención de un metal por un adsorbente se da mediante una interacción fisicoquímica entre el metal y grupos funcionales de la biomasa, tales como carboxilos, hidroxilos y fosfatos (Vásquez, 2005). Los cambios en la biomasa, el tipo de metal a biosorber, la mezcla de metales en la solución, el tipo de preparación de la biomasa y las condiciones fisicoquímicas del proceso varían la capacidad de biosorción; la que puede ser manipulada mediante tratamientos para activar a los biosorbentes (Marchand et al., 2010). En la Tabla 6 se comparan las técnicas de remoción de metales.

	MÉTODOS TRADICIONALES	BIORREMEDIACIÓN	BIOSORCIÓN
Equipo y operación	Especializado / Alto costo	Simple / Mediano costo	Simple / Bajo costo
Biomasa	Puede o no utilizar	Viva / Se regenera con el crecimiento / Intoxicación en concentraciones altas o inhibición	Viva o Inerte / Regenerar y reutilizar / Inmune a toxicidad o condiciones de operación adversas
Nutrientes	Puede o no requerir	Sí requiere	No requiere
Mecanismo de remoción	Precipitación Intercambio iónico Electroquímico	Actividad metabólica	Adsorción superficial
Eficiencia	Alta eficiencia para diferentes concentraciones	Alta eficiencia para concentraciones bajas	Alta eficiencia para concentraciones bajas
Recuperación de metales	Es posible, tiene un costo adicional alto	Es posible	Es posible mediante soluciones ácidas

Tabla 6 Comparación de los métodos de remoción de metales.

2.2.3 Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase adsorbente se llama “adsorbente”. Por otro lado, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con esta segunda, Figura 3.

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente en particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. A mayor atracción de una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

2.2.4 Tipos de adsorción

Se distinguen tres tipos de adsorción de acuerdo a la atracción entre el soluto y el adsorbente: de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química (UJI, 2014).

La adsorción de tipo eléctrico cae dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio. Es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática de los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, bajo las mismas condiciones, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio, adsorbiéndose más el de mayor carga. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción, siendo más fuertemente adsorbido el de menor radio de solvatación.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción.

2.2.5 Equilibrio de adsorción

La adsorción de una especie química presente en la solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la

superficie activa del adsorbente con el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del adsorbato y adsorbente, sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución (UJI, 2014).

El estudio del equilibrio de adsorción de una especie puede llevarse a cabo mediante experiencias estáticas en batch y experiencias dinámicas con columnas. Las experiencias estáticas en batch consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de biomasa con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto estudiado, durante un tiempo determinado. La gráfica de la concentración del metal adsorbido, C_s , en función de la concentración del metal en la disolución al equilibrio, C_e , se conoce como isoterma de adsorción y su expresión general es:

$$(1) \quad C_s = K_d C_e$$

donde K_d es la constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Generalmente la isoterma obtenida no es lineal por lo que existen varios modelos matemáticos para describir la distribución de forma muy aproximada. Los más utilizados son las Isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir (Figura 4).

Las experiencias estáticas en batch muestran una máxima posibilidad de adsorción al ofrecer una gran superficie específica, sin embargo, no son totalmente representativas de las condiciones naturales, además de que se puede considerar que el flujo es nulo.

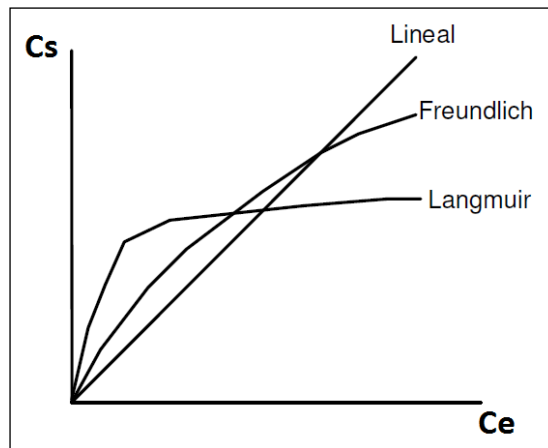


Figura 4 Representación gráfica de diferentes tipos de isotermas de adsorción (UJI, 2014).

Las experiencias dinámicas en columnas consisten en depositar una parte de adsorbente (que generalmente no se mueve) en el interior de la columna; el efluente, que contiene el adsorbato, atraviesa la columna en forma ascendente o descendente.

Cuando el adsorbente queda saturado puede procederse a la desorción, que consiste en lavar la columna para regenerar el adsorbente. Este tipo de sistemas reflejan mejor las condiciones naturales, ya que permiten controlar la velocidad de flujo y obtener de este modo coeficientes de distribución más reales (UJI, 2014).

2.2.6 Principales factores que afectan el proceso de biosorción

2.2.6.1 Efecto de la temperatura

La temperatura es uno de los factores más influyentes en los procesos de adsorción. El efecto sobre la adsorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpia). Generalmente cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, significa que la reacción es exotérmica que se ve favorecida a bajas temperaturas. Si existe una reacción de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, es una reacción endotérmica que se ve favorecida a temperaturas altas.

La biomasa usualmente contiene varios tipos de sitios activos para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada clase de sitio puede ser diferente, contribuyendo de manera distinta en la unión del metal. Para la mayoría de los metales el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de los sitios activos del adsorbente (Tenorio, 2006).

2.2.6.2 Efecto del pH

La biosorción se ve afectada por el valor del pH, que es distinto para aniones y para cationes. La biosorción de cationes generalmente está favorecida a valores de pH superiores a 4.5 mientras que la biosorción de aniones se favorece con valores de pH bajos, entre 1.5 y 4 (Tenorio, 2006). El efecto del pH en la biosorción del metal se debe principalmente a:

- Cambios en el estado químico del sitio activo. Si el grupo de unión del metal es un ácido o base débil, la disponibilidad del sitio libre dependerá del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pK_a) puede ser un parámetro clave para determinar el pH óptimo para ocupar los sitios activos.
- Daños en la estructura del biosorbente a valores extremos de pH.
- La especiación del metal en solución que depende del pH, debido a que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajo, en especial los aniones de metales de alta carga y tamaño pequeño.

Una dependencia típica del pH sobre la adsorción de metales se observa en la Figura 5.

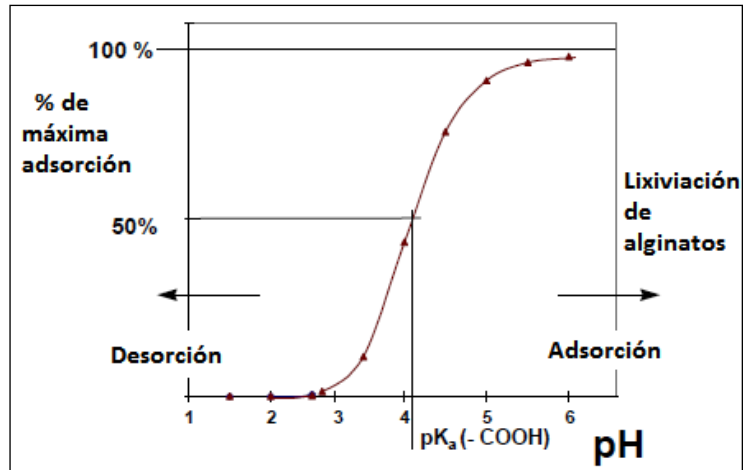


Figura 5 Adsorción de metales dependiente del pH (Kratochvil et al., 1998).

Se observa que mientras un pH más alto favorece la adsorción del metal, un pH más bajo podría ser utilizado para liberar el metal, lo que implicaría que la regeneración del material adsorbente podría llevarse a cabo mediante un lavado con solución ácida. Así mismo, se muestra que los grupos carboxilo débilmente ácidos parecen desempeñar una función importante en la adsorción, pudiendo ser los sitios probables de intercambio iónico (Kratochvil et al., 1998).

2.2.6.3 Efecto de la fuerza iónica

Un cambio en la fuerza iónica tendrá efecto sobre la adsorción en al menos dos formas (Schiewer et al., 1997):

- Afectando la actividad de los iones del electrolito.
- Afectando la competencia de los iones del electrolito y de los cationes o aniones por los sitios disponibles para la adsorción.

Los iones pueden formar complejos con vínculos covalentes o con atracción electrostática al unirse a la superficie cargada. La fuerza iónica influye fuertemente en los complejos con atracción electrostática.

2.2.6.4 Presencia de otros iones

Los iones presentes en la disolución pueden competir con el metal de interés por los sitios de unión, provocando la disminución de éstos. De forma general, en una biosorción de cationes, los iones de metales pesados se unen más fuertemente que los iones de metales ligeros.

2.2.6.5 Sitios de unión

Se han identificado numerosos grupos químicos que contribuyen al proceso de retención de metales. Se pueden mencionar a los grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato y fosfodiéster (Olson et al., 1987). Se deben considerar los siguientes factores para que un grupo tenga importancia en la biosorción de un metal mediante cierta biomasa:

- Cantidad de sitios en el material biosorbente.
- Accesibilidad del sitio.
- Disponibilidad, estado químico del sitio.
- Fuerza de unión, afinidad entre el sitio y el metal.

En uniones covalentes se debe tener en cuenta su fuerza de enlace y concentración, comparada con la del metal que ya ocupa un sitio de unión. En uniones de tipo electrostático un sitio está disponible sólo si es ionizado.

En la biosorción la mayoría de los sitios de unión son ácidos. Grupos como: hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, sulfonato, fosfonato, cuando se protonan son neutros y cuando se desprotonan se cargan negativamente. En una solución donde el pH sobrepasa su pK_a los grupos se vuelven más disponibles atrayendo cationes. Por otro lado, los grupos: amina, imina e imidazol, cuando se desprotonan son neutros y cuando se protonan se cargan positivamente. Por lo que atraerán aniones si el pH del medio desciende hasta valores que provoquen una desprotonación de grupos (Tenorio, 2006).

En los metales pesados, la unión se da por adsorción química, principalmente, y mediante enlaces covalentes. En el caso de cationes metálicos más alcalinos, la unión es electrostática.

Otros factores que pudieran afectar la adsorción son: la polaridad de la sustancia, el tipo de compuesto que se desea eliminar (compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad se absorben más fácilmente) y la concentración, debido a que, generalmente, a más alta concentración de metal se necesitará más biomasa (PROCESOS BIO, 2014).

2.2.6.6 Mecanismos de adsorción

2.2.6.6.1 Intercambio Iónico

En este mecanismo existe interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb, en el que un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Generalmente es un proceso rápido y reversible que depende principalmente de la fuerza iónica del medio. Con una fuerza iónica alta, existe una gran competencia entre los cationes

solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido. El intercambio iónico es propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones de los polisacáridos de la biomasa (Tenorio, 2006).

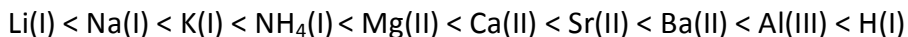
La fuerza de enlace con que los iones son retenidos o adsorbidos depende de varios factores, en general, de su valencia, tamaño efectivo e hidratación y de las características del adsorbente. La teoría de Gouy-Chapman predice que los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada, sin embargo, en la práctica, el radio hidratado o bien la polarización del ión determinan la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado. (UJI, 2014).

La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico, lo que implica que un aumento del tamaño del ión reduce su movilidad (Carretero et al., 2007). Por lo que los iones con radio iónico mayor abandonan la fase acuosa y se adsorben con más facilidad a las partículas de la biomasa porque su radio hidratado es menor.

Por otra parte, los iones multivalentes se concentran en la doble capa preferentemente sobre los monovalentes, es decir, los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. Dicha selectividad favorece la adsorción de cationes de mayor carga, decreciendo con el incremento de la fuerza iónica en la solución. Por lo que la adsorción es ión selectiva. Las series de selectividad respectivas, para iones mono y divalentes, ordenadas atendiendo al tamaño de los iones son las siguientes:



La serie liotrópica o de Hofmeister es:



La posición de los iones monovalentes y divalentes en una serie combinada tiende a variar con la naturaleza del material de cambio (composición, estructura y distribución de carga), la concentración y características de la solución en contacto.

2.2.6.6.2 Adsorción de cationes

En la adsorción de cationes la superficie del adsorbente se carga negativamente. Los cationes se asocian con el agua para formar dos tipos diferentes de complejos de hidratación (UBA Exactas, 2014) (Figura 6):

- Complejos de esfera interna: se encuentran unidos a la superficie por un lado, mientras que por el otro se rodean de moléculas de agua. Son complejos que se forman con iones muy afines por los sitios activos de la superficie, por lo que su

unión se realiza mediante enlaces covalentes, interacciones de Van der Waals, uniones hidrófobas e intercambio de electrones. La unión es muy estable, irreversible o muy poco reversible. Es una adsorción específica (sitios activos). Entre los principales cationes implicados en este proceso están: VO(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II). Entre los oxianiones: PO₄(-III), CrO₄(-II), AsO₄(-III), MoO₄(-II), H₄B₄O(-I).

- **Complejos de esfera externa:** el catión se encuentra rodeado de moléculas de agua (formando un complejo), e interactúa con la superficie a través de sus ligandos (agua), por lo que están separados de la superficie por una o varias capas moleculares. La unión se realiza mediante enlaces iónicos, que son más débiles que los enlaces covalentes. Es una adsorción no específica (los iones están sometidos a fuerzas de largo alcance de atracción o repulsión, manteniendo su esfera de solvatación) con complejos poco estables y la reacción es de carácter reversible. Los principales cationes implicados en éste proceso son: Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), NH₄(I).

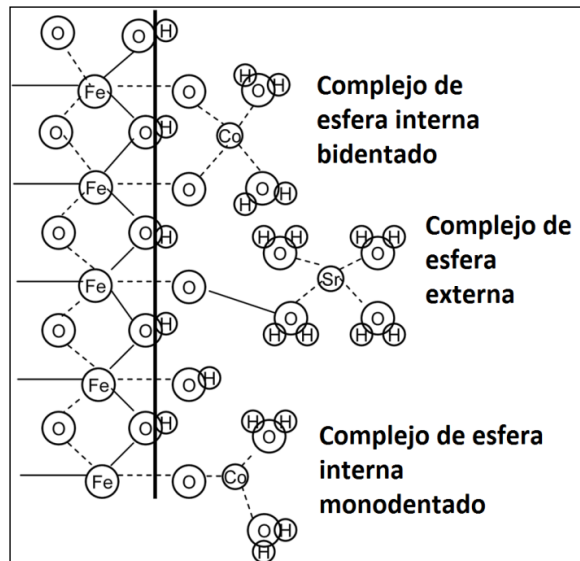


Figura 6. Formación de complejos de esfera interna y esfera externa en una interfase sólido-solución (Hayes and Katz, 1996).

El tipo de complejo de hidratación formado depende de la afinidad existente entre el ión y el agua. De forma general, la hidratación es más efectiva en el caso de los cationes, debido a que su densidad de carga es más elevada que la de los aniones. Sin embargo, hay cationes, como el potasio, que se ligan directamente a la superficie sin necesidad de interponer moléculas de agua.

Los iones que muestran una adsorción poco dependiente de la fuerza iónica se considera que tienen uniones fuertes, formando complejos de esfera interna en la superficie. Los iones que muestran adsorción muy dependiente de la fuerza iónica se considera que tienen uniones débiles, formando complejos de esfera externa en la superficie. Sin embargo, podrían formarse mecanismos de adsorción que tengan una

mezcla de ambas. La adsorción para cationes divalentes se puede considerar, de forma general, que puede ser descrita por complejos de esfera interna en la superficie (Goldberg et al., 2007).

2.2.7 Experimentos estáticos en Batch

Una masa conocida de sólido (m) se mezcla y se deja equilibrar con un volumen conocido de solución (V) de concentración inicial de soluto (C_o). Después de un tiempo determinado en el que se supone que se alcanzó el equilibrio, el sólido y la solución se separan, midiéndose la concentración del soluto en la solución obtenida (C_e).

2.2.7.1 Evaluación de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción (C_s) se define como la masa de adsorbato (soluto) adsorbida por unidad de masa adsorbente. El cálculo de la capacidad de biosorción está basado en el balance de masas 1* y 2*, ya que el adsorbato al no estar en la solución, se encuentra en el adsorbente (Muñoz, 2007):

$$V (C_o) = \text{Adsorbato total en el sistema en mg.} \quad (1^*)$$

$$V (C_e) = \text{Adsorbato en la solución en mg cuando se alcanzó el equilibrio.} \quad (2^*)$$

En donde:

V : Volumen de la solución que contiene el adsorbato (L).

C_o : Concentración inicial del adsorbato (mg/L).

C_e : Concentración en equilibrio del metal (adsorbato) en solución (mg/L).

La Capacidad de adsorción (C_s en mg/g) se calcula por diferencia entre la concentración del metal en la solución antes y después de que la biosorción haya tenido efecto. Ambas concentraciones son determinadas analíticamente.

$$(2) \quad C_s = \frac{V(C_o - C_e)}{M}$$

donde (m) es la masa del adsorbente seco agregado (g).

La capacidad de adsorción puede ser expresada en diferentes unidades dependiendo del propósito del experimento.

$$\text{mmol/g} = \frac{\text{Capacidad de adsorción (mg/g)}}{\text{Peso molecular (mg/mmol)}}$$

$$\text{meq/g} = \frac{\text{Capacidad de adsorción (mmol/g)}}{\text{Peso equivalente (mmol/meq)}}$$

La eficiencia del proceso de biosorción se puede calcular por medio del porcentaje de remoción, de la siguiente forma:

$$(3) \quad \%R = \frac{(C_o - C_e) * 100}{C_o}$$

La relación entre C_s y C_e puede ser expresada matemáticamente por medio de las isothermas de adsorción. En ellas se grafica C_s en función de C_e en unidades de molaridad.

2.2.7.2 Isotherma de Freundlich

Es un modelo que propone que la adsorción se lleva a cabo en monocapa, donde la superficie del adsorbente es heterogénea, teniendo sitios de adsorción con distintas afinidades. Primeramente se ocupan las posiciones de mayor afinidad para posteriormente ocupar el resto; se asume también que la unión es de tipo físico (Tenorio, 2006). Permite interacciones entre las moléculas adsorbidas. También asume que existe un número infinito de sitios de reacción desocupados, sin embargo, no muestra una capacidad máxima de adsorción por lo que debe ser utilizado en el rango de concentraciones bajo a medio (Muñoz, 2007). La ecuación de Freundlich tiene la forma general:

$$(4) \quad C_s = K_d C_e^{(1/n)}$$

Los datos se ajustan generalmente a la forma logarítmica de la ecuación:

$$(5) \quad \log C_s = \log K_d + (1/n) \log C_e$$

de la que podemos graficar $\log(C_s)$ vs $\log(C_e)$ para obtener una recta con pendiente $(1/n)$ y ordenada al origen igual al valor de $\log K_d$ para $C_e=1$ ($\log C_e=0$) (Lazo et al., 2008). K_d indica la capacidad de adsorción y $(1/n)$ es la intensidad de adsorción cuyo valor varía entre 0 y 1 (Areco, 2011).

Los parámetros de K_d y (n) son constantes empíricas, que se utilizan para describir la adsorción de solutos sobre sólidos. K_d tiene unidades de concentración $((\text{mmol/g}) * (\text{mmol/L})^{-1/n})$ y (n) es adimensional (Weber, 2003).

Generalmente se considera que la adsorción es favorable cuando (n) es mayor a 1. Para el rango de (n) entre 2 y 10 representa características de adsorción buenas, de 1 a 2 moderadamente difíciles, y menor a 1 malas (Treybal, 1980).

K_d es una medida del grado en el que un adsorbato se reparte entre la superficie y la solución, a mayor K_d mayor es la pendiente de la curva y mayor será la afinidad del adsorbato por la superficie (Muñoz, 2007).

Los parámetros termodinámicos se calculan para evaluar la viabilidad del proceso de adsorción (Miretzky et al., 2011); se pueden obtener a partir de la constante de equilibrio de adsorción (K_e), que puede ser obtenida graficando $\ln(C_s/C_e)$ vs C_s y extrapolando C_s a cero. La intercepción en el campo del eje vertical es el valor de K_e (Yao-Jen et al., 2012). Los valores de K_e se sustituyen en la ecuación de Van't Hoff para calcular la energía libre de Gibbs:

$$(6) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_e$$

donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK) y T es la temperatura (K).

2.2.7.3 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir (1918) ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida. La atracción entre los iones del metal y la superficie del adsorbente está basada principalmente en fuerzas físicas y se asume que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente, de tal manera que una vez que el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en el mismo sitio (Tenorio, 2006). Asume que todos los sitios son equivalentes y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Está representada por la siguiente ecuación:

$$(7) \quad C_s = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

donde (b) es una constante relacionada con la energía o entalpía neta, ΔH , de adsorción, con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, L/mg. (q_{\max}) es la capacidad máxima de adsorción, corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente, mg/g (Agouborde, 2008). De linealizar la ecuación de Langmuir se obtiene:

$$(8) \quad \frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Para cantidades de adsorción muy pequeñas, es decir, cuando $bC_e \ll 1$, la adsorción específica es proporcional a la concentración final de adsorbato en la solución, dando lugar a una adsorción lineal:

$$(9) \quad C_s = (q_{\max}) b C_e$$

para grandes cantidades de adsorción, $bC_e \gg 1$, $C_s \simeq q_{\max}$ (Weber, 2003). Graficando (C_e/C_s) vs C_e se obtiene una línea recta que permite obtener el valor de (q_{\max}) como la inversa de la pendiente y el de (b) de la ordenada al origen. Cuanto mayor sea (b) , mayor será la afinidad del adsorbente por el adsorbato, lo que se refleja en altos valores de C_s para bajas concentraciones de C_e , esto ocurre cuando la curva (q_{\max}) vs C_e tiene una alta pendiente cerca del origen (Muñoz, 2007). Aunque en el fenómeno de la biosorción cuanto menor sea el valor de b más alta será la afinidad, de forma general un buen adsorbente tendrá una alta q_{\max} y una pendiente empinada inicial, con valores bajos del parámetro (b) (Kratochvil et al., 1998).

El valor de b nos permite calcular el factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L . Es una constante adimensional definida por:

$$(10) \quad R_L = \frac{1}{1+bC_0}$$

donde C_0 es la concentración inicial del metal en mg/L. Para valores de R_L comprendidos entre 0 y 1 muestran que el proceso de retención del metal en monocapa ha sido favorable.

Los datos obtenidos para la constante de b del modelo de Langmuir nos permiten calcular la energía libre de Gibbs de acuerdo con la ecuación siguiente (Tenorio, 2006):

$$(11) \quad \Delta G = - RT(\ln b)$$

donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK) y T es la temperatura (K).

2.2.8 Experimentos dinámicos en columnas

2.2.8.1 Volumen de poro

El volumen de poro (V_p) se define como el espacio de muestra ocupado por aire y/o agua en un volumen determinado de sólido. El V_p es la relación entre el volumen de la columna (V) y la porosidad (θ) del material adsorbente.

$$(12) \quad V_p = V / \theta$$

En el presente trabajo el V_p se calculó de la siguiente manera:

$$(13) \quad V_p = F * t$$

donde F es la velocidad de flujo en ml/min y t es el tiempo que tarda el agua en recorrer la altura del lecho (en minutos).

2.2.8.2. Columnas de lecho fijo

Las columnas de lecho fijo y flujo continuo permiten hacer más eficiente el proceso de adsorción. Consiste en empaquetar una cantidad determinada de lecho (adsorbente) dentro de una columna, de manera que el material no se mueva. A través de la columna se hace pasar un efluente de un extremo a otro (de forma ascendente o descendente), el cual contiene el contaminante que se desea separar. De manera que los contaminantes disueltos, como los metales pesados, son removidos gradualmente de la fase móvil, disminuyendo su concentración en el efluente a medida que quedan retenidos en el lecho (Areco, 2011). La saturación de la columna es controlada por parámetros como el tiempo, el espacio y el tamaño de la columna, lo que hace a éste sistema el más efectivo para la remoción de metales pesados (Kratochvil et al., 1998).

Para representar la concentración retenida en la columna respecto de la concentración de la fase móvil se utilizan las curvas de *breakthrough* (BTC) o *curvas de ruptura*, ya que son una función de la geometría del adsorbente, de las condiciones de operación y también de los datos de adsorción en el equilibrio. Una vez que el adsorbente dentro de la columna se satura con el metal, la concentración del metal que sale de la columna comienza a aumentar gradualmente, a éste punto se lo conoce como punto de ruptura o breakthrough point.

Una curva de ruptura típica se muestra en la Figura 7. Representa la relación entre las concentraciones de entrada y salida de la columna frente al tiempo o al volumen en circulación. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho donde ocurre la adsorción. A medida que la solución pasa por la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0 % (C_o , correspondiente al adsorbente sin adsorbato) hasta el 100 % (C_e , correspondiente a la saturación total). De manera que cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido a la salida de la columna. El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación en el lecho hasta que aparece el contaminante en el efluente de salida, se denomina tiempo de ruptura y la curva que representa la evolución de la concentración del efluente de salida es la denominada curva de ruptura (Agouborde, 2008).

El tiempo en que ocurre la saturación de la columna se establece cuando la concentración del efluente de salida es superior al valor entre el 90 y 95 % de la concentración inicial, éste tiempo es el tiempo de vida útil de la columna. En general, la columna se mantiene en funcionamiento hasta que la concentración en el efluente es $C_e = C_o$.

La adsorción será más eficaz cuanto más aguda sea la curva (curva ideal). Sin embargo, cuando el recorrido del adsorbato encuentra un canal preferencial por el cual avanza con mayor rapidez, la curva BTC muestra una pendiente mayor obteniéndose una adsorción menor. Este flujo preferencial es superior a la capacidad de filtrado de la

biomasa y se puede deber a presencia de macroporos o heterogeneidades del adsorbente (Muñoz, 2007).

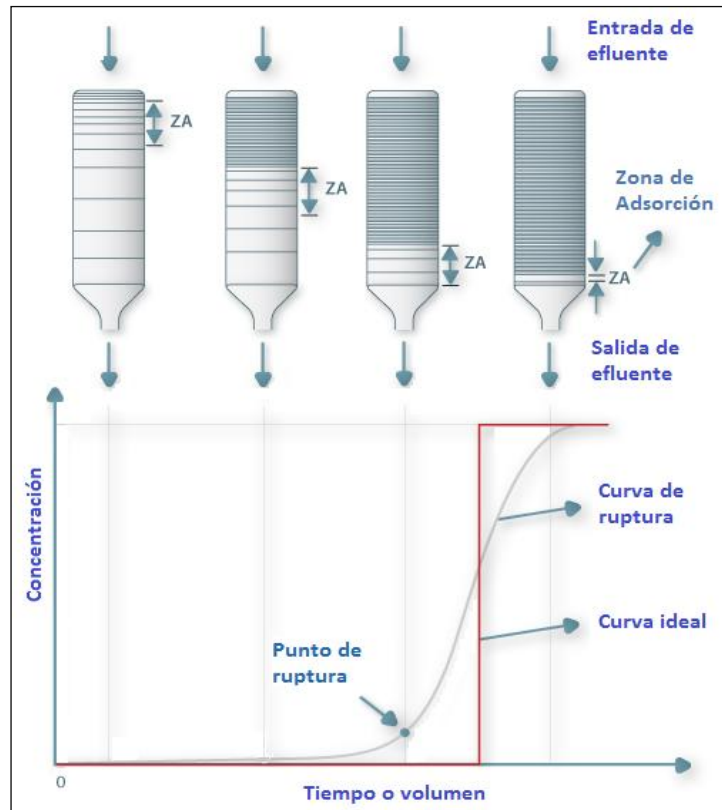


Figura 7 Curva de saturación típica de adsorbentes (BTC) (Portal Laboratorios Virtuais, 2014).

Los contaminantes se mueven más rápido cuando la muestra tiene poros grandes y más lentamente a través de poros pequeños. Cuanto más ancha es la distribución de poros de la biomasa, mayor es el sesgo de la BTC. Este sesgo refleja el grado de dispersión.

En los experimentos en el laboratorio se utilizan columnas de distintos materiales que pueden ser vidrio o plástico, en general se puede utilizar cualquier material que no reaccione con el soluto a ser adsorbido; las columnas pueden ser de diferentes longitudes y diámetros, en ellas es empaquetada la biomasa. Posteriormente se hace pasar el metal en solución en flujo ascendente o descendente con un caudal controlado por medio de una bomba peristáltica. Finalmente, se determina la concentración del metal en el efluente a diferentes tiempos.

En el presente trabajo, la cantidad de metal adsorbida (m_{ads}), en la columna, se determinó por el balance de masa (Petrangeli et al., 2004):

$$(14) \quad m_{ads} = C_e (V_e - V_p) - \int C_o dV$$

En donde:

C_o : Concentración del metal adsorbente en la solución influente (mg/L).

C_e : Concentración de metal en el efluente de la columna (mg/L).

V_e : volumen eluido hasta que la concentración C_e alcance el valor C_o (mL).

V_p : volumen de poro.

V : volumen de la columna.

La ecuación anterior representa el área por arriba de la curva de *breakthrough* (BTC). El área bajo la curva se calculó con el Software OriginPro 8.5. Esta curva nos dice cuán rápido se mueve el soluto a través de la columna empaquetada.

2.2.8.3 Factor de retención

El factor de retención (R) es una medida de la adsorción y representa el factor por el cual la movilidad del metal se retarda respecto del movimiento del agua debido a su adsorción por la biomasa; puede ser calculado como:

$$(15) \quad R = (m_{ads} / C_o V_p) + 1$$

La eficiencia del proceso de retención se puede calcular por medio del porcentaje de retención, según la ecuación:

$$(16) \quad \% \text{ Retención} = (m_{ads} / C_o V_p) * 100$$

2.2.9 Espectrofotometría de absorción y emisión atómica

Con el fin de detectar y cuantificar la concentración del metal en solución, se utilizó la espectrofotometría de absorción y emisión atómica, la cual permite la determinación de elementos químicos en concentraciones de ppm y ppb. La medida se realiza en estado atómico mediante una atomización de la muestra en estado gaseoso.

La palabra espectrofotometría significa “medida del espectro de luz”, se refiere a la medición de la cantidad del tipo de luz que se obtiene de una disolución.

Los átomos experimentan absorción o emisión de radiaciones en el campo visible o el ultravioleta, debidas a transiciones electrónicas entre orbitales atómicos (Figura 8). La muestra se coloca en un mechero, junto con el combustible, quemándose a elevada temperatura (Figura 9). Las moléculas del analito se rompen totalmente liberando los elementos químicos en estado atómico (pueden experimentar fenómenos de absorción o emisión). Posteriormente se procede a su lectura (UCV, 2014).

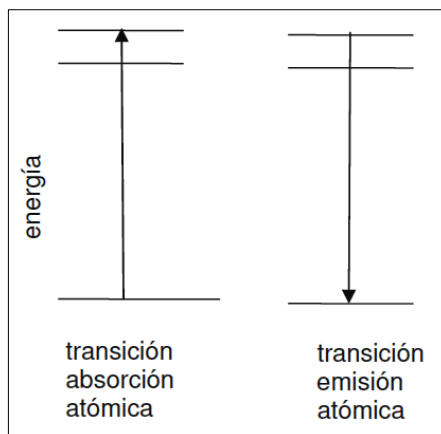


Figura 8 Transición electrónica de absorción y emisión atómica (UCV, 2014).

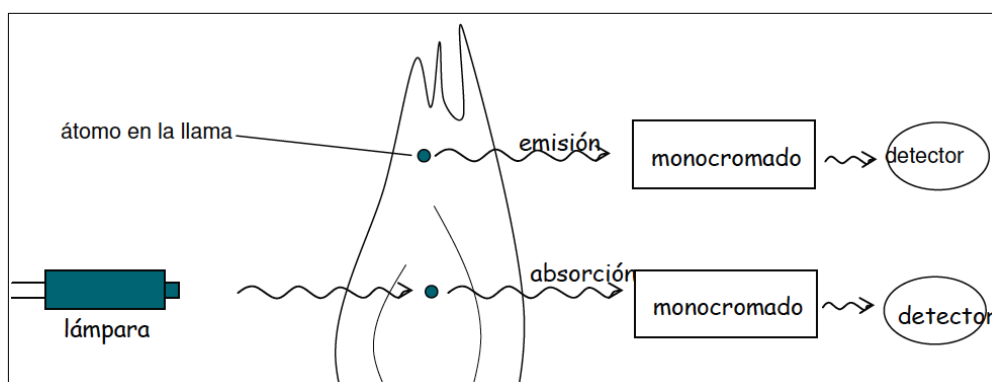


Figura 9 Atomización de muestra (UCV, 2014).

2.2.9.1 Espectrofotometría de absorción atómica con flama

Es un método bastante adecuado para determinar en ppm a elementos como el Fe, Cd, Au, Pb, Zn, Cu, Mn, entre otros. Se emplea en el análisis de disoluciones acuosas de aguas, fertilizantes, suelos, extractos vegetales, etc.

El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda en particular, por lo que es una técnica muy específica para cada elemento. Es necesario hacer una calibración del equipo con disoluciones patrón las cuales proporcionan valores de absorbancia que permiten calcular la recta de calibrado.

La fuente primaria de radiación luminosa es generalmente una lámpara de cátodo hueco que contiene el mismo elemento que se va a analizar y que emite una radiación con una banda de longitud de onda entorno a la que se va a adsorber (Figura 9). La muestra es colocada en un mechero donde se produce la flama que atomiza la muestra. La flama puede ser de propano, acetileno o hidrógeno y oxígeno u óxido nitroso. Se pueden alcanzar temperaturas que varían entre 1500 y 3000 °C. Se produce una excitación atómica en la que uno de los electrones de valencia correspondiente a

un orbital externo es transferido a un estado electrónico de mayor energía (Figura 8). Cuando el electrón regresa a su estado fundamental o de menor energía, el átomo pierde su energía de excitación en forma de calor o como radiación electromagnética de longitud de onda característica (UCV, 2014).

2.2.9.2 Espectrofotometría de emisión atómica con plasma

Se emplea en los mismos análisis mencionados con la técnica anterior. Así mismo se basa en el mismo principio que la absorción, pero en este caso la temperatura de la flama es suficiente para que haya una excitación atómica y una posterior emisión (Figuras 8 y 9). Se realiza el mismo procedimiento de calibración del equipo.

Con esta técnica se consigue una flama sumamente alta de temperatura que transforma la mezcla del combustible y la muestra en un estado de plasma (una muestra gaseosa con una concentración muy alta de cationes y electrones). Permitiendo una atomización más eficiente, intensa emisión de átomos, con la posibilidad de determinar una gran cantidad de elementos químicos a gran precisión. Se obtienen límites de detección entre 0.1 y 100 ppm. Cuando se acopla la técnica con otras muy sensibles se puede llegar hasta 1 ppb (UCV, 2014).

2.2.10 Determinación del área superficial de los adsorbentes

Se determinó el área superficial específica mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1939). Este método es el más común para la medición de áreas superficiales de materiales sólidos, se basa en la adsorción de un gas (generalmente nitrógeno, krypton, argón o dióxido de carbono) en una superficie sólida a baja temperatura (De Santiago, 2012).

Mediante la desgasificación se eliminan todas las impurezas de la muestra (aceites o agua). El método consiste en poner la muestra en un contenedor que será calentado bajo un flujo de un gas inerte o bajo vacío.

Ya que la muestra está limpia, se coloca a temperatura constante mediante un baño de circulación externo. Se introduce un gas (adsorbato) en la muestra a pequeñas dosis incrementando la presión poco a poco, seguidos de un intervalo de tiempo para equilibrar la temperatura del gas, de tal manera que las moléculas de gas comienzan a adherirse a la superficie del sólido (adsorbente). Las moléculas adsorbidas forman una capa fina mono-molecular (monocapa) que cubre toda la superficie del sólido. El proceso termina cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, bajo una presión constante muy cercana a 1 atm. Se determina la cantidad de gas adsorbido y con la teoría de BET se predice la cantidad de moléculas adsorbidas que formaron la monocapa.

Finalmente es posible determinar la superficie específica de la muestra mediante la siguiente fórmula:

$$(17) \quad a_s = n_m * a_m * L$$

En donde:

a_s : es el área superficial específica (m^2/g)

n_m : es la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g)

a_m : es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa (nm^2)

L : es la constante de Avogadro = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Al no existir unanimidad en la literatura científica sobre la superficie que ocupa una molécula adsorbida (debido a que el área depende de la estructura del sólido en sí mismo) se toman los siguientes valores: en caso de trabajar con nitrógeno a 77 °K se recomienda utilizar un área transversal de $0.162 \text{ nm}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$, en el caso del kriptón a 77 °K un área de 21.0 \AA^2 , para el argón un área de 14.2 \AA^2 y para el dióxido de carbono un área de 17.0 \AA^2 .

Por lo que en caso de trabajar con gas nitrógeno la ecuación queda de la siguiente manera:

$$(18) \quad a_s = n_m * 9.76 \times 10^4$$

2.2.11 Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica que utiliza la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectrometría infrarroja está basada en que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, pudiéndose asociar con un tipo particular de enlace.

Se atraviesa una muestra con un rayo de luz infrarrojo, cuando la frecuencia de excitación de un enlace o grupo de enlaces coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas que componen el rayo, se produce una absorción; que se registra en la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Usando la transformada de Fourier se pueden medir todas las longitudes de onda a la vez. Con esto se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, mostrando las longitudes de onda a las cuales la muestra absorbe el IR, permitiendo interpretar qué enlaces están presentes.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, tiene un gran uso en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas (Skoog et al., 1989).

2.2.12 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, SEM (por sus siglas en inglés) es un equipo que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando la información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con este instrumento se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución (hasta 10 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (CIMAV, 2014).

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, en donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como lo son las muestras biológicas, sin preparación adicional ó muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas debido a que éstas, en general, no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón enfocándose por la lente condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea (UNAD, 2014).

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. La energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos produciendo (SCAI, 2014):

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para *saltar* fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que se encuentran muy cerca de la superficie para poder escapar. Proporcionan información topográfica de la muestra.

- **Electrones retrodispersados:** se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.
- **Electrones Auger:** cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñas partes de la superficie de la muestra.
- **Rayos X:** el exceso de energía puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X; éstos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre su composición. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios usado para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas (CIMAV, 2014).

2.2.13 Zinc

El Zn(II) se encuentra en la corteza terrestre, agua, aire, suelo y seres vivos. Es un elemento esencial para organismos vegetales y animales. Está contenido en el agua potable y en la mayor parte de los alimentos, en especial los que son ricos en proteínas. La deficiencia del metal en el organismo humano puede provocar deterioro en el crecimiento y madurez, anemia, pérdida del apetito, disminución de la sensibilidad, el sabor y el olor.

Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, constituyendo un 0.2 % aproximado de la corteza terrestre. La esfalerita (ZnS) es el principal mineral de zinc y es fuente del 90 % del zinc metálico que se produce, contiene también hierro y cadmio como impurezas. Generalmente está acompañado por galena, sulfuro de plomo, asociado con minerales y sulfuros metálicos básicos.

Es un metal blando, de color azulado brillante, en ocasiones un poco grisáceo. Como metal puro es dúctil, maleable, de color gris, pudiéndose enrollar y tensar, pero se puede volver quebradizo al entrar en contacto con pequeñas cantidades de metales como contaminantes. Es buen conductor del calor y electricidad. Expuesto al aire se recubre de una película de óxido que protege el metal de oxidaciones posteriores, por lo que se usa ampliamente en protección de acero mediante galvanización.

El zinc metálico se puede troquelar para la fabricación de piezas de equipo eléctrico, automóviles, juguetes, artículos ornamentales, etc., se lamina para hacer cubiertas, forros de pilas, placas de fotograbado, etc. Puede alearse con cobre, níquel, aluminio y magnesio. Al alearse con cobre se obtiene el bronce.

En forma de compuesto es ampliamente usado en la fabricación de pinturas, lacas, barnices, cosméticos, cementos de fraguado rápido, reactivos químicos, pesticidas, en la minería para la extracción del oro, útil en la fabricación de vidrio, ruedas de automóviles, cerillas, pegamento blanco, tintas para imprenta, decolorante de papel, como conservador de pieles, como agente vulcanizante para el caucho, conserva y retarda la combustión de la madera, como agente incombustible y tensoactivo en el proceso de flotación por espuma. En la Figura 10 se aprecia el diagrama de especiación del Zn(II).

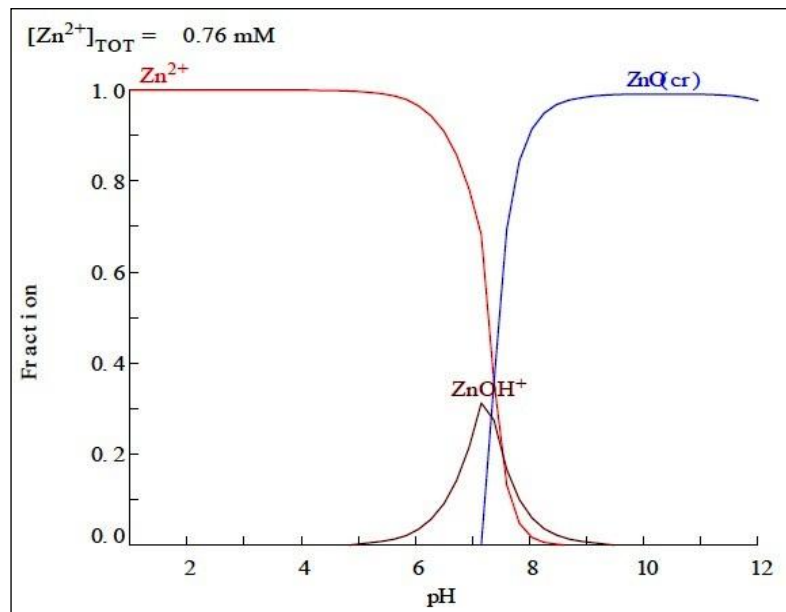


Figura 10 Diagrama de especiación del Zn(II) (Muñoz, 2007).

2.2.13.1 Riesgos del Zinc

El zinc puede incrementar la acidez del agua. En los cuerpos de agua contaminados con el metal, puede bioacumularse en los peces, donde el problema podría biomagnificarse en la cadena alimentaria. En suelos ricos con el metal sólo un

número limitado de plantas tiene la capacidad de sobrevivir, por lo que cerca de lugares donde hay grandes descargas del metal no hay gran diversidad de plantas, propiciando una disminución en la actividad del suelo y generando que la descomposición de la materia orgánica sea más lenta (LENNTECH, 2014).

La dosis diaria recomendada de Zn(II) para adultos está entre 10 y 15 mg. Un consumo de entre 50 a 75 mg al día puede reducir el colesterol HDL (bueno), dosis diarias de 150 mg interfieren con el metabolismo del cobre y el hierro, reduciendo la tasa de supervivencia de los niños con VIH (OMS, 2014). La acumulación del metal en el organismo humano, puede producir defectos de nacimiento, úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas, anemia, provocar daños en el páncreas y problemas en el metabolismo de las proteínas, causando arterioesclerosis (LENNTECH, 2014).

Se han encontrado importantes intoxicaciones por vía alimenticia, las cuales se produjeron debido al uso de recipientes de hierro galvanizado en los que los ácidos de los alimentos reaccionaron con el zinc produciendo sales irritantes para el tracto digestivo. También se han reportado casos de intoxicación por el consumo prolongado de agua que ha estado en contacto con tuberías y recipientes galvanizados en mal estado (Jiménez et al., 2003). Los humos de cloruro de zinc son irritantes para los ojos y las mucosas. En un accidente sucedido con un generador de humos, las 70 personas que resultaron expuestas presentaron diversos grados de irritación de los ojos, nariz, garganta y pulmones. Murieron 10 personas, algunos se produjeron a las pocas horas debido a edema pulmonar, otros más tarde debido a bronconeumonía (IPCS, 2014). El cloruro de zinc también tiene efecto cáustico, produciendo ulceraciones en los dedos, manos y antebrazos de las personas que manipulan maderas impregnadas con esta sustancia o que la utilizan como fundente en operaciones de soldadura.

Varios compuestos de zinc presentan riesgo de incendio y explosión. Durante la fabricación electrolítica de zinc se pueden producir nieblas conteniendo ácido sulfúrico y sulfato de zinc que pueden irritar el aparato respiratorio y digestivo, produciendo erosión dental. En la metalurgia, en la producción de zinc, en las operaciones de soldadura, en el corte de metales galvanizados, en las operaciones de fundición y soldadura del latón o el bronce, el riesgo más frecuente derivado del zinc y sus compuestos es la exposición a los humos de óxido de zinc, que pueden causar la fiebre de los humos metálicos. Algunos de los síntomas de este trastorno son: ataques de escalofríos, fiebre irregular, sudoración profusa, náuseas, sed, cefalea, dolores en las extremidades y sensación de extremo cansancio. Las crisis son de corta duración, en la mayoría de los casos se observa una recuperación completa en las 24 horas siguientes a la aparición de los síntomas, además de que en algunos casos se desarrolla tolerancia. El fosfuro de zinc utilizado como rodenticida es tóxico, siendo la más peligrosa de las sales de zinc. El cromato de zinc que utilizan en las pinturas para la carrocería de automóviles, la hojalatería y los fabricantes de muebles metálicos, genera ulceraciones nasales y dermatitis (Nordberg, 1998).

De forma general, las sales de zinc son astringentes, higroscópicas, corrosivas, antisépticas, se absorben con relativa facilidad por vía cutánea y también pueden ingresar al organismo por inhalación o por ingestión. Son irritantes para el tracto gastrointestinal y su concentración en solución acuosa con efectos eméticos varía entre 675 y 2.280 ppm. Presentándose fiebre, náuseas, vómitos, dolor de estómago y diarrea en un tiempo de entre 20 minutos y 10 horas después de la ingesta (ILO, 2014).

2.2.14 Macrófitas

La macrófita es una planta acuática visible a simple vista, también se llama hidrofítica, hidrófita, hidrofílica o higrofita. Son plantas adaptadas a los medios húmedos o acuáticos, como lagos, estanques, charcos, estuarios, pantanos, orillas de los ríos, deltas o lagunas marinas.

Se clasifican en cinco tipos, dependiendo la forma de vida que presentan (Weldon et al., 1973) (Figura 11):

- Acuáticas enraizadas emergentes: son plantas que crecen en cuerpos de agua de poca profundidad, enraizadas al sustrato, cuentan con hojas y flores flotantes, tallos rastreros sobre el fango o flotadores. Entre ellas están: *Potamogeton*, *Sagittarias* y *Heteranthera*.
- Acuáticas enraizadas sumergidas: son plantas estrictamente acuáticas, permanecen todo su ciclo de vida sumergidas, entre ellas están: *Najas*, *Zannichellia* y *Tillaea*.
- Acuáticas libre flotadoras: todas las plantas que flotan libremente sobre la superficie y generalmente cubren grandes extensiones en presas o bordes, debido a su enorme capacidad de reproducción vegetativa, entre ellas están: *Lemna*, *Wolffia* y *Eichhornia*.
- Subacuáticas: tienen su máximo desarrollo fuera del agua, pero requieren elevadas cantidades de humedad, por lo que generalmente crecen en los márgenes de los cuerpos acuáticos, en zonas inundables, entre rocas o piedras a lo largo de ríos o arroyos. Entre ellas están: *Bacopa*, *Limosella* y *Lindernia*.
- Tolerantes: son plantas que comúnmente crecen en los márgenes de cuerpos de agua, pero que pueden desarrollarse en suelos secos, bajo condiciones de poca humedad. Entre ellas están: *Polygonum*, *Mimulus dentilobus* o *Lippia nodiflora*.

Las plantas acuáticas se han utilizado en la elaboración de papel, cartón, tejados, lazos, canastos, como hortalizas, abono y hábitat para peceras. Recientemente se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales, debido a su capacidad de captar metales pesados y otros elementos en medios con alta carga orgánica, aprovechando también los microorganismos presentes en sus raíces y tallos.

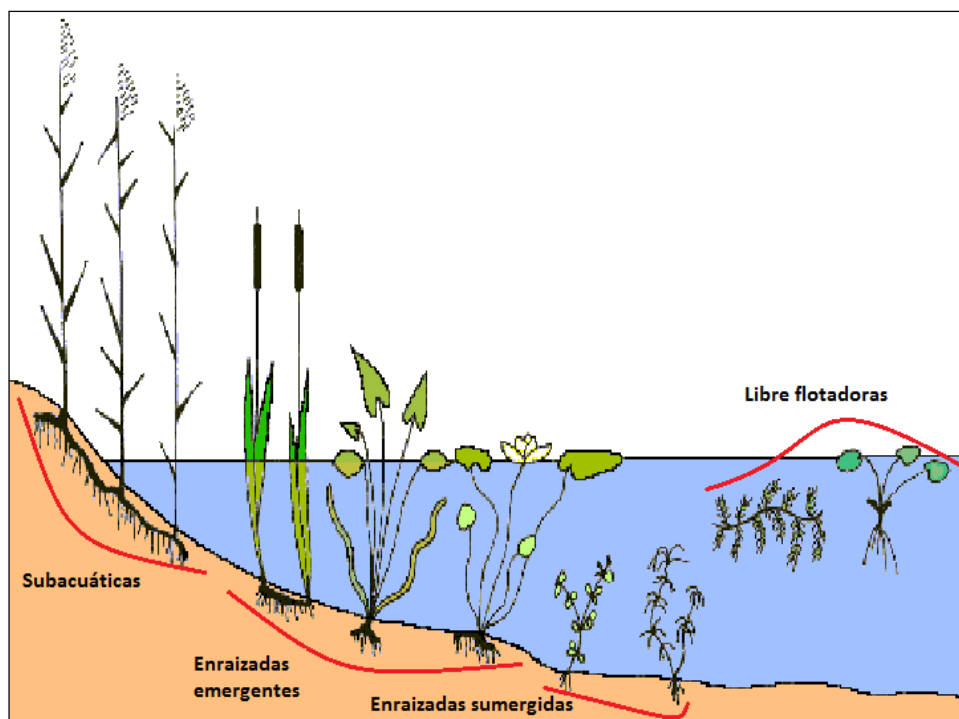


Figura 11 Clasificación de macrófitas (imagen modificada de Camefort, 1972).

En su morfología se pueden encontrar proteínas en baja concentración, carbohidratos, fibra, carotenos, xantofilas y almidón. Cuenta con una importante concentración de aminoácidos esenciales, por lo que se ha recomendado su uso como alimento para animales (Virabalin et al., 1993). Poseen cantidades importantes de fósforo, magnesio, cobre, zinc, manganeso, sodio, potasio, nitrógeno, hierro y calcio (Boyd, 1969), en niveles similares a los encontrados en plantas terrestres, sin embargo, el sodio puede llegar a tener niveles 100 veces más altos, el potasio de 3 – 6 veces más alto y el calcio un poco más elevado. Se ha encontrado que cuentan con una cantidad importante de aminoácidos esenciales y en cantidad adecuada, además de no poseer tóxicos, por lo que podrían utilizarse en la alimentación de animales (Carranco et al., 2002). También se ha encontrado que pueden ser muy resistentes a la toxicidad de metales, acumulando grandes cantidades en su sistema, por lo que son una buena alternativa para la remoción de metales pesados. Tienen algunas sustancias tóxicas como nitratos, oxalatos, taninos y glucósidos cianogénicos, pero en cantidades que no llegan a ser perjudiciales (Gutierrez, 2000).

Las macrófitas pueden representar una plaga en los cuerpos de agua donde se encuentren, debido a su fácil reproducción, convirtiéndose en un problema importante para su hábitat. Se han propuesto alternativas de uso, donde se busca obtener un beneficio adicional ante dicha problemática, por lo que en años recientes se han realizando estudios acerca de su composición química y comportamiento ante diferentes escenarios.

2.2.14.1 Macrófitas en el Estado de Querétaro

Se calcula que en México existen alrededor de 747 especies de macrófitas, las cuales representan el 13 % de la flora acuática a nivel mundial. Sin embargo, en los inventarios conocidos con carácter nacional sólo se han documentado 118 especies pertenecientes a familias estrictamente acuáticas. En el Estado de Querétaro se encuentran 72 especies documentadas localizadas en una superficie de humedales de 23 km², 6 de esas especies son endémicas y existen 3 que han sido introducidas. (Mora-Olivo et al., 2013).

En la zona de los charcos temporales de Amealco y Huimilpan se encuentra la mayor riqueza florística, con un desarrollo de al menos 33 especies de plantas acuáticas y subacuáticas. Esta zona permite el crecimiento de 20 especies que no crecen en otras localidades del estado, albergando varias que han desaparecido del Valle de México, como: *Lilaea scilloides*, *Najas guadalupensis*, *Mimulus glabratus* y *Nymphoides fallax*. En las zonas más contaminadas como las presas o los remansos del río Moctezuma se encuentran *la Eichhornia crassipes*, *Lemna gibba* y *Spirodela polyrrhiza*. Las presas de Colón, La Llave y Rayas se encuentran con grandes invasiones de *Eichhornia* y *Typha*.

También hay especies que pueden ser vulnerables a la extinción, como: *Eriocaulon bilobatum*, *Eriocaulon jaliscanum*, *Heteranthera mexicana*, *Lobelia cardinalis*, *Nymphaea ampla*, *Anemopsis californica*, *Myriophyllum hippuroides*, *Elatine brachysperma* y *Bacopa rotundifolia* (Martínez et al., 2001).

En el Estado de Querétaro se han realizado estudios con algunas macrófitas como biosorbentes de metales pesados, obteniendo resultados favorables, entre ellas: *Eichhornia crassipes* (Nuñez et al., 2009), *Eleocharis acicularis* (Muñoz, 2007), *Gramineae poales* (Del Bosque, 2011), entre otras.

CAPÍTULO III

Diseño y desarrollo

3.1 Ubicación

El tema se desarrolló en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental y en el Laboratorio de Fluidos Corticales del Centro de Geociencias, UNAM Campus Juriquilla, en el Estado de Querétaro.

El muestreo de la macrófita se realizó en la Laguna de San Bartolomé, municipio de Apaseo el grande, Guanajuato. Con latitud $20^{\circ}32'30''N$ y longitud $100^{\circ}32'46''W$. Dicha laguna se seleccionó por su cercanía a la Ciudad de Querétaro, además de su abundante variedad y crecimiento de macrófitas acuáticas flotantes (Figuras 12 y 13).

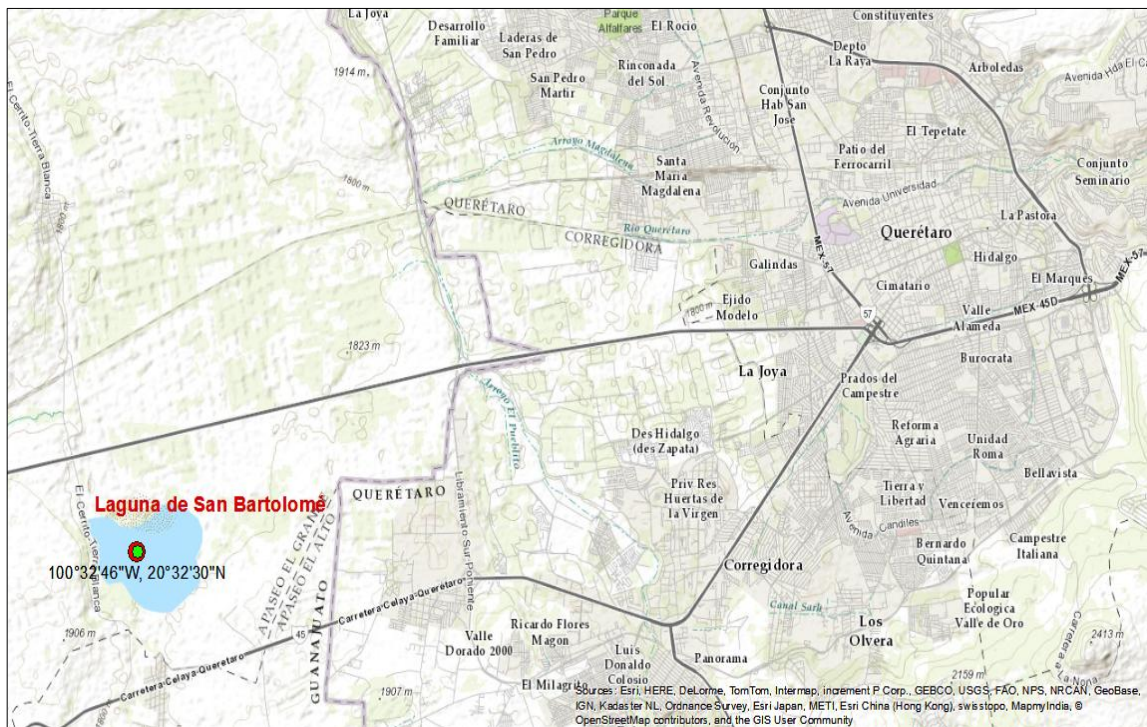


Figura 12 Localización de la laguna de San Bartolomé, municipio de Apaseo el grande, Gto.



Figura 13 Laguna de San Bartolomé, municipio de Apaseo el grande, Gto. Se indica la macrófita seleccionada.

Se tomaron muestras de la macrófita con raíz, con el fin de identificarla taxonómicamente, en cantidad suficiente para practicarle los ensayos estáticos y dinámicos.

3.2 Lavado de las muestras

Las muestras recibieron tres tipos de lavados, tres veces cada uno:

- a) El primero fue con agua de la llave, para retirar los restos de suelo y material ajeno a la planta.
- b) El segundo fue con agua RO (Reverse Osmosis), que es un agua baja en sales, con el fin de reducir la cantidad de sales, retirar sedimentos y partículas recibidas con el agua de la llave.
- c) El tercero fue con agua desionizada, libre de iones, para retirar lo aportado por el agua RO y dejar a la planta libre de metales.

3.3 Secado y tamizado de la muestra

La muestra limpia se dejó secar a temperatura ambiente y se trozó manualmente en pedazos pequeños para facilitar su manejo (Figura 14a). Posteriormente se colocó en un horno durante 60 minutos a una temperatura de 60 °C. Se trituroó en un molino para tener partículas finas y se tamizó a malla 100 (tamaño de apertura 149 μm). Finalmente se homogeneizó de forma manual en el mismo contenedor (Figura 14b).

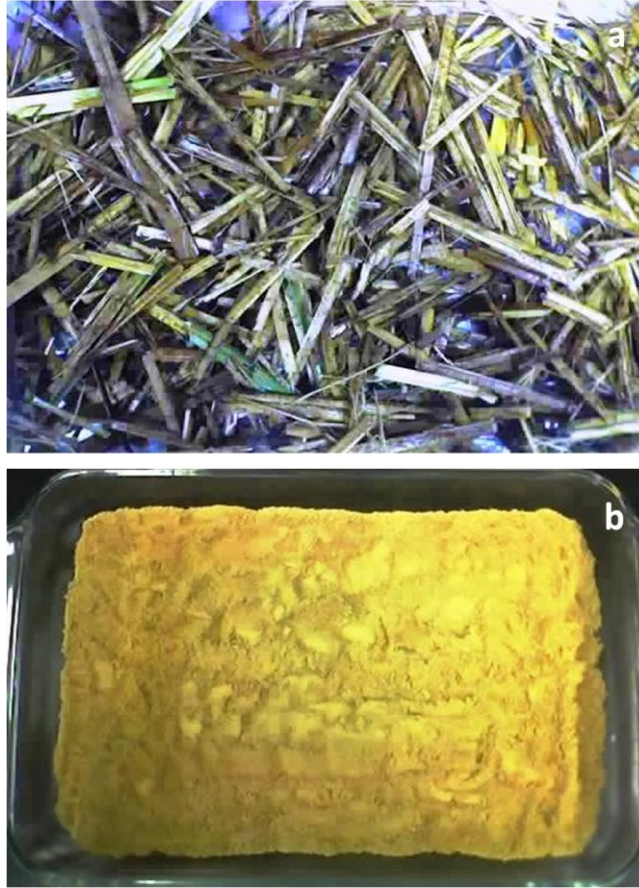


Figura 14 Macrófita a) seca y trozada; b) seca a 60 °C, molida y homogenizada.

3.4 Lavado de material

El material utilizado para el muestreo y la experimentación fue lavado de acuerdo al procedimiento del Laboratorio de Geoquímica Ambiental (recomendado por el CENAM), que consiste en:

- a) Se enjuagó el material con agua RO tres veces.
- b) Se llenaron los recipientes con una solución de ácido nítrico grado instra al 20 % y se dejaron reposar durante 12 horas.
- c) Se enjuagó el material con agua desionizada, al menos tres veces o hasta que se eliminó todo el ácido.

3.5 Preparación de estándares

Se preparó una serie de cinco estándares de Zn(II), a partir de la dilución con agua desionizada, de un estándar certificado Perkin-Elmer de Zn(II) de 1000 mg/L. Dicha serie se hizo a concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, inicialmente todos con un pH de 6, que se ajustó con ácido nítrico e hidróxido de sodio.

3.6 Pretratamiento de la muestra

La muestra seca a 60 °C se dividió en cuatro partes y cada una se trató a la temperatura de 200, 400, 600 y 800 °C durante 3 horas con el fin de activarla (Figura 15).

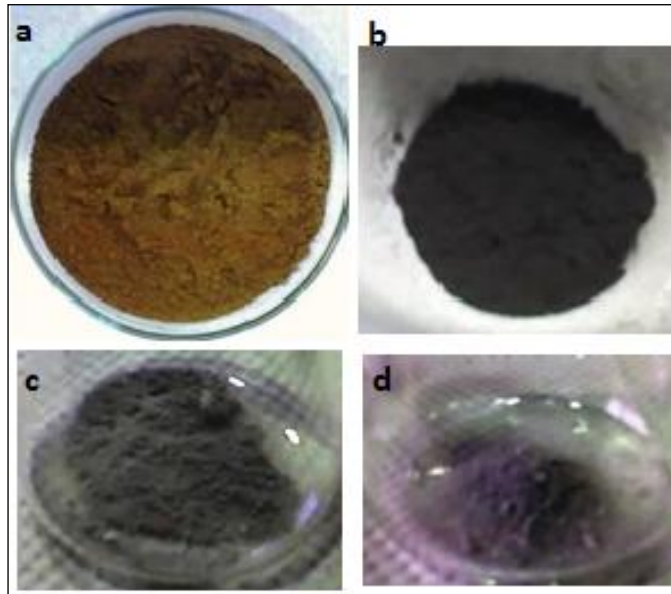


Figura 15 Aspecto de la macrófita tratada a las temperaturas de a) 200, b) 400, c) 600 y d) 800 °C.

3.7 Experimentos estáticos en Batch

Se realizaron experiencias en batch (Figura 16) con la muestra seca a 60 °C para lo que:

- Se pesó 0.075 ± 0.005 g de muestra y se colocó en un matraz erlenmeyer de 50 mL.
- Se agregaron 15 ml de solución estándar de Zn(II) a una concentración de 10 mg/L.
- La mezcla se colocó en un agitador orbital durante 60 minutos.
- Se separó el sólido de la solución por medio de un embudo con membrana de celulosa.
- Se determinó la concentración de Zn(II) remanente en la solución.

Este procedimiento se realizó con cada una de las diferentes concentraciones del estándar de Zn(II) (20, 30, 40 y 50 mg/L), un blanco (sólo agua desionizada) y para cada una de las biomasas pretratadas. Las concentraciones de Zn(II) antes y después del contacto con las muestras pretratadas a 60, 200 y 800 °C se determinaron por absorción atómica (AA) por la técnica de flama y siguiendo el método de la EPA 7000B (Anexo A). Las concentraciones de Zn(II) de los experimentos con las muestras pretratadas a 400 y 600 °C se determinaron en un ICP-OES, debido a que la

concentración del metal en la solución remanente después del contacto con la biomasa fue muy bajo y esta técnica es más sensible.

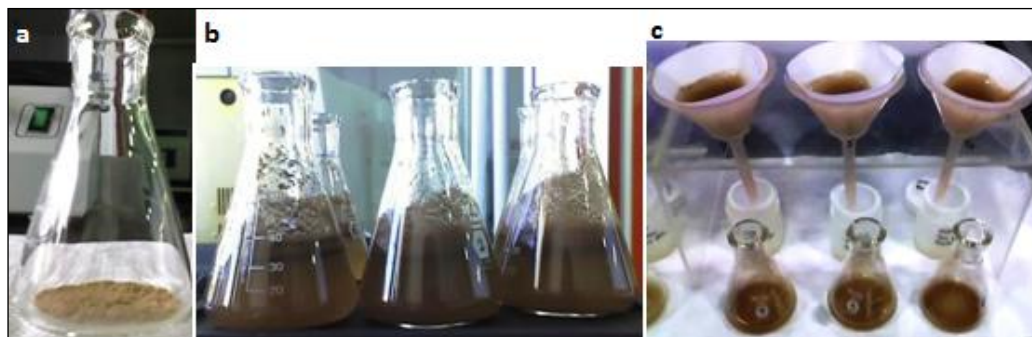


Figura 16 Batch realizado a las muestras: a) Pesado de muestra; b) muestra en contacto con el metal y c) filtrado de muestra para análisis posterior por AA.

3.7.1 Efecto del pH

Con el fin de determinar el efecto del pH en el comportamiento de la biomasa se usó la muestra pretratada a 400 °C y se realizaron experiencias en batch tal y como se describió en la sección anterior usando tres series de estándares (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L) preparados a pH 4, 5 y 6.

3.7.2 Tiempo para alcanzar la capacidad máxima de remoción

Para determinar el tiempo que se necesita para alcanzar la capacidad máxima de adsorción de la biomasa se trabajó con la muestra pretratada a 400 °C y se realizaron experiencias en batch que consistieron en:

- Se tomaron 10 muestras de biomasa con un peso de 0.075 ± 0.005 g cada una y se pusieron en matraces erlenmeyer.
- Se agregaron a cada matraz 15 ml de estándar de Zn(II) a concentración de 10 mg/L y pH 5.
- Los matraces se mantuvieron en agitación, con un agitador orbital, por diferente tiempo (0, 1, 2, 4, 5, 10, 15, 30, 60 y 120 minutos).
- Los sólidos se separaron de la solución usando embudos con membranas de celulosa.
- Se determinó la concentración del Zn(II) antes y después del experimento.

El ensayo se repitió con los estándares de 20, 30, 40 y 50 mg/L a pH 5.

3.7.3 Efecto de la fuerza iónica del medio

Para determinar el efecto de la fuerza iónica se trabajó con la muestra tratada a 400 °C. Se utilizó la serie de estándares de Zn(II) (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L) a pH 5 que se

prepararon usando una solución de cloruro de sodio (NaCl) 0.001 M. Posteriormente se realizaron experiencias en batch, tal y como se describió en la sección 3.7 *Experimentos estáticos en Batch*. Se repitió el ensayo con estándares preparados usando soluciones de NaCl a 0.01 M y 0.1 M a pH 5.

3.8 Experimentos dinámicos en columnas

Se utilizaron columnas de lecho fijo y flujo ascendente, se trabajó con la muestra a 400 °C y la serie de estándares a concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L a pH 5. Las columnas (Figura 17a) se prepararon de la siguiente manera:

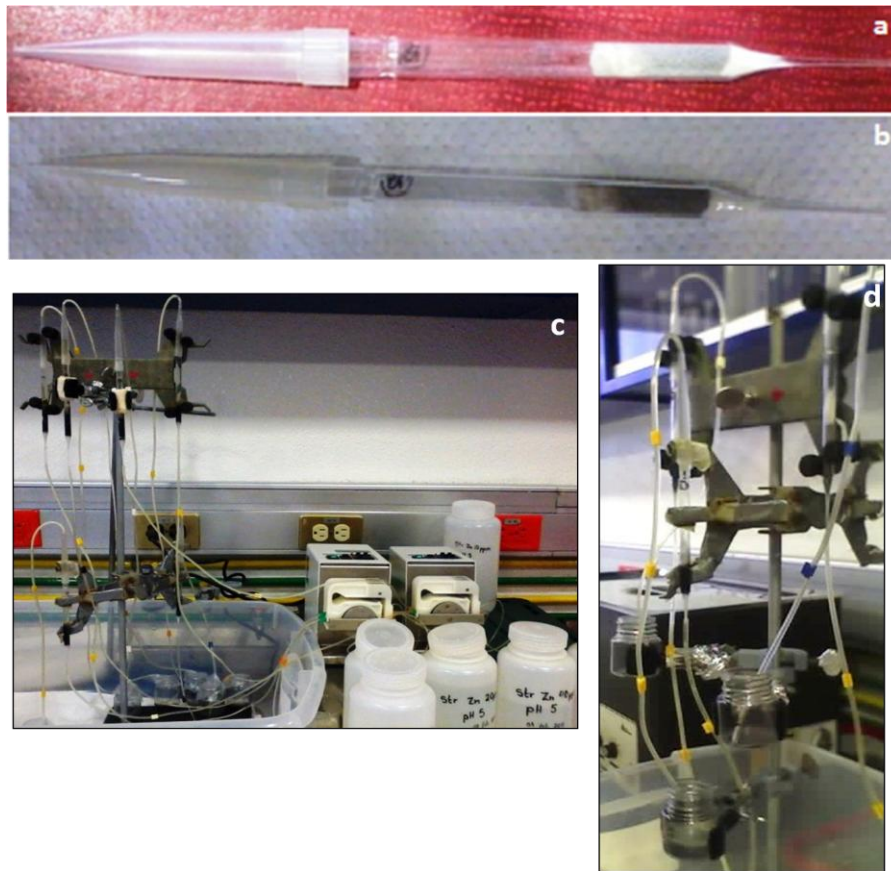


Figura 17 Experimentos en columnas. a) Columna elaborada antes de entrar en contacto con la solución del metal, b) después del contacto con el metal; c) arreglo experimental en donde se observa el paso de la solución a través de la columna; d) recolección de la solución a la salida de la columna.

- a) Se colocó una pequeña cantidad de hilo de fibra de vidrio en el extremo de una pipeta Pasteur de 7.5 cm de longitud, para evitar que la muestra se saliera de la columna.
- b) Se pesaron 0.06 ± 0.005 g de muestra y se colocó en la columna, empaquetando ésta con otra cantidad de hilo de fibra de vidrio en el otro extremo, de tal forma que la altura del lecho de la muestra fue de 1 cm.

- c) Se hizo pasar a través del lecho una solución de Zn(II) con una concentración de 10 mg/L y pH 5 (Figuras 17b y 17c).
- d) El paso de la solución del metal a través de la columna se realizó con la ayuda de una bomba peristáltica, para poder obtener flujos controlados.
- e) La bomba se puso a una velocidad de 10 rpm, con un flujo de 0.07 ml/min, que se determinó experimentalmente.
- f) La solución a la salida de la columna se recolectó a diferentes tiempos y se determinó en ellas la concentración de Zn(II).

El ensayo se repitió con las soluciones restantes de la serie de estándares.

3.8.1 Efecto de la altura del lecho de la columna en la adsorción

Para determinar cómo afecta la altura del lecho de la columna en el proceso de adsorción se varió la cantidad de biomasa empaquetada, Tabla 7, y se realizaron los ensayos ya descritos manteniendo la velocidad de la bomba peristáltica a 10 rpm. Los ensayos se realizaron con toda la serie de estándares a pH 5.

Altura de lecho (h) en cm	Muestra empaquetada (g)
1	0.06 ± 0.005
2	0.10 ± 0.005

Tabla 7 Condiciones de empaquetamiento de las columnas.

3.8.2 Efecto del caudal de la bomba en la adsorción

Para determinar el efecto del caudal de la bomba en el proceso de adsorción se realizaron los ensayos previamente descritos utilizando una velocidad de 5 rpm, lo que da un caudal de 0.05 ml/min. Se usó una altura de lecho de 1 cm y los estándares de Zn(II) a las concentraciones de 10 y 20 mg/L y pH 5.

3.9 Área superficial

Se determinó el área BET de la biomasa colocando 0.016 g en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Instruments, utilizando gas Nitrógeno (N₂, con una sección de área considerada de 16.2 Å²/molécula) como gas adsorbido a una temperatura de 77.4 °K. La desgasificación se realizó a 50 °C, con el objetivo de no dañar la muestra.

3.10 Análisis estructural de la muestra

Los grupos funcionales presentes en la macrófita se determinaron por espectroscopia de infrarrojo. Se analizaron las muestras de:

- Macrófita inerte y seca a 60 °C.
- Macrófita pretratada a 200, 400, 600 y 800 °C.
- Un Batch de la macrófita pretratada térmicamente a las temperaturas descritas, en solución acuosa a pH 5 y 6.
- Un Batch realizado con la macrófita inerte y pretratada a 400 °C, con las soluciones estándares usadas en todos los ensayos a pH 5.

Para el análisis por FT-IR se prepararon las muestras de la siguiente manera:

- a) Se recolectaron las muestras en los filtros y se dejaron secar en un horno a 60 °C durante 1 hora.
- b) Se pesó 0.1 g de Bromuro de potasio (KBr), previamente seco, para realizar el blanco.
- c) Se pesó 0.1 g de KBr y 0.001 g de la muestra seleccionada.
- d) Se mezclaron y se molieron en un mortero de ágata, hasta obtener una mezcla homogénea.
- e) La mezcla se prensó en una prensa hidráulica para formar una pastilla.
- f) Las muestras se analizaron en un intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} en modo de transmisión.

3.11 Análisis morfológico de la muestra

- a) Las muestras se recolectaron en los filtros y se dejaron secar en un horno a 60 °C durante 1 hora.
- b) Se prepararon portamuestras metálicos y se les colocó una cinta de carbono conductora, a la que se adhirió un poco de la muestra.
- c) Se colocaron los portamuestras en la Evaporadora de oro-plasma, para recubrirlas con una capa delgada de oro (Figura 18).
- d) Se observaron en un microscopio electrónico de barrido, a un voltaje de aceleración de 20 KV. Los microanálisis se realizaron con un equipo de emisión de energía (EDS) Oxford Inca X-Sight acoplado al microscopio. Se analizó la superficie de la macrófita, para observar los cambios presentes tanto en la microestructura como en su composición.



Figura 18 Preparado de muestras para su análisis morfológico.

Resultados

4.1 Identificación taxonómica

El nombre científico de la macrófita seleccionada es: *Scirpus americanus* (Figura 19), pertenece a la familia de las Ciperáceas, parecida a un pasto, con tallos trigonos, lisos, erectos, con inflorescencia terminal en glomérulos. Los tallos pueden llegar a medir hasta 2 metros de largo. Con flores hermafroditas e irregulares que florecen en sequía siendo polinizadas por el viento. Su fruto es capsular. Crece en suelos húmedos, encharcados, tolera la exposición marina y puede resistir los cambios de estrés salinos. Crece a plena luz del día, aunque soporta la sombra (CYTMAR, 2014).

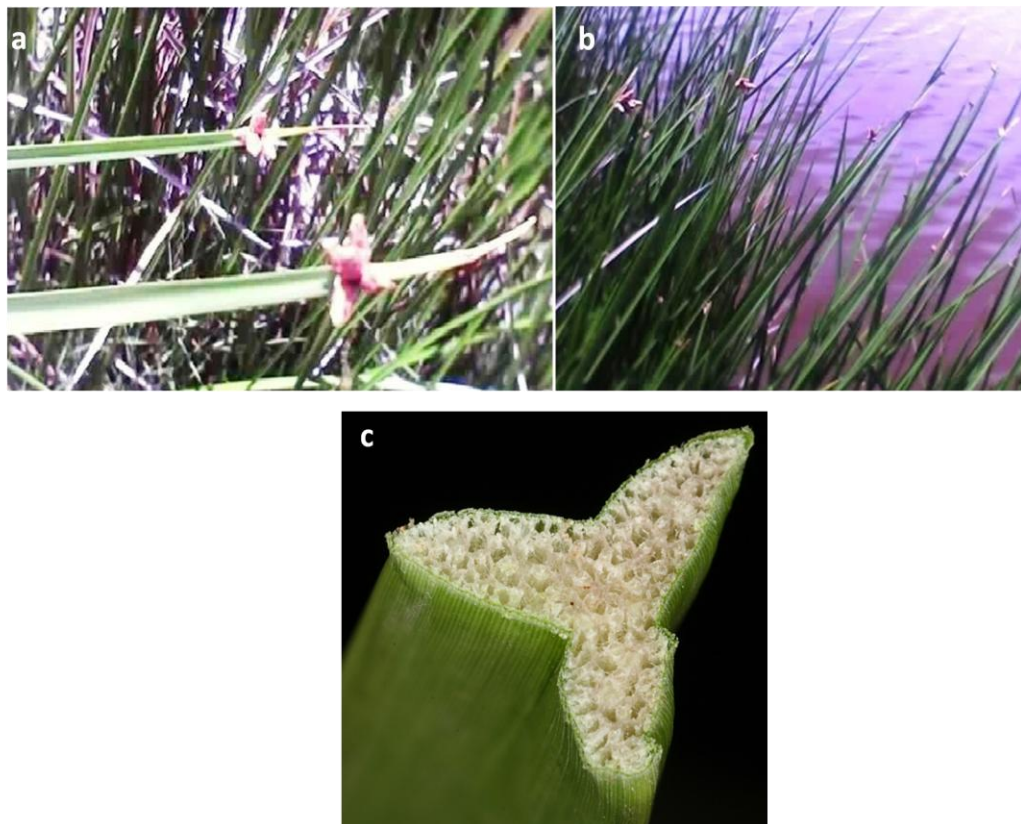


Figura 19 *Scirpus americanus*. a) Flor, b) tallo, c) corte transversal del tallo trigono (Kleinman, Norris & Friedrich, 2009).

Es resistente al fuego. Prefiere suelos alcalinos de pH 5.5 a 8 y son indicadoras de suelos ricos en nitrógeno. Es de distribución cosmopolita. La acumulación de nitrógeno, potasio y calcio, como micronutrientes, se ve favorecida a niveles altos de nitratos, sin verse afectada por la cantidad de fosfatos en el medio (Aponte, 2009).

Los principales usos que tiene son: para tejido de cestos, sombreros, bolsas, en la construcción de techos, paredes para cobertizos, mobiliario, balsas, como alimento se pueden comer las raíces, el tallo el polen y las semillas, se utiliza en medicina herbal e incluso en la elaboración de papel. La descripción taxonómica de la *Scirpus americanus* la podemos ver en la Tabla 8:

Reino	Plantae	Organismos que tienen cloroplastos.
Subreino	Viridaeplantae	Plantas verdes.
Infrareino	Streptophyta	Plantas terrestres.
División	Tracheophyta	Taqueófitas o plantas vasculares (presentan una diferenciación de tejidos en raíz, tallo, hojas, flores, etc.).
Subdivisión	Spermatophyta	Espermatofitas, fanerógamas o plantas que producen semillas.
Infradivisión	Angiospermae	Angiospermas o plantas con flores.
Clase	Magnoliopsida	
Superorden	Lilianaes	Monocotiledonea.
Orden	Poales	Polinización por viento principalmente (anemófila). Poseen cuerpos de sílice en la epidermis. Estilos muy ramificados, endosperma nuclear, embrión diminuto.
Familia	Cyperaceae	Familia de juncos, generalmente tallos de sección triangular o redonda, macizos y en ocasiones huecos. La flor tiene una sola bráctea, el fruto es un aquenio (seco) indehisciente (no se abre al madurar) que contiene una única semilla.
Género	Scirpus, Schoenoplectus	Plantas herbáceas anuales con flores hermafroditas reducidas o perennes (vive más de dos años) rizomatosas.
Especie	<i>Scirpus americanus</i>	
Sinónimos	<i>Schoenoplectus americanus</i> , <i>Scirpus olneyi</i> , <i>Scirpus chilensis</i> , <i>Scirpus conglomerates</i> , <i>Scirpus monophyllus</i>	
Nombre común	Junco, tule americano.	

Tabla 8 Clasificación taxonómica de *Scirpus americanus* (ITIS, 2014).

4.2 Experimentos estáticos en batch

Con la macrófita seca a 60°C se realizaron las experiencias en batch descritas en la sección 3.7 *Experimentos estáticos en Batch*, a pH 6. Los resultados obtenidos bajo las concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L se observan en la Figura 20.

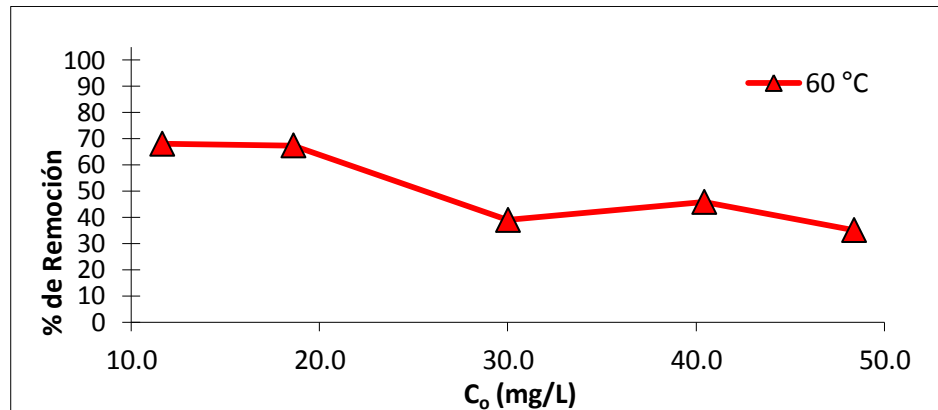


Figura 20 Porcentaje de Zn(II) removido por la biomasa en función de la concentración inicial del metal, a pH 6.

La macrófita inerte y seca a 60 °C removió Zn(II) en un porcentaje de hasta 68.08 %, Tabla 9, para bajas concentraciones iniciales del metal y disminuyó hasta un 32.76 % cuando las concentraciones iniciales de Zn(II) aumentaron.

Se observa que la eficiencia de remoción disminuye conforme aumenta la concentración del metal, debido probablemente a la mayor saturación de los sitios activos de la macrófita.

Se observa un rendimiento medio-bajo comparado con otros adsorbentes ante el mismo metal (Anexo B). También se observa un desempeño bajo comparado con los trabajos de Muñoz (2007) y Del Bosque (2011), quienes realizaron experiencias en batch bajo las mismas condiciones experimentales, pero con las macrófitas: *Eleocharis acicularis* inerte y tejido de la *Gramineae poales*, respectivamente. En ambos trabajos se observa que las macrófitas disminuyen su capacidad de remoción de Zn(II) cuando se aumenta la concentración del metal, obteniendo porcentajes de remoción de Zn(II) cercanos a 80 % para concentraciones bajas de metal y alrededor de 50 % para concentraciones altas de metal.

4.2.1 Pretratamiento

Debido a que el rendimiento de la macrófita inerte y seca a 60°C fue bajo, se decidió pretratar a la macrófita a diferentes temperaturas (200, 400, 600 y 800 °C), para determinar si se activaba, es decir, si su desempeño mejoraba, ya que en algunos

procesos la biosorción se ve favorecida con un aumento de temperatura (Tenorio, 2006).

En la Tabla 9 se observan los resultados obtenidos del pretratamiento térmico con la biomasa pretratada en función de las diferentes concentraciones iniciales de Zn(II) (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L), a un pH de 6.

Temperatura de pretratamiento	% de Zn(II) removido				
	*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
60 °C (macrófita seca)	68.08	67.45	32.76	45.87	35.13
200 °C	74.44	68.91	35.05	48.58	40.66
400 °C	99.02	99.41	99.51	99.62	99.62
600 °C	98.55	98.80	60.40	66.64	47.99
800 °C	7.76	26.65	3.36	20.20	0.40

Tabla 9 Porcentaje de Zn(II) removido por la macrófita pretratada térmicamente. *Concentración inicial del metal.

La macrófita pretratada a 200 °C presentó un comportamiento similar a la seca a 60 °C, el porcentaje de remoción fue mayor a bajas concentraciones iniciales del metal que a altas y su desempeño mejoró entre el 1 y el 6 %.

Con el pretratamiento de la biomasa a 400 °C la eficiencia del proceso aumentó notablemente alcanzando un porcentaje de remoción del 99 % para todo el intervalo de concentraciones de metal trabajadas. El pretratamiento de la biomasa a 600 °C mantuvo su porcentaje de remoción cercano al 98 % cuando se trabajó con bajas concentraciones iniciales de Zn(II), sin embargo, fue disminuyendo hasta el 47.99 % a concentraciones altas. El porcentaje de remoción de Zn(II) de la macrófita decayó considerablemente cuando fue pretratada a 800 °C, obteniéndose una remoción muy por debajo de la obtenida con el biosorbente original (seco a 60 °C) para todas las concentraciones iniciales del metal.

En términos de la capacidad de adsorción, C_s , se determinó que un gramo de biomasa seca a 60 °C y pretratada a 200 °C retiene entre 1.97 y 4 mg de Zn(II), Tabla 10.

Temperatura de pretratamiento	C_s (mg/g)				
	*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
60 °C (macrófita seca)	1.58	2.50	1.78	3.70	3.39
200 °C	1.97	3.02	2.00	4.00	4.00
400 °C	2.27	4.09	5.86	8.05	9.63
600 °C	1.94	3.74	3.22	4.79	4.12
800 °C	0.15	1.01	0.18	1.49	0.04

Tabla 10 Capacidad de adsorción de la macrófita pretratada. *Concentración inicial del metal.

Los resultados anteriores muestran que el pretratamiento térmico de la biomasa mejora su desempeño en el proceso de remoción de Zn(II), alcanzando el máximo a 400 °C para luego comenzar a decaer hasta que la capacidad de remoción es casi nula. Con esto se concluye que la macrófita se activa cuando es sometida a 400 °C antes de llevar a cabo el proceso de biosorción. El resto de los experimentos se realizaron con la macrófita pretratada a ésta temperatura.

4.2.2 Efecto del pH

La adsorción de metales por la biomasa puede estar altamente influida por el pH debido a la naturaleza de los sitios activos. A pH muy bajo (menor a 3) estos grupos se encuentran no ionizados y los iones H⁺ compiten por ellos (Muñoz, 2007) mientras que un pH alto (entre 3 y 6) favorece la adsorción del metal. Por otro lado, de acuerdo con el diagrama de especiación del zinc (ver sección 2.2.13), éste se encuentra en solución a pH's menores a 6, como Zn(II), comenzando a precipitar por arriba de pH 7. Por lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto del pH de la solución variándolo entre 4 y 6, manteniendo el resto de las condiciones sin cambio.

Los resultados obtenidos en porcentaje de remoción, Tabla 11, y capacidad de adsorción, Tabla 12, revelan que el pH no tiene un efecto significativo en el proceso de adsorción de Zn(II), obteniéndose un porcentaje de remoción por arriba del 99 % para todas las concentraciones del metal y una capacidad de adsorción entre 2.27 y 9.66 mg/g.

pH	% Remoción Zn(II)				
	*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
4	99.96	99.98	99.86	99.77	99.95
5	99.96	99.93	99.94	99.95	99.94
6	99.02	99.41	99.51	99.62	99.62

Tabla 11 Porcentaje de Zn(II) removido por la biomasa activada a distintos valores de pH. *Concentración inicial del metal.

Estos resultados, altamente reproducibles, nos podrían indicar que la capacidad de los sitios activos no cambia en el rango de 4 a 6 del pH o que hay suficientes sitios disponibles como para que la interacción con el metal no se vea disminuida. El resto de los experimentos se llevó a cabo a pH 5.

pH	C _s (mg/g)				
	*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
4	2.30	4.12	5.88	8.06	9.66
5	2.30	4.11	5.89	8.07	9.66
6	2.27	4.09	5.86	8.05	9.63

Tabla 12 Capacidad de adsorción de la biomasa activada a distintos valores de pH. *Concentración inicial del metal.

4.2.3 Efecto del tiempo de contacto

La Figura 21 condensa los resultados del ensayo realizado tomando muestras de solución después del contacto con la macrófita a diferentes tiempos. Se observa que la remoción se lleva a cabo de manera muy rápida, lo que habla de una alta afinidad entre la biomasa y el metal. La eficiencia del proceso es del 98% desde el primer minuto de contacto entre el metal y la biomasa activada, alcanzando hasta el 99.7 % a los 5 minutos, donde llega al equilibrio manteniéndose prácticamente constante hasta los 120 minutos.

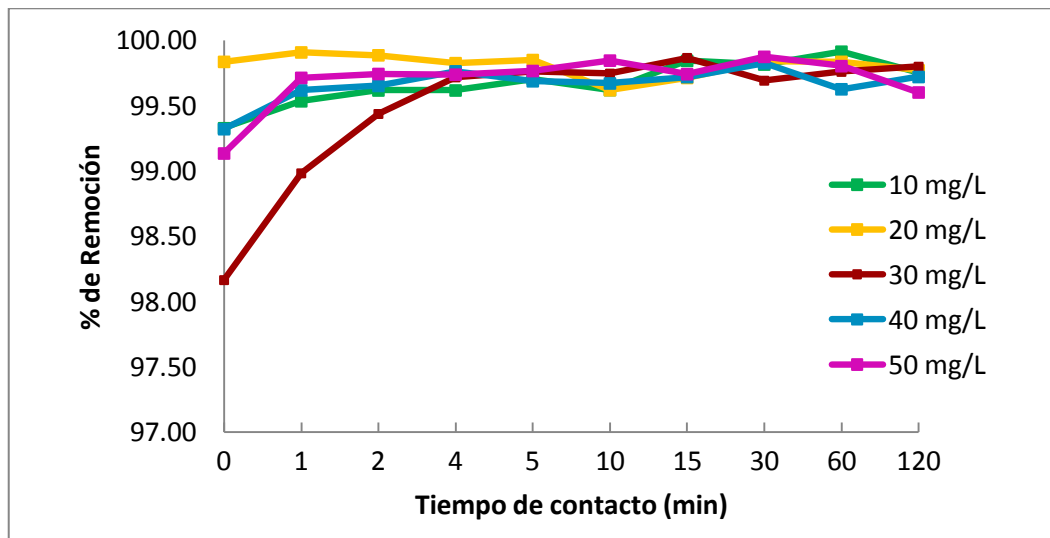


Figura 21. Cinética de remoción de Zn(II) con la biomasa a pH 5.

La capacidad de adsorción de la biomasa se mantiene constante a partir del primer minuto de contacto con los iones de Zn(II), Tabla 13, para todas las concentraciones iniciales del metal. La máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 10 mg de Zn(II) por gramo de macrófita cuando se parte de una concentración inicial de 50 mg/L de metal. El resto de los experimentos se realizaron con un tiempo de contacto de 60 minutos.

[Zn(II)] (mg/L)	Cs (mg/g)									
	Tiempo de contacto (min)									
	0	1	2	4	5	10	15	30	60	120
*10	0.00	1.79	1.81	1.80	1.79	1.78	1.79	1.79	1.79	1.79
*20	0.00	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.81	3.85	3.82	3.84
*30	0.00	5.54	5.57	5.58	5.59	5.58	5.59	5.58	5.59	5.59
*40	0.00	8.00	8.01	8.02	8.01	8.02	8.01	8.02	8.00	8.01
*50	0.00	10.00	10.01	10.01	10.01	10.02	10.01	10.02	10.01	9.99

Tabla 13 Capacidad de adsorción de la biomasa a diferente tiempo de contacto. *Concentración inicial del metal.

Para tener un mejor conocimiento de la relación entre la concentración del metal adsorbido y la que permanece en solución, buscando tener una idea del tipo de adsorción involucrado en el proceso, los datos obtenidos se ajustaron a las isotermas de Freundlich (ecuaciones 4 y 5) y Langmuir (ecuaciones 7 y 8). En la Figura 22 se observa la isoterma de Freundlich para el tiempo de contacto de 60 minutos entre el Zn(II) y la macrófita activada a pH 5, para todas las concentraciones iniciales ensayadas.

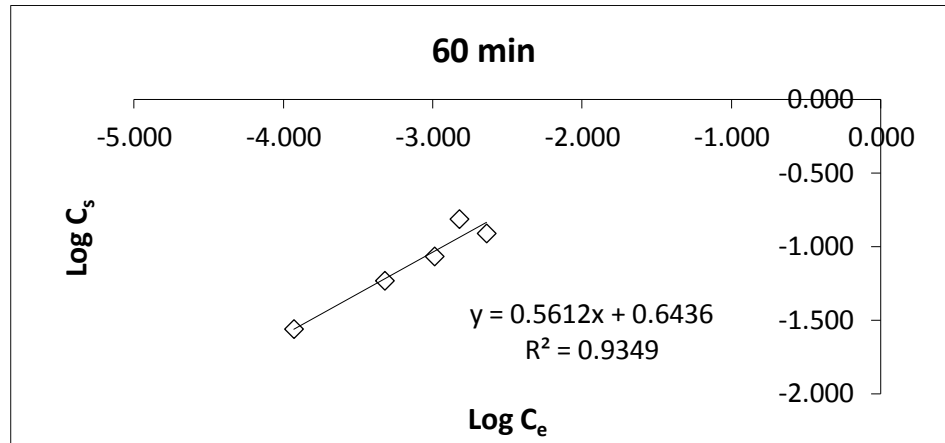


Figura 22 Isoterma de Freundlich a un tiempo de contacto de 60 minutos entre el metal y la macrófita activada.

El valor obtenido de n es de 1.78, lo que indica que hay una adsorción favorable. El valor determinado para la energía libre de Gibbs fue de -4.16 kJ/mol. El signo negativo nos indica que existe un proceso espontáneo, su magnitud es menor a -42 kJ/mol reportado en la literatura como el límite de transición entre la adsorción física y la química, por lo que el mecanismo de adsorción es predominantemente la fisisorción (Reynaud et al., 2010).

Si bien los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, se utilizó el modelo de Langmuir para determinar la q_{\max} , ya que corresponde a la máxima cantidad de Zn(II) adsorbido por la macrófita *Scirpus americanus*. De linealizar la ecuación de Langmuir, se obtuvo el valor de b (constante de Langmuir) de la ordenada al origen y el valor de la capacidad máxima de adsorción (q_{\max}) mediante el valor de la inversa de la pendiente.

En la Figura 23 se observa la isoterma de Langmuir para el tiempo de contacto de 60 minutos entre el Zn(II) y la macrófita activada a pH 5, para todas las concentraciones iniciales ensayadas.

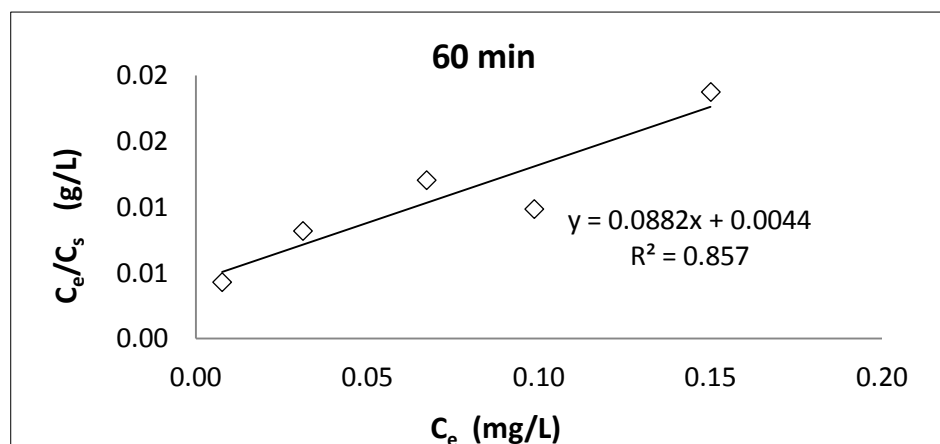


Figura 23 Isotherma de Langmuir a un tiempo de contacto de 60 minutos entre el metal y la macrófita activada.

Se obtuvo una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de 11.34 mg/g y un valor para b de 0.0044. Los valores encontrados para el factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , se muestran en la Tabla 14.

Concentración (mg/L)	*10	*20	*30	*40	*50
R_L	0.96	0.92	0.89	0.85	0.82

Tabla 14 Valores calculados para el factor de separación (R_L). *Concentración inicial del metal.

Se observa que todos los valores de R_L están comprendidos entre 0 y 1, lo que indica que el proceso de retención de Zn(II) mediante la macrófita activada es un proceso favorable.

4.2.4 Efecto de la fuerza iónica del medio en la adsorción

El efecto de la fuerza iónica del medio en la remoción de Zn(II) se evaluó adicionando diferentes concentraciones de NaCl (0.001, 0.01 y 0.1 M) al sistema. Los resultados se presentan en la Tabla 15, donde se muestra la eficiencia de la remoción.

Concentración M de NaCl	% de Remoción de Zn(II)				
	*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
0.001	99.96	99.96	99.94	99.96	99.92
0.01	99.87	99.84	99.86	99.71	99.77
0.1	99.87	99.80	99.85	99.72	99.58

Tabla 15 Datos del porcentaje de Zn(II) removido por la macrófita activada, a pH 5, bajo diferentes concentraciones de NaCl. *Concentración inicial del metal.

Se puede observar que la presencia de iones adicionales no disminuye el porcentaje de remoción del Zn(II), es decir, no se refleja una competencia por los sitios activos del biomaterial, lo que puede indicar que éstos se encuentran de manera abundante y no se llegan a saturar en estas condiciones. En la Tabla 16 se refleja un

comparativo de la capacidad de adsorción de Zn(II) mediante la macrófita activada, a diferentes concentraciones de NaCl y bajo las distintas concentraciones iniciales de Zn(II).

Concentración M de NaCl	Concentración en mg/L de NaCl	C_s (mg/g)				
		*10 mg/L	*20 mg/L	*30 mg/L	*40 mg/L	*50 mg/L
0.001	58.44	1.86	3.71	5.57	7.14	8.83
0.01	584.4	1.86	3.30	5.03	7.12	8.82
0.1	5844	1.86	3.70	5.57	6.92	8.80

Tabla 16 Capacidad de adsorción de Zn(II) de la macrófita activada, a pH 5, bajo diferentes concentraciones de NaCl. *Concentración inicial del metal.

Se observa que no hay diferencias significativas en la capacidad de adsorción de Zn(II) mediante la macrófita activada cuando se adiciona NaCl a distintas concentraciones.

Para corroborar que los sitios activos de la macrófita se encuentran en cantidad suficiente para remover tanto a los iones de Zn(II) como a los de Na(I), se determinó el porcentaje de remoción de éstos en el sistema de mayor concentración de NaCl, 0.1 M. Los resultados revelaron que la macrófita activada fue capaz de remover cerca del 90 % de iones de Na(I).

Los datos de adsorción de Zn(II) a diferente fuerza iónica también se ajustaron a las isotermas de Freundlich y Langmuir para verificar el comportamiento de adsorción. En la Tabla 17 se refleja el comportamiento de los resultados ajustados a dichas isotermas.

Isotermas de Freundlich				Isotermas de Langmuir		
NaCl (M)	K_d	$1/n$	r^2	b	q_{max}	r^2
0.001	29.02	0.69	0.898	0.0016	14.81	0.814
0.01	10.27	0.68	0.965	0.0060	14.75	0.852
0.1	4.21	0.57	0.923	0.0056	11.90	0.965

Tabla 17 Parámetros obtenidos ajustando los datos a la isoterma de Freundlich para las distintas concentraciones de NaCl ensayadas, a pH 5.

Se obtuvieron coeficientes de correlación aceptables para todas las isotermas, mostrando que la mayor afinidad del adsorbato (b) por la superficie de la macrófita se obtiene cuando hay una menor fuerza iónica en el medio (menor competencia de los iones de Zn(II) vs los iones de Na(I)), lo que es determinado por los valores de K_d que disminuyen conforme aumenta la competencia iónica, así como por los valores de n y b que aumentan con el aumento de la competencia iónica.

Cuando la concentración de NaCl fue de 0.1 M a pH 5, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de 11.9 mg de Zn(II) por gramo de macrófita activada, cifra

muy similar a la obtenida cuando no hay competencia iónica (11.34 mg/g). Se obtuvieron valores para el factor de separación (R_L) comprendidos entre 0 y 1, corroborando nuevamente un proceso de adsorción favorable y un valor de -4.15 kJ/mol para la energía libre de Gibbs (ΔG), por lo que se infiere que la dsorción sigue siendo de tipo física.

4.3 Experimentos dinámicos en columnas

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de Zn(II) en columnas con la macrófita activada y a pH 5. Se determinó el efecto de variables como el caudal (F), la altura del lecho (h) y la concentración inicial (C_o) del metal influente, los resultados obtenidos se detallan a continuación.

4.3.1 Efecto de la concentración del metal influente

El efecto de la concentración inicial del metal en la adsorción se muestra en la Figura 24, en donde se graficó la concentración de Zn(II) al equilibrio, C_e , en función del volumen de poro, V_p . El ensayo se hizo con una altura de lecho de 1 cm y un caudal de 0.07 ml/min. (Ver apartado 2.2.8.1 para el cálculo de V_p).

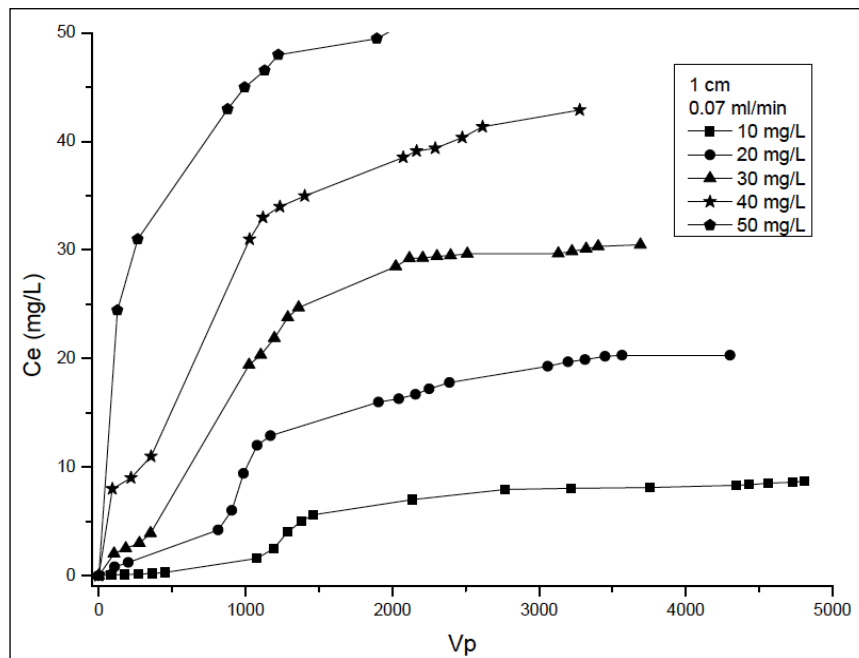


Figura 24 Efecto de la concentración del Zn(II).

Cada punto en la figura representa la toma de una muestra en un tiempo determinado. Se puede observar que a menor concentración de Zn(II) aumenta el volumen requerido para alcanzar la saturación de la columna con el metal efluente. También se observa que el área bajo la curva va aumentando con la concentración del

metal. Debido a que la cantidad de metal adsorbida por la macrófita es inversamente proporcional al área bajo la curva, se puede inferir que la mayor capacidad de adsorción se obtuvo con la concentración menor de metal y, conforme aumentó la concentración del metal, la capacidad de adsorción disminuyó. La mayor adsorción de metal obtenida a concentraciones menores puede deberse a que hay un mayor tiempo de contacto entre el metal y los sitios activos de la macrófita, por tardarse más en saturar la columna (Muñoz, 2007).

El tiempo que tardan en saturarse los sitios activos de la macrófita se conoce como tiempo de vida útil de las columnas y depende de la concentración final del efluente. En la Tabla 18 se reflejan los resultados del ensayo para el efecto de la concentración de metal.

C_o (mg/L)	Altura de lecho (cm)	m_{ads} (mg/g)	Factor de retención	Retención %	Tiempo útil hrs	Caudal (F) ml/min
10	1	36	2034	54	82	0.07
20	1	36	1148	53	47	0.07
30	1	37	826	41	44	0.07
40	1	35	616	44	30	0.07
50	1	30	379	31	27	0.07

Tabla 18 Resultados del efecto de la concentración del metal.

Se observa que a mayor concentración de metal disminuye la eficiencia de la columna y el tiempo de vida útil de las mismas, debido a que la saturación de los sitios activos de la macrófita es más rápida. Así mismo se observa que la masa adsorbida es mayor a menores concentraciones de metal.

4.3.2 Efecto de la altura del lecho de la columna en la adsorción

La capacidad de adsorción de la columna también depende del empaquetamiento de la columna y de la cantidad de adsorbente de la misma. El efecto de la altura del lecho se puede apreciar en la Figura 25, donde se ensayó a las alturas de lecho de 1 y 2 cm, con una masa de muestra de 0.06 y 0.10 g, respectivamente, para el empaquetamiento de las columnas bajo un caudal de 0.07 ml/min.

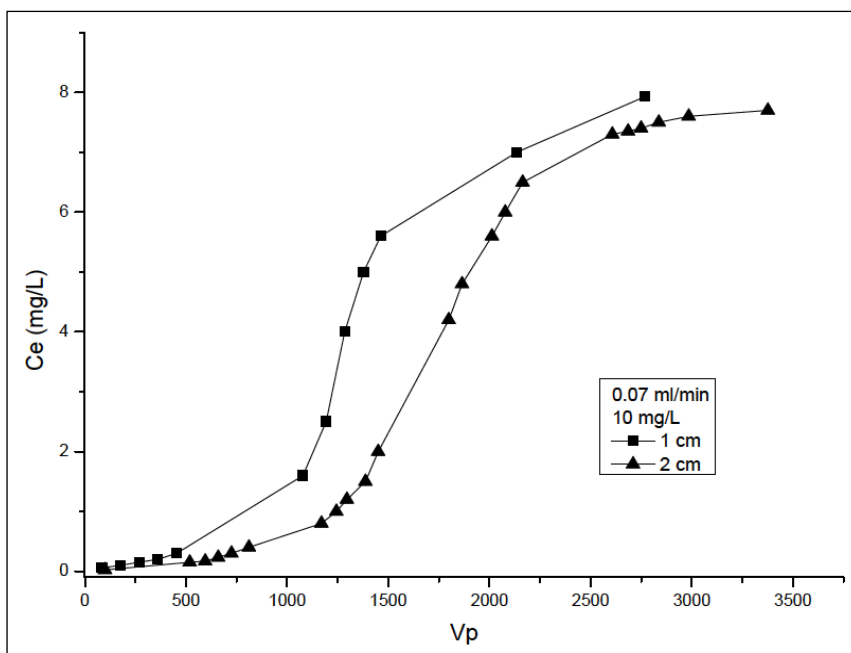


Figura 25 Efecto de la altura del lecho en la adsorción de Zn(II), bajo la concentración de 10 mg/L, con un caudal de 0.07 ml/min a pH 5.

Se observa que con una altura de lecho mayor (2 cm) hay una menor área bajo la curva, con lo que inferimos que a mayor altura de lecho mayor será la capacidad de adsorción de la macrófita activada. Esto puede deberse a que hay una mayor cantidad de sitios activos, además de tener un mayor tiempo de contacto entre el Zn(II) y la macrófita activada. De la misma manera, el tiempo de vida útil de las columnas se incrementa. Los resultados del ensayo pueden observarse en la Tabla 19.

C_o (mg/L)	Altura de lecho (cm)	m_{ads} (mg/g)	Factor de retención	Retención %	Tiempo útil hrs	Caudal (F) ml/min
10	1	36	2034	54	82	0.07
10	2	49	2950	73	155	0.07
20	1	36	1148	53	47	0.07
20	2	49	1683	59	109	0.07
30	1	37	826	41	44	0.07
30	2	44	1045	50	79	0.07
40	1	35	616	44	30	0.07
40	2	44	772	51	58	0.07
50	1	30	379	31	27	0.07
50	2	39	496	36	52	0.07

Tabla 19 Resultados del efecto de la altura de lecho de las columnas.

Se observa que a medida que la concentración de metal aumenta, disminuye la cantidad de masa adsorbida, el factor de retención, el porcentaje de remoción y el tiempo de vida útil de la columna. Esto es debido a que en

concentraciones más altas de metal se saturan más rápido los sitios de activación de la macrófita y por tanto hay menor vida útil de la columna.

4.3.3 Efecto del caudal de la bomba en la adsorción

El efecto del caudal en la adsorción de las columnas se muestra en la Figura 26. En los ensayos se varió el caudal (0.05 y 0.07 ml/min) a una altura de lecho de 1 cm, para concentraciones bajas de metal.

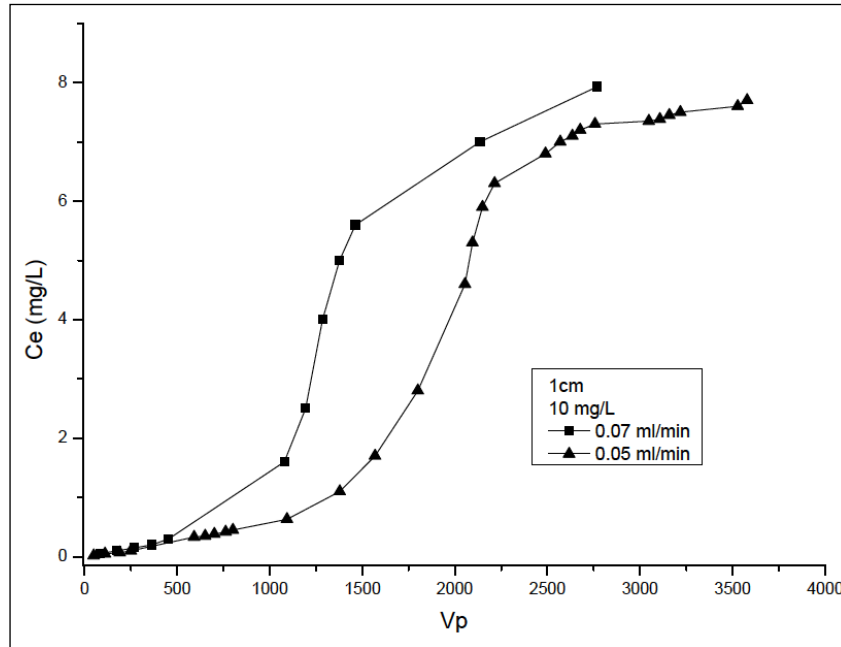


Figura 26 Efecto del caudal de la bomba en la adsorción de Zn(II), bajo la concentración de 10 mg/L, con altura de lecho de 1 cm a pH 5.

Se puede observar que el área bajo la curva fue mayor a un caudal mayor. Por lo que se puede inferir que la mayor capacidad de adsorción se obtuvo con el caudal menor, y conforme aumentó el caudal, la capacidad de adsorción disminuyó. La mayor adsorción de metal obtenida a caudales menores puede deberse a que hay un mayor tiempo de contacto entre el metal y los sitios activos de la macrófita (Muñoz, 2007). En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos con los caudales ensayados.

C_o (mg/L)	Caudal (F) ml/min	m_{ads} (mg/g)	Factor de retención	Retención %	Tiempo útil hrs	Altura de lecho (cm)
10	0.07	36	2034	54	82	1
10	0.05	64	2396	67	179	1
20	0.07	36	1148	53	47	1
20	0.05	68	1543	66	116	1

Tabla 20 Resultados del efecto del caudal de la bomba a una altura de 1 cm.

Se observa que a un caudal menor (0.05 ml/min) y concentraciones menores de metal (10 mg/L) se obtuvo una mayor cantidad de masa adsorbida (m_{ads} de 64 mg/g), una mayor eficiencia en la capacidad de retención (67 %) y un mayor tiempo de vida útil de las columnas (179 hrs).

4.4 Área superficial

El área superficial es una importante propiedad física de los materiales que influye en su calidad, utilidad y desempeño. La técnica de adsorción física nos permite caracterizar la superficie de los sólidos y la textura del material.

Los resultados obtenidos para la determinación de Área BET mediante adsorción física de N_2 a 77.4 °K, los vemos reflejados en la Tabla 21:

Muestra	Área BET (m^2/g)
L1 (200°C)	3.3
L2 (400°C)	29.2

Tabla 21 Área BET para las muestras sometidas a 200 y 400 °C.

Se puede observar que la muestra activada a 400 °C tiene casi 10 veces más área superficial que la tratada a 200 °C, por lo que podemos inferir que la macrófita activada a 400 °C tiene más sitios expuestos que pueden ser ocupados por los iones del metal, lo que se ve reflejado en el aumento en la capacidad de remoción. Este aumento en el área superficial también explica que el efecto de la fuerza iónica sea despreciable, de forma que la macrófita activada es capaz de retener tanto a cationes de Zn(II) como de Na(I).

4.5 Análisis estructural de la muestra por FT-IR

El espectro de IR de la macrófita seca a 60 °C se muestra en la Figura 27. Se observa una estructura compleja muy similar a la de la celulosa (Bolio-López et al., 2011; Contreras et al., 2010). La banda ancha a 3410 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo; las bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de CH_2 , lo que se corrobora con la presencia de bandas a 1425 y 1320 cm^{-1} ; a 1730 cm^{-1} se localiza una banda que se relaciona con los enlaces C=O de cetonas no conjugadas; a 1380 y 1250 cm^{-1} se localizan bandas de vibraciones C-H mientras que a 1636 cm^{-1} se encuentra la señal que se asigna a la flexión del enlace O-H de moléculas de agua adsorbida. La región de 1200 a 700 cm^{-1} es compleja pues se traslapan señales de una parte orgánica con otra inorgánica, así la banda a 1160 cm^{-1} se atribuye a vibraciones C-O-C y las de C-O se evidencian a 1050 cm^{-1} mientras que la banda intensa a 1050 cm^{-1} también se asocia a vibraciones Si-O (Vega et al., 2007). De los grupos funcionales identificados el hidroxilo (OH^-), se reconoce como uno de activos en el proceso de biosorción (Agouborde, 2008).

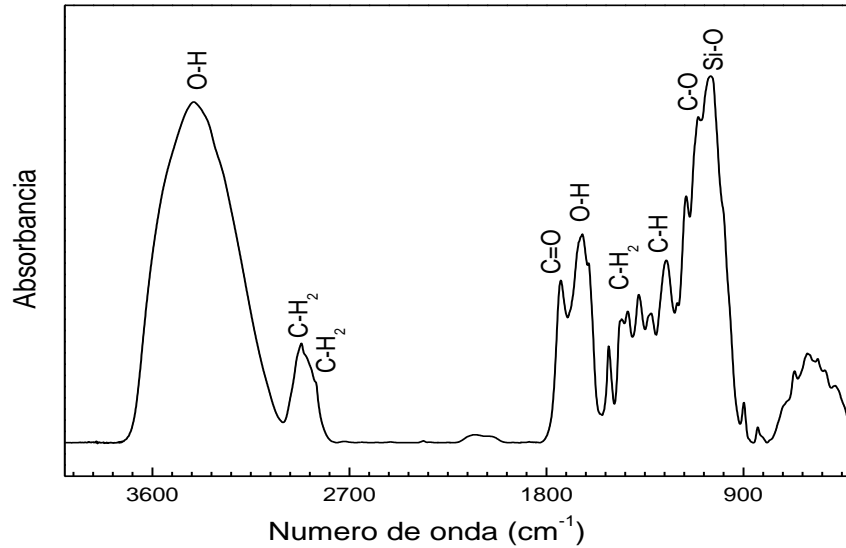


Figura 27 Espectro infrarrojo de la macrófita *Scirpus americanus* seca a 60 °C.

Después del tratamiento térmico de la macrófita a 200 °C se observa una pequeña disminución en la intensidad de la banda a 1636 cm^{-1} con respecto a la de 1730 cm^{-1} y a las de 2900 y 2800 cm^{-1} , Figura 28, lo que corrobora que se trata de (OH^-) de agua adsorbida y que a esta temperatura se comienza a desorber. La intensidad de las bandas a 3410 y 1050 cm^{-1} también se incrementa con respecto a las de 1730, 2900 y 2800 cm^{-1} indicando que probablemente componentes adsorbidos en la superficie de la macrófita se han desorbido, es decir, el efecto de la temperatura es una limpieza de impurezas superficiales (Maron y Prutton, 2004). Esta limpieza superficial no tiene efecto alguno en la remoción del metal.

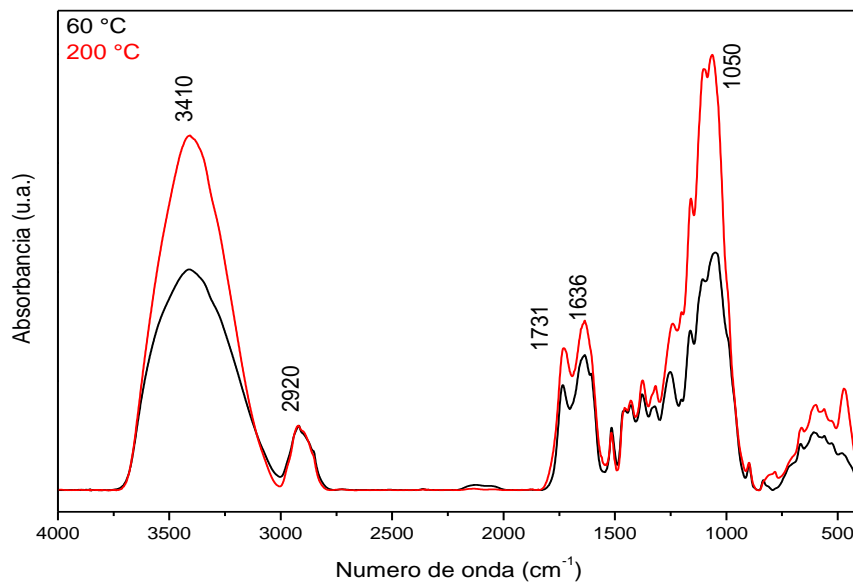


Figura 28 Espectro infrarrojo de la macrófita *Scirpus americanus* seca a 60 y tratada a 200 °C.

La macrófita presenta grandes cambios en su estructura con el tratamiento térmico a 400 °C, Figura 29, después del cual se ha perdido la mayor parte orgánica, lo que es congruente con la descomposición térmica de la celulosa (Morán, 2008) que se lleva a cabo entre los 315 y los 400 °C, aunque una parte, la lignina, continúa su descomposición hasta los 700 °C. Permanece la banda de los hidroxilos a 3450 cm^{-1} aunque con una importante disminución en su intensidad con respecto a la banda de las vibraciones Si-O de la parte inorgánica (1100 cm^{-1}), la cual aumenta significativamente en intensidad. Estos hidroxilos pueden atribuirse al remanente orgánico así como a grupos (OH⁻) unidos a silicio, lo que explica el corrimiento de la banda a mayor número de onda (Vega et al., 2007) y la presencia de la banda a 1625 cm^{-1} . Las bandas a 800 y 475 cm^{-1} confirman la presencia de grupos Si-O. La banda ubicada a 1475 se asocia con la flexión del plano (OH⁻) (Jiménez et al., 2011). El porcentaje de remoción aumentó significativamente con la macrófita tratada a esta temperatura, por lo que se infiere que los grupos hidroxilo junto con el aumento en el área superficial son los factores responsables del proceso de remoción.

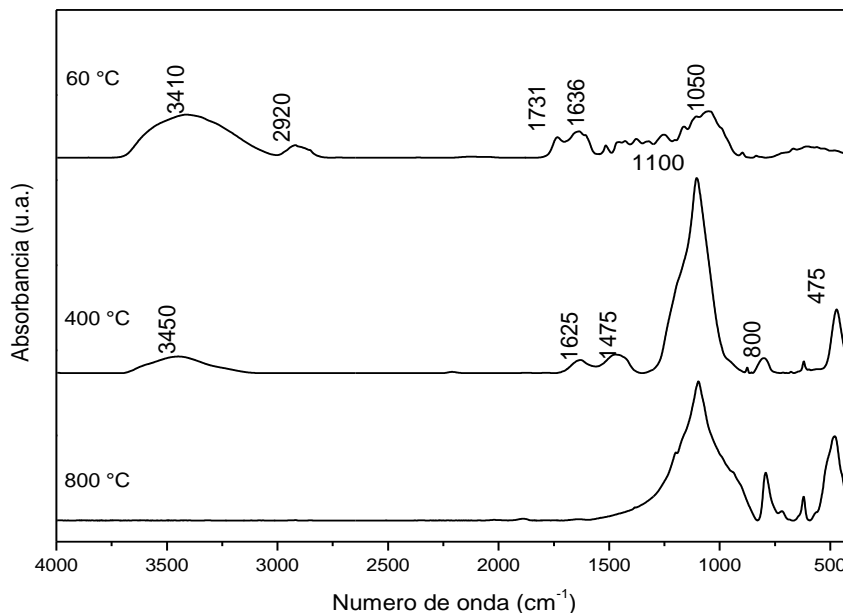


Figura 29 Espectro infrarrojo de la macrófita *Scirpus americanus* tratada a diferentes temperaturas.

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 600 °C, se identifica una mínima intensidad en la absorbancia a 3450 cm^{-1} , que desaparece por completo a los 800 °C quedando únicamente las señales correspondientes a SiO. La adsorción continúa siendo muy buena con la macrófita tratada a 600 °C para bajas concentraciones del metal, lo que puede indicar que la presencia de los grupos hidroxilo, aunque en menor proporción, es suficiente para remover el metal. Cuando la concentración del metal aumenta, los grupos funcionales presentes ya no son suficientes para adsorber todo el metal. La ausencia de hidroxilos cuando la biomasa es tratada a 800 °C así como la probable disminución del área superficial se refleja en una adsorción de Zn(II) nula. En la Tabla 22 se observa la descripción de las principales bandas de absorción encontradas.

Región(cm^{-1})	Grupo y tipo de vibración	
3410, 3450	O-H	O-H, estiramiento de grupos en celulosa
2920	C-H	C-H, estiramiento
2850	C-H	C-H, estiramiento
1730	C=O	C=O de cetonas no conjugadas presentes en hemicelulosa
1636	O-H	O-H, flexión del agua adsorbida
1475	-OH	Flexión del plano -OH
1160	C-O-C	Vibraciones C-O-C
1100	Si-O-Si	Vibración asimétrica Si-O-Si
1050	C-O, Si-O	Vibraciones C-O, vibraciones Si-O
800	Si-O-Si	Vibración simétrica Si-O-Si
475	O-Si-O/Si-O-Si	O-Si-O/Si-O-Si

Tabla 22 Principales grupos funcionales de la macrófita inerte *Scirpus Americanus* con su correspondiente número de onda (cm^{-1}) (Fuente principal: Morrison, 1998).

4.6 Análisis morfológico de la muestra por SEM

En la Figura 30 se puede apreciar la morfología de la macrófita inerte pretratada a las temperaturas de 60, 400 y 800 °C.

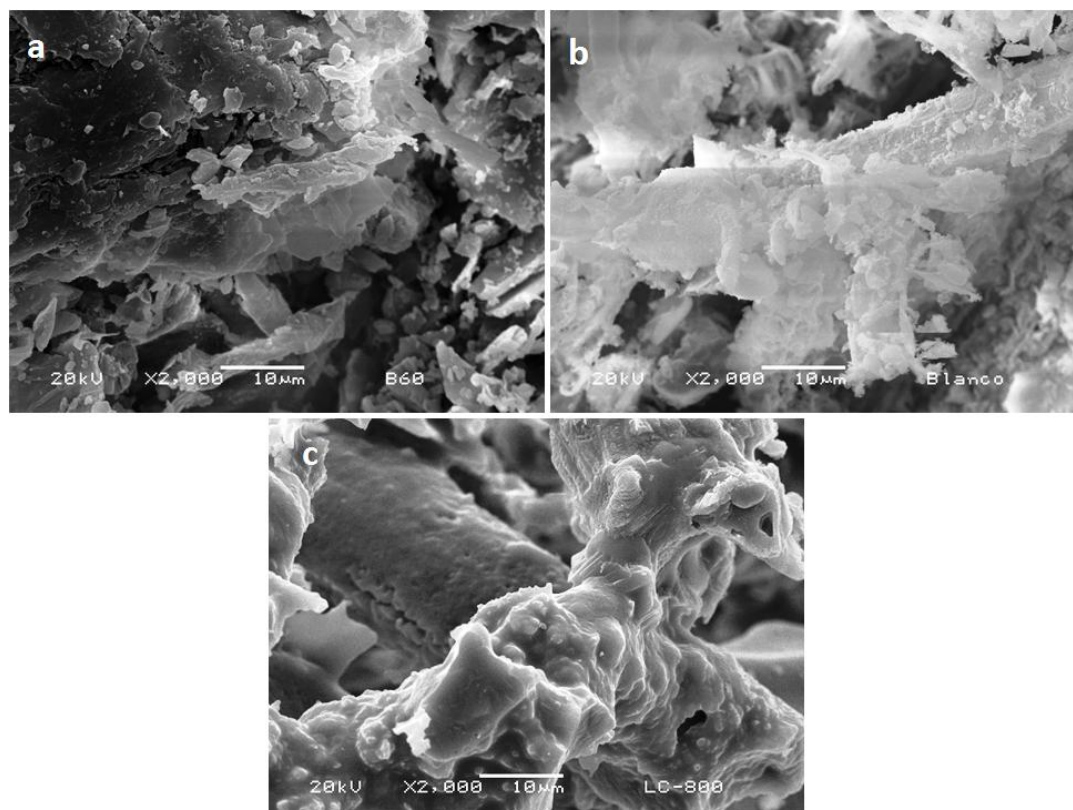


Figura 30 a) Macrófita seca a 60 °C; b) macrófita activada a 400 °C; c) macrófita activada a 800 °C.

Se puede observar que la macrófita seca a 60 °C tiene una superficie rugosa con pequeñas partículas dispersas; la macrófita tratada a 400 °C se ve con una cantidad mayor de partículas laminares y una superficie esponjosa, lo que explica el aumento en el área superficial, las partículas de mayor tamaño están alrededor 10 µm; en la macrófita tratada a 800 °C las partículas se han fundido, se observa una superficie lisa poco porosa, lo que explica su mínima capacidad de adsorción.

En la Figura 31a se puede apreciar el espectro EDS de la macrófita activada a 400 °C, antes del contacto con el metal. Se determinó la presencia de aluminio, silicio, potasio y calcio. El análisis elemental de la biomasa después del ensayo en batch, Figura 31b, muestra la presencia de Zn(II) en su superficie, lo que confirma que el metal fue adsorbido por la macrófita. El metal fue detectado en las superficies esponjosas (rugosas o porosas), no en las partes más lisas, lo que nos permite inferir que el Zn(II) fue retenido preferentemente en las partes donde aún quedaba materia orgánica.

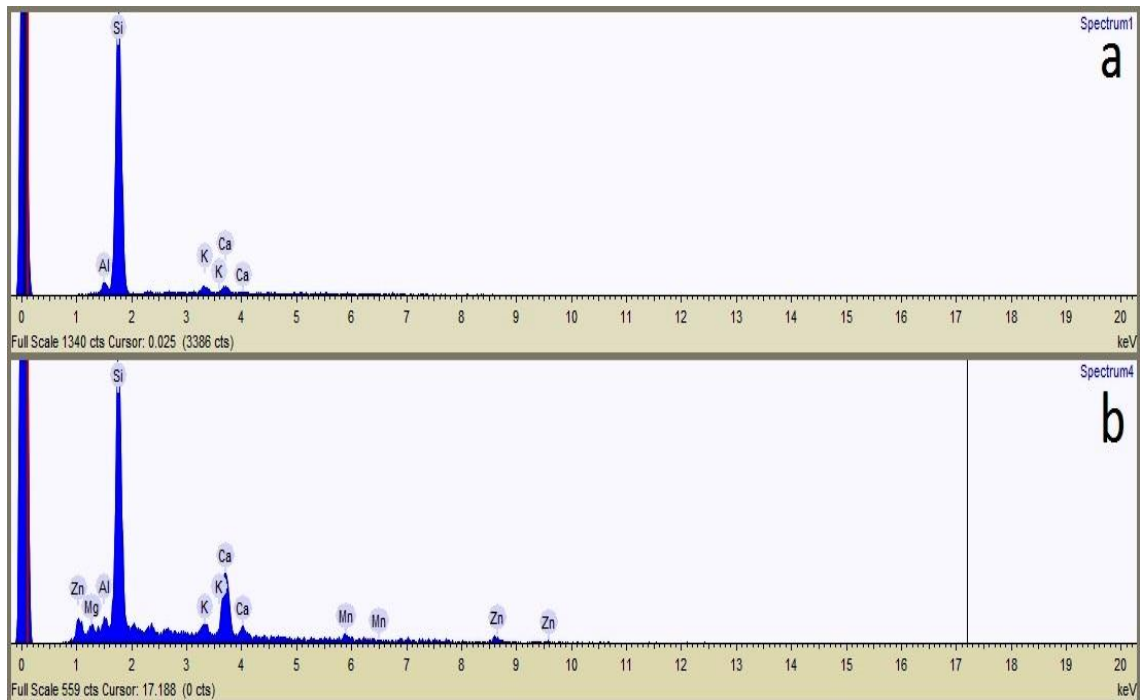


Figura 30 Espectro EDS de la macrófita activada a 400 °C. a) Antes del contacto con el metal; b) Después del contacto con el metal a una concentración de 50 mg/L.

4.7 Discusión de resultados

La macrófita inerte *Scirpus americanus* seca a 60 °C tiene una baja eficiencia en la remoción de Zn(II) de un medio acuoso, removiendo entre el 32 y 68 % del metal. Sin embargo, su desempeño mejora notablemente cuando es sometida a un pretratamiento térmico de 400 °C, después del cual es capaz de remover hasta un 99 % del contaminante. Es probable que este tratamiento activa a la macrófita para el

proceso de remoción de dos maneras; por un lado, cambian los sitios activos al descomponerse gran parte de la materia orgánica que constituye al biomaterial, quedando básicamente grupos hidroxilo (OH^-); por otro lado, el área superficial de la biomasa cambia de 3.3 a 29.2 m^2/g con lo que queda un mayor número de sitios activos expuestos.

La remoción no se ve afectada por el pH para los valores comprendidos entre 4 y 6, ni por la fuerza iónica del medio para los valores comprendidos entre 0.001 y 0.1 M (a pH 5), probablemente debido al gran número de sitios activos expuestos, que son suficientes para retener tanto a los iones de Zn(II) como a los de Na(I) .

La remoción del contaminante se lleva a cabo a una velocidad muy rápida, alcanzándose el equilibrio a los 5 minutos de contacto, lo que es congruente con lo reportado por diversos autores. Por ejemplo, Muñoz (2007) indica que un tiempo de contacto de 20 minutos es suficiente para obtener la máxima remoción de Zn(II) y de Cd(II) con *Eleocharis acicularis*, González (2011) encuentra que en 25 minutos se alcanza la capacidad máxima de adsorción de Cd(II) con *Eichhornia crassipes*; Miretzky et al. (2011) reportan una retención de Zn(II) muy cercana al 100 % un poco después de 5 minutos de contacto con *Eichhornia crassipes* activada con fenton, Tenorio (2006) encuentra una retención de Cr(III) de aproximadamente el 70 % a los 5 minutos y alcanzando el equilibrio a los 60 minutos de contacto con hueso de aceituna.

La adsorción de Zn(II) es un proceso espontáneo de acuerdo al valor negativo de ΔG obtenido; la entalpía calculada, que también es negativa, indica que se lleva a cabo una reacción exotérmica, con un mecanismo de fisorción en donde las moléculas metálicas se unen a la superficie del biosorbente principalmente mediante interacciones débiles de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción), lo que es coherente con los grupos funcionales encontrados.

En los experimentos dinámicos en columnas la macrófita mostró un mejor desempeño a una mayor altura de lecho y un menor caudal de alimentación, posiblemente debido a un mayor tiempo de contacto entre los iones del Zn(II) y la superficie de la biomasa. La mayor capacidad de remoción se obtuvo a bajas concentraciones del metal, lo que implica un mayor tiempo de vida útil de la columna. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Muñoz (2007) para la remoción de Zn(II) con la macrófita *Eleocharis acicularis*, sin embargo, en el presente trabajo el proceso de adsorción fue más eficiente. Muñoz reportó también resultados similares para la adsorción de Cd(II) y observó una mayor eficiencia del proceso para este metal que para el Zn(II) . Por lo anterior podría esperarse que la *Scirpus americanus* remueva de manera significativa otros metales pesados como el Cd(II) (Anexo B).

La temperatura de activación permitió un incremento del área superficial de la macrófita inerte, desde 3.3 m^2/g a la temperatura de 200 °C, hasta 29.2 m^2/g a la temperatura de 400 °C. Observándose partículas laminares, una superficie esponjosa y

porosa, donde las partículas de mayor tamaño estuvieron alrededor de 10 μm . Por lo que se infiere que la macrófita cuenta con más sitios activos expuestos, explicando que la fuerza iónica sea despreciable y que la macrófita sea capaz de remover más del 90 % de iones de Zn(II) y Na(I) .

La biosorción mediante la macrófita inerte *Scirpus americanus* se muestra como una buena alternativa para la remoción de Zn(II) de aguas contaminadas. Es una planta local que puede ser aprovechada por la creciente industria queretana e incluso puede utilizarse como alimento en la industria ganadera (Virabalin et al., 1993). El método de operación fue de fácil implementación, no hubo necesidad de aportar nutrientes (lo que redujo el costo de operación), se transportó de manera fácil, su manejo fue sencillo y la conservación no necesitó de ningún tipo de aporte químico. El presente método de operación también puede ser utilizado en zonas rurales donde los recursos económicos son escasos o nulos, así como en otros países del tercer mundo que no tienen acceso a los recursos financieros para tratar el agua contaminada. Además de ser una alternativa para el control de propagación de las plantas acuáticas.

Los resultados obtenidos han sido muy prometedores, por lo que se podría continuar con estudios más amplios, donde se remueva el metal en un proceso de columnas de forma continua o semicontinua, donde se incluya la desorción de la columna, el lavado de biomasa o la posible regeneración de la misma, así como la recuperación del metal mediante soluciones ácidas y un cambio de escala para determinar su posible aplicación industrial.

Conclusiones

- ✓ El tratamiento térmico a 400 °C hizo más eficiente la adsorción de iones de Zn(II) por la macrófita inerte *Scirpus americanus*, obteniéndose una remoción del 99 % para concentraciones de entre 10 y 50 mg/L de metal, con una capacidad de adsorción de 9.63 mg/g para una concentración de 50 mg/L. La adsorción se vio favorecida debido al incremento del área superficial con el correspondiente incremento en la cantidad de sitios activos expuestos en la superficie de la macrófita, siendo el grupo hidroxilo (OH⁻) el más activo en el proceso.
- ✓ El pH 5 permitió obtener una remoción de alrededor de 99.94 % de Zn(II) para concentraciones entre 10 y 50 mg/L de metal, con una capacidad de adsorción de 9.66 mg/g para una concentración de 50 mg/L. Cantidades similares se obtuvieron a pH 4 y 6. Probablemente debido a que la adsorción de cationes se ve favorecida a pH mayor de 4.5.
- ✓ La cinética de adsorción presentó una velocidad de remoción muy rápida, desde el contacto entre el metal y la macrófita activada se obtuvo una remoción superior a 98 %, llegando al equilibrio a los 5 minutos de contacto, donde alcanzó un 99.7 % de remoción. Probablemente no existe energía de activación, lo que permite tener un proceso de adsorción muy rápido y de tipo físico.
- ✓ Los datos, para un contacto de 60 min entre el metal y la macrófita activada, se ajustaron a la isoterma de Freundlich, indicando una adsorción favorable. Se calculó un $\Delta G = -4.16$ kJ/mol indicando que el proceso de adsorción es de naturaleza espontánea, exotérmica y de tipo físico. El ajuste a la isoterma de Langmuir dio una capacidad máxima de adsorción de 11.34 mg/g, el parámetro de equilibrio presentó valores comprendidos entre 0 y 1, indicando nuevamente un proceso de adsorción favorable.
- ✓ La adsorción no fue afectada por la fuerza iónica del medio, bajo concentraciones de 0.001, 0.01 y 0.1 M de NaCl, probablemente debido a la gran cantidad de sitios activos presentes en la superficie de la macrófita activada.
- ✓ La adsorción en un sistema dinámico se ve favorecida a una menor concentración de metal, una mayor altura de lecho y un menor caudal de alimentación, condiciones bajo las cuales se obtiene una mayor cantidad de masa adsorbida, un mayor factor y porcentaje de retención así como un mayor tiempo de vida útil de la columna. Probablemente debido a que hay un mayor

tiempo de contacto entre el metal y los sitios activos de la macrófita, ya que la columna se tarda más en saturar.

- ✓ El tratamiento térmico para activar la macrófita a la temperatura de 400 °C, permite aumentar de forma significativa su área superficial, alcanzándose hasta 29.2 m²/g, con lo que se tienen más sitios expuestos que permiten el aumento en la capacidad de remoción.
- ✓ El análisis estructural muestra que la macrófita presenta una estructura compleja muy similar a la de la celulosa, la cual sufre una descomposición térmica cuando la macrófita es activada a 400 °C, lo que genera un aumento de hidroxilos (OH⁻).
- ✓ Con el análisis morfológico se determinó que a la macrófita activada a 400 °C presenta partículas laminares de tamaño de alrededor de 10 μm sobre una superficie esponjosa.
- ✓ El análisis de EDS muestra presencia de aluminio, silicio, potasio y calcio.
- ✓ Los resultados obtenidos permiten concluir que la macrófita activada *Scirpus americanus* tiene un alto potencial para ser usada en la remoción de Zn(II) de soluciones acuosas, pudiendo ser una buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

REFERENCIAS

i. Literatura

Agouborde M. L., 2008, Tesis de Maestría: Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Universidad de la Frontera. Temuco, Chile.

Aguilar M., Gorokhovskiy A., Aguilar A. y Escalante J., 2009, Remoción de plomo de soluciones acuosas por titanato de potasio dopado con sílice: Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 25 (3) 125-132.

Ahalya N., Ramachandra T. V. & Kanamadi R. D., 2003, Biosorption of Heavy Metals: Research Journal of Chemistry and Environment, 7(4), 71-79.

Alarcón-Herrera M.T., Olmos-Márquez M.A., Valles-Aragón C., Llorens E. y Martín-Domínguez I.R., 2012, Assesments of plants for phytoremediation of Arsenic-Contaminated water and soil: Eur. Chem. Bull, 2(3), 121-125.

Aponte Ubillús Héctor, 2009, El junco: clasificación, biología y gestión / Coastal rush (*Schoenoplectus americanus*): taxonomy, biology and management: Científica, 6(1) 38-45.

Areco María del Mar, 2011, Tesis Doctoral: Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Bolio-López G.I., Valadez-González A., Veleza L., Andreeva A., 2011. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 10(2): 291-299.

Boyd C.E., 1969, The nutritive value of three species of water weeds. Econ. Bot., 23: 123-127.

Cabrera G.L. & Rodríguez D.M., 1999, Genotoxicity of soil from farmland irrigated with wastewater using three plant bioassays: Mutat Res, 19, 426(2):211-4.

Cañizares V., 2000, Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana: Revista Latinoamericana de microbiología, 42: 131-143.

Carranco M. E., Castillo R. M., Escamilla A., Martínez M., Pérez G. F. y Stephan E., 2002, Composición química, extracción de proteína foliar y perfil de aminoácidos de siete plantas acuáticas: Revista Cubana de Ciencia Agrícola. Tomo 36(3).

Carretero M. I. y Pozo M., 2007, Mineralogía Aplicada, Salud y Medio Ambiente: Capítulo 7. Editorial Paraninfo.

Castillo R., Fernández R., Antoni M., Scrivener K., Alujas A. y Martirena J., 2010, Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas: Revista Ingeniería de Construcción, Vol. 25 No. 3, 329-352.

Centro Nacional de Metrología (CENAM), 1999. Manual de buenas prácticas de laboratorio, CNM-MRD-PT-008, Los Cués, Qro., México.

Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). 2012. La biodiversidad en Guanajuato: Estudio de Estado. Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (IEE). México.

Contreras Q. Héctor J., Trujillo P. Hugo A., Arias O. Gerardo, Pérez C. José L., Delgado F. Ezequiel, 2010, Espectroscopía ATR-FTIR de celulosa: Aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros: e-Gnosis, vol. 8, pp. 1-13.

Del Bosque Morán Bárbara Frine, 2011, Tesis Ingeniero Ambiental: Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando el tejido de la macrófita *Gramineae poales*, Universidad Tecnológica de Querétaro.

De Santiago Cristina, 2012, La fisisorción de nitrógeno. CEDEX.

Goldberg S., Criscenti L. J., Turner D. R., Davis J. A. & Cantarell K. J., 2007, Adsorption-Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling: Vadose Zone Journal, 6: 407-435.

González Sánchez Gabriela Guadalupe, 2011, Tesis Ingeniero Ambiental: Evaluación de la capacidad de remoción de Cadmio con *Eichhornia crassipes* muerta, Universidad Tecnológica de Querétaro.

Nordberg Gunnar, 1998, Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo: Metales: propiedades químicas y su toxicidad. Madrid, España.

Jiménez G., Rodríguez E., Contreras M., Valbuena A. y Colina M., 2011, Obtención de carboximetal celulosa usando *Lemna* como materia prima: Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 12(6).

Jiménez S. y Marín I., 2003, Aspectos nutricionales y toxicológicos de algunos elementos minerales: cobre, hierro, manganeso y zinc: Revista de Enfermería, Publicación de la Escuela Universitaria de Enfermería de Albacete, número 204.

Keith J. Laidler & Meiser J. H., 2003, Fisicoquímica. México, Editorial CECSA.

Koby M., Demirbas E., Senturk E. & Ince M., 2005, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone: *Bioresource Technology*, 96: 1518–1521.

Koehler C., Burghartz M. & Hagen R., 2011, Cytotoxic, genotoxic and pro-inflammatory effects of zinc oxide nanoparticles in human nasal mucosa cells in vitro: *Toxicology in Vitro*, 25, 657-663.

Kratochvil D. & Volesky B., 1998, Advances in the biosorption of heavy metals: *Trends in Biotechnology*, 16 (7), 291-300.

Lazo J.C., Navarro A.E., Sun-Kou M.R. y Llanos B.P., 2008, Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol: *Rev Soc Quím Perú*, 74, 1 (3-19).

Marchand L., Mench M., Jacob D.L. & Otte M.L., 2010, Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review: *Environmental Pollution*, 158, 3447-3461.

Maron, S.H., Prutton, C. F., 2004 *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa Noriega Editores. México, p 822-834.

Martínez M. y García M.A., 2001, Flora y vegetación acuáticas de localidades selectas del estado de Querétaro: *Acta Botánica Mexicana*. Instituto de Ecología, A.C. 54 pp.1-3.

Masu S., Lixandru B. & Bogatu C., 2007, Zinc extraction from polluted soils by using zeolite and *Vicia Sativa* plant: 3rd International Conference on Life Cycle Management, Zurich, August 2007.

Miretzky P., Muñoz C. & Carrillo Ch. A., 2008, Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*): *Bioresource Technology*, 99, 1211-1217.

Miretzky P. & Muñoz C., 2011, Enhanced metal removal from aqueous solution by Fenton activated macrophyte biomass: *Desalination*, 271, 20-28.

Miretzky P., Muñoz, C. & Carrillo Ch. A., 2007, A sandy loam soil as a natural control for Pb contamination: *Environmental Chemical Letters*, 5(3), 131-136.

Miretzky P., Muñoz C. & Carrillo Ch. A., 2010, Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies: *Bioresource Technology*, 101, 2637-2642.

Miretzky P., Muñoz C. & Carrillo Ch. A., 2006, Experimental Zn(II) retention in a sandy loam soil by very small columns: *Chemosphere*, 65, 2082-2089.

Mora-Olivo A., Villaseñor J.L. y Martínez M., 2013, Las plantas vasculares acuáticas estrictas y su conservación en México: *Acta Botánica Mexicana*, 103: 27–63.

Morán J., 2008, Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal-caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - Posadas - Misiones. Asociación Argentina de Materiales.

Morrison R. T. & Boyd R. N., 1998, *Química Orgánica*, Quinta edición, Editorial Pearson.

Muñoz T. C., 2007, Tesis: Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (*Eleocharis acicularis*) muerta. Queretaro: UAQ.

Nigenda G., Cifuentes E. y Duperval P. A., 2002, Estimación del valor económico de reducciones en el riesgo de morbilidad y mortalidad por exposiciones ambientales.

Nuñez R., Meas Y., Ortega R. y Olgún E., 2009, Rizofiltración, lixiviación y electro-recuperación: Una propuesta integral para el tratamiento de aguas contaminadas con Plomo a partir del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*): *CIENCIA@UAQ*, 2(1):2009,17-31.

Pacheco A.J.R., Maldonado V.M. y Peña C.J.J., 2009, Poblaciones microbianas reductoras de selenio presentes en sistemas de humedales: Memorias de Red Ambiental de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Petrangeli P. M., Bianchi A., Grimaldi C. & Behra P., 2004, The effect oxide coating dissolution on Cd transport through a natural quartz sand: *Water Air Soil Pollut*, 159, 49-65.

Reynaud M.A., Martínez G.L., Chacón N.J. y Martínez V.A., 2010, Efecto de la imidazolina láurica hidroxietil en la inhibición de la corrosión de acero 5L-X52 en salmueras acidificadas: *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, *Superficies y Vacío* 23(S) 4-9.

Sáenz Alanís Carina Agjaetp, 2011, Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias: Biosorción de Pb(II), Cr(III), Cd(II) y Zn(II) en solución con levadura residual de cerveza y *Padina sp.* Universidad de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas.

Santos-Díaz M.S., Barrón-Cruz M.C. & Alfaro-De la Torre M.C., 2007, Induction of in vitro roots cultures of *Thypha latifolia* and *Scirpus americanus* and study of their capacity to remove heavy metals: *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 10 (3).

Schiever S. & Volesky, B., 1997, Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons: *Environmental Science & Technology*, 31 (7), 1863-1871.

Skoog, D.A. y WEST, D.M., 1989, *Análisis instrumental*, McGraw Hill, México.

Tenorio R. G., 2006, Tesis Doctoral: Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Editorial de la Universidad de Granada. Universidad de Granada.

Treybal R.E., 1980, *Operaciones de transferencia de masa*, McGraw-Hill, México. Capítulo 11, 625.

Vásquez G., 2005, Tesis de Licenciatura: Biosorción de metales pesados en solución acuosa mediante biomasa bacteriana muerta, Puebla: Universidad de las Américas.

Vega B. J., Sibaja B. M., Martín M. J. M. y Vázquez P., 2007, Síntesis y caracterización de nanosílices funcionalizadas injertadas con 3-aminopropil trietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano: *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 8(2).

Villegas González E. E., 2013, Tesis para obtener el grado de Magíster en Ciencias-Química: Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Medellín, Colombia.

Virabalin R., Kositsup B. & Punnapayak H., 1993, Leaf Protein Concentrate from Water Hyacinth: *J. Aquat. Plant Manage*, 31: 207–209.

Weber, Jr. Walter J., 2003, *Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos*. Editorial Reverté, España. Capítulo 5: Adsorción.

Weldon L.W., Blackburn R.F. & Harrison D.S., 1973, *Common Aquatic Weeds*. General Publishing Company, LTD. Canada.

Xue S. & Zhi Z., 2009, Competitive adsorption of nickel and copper ions from aqueous solution using nonliving biomass of the Marine Brown Alga *Laminaria japonica*: *Clean Journal*, 37(8), 663-668.

Yao-Jen Tu, Chen-Feng You & Chien-Kuei Chang, 2012, Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles: *Journal of Hazardous Materials* 235-236(2012) 116-122.

ii. Sitios de Internet

Botánica morfológica, 2014

Morfología de plantas vasculares

http://www.biologia.edu.ar/botanica/tema3/tema3_4hidrofita.htm

CEA, 2014

Comisión Estatal de Aguas, Querétaro

<http://www.ceaqueretaro.gob.mx//informacion.aspx?q=569N5jXSuc1UbC7ucnPsfuGuoR+yCr>

CEMIG, 2013

Companhia Energética de Minas Gerais S.A.

http://www.cemig.com.br/es-es/Cemig_y_el_futuro/Sostenibilidad/programas/ambientales/Biodiversidade/Paginas/Macrofitas_Aquaticas.aspx

CIMAV, 2014

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

<http://mty.cimav.edu.mx/sem/>

CONAGUA, 2014

Comisión Nacional del Agua

Programa Nacional Hídrico 2007 - 2012

http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/PNH_05-08.pdf

CYTMAR, 2014

Red de Ciencias Y Tecnologías Marinas, Universidad de Vigo

Macrófitas de interés en fitodepuración

http://www.ciencias-marinas.uvigo.es/bibliografia_ambiental/otros/Manual%20de%20fitodepuracion/Capitulos%207.pdf

FAO, 2014

Food and Agriculture Organization of the United Nations

Water, mineral and protein content and productivity of aquatic plants

<http://www.fao.org/docrep/003/x6862e/x6862e03.htm>

García Martínez R., 2013

Contaminación del Río Querétaro supera límites de la NOM: Ketzalkoatl, agosto 2013

<http://www.ketzalkoatl.com/articulos/ecosistemaurbano/2013/08contaminaciondelrio.html>

ILO, 2014

International Labour Organization, Encyclopedia of Occupational Health & Safety,
Metals: Chemical Properties and Toxicity

Zinc by Gunnar Nordberg

<http://www.ilo.org/iloenc/part-ix/metals-chemical-properties-and-toxicity/item/197-zinc>

INECC, 2014

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

Metales pesados

<http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>

IPCS, INCHEM, 2014

International Programme on Chemical Safety, Chemical Safety Information from
Intergovernmental Organizations

Zinc Chloride

<http://www.inchem.org/documents/ukpids/ukpids/ukpid86.htm>

ITIS, 2014

Integrated Taxonomic Information System

<http://www.itis.gov/>

IUPAC, 2014

International Union of Pure and Applied Chemistry

Nomenclature of Organic Chemistry

http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_4.htm

LATIZA, 2014

Asociación Latinoamericana de Zinc

<http://www.latiza.com/>

LENNTECH, 2014

Water Treatment Solutions

<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm>

OMS, 2014

Organización Mundial de la Salud

http://www.who.int/elena/titles/bbc/zinc_pneumonia_children/es/index.html

Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2014

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view

PROCESOS BIO, 2014

<https://procesosbio.wikispaces.com/Adsorci%C3%B3n>

SCAI, 2014

Servicios Centrales de Investigación, Unidad de Málaga

Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido

http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/sem/sem.html

SE, 2014

Secretaría de Economía, Servicio Geológico Mexicano

Anuario Estadístico de la Minería Mexicana versión 2013

Resumen Ejecutivo del Estado de Querétaro, presentado el 30 de Noviembre del 2012

<http://www.sgm.gob.mx/>

SEMARNAT, 2014

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

Norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-ECOL-1996).

<http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales>

SistAmbSuelos, 2014

Características de los metales pesados.

<http://sistambsuelos.wikispaces.com/file/view/Tema%203%20Caracter%C3%ADsticas%20Metales%20Pesados.pdf/267222568/Tema%203%20Caracter%C3%ADsticas%20Metales%20Pesados.pdf>

UBA Exactas, 2014

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Adsorción e intercambio catiónico

<http://edafologia.materias.gl.fcen.uba.ar/index.php>

UCV, 2014

Universidad Católica de Valparaíso, Instituto de Química.

Bioquímica, Apuntes de Espectrofotometría.

<http://www.bioquimica.ucv.cl/paginas/central/bioquimica%20clinica/apuntes%20de%20espectrofotometria.pdf>

UJI, 2014

Universidad Jaime I de Castellón, Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas

Procesos de adsorción, Lección 17.

<http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>

UNAD, 2014

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Comportamiento de cationes y aniones en solución acuosa

http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401586/ContenidoLinea/leccin_28_comportamiento_de_cationes_y_aniones_en_solucin_acuosa.html

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

[http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe-](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe-2%20de%20agosto/leccin_26_microscopia_electrnica_de_barrido_sem.html)

[2%20de%20agosto/leccin_26_microscopia_electrnica_de_barrido_sem.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe-2%20de%20agosto/leccin_26_microscopia_electrnica_de_barrido_sem.html)

UNLPAM, 2014

Universidad Nacional de La Pampa, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Capacidad de Intercambio Catiónico

<http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/cap%20de%20int%20cat.htm>

UV, 2010

Universidad de Valencia, Departamento de Química Física

Química Física Avanzada. Cuarto curso, Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea.

http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf

Wester New Mexico University, 2014

Vascular Plants of the Gila Wilderness, *Schoenoplectus americanus*

http://www.wnmu.edu/academic/nspages/gilaflora/schoenoplectus_americanus.html

Anexo A

Análisis de Zn(II) por Espectrofotometría de Absorción Atómica por flama. Basado en el método EPA 7950 “Zinc (Atomic Absorption, Direct Aspiration)” (Manual SW-846) aprobado por la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos (EPA, 1986). Para la calibración del equipo se utilizó una solución stock certificada a una concentración de 1000 mg/L de Zn(II), con la cual se preparó una serie de diluciones para obtener concentraciones que cubrieran el rango óptimo de concentración. Tablas 23 y 24.

Parámetro	Funcionamiento
Lámpara de cátodo hueco:	Zinc
Longitud de onda:	213.9nm
Combustible:	Acetileno
Tipo de flama:	Oxidante
Oxidante:	Aire
Quemador:	10 cm
Abertura de la rendija:	0.7
Corrección de fondo:	Requerida

Tabla 23 Parámetros de funcionamiento del Espectrofotómetro de Absorción Atómica por la Técnica de flama.

Parámetro	Desempeño
Rango dinámico lineal:	0.2-2mg/L para longitud de onda de 213.9nm
Sensibilidad:	0.016
Límite de detección:	0.06 mg/L
Límite de cuantificación:	0.2 mg/L
Precisión:	Medida con una MCL de 1mg/L, $1s=0.012$ (1.3% DSR). Basada en duplicados 2%
Exactitud:	Medida con una MRC de 0.68mg/L, 0.06 (9.2%)
Recuperación:	87.4 - 94.9% en matrices y blancos fortificados.

Tabla 24 Desempeño del método del Espectrofotómetro de absorción atómica por la técnica de flama.

Anexo B

Tabla 25, comparativa del % de remoción del Zn(II) y Cd(II), mediante diferentes adsorbentes. Recopilada de diferentes fuentes.

Tipo de adsorbente: plantas, bacterias, zeolitas o arcillas	% remoción		Fuente
	Zn(II)	Cd(II)	
Ludwigia palustris	32.6		Marchand et al., 2011
Myriophyllum aquaticum	34.4		Marchand et al., 2012
Mentha aquatica	34.7		Marchand et al., 2010
Schoenoplectus californicus	47		Marchand et al., 2018
Vicia Sativa	52		Masu et al., 2007
Potamogeton pectinus	66	96	Marchand et al., 2016
Potamogeton malaianus	67	88	Marchand et al., 2017
Eleocharis acicularis	80	75	Munoz, 2007
Schoenoplectus acutus	81.09	54 - 55	Marchand et al., 2020
Lemna gibba	100	90	Marchand et al., 2023
Populus canadensis	38 - 73	55 - 66	Marchand et al., 2015
Phragmites communis/australis	59 - 85.7	17 - 56	Marchand et al., 2013
Spirodela polyrrhiza	82 - 90	63 - 80	Marchand et al., 2022
Pistia stratiotes	82 - 92	70 - 82	Marchand et al., 2024
Salix viminalis	84 - 92	58 - 71	Marchand et al., 2014
Typha latifolia	84 - 99	96 - 99	Marchand et al., 2019
Eichhornia crassipes	85 - 95	77 - 85	Marchand et al., 2021

Tabla 25 Comparativo del % de remoción del zinc y cadmio mediante diferentes adsorbentes.

Tabla 26, comparativa de la capacidad de adsorción del Zn(II) y Cd(II), mediante diferentes adsorbentes. Recopilada de diferentes fuentes.

Plantas, bacterias, zeolitas o arcillas	Capacidad de adsorción (mg/g)		Fuente
	Zn(II)	Cd(II)	
Pencillium spinulosum	0.2	0.4	Townsley et al., 1986
Carbón de cáscara de maní	0.2	0.45	Ricordel et al., 2001
Vicia Sativia	0.214		Masu et al., 2007
Gracillaria sp.	0.4	0.3	Sheng et al., 2004
Sargassum sp.	0.5	0.76	Sheng et al., 2004
Ulva sp.	0.54	0.58	Sheng et al., 2004
Padina sp.	0.81	0.75	Sheng et al., 2004
Bentonita	0.92		Khan et al., 1995
Caolinita	1.8	0.8	Chantawong et al., 2003
Borras de salmuera y aserrín	2.29 - 5.59		Agouborde, 2008
Bacillus sp.	3.4		Cotoras et al., 1993
Montmorillonita	4.9	4.78	Undabeytia et al., 1996
Petiolear felt de palma	5.99	10.8	Igbal et al., 2002
Pencillium chysogenum	6.5	56	Niu et al., 1993
Bentonita rica en Na	8.27		Kaya et al., 2005
Eichhornia crassipes	7.45 – 13.27		Miretzky et al., 2011
Carbón activado derivado del bagazo	14	49.07	Mohan et al., 2002
Papaya wood	14.44	17.35	Saeed et al., 2005
Rhizopus arrhizus	14 - 20	11 - 30	Tobin et al., 1988
Sacchromyces cerevisiae	14 - 40	20 - 40	Volesky et al., 1995
Eleocharis acicularis	23	50	Muñoz, 2007
Vermicompo st	28.43	33.01	Matos et al., 2003
Candida tropicalis	30	60	Mattuschka et al., 1993
Manganese oxidising bacteria	39		Stuetz et al., 1993
Thiobacillus thiooxidans	43.29		Liu et al., 2004
Sargassa sp.	70		Davis et al., 2003
Quitosano	75		McKay et al., 1989
Intercambio iónico de calidad comercial	90	50	Brown et al., 2000
Bacillus subtilis	137		Brierley et al., 1986
Clinoptilolite zeolites	138.85		Erdem et al., 2004

Tabla 26 Comparativo de la capacidad de adsorción del zinc y cadmio mediante diferentes adsorbentes.