



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE GEOCIENCIAS**

**TÍTULO**

“BIOSORCIÓN DE  $Pb^{2+}$  Y  $Cd^{2+}$  EN SOLUCIÓN BAJO DIFERENTES  
CONDICIONES DE LABORATORIO USANDO LA MACRÓFITA ACUÁTICA  
*Typha latifolia* INERTE”

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LA  
TIERRA.

PRESENTA:

**ING. AMB. CYNTHIA DEL CARMEN CORDOVA MOLINA**

DIRECTOR DE TESIS:

**DRA. MARINA VEGA GONZÁLEZ**

**CENTRO DE GEOCIENCIAS**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, 17 DE JUNIO DEL 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

*"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales."*

## RESUMEN

Diversas actividades antropogénicas generan contaminación en el medio ambiente, uno de los principales recursos que se ha visto dañado en los últimos años es el agua, en la que se ha encontrado la presencia de metales pesados que pueden generar problemas muy graves a la salud. Los métodos tradicionales para tratar el agua contaminada con metales pesados son por lo general de alto costo y generan residuos que, en la mayoría de las ocasiones, no son dispuestos de la manera correcta. En los últimos años se han desarrollado alternativas como la biosorción, que es una tecnología que hace uso de biomasa inerte con la capacidad de retener iones metálicos en un medio acuoso. En este trabajo se evaluó la capacidad de remover  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  de la macrófita acuática *Typha latifolia* inerte bajo diferentes condiciones experimentales, primero en experimentos estáticos en batch, en donde se evaluó el efecto del pH, la dosis de la biomasa, el tiempo de contacto, la fuerza iónica, la competencia iónica y la cinética del proceso; posteriormente, en experimentos en columnas en donde se trabajó con diferentes alturas de lecho empacado. De los experimentos estáticos se obtuvo un porcentaje de remoción del 90% para  $Pb^{2+}$  y del 80% para  $Cd^{2+}$  a pH 6, dosis de 0.075 g/15 mL de solución, a 60 minutos. Se observó que la biomasa tiene mayor afinidad por el  $Pb^{2+}$  que por el  $Cd^{2+}$ . Los datos obtenidos en estos experimentos se ajustaron a las isotermas de Langmuir y Freundlich para obtener información sobre cómo se lleva a cabo el proceso de sorción. Se obtuvo un valor de capacidad de adsorción máxima para  $Pb^{2+}$  de 38.61 mg/g y para el ion  $Cd^{2+}$  de 7.20 mg/g. Se determinó que el proceso de adsorción se correlaciona a una cinética de pseudo segundo orden. En los experimentos dinámicos se determinó que el tiempo de vida útil de las columnas fue de 378 h y 353 h para el ion  $Pb^{2+}$  con una altura de 1.5 y 2 cm respectivamente, y de 130 h y 144 h para el ion  $Cd^{2+}$  con las alturas de 1.5 y 2 cm respectivamente. Los datos obtenidos en los experimentos son comparables con los obtenidos usando otros biosorbentes para remover  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , así se puede constatar que la *Typha latifolia* inerte es una buena alternativa para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados.

Palabras clave: metales pesados, biosorción, biomasa.

## SUMMARY

Some human activities generate pollution in the environment. One of the main resources that has been affected in recent years is the water, where heavy metals have been found to generate very serious problems to humans. Traditional methods to treat water contaminated with heavy metals are usually too high cost and generate waste that in most cases are not disposed of in the right way. In recent years, alternative methods have been developed such as biosorption, which is a technology that uses inert biomass with the ability to retain metal ions in an aqueous medium. In this work the ability to remove  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by the inert macrophyte *Typha latifolia* was evaluated. The effect of pH, dose biomass, contact time, ionic strength, ionic competition and the kinetics was determined in batch static experiments. Dynamic experiments in columns were also conducted, using different heights of the packed bed. The experimental data, obtained in the static experiments, were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models. A value of 38.61 mg/g for maximum adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  was obtained. For the  $Cd^{2+}$  ion a maximum adsorption capacity value of 7.20 mg/g was obtained. The kinetic data described a pseudo-second order equation. These results are comparable with those obtained for other biosorbents studied to remove  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . We conclude that inert *Typha latifolia* is a good alternative for the treatment of water contaminated with heavy metals.

Key words: heavy metals, biosorption, biomass.

## AGRADECIMIENTOS

Al centro de Geociencias de la UNAM campus Juriquilla por las facilidades recibidas para cada una de las actividades realizadas a lo largo de la maestría.

A la Maestra Carolina Muñoz Torres por su asesoría y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo, particularmente en el uso de técnicas como absorción atómica e ICP; y por guiarme a lo largo de estos años para darme una mejor formación académica y ayudarme a ser mejor persona. Muchas gracias.

Al laboratorio de Geoquímica Ambiental y Geoquímica de aguas por haberme permitido llevar a cabo en sus instalaciones las fases experimentales del proyecto.

Al laboratorio de Fluidos Corticales por el apoyo con las técnicas de espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de barrido.

A la Dra. Marina Vega González por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por guiarme y por su apoyo en todo momento, tanto a nivel académico como en lo personal. Muchas gracias.

Al Dr. Juan Martín por sembrarme desde mi primera estancia la semillita de aspirar siempre a más, y a enseñarme con sus experiencias de que nada será fácil en esta vida, si no que siempre hay que esforzarse para obtenerlo, gracias por cada uno de sus consejos.

A la Lic. Marta Pereda Miranda por su apoyo con todos los trámites administrativos.

Al Dr. José Santos Cruz por su apoyo y asesoría en el análisis de la cinética del proceso.

Al Dr. José Jaime Alejandro Carrillo Chávez por su apoyo y asesoría en la realización de los diagramas de especiación.

Al Dr. Gilles Levresse por su apoyo y por sus recomendaciones para enriquecer el trabajo.

A la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas por sus valiosos comentarios que enriquecieron el trabajo.

Al Dr. Luis Mariano Cerca Martínez por su apoyo y darle seguimiento a los trámites administrativos.

Al técnico de laboratorio Fabián González Quijas por su apoyo.

Al Ing. Bruno Renato Flores por su apoyo y amistad.

A mi familia que desde lejos me da los ánimos para poder seguir y dar el máximo para conseguir mi meta.

A la familia que el destino puso en mi camino para hacer de este periodo más llevadero y poder ver culminada esta etapa de mi vida, Daniela Calvo, Gabriela Ruiz, Mauricio Blanco, Gabriela Hernández, Ángeles Caballero.

A mis amigos de la maestría que fueron parte súper importante en esta etapa de mi vida, gracias por apoyarme en cada momento de estos más de 2 años, en especial a David, Arlette, Aurora, Lorena, Erick, Jorge. Así como a cada una de las personas que formaron parte de esta experiencia. Muchas gracias.

## **DEDICATORIAS**

A mi hija por ser la luz que ilumina mi camino, y el motor que me impulsa a buscar un mejor futuro para ambas.

A mi madre por ser mi ejemplo a seguir, de que cuando se quiere todo es posible; solo es cuestión de esforzarte para lograr cada una de tus metas.

A mi ángel que desde donde se encuentre ha cuidado cada uno de mis pasos.



# ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	ii
SUMMARY .....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
DEDICATORIAS.....	vi
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. JUSTIFICACIÓN.....	3
3. HIPÓTESIS .....	3
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
5. OBJETIVOS.....	5
5.1. General.....	5
5.2. Específicos .....	5
6. ANTECEDENTES.....	6
6.1. Metal pesado .....	6
6.2. Contaminación por metales pesados .....	6
6.3. Legislación aplicable para contaminación por metales pesados. ....	7
6.4. Métodos utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados .....	10
6.4.1. Métodos convencionales .....	10
6.4.2. Métodos no convencionales .....	14
6.4.3. Biosorción .....	14
6.4.4. Mecanismos de biosorción.....	16
6.4.4.1. Complejación .....	17
6.4.4.2. Adsorción física .....	18
6.4.4.3. Intercambio iónico .....	18
6.4.4.4. Microprecipitación .....	18
6.4.4.5. Cinética del proceso de biosorción .....	19
6.4.5. Efecto de las principales variables en el proceso de biosorción .....	22
6.4.5.1. Tiempo de equilibrio .....	22
6.4.5.2. Efecto del pH .....	23
6.4.5.3. Efecto de la dosis de biomasa.....	24
6.4.5.4. Efecto de la fuerza iónica.....	25
6.4.5.5. Efecto de la presencia de otros iones de metales pesados .....	25
6.4.5.6. Efecto del Pretratamiento del biosorbente .....	26
6.4.5.7. Intercambio Iónico .....	26

6.5.	Teoría de ácidos, bases duras y blandas.....	27
6.6.	Materiales como biosorbentes.....	28
6.6.1.	Macrófitas acuáticas .....	29
6.6.2.	Características físicas de la <i>Typha latifolia</i> .....	30
6.6.3.	Antecedentes de la biosorción de metales pesados con las macrófitas <i>Typha latifolia</i> .....	31
6.7.	Experimentos estáticos “batch” .....	32
6.8.	Evaluación de la capacidad de adsorción .....	32
6.9.	Isotermas de adsorción .....	33
6.9.1.	Isoterma Langmuir .....	34
6.9.2.	Isoterma Freundlich .....	36
6.10.	Experimentos dinámicos en columnas.....	38
6.11.	Caracterización de los biosorbentes.....	42
6.12.	Plomo .....	44
6.12.1.	Fuentes naturales.....	45
6.12.2.	Fuentes antropogénicas .....	45
6.12.3.	Movilidad .....	45
6.12.4.	Toxicidad .....	46
6.13.	Cadmio .....	48
6.13.1.	Fuentes naturales .....	48
6.13.2.	Fuentes antropogénicas .....	49
6.13.3.	Movilidad .....	49
6.13.4.	Toxicidad .....	50
7.	METODOLOGÍA .....	53
7.1.	Muestreo y preparación de la biomasa .....	53
7.2.	Lavado de material .....	53
7.3.	Experimentos estáticos en batch.....	53
7.4.	Competencia .....	54
7.5.	Cinética .....	54
7.6.	Experimentos dinámicos en columnas .....	55
7.7.	Espectroscopia de absorción atómica (AA) .....	55
7.8.	Caracterización de la biomasa .....	56
7.8.1.	Análisis elemental por la técnica ICP .....	56
7.8.2.	Área superficial específica y volumen de poro (BET).....	56
7.8.3.	Espectroscopia de infrarrojo (IR) .....	56
7.8.4.	Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	56

8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
8.1.	Caracterización.....	58
8.2.	Caracterización elemental (ICP-OES).....	58
8.3.	Espectroscopia de Infrarrojo .....	58
8.4.	Microscopia Electrónica de Barrido.....	63
8.5.	Área superficial y volumen de poro (BET).....	64
8.6.	Experimentos estáticos en batch.....	64
8.6.1.	Efecto del pH.....	65
8.6.2.	Efecto del tiempo de contacto .....	69
8.6.3.	Efecto de la dosis.....	72
8.7.	Isotermas de adsorción .....	75
8.8.	Efecto de la Fuerza iónica.....	84
8.9.	Competencia .....	87
8.9.1	Presencia de NaCl .....	91
8.10.	Cinética.....	93
8.11.	Modelos de cinética .....	97
8.12.	Experimentos dinámicos en columnas .....	103
9.	CONCLUSIONES .....	114
10.	REFERENCIAS .....	116
11.	ANEXOS.....	128
11.1.	Análisis de Plomo (Pb) por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.....	128
11.2.	Análisis de Cadmio (Cd) por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.....	129
11.3.	Diagrama de especies teóricos .....	131
11.4.	Diagramas de especiación calculados con las condiciones experimentales. ...	132

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases de la biosorción	14
Figura 2. Mecanismos de biosorción	15
Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción	31
Figura 4. Ejemplo isoterma Langmuir	33
Figura 5. Formas características de las Isotermas Langmuir y Freundlich	35
Figura 6. Curva de breakthrough (BTC)	36
Figura 7. Dinámica de lecho fijo	37
Figura 8. Zona de transferencia de masa dentro de la columna	38
Figura 9. Grupos funcionales responsables del proceso de biosorción	41
Figura 10. Espectro de infrarrojo de la <i>Typha latifolia</i> con sus grupos funcionales	57
Figura 11. Espectro de infrarrojo comparativo entre la <i>Typha latifolia</i> contaminada con 10 mg/L $Pb^{2+}$	58
Figura 12. Espectro de infrarrojo comparativo entre la <i>Typha latifolia</i> contaminada con 10 mg/L $Cd^{2+}$	59
Figura 13. Imágenes de la <i>Typha latifolia</i> obtenidas en SEM	60
Figura 14. Porcentaje de remoción del $Pb^{2+}$ a diferente pH con la <i>Typha latifolia</i>	63
Figura 15. Porcentaje de remoción del $Cd^{2+}$ a diferentes pH's con la <i>Typha latifolia</i>	65
Figura 16. Porcentaje de remoción del $Pb^{2+}$ a diferentes tiempos de contacto con la <i>Typha latifolia</i>	67
Figura 17. % de remoción del $Cd^{2+}$ a diferentes tiempos de contacto con la <i>Typha latifolia</i>	68
Figura 18. Porcentaje de remoción del $Pb^{2+}$ a diferentes dosis de la <i>Typha latifolia</i>	69
Figura 19. Porcentaje de remoción del $Cd^{2+}$ a diferentes dosis de la <i>Typha latifolia</i>	70
Figura 20. Isotermas de Langmuir para la adsorción de $Pb^{2+}$	73
Figura 21. Isotermas de Freundlich para la adsorción de $Pb^{2+}$	75
Figura 22. Isotermas Langmuir para la adsorción de $Cd^{2+}$	77
Figura 23. Isotermas Freundlich para la adsorción de $Cd^{2+}$	79
Figura 24. Efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de remoción de $Pb^{2+}$ con 0.1, 0.01 y 0.001 M de NaCl	81
Figura 25. Efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de remoción de $Cd^{2+}$ con 0.1, 0.01 y 0.001 M de NaCl	82
Figura 26. Capacidad máxima de adsorción de la biomasa por los iones $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ cuando se encuentran en mezcla	84
Figura 27. Cinética de la remoción de $Pb^{2+}$	88
Figura 28. Cinética de la remoción de $Pb^{2+}$	89
Figura 29. Cinética de la remoción de $Cd^{2+}$	90
Figura 30. Cinética de la remoción de $Cd^{2+}$	91
Figura 31. Modelo de pseudo segundo orden para los datos de adsorción	93
Figura 32. Modelo Elovich	94
Figura 33. Modelo Difusión intraparticular	95
Figura 34. Curva de ruptura para la adsorción de $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ a diferentes alturas	100

de lecho

Figura 35. Curvas de ruptura comparativas entre las diferentes concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  a diferentes alturas de lecho 101

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles en aguas de descarga a bienes nacionales	7
Tabla 2. Límites máximos permisibles para aguas de descarga a alcantarillados urbano o municipal	8
Tabla 3. Instituto Nacional de Ecología 1998	9
Tabla 4. Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados	11
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la biosorción. Modificado de	13
Tabla 6. Clasificación de ácidos y bases de Lewis	25
Tabla 7. Trabajos realizados con macrófitas acuáticas para la remoción de metales pesados	27
Tabla 8. Trabajos realizados con la <i>Typha latifolia</i> para remover metales pesados	28
Tabla 9. Normas y regulaciones para el plomo	44
Tabla 10. Normas y regulaciones para Cadmio	49
Tabla 11. Análisis elemental de la <i>Typha latifolia</i> por la técnica de ICP-OES	55
Tabla 12. Grupos funcionales en la <i>Typha latifolia</i> identificados en IR	57
Tabla 13. Datos área BET	61
Tabla 14. Parámetros físico-químicos	65
Tabla 15. Valores obtenidos para la isoterma de Langmuir al ajustar los datos de adsorción de $Pb^{2+}$ a diferentes condiciones de pH	74
Tabla 16. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de $Pb^{2+}$ a diferentes condiciones de pH	76
Tabla 17. Valores obtenidos para la isoterma de Langmuir al ajustar los datos de adsorción de $Cd^{2+}$ a diferentes condiciones de pH	78
Tabla 18. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de $Cd^{2+}$ a diferentes condiciones de pH	80
Tabla 19. Capacidad máxima de adsorción, $Q_e$ , para $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ cuando se encuentran de forma mono-elemental en la solución (Sin competencia) y en mezcla (Con competencia)	83
Tabla 20. Capacidad máxima de adsorción, $Q_e$ , de diferentes biomásas para los iones $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ cuando los dos se encuentran presentes en la solución	85
Tabla 21. Concentración de $Na^{+0}$ inicial y $Na^{+f}$ final después de llevarse a cabo el proceso de adsorción para los metales $Cd^{2+}$ y $Pb^{2+}$ en solución a diferentes concentraciones.	86
Tabla 22. Concentración de $Na^{+0}$ inicial sin poner en contacto con la biomasa, $Na^{+f}$ final y después de poner en contacto con la biomasa.	87
Tabla 23. Modelos de cinética y su linealización que se aplicaron a los datos de adsorción obtenidos	92
Tabla 24. Modelos de cinética para el ion $Pb^{2+}$ a la concentración de 10 y 50 mg/L	96
Tabla 25. Modelos de cinética para el ion $Cd^{2+}$ a la concentración de 10 y 50 mg/L	96
Tabla 26. Capacidad de adsorción $q_b$ para el ion $Pb^{2+}$ con la <i>Typha latifolia</i> a diferentes alturas de lecho, y $Q_v$ 0.0537 ml/minuto	102
Tabla 27. Capacidad de adsorción $q_b$ para el ion $Cd^{2+}$ con la <i>Typha latifolia</i> a diferentes alturas de lecho, y $Q_v$ 0.0537 ml/minuto	103
Tabla 28. Tiempo de saturación $t_s$ 95% de la $C_0$ para el ion $Pb^{2+}$ , con <i>Typha</i>	104

<i>latifolia</i> a diferentes alturas de lecho, y $Q_v$ 0.0537 ml/minuto	
Tabla 29. Tiempo de saturación $t_s$ 95% de la $C_0$ para el ion $Cd^{2+}$ , con <i>Typha</i>	105
<i>latifolia</i> a diferentes alturas de lecho, y $Q_v$ 0.0537 ml/minuto	
Tabla 30. Tiempo de vida útil para la altura de 1.5 cm con el ion $Pb^{2+}$ .	106
Tabla 31. Tiempo de vida útil para la altura de 2 cm con el ion $Pb^{2+}$ .	106
Tabla 32. Tiempo de vida útil para la altura de 1.5 cm con el ion $Cd^{2+}$ .	107
Tabla 33. Tiempo de vida útil para la altura de 2 cm con el ion $Cd^{2+}$ .	107

# 1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos de la tabla periódica con pesos atómicos altos (por ejemplo: mercurio, cromo, cadmio y plomo), los cuales pueden ser nocivos a los seres vivientes en pequeñas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimenticia (USEPA, 2015). El peligro que representan en el medio en donde se encuentren es que no son ni química ni biológicamente degradables y, una vez que están presentes en el medio ambiente pueden permanecer y acumularse por cientos de años.

Estos metales se encuentran de manera natural en el medio ambiente como parte de la composición de la tierra, suelo, pero en los últimos años las actividades antropogénicas han aumentado considerablemente su presencia en el medio ambiente. Se ha confirmado que, en la mayoría de los casos, los problemas de contaminación han sido originados por industrias como la automotriz, electrodoméstica, aeronáutica y minería (INECC, 2009; López, 2013). Esta última ha causado el mayor impacto en el medio ambiente debido a que las aguas de desechos mineros cuentan con altas cargas de contaminantes metálicos que en su mayoría forman compuestos que son solubles, solo quedando una fracción de estos como compuestos insolubles los cuales son inmóviles (estos se depositaran en el sedimento donde serán adsorbidas); lo que conlleva a si se genera algún incidente industrial al mezclarse con aguas naturales este tipo de compuestos adquieren mayor movilidad contaminando lugares muy lejanos al de origen y este suele acumularse en plantas o en suelos (sedimentos) (Méndez *et al.*, 2009).

Las tecnologías que son aplicables para dar tratamiento a este tipo de contaminantes por lo general son de altos costos, entre estas tecnologías podemos encontrar la precipitación química, la osmosis inversa, el intercambio iónico, la electrólisis y las membranas de intercambio iónico (Martín, 2008), estas generan residuos que deben ser dispuestos de forma correcta para no generar focos de contaminación.



En los últimos años se han desarrollado tecnologías como la biosorción que ha sido considerada como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales (Pagnanelli *et al.*, 2003). La biosorción es un proceso de remoción de metales pesados disueltos en una solución acuosa a través de su enlace pasivo a biomasa no viva, lo que implica que la eliminación no está controlada metabólicamente (Davis *et al.*, 2003). Este tipo de tecnología es amigable con el medio ambiente y ofrece la posibilidad de recuperar a los metales removidos para su posterior utilización, generándose así un valor económico que contribuye a la sostenibilidad del sistema (Vargas *et al.*, 2002).

Se han utilizado diversos tipos de biomasa para remover metales pesados de soluciones acuosas, entre ellos: se han usado biomasas vivas como bacterias, hongos, algas, levaduras (Cañizares-Villanueva, 2000), por otro lado se han hecho uso de biomateriales no vivos como los provenientes de desechos de industrias como la alimentaria (Alluri *et al.*, 2007), y cáscara de naranja (Chatterjee & Schiewer, 2014). En México se han realizado algunos estudios usando nopal (Miretzky *et al.*, 2008) y macrófitas como la *Eleocharis acicularis* (Miretzky *et al.*, 2010) la *Eichhornia crassipes* (Miretzky & Muñoz, 2011) y *Typha latifolia* (Martínez *et al.*, 2013) obteniéndose buenos resultados en la adsorción de  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .

En este trabajo se estudió la capacidad que tiene la macrófita acuática *Typha latifolia* proveniente de estado de Chiapas para remover metales pesados como plomo y cadmio de soluciones acuosas bajo condiciones controladas a través de experimentos estáticos en batch y dinámicos en columnas.

## **2. JUSTIFICACIÓN**

La contaminación del agua con metales pesados provenientes de los desechos industriales es un problema que aqueja a diversas zonas del país como en el centro y norte del país y que exige atención (Valdés, 1999; Ortega-Guerrero, 2009; Mancilla-Villa *et al.*, 2012). Una alternativa a los métodos convencionales de tratamiento de aguas, que están asociados con altos costos de adquisición, implementación y operación, es el uso de ecotecnologías como la bioadsorción. Ésta tiene un costo menor y es amigable con el medio ambiente al minimizar la generación de residuos tóxicos, no requiere nutrientes adicionales y puede regenerarse con la posibilidad de recuperar el metal removido (Cazón, 2012; Bustamante Alcántara, 2011). En este trabajo se estudia el desempeño como biosorbente de la macrófita inerte *Typha latifolia* en un proceso de sorción de metales pesados de medios acuosos con el fin de determinar su posible potencial como alternativa para la remoción de este tipo de contaminantes.

## **3. HIPÓTESIS**

La biomasa inerte obtenida de la macrófita acuática *Typha latifolia* tiene alta eficiencia para remover metales pesados de soluciones acuosas a través de un mecanismo de biosorción hasta niveles por debajo de las concentraciones permisibles según la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

#### 4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del agua hoy en día es un problema ocasionado, en mayor parte, por el vertido de desechos antrop urbano industrial sin tratamiento previo (Valdés, 1999 ;Flores, 2004) . Dentro de los tipos de contaminantes que se derivan de estos efluentes, y que entran en contacto con cuerpos de agua superficiales, se encuentran los metales pesados. Éstos pueden llegar a ser muy tóxicos para el ecosistema donde se alojan debido a que se acumulan, tanto en sedimentos, como en microorganismos, en agua, en suelos y en la atmósfera, afectando así a toda la red trófica y dificultando su eliminación (Roldán & Ramírez, 2008). Este problema ha llevado al desarrollo de tratamientos alternos para remover metales pesados de estos efluentes, tales como la fitorremediación, humedales artificiales y la biosorción, siendo estas tecnologías amigables con el medio ambiente (Tejeda, 2010a). Este tipo de tecnologías emplean recursos disponibles en la naturaleza, como plantas acuáticas (macrófitas), algas (Cuizano & Navarro, 2008), microorganismos (Cañizares-Villanueva, 2000) etc., o residuos industriales como celulosa (Corvo *et al.*, 2014), y residuos de la producción de vino (Villaescusa *et al.*, 2004), por mencionar algunos.

En este proyecto se plantea usar a la macrófita acuática *Typha latifolia* proveniente del estado de Chiapas para remover metales pesados como  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  de medios acuosos; esta planta es una especie invasora que genera problemas de eutrofización en los cuerpos de agua provocando efectos nocivos al ecosistema y por consecuencia al ser humano. Con esto se daría una solución tanto al problema de la contaminación por metales pesados como a los que ocasiona la macrófita pues sería removida de su entorno.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. General

- Evaluar la eficiencia para remover  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  que tiene la macrófita acuática inerte *Typha latifolia* bajo diferentes condiciones experimentales estáticas en batch y dinámicas en columnas, para ofrecer una alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.

### 5.2. Específicos

- Determinar la capacidad de remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  de la macrófita *Typha latifolia* por medio de experimentos estáticos en batch a diferentes condiciones de pH, dosis de biomasa, concentraciones iniciales de los metales y tiempo de contacto.
- Aplicar los modelos matemáticos de las isothermas de Langmuir y Freundlich a los datos obtenidos en los experimentos estáticos para tener conocimiento del mecanismo de sorción involucrado.
- Determinar la cinética del proceso aplicando los modelos de pseudo segundo orden, difusión intraparticular y Elovich a los datos de adsorción de los iones metálicos  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .
- Determinar el desempeño de sorción de la *Typha latifolia* en presencia simultánea de los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .
- Determinar el efecto de la fuerza iónica en el proceso de remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .
- Realizar experimentos dinámicos en columnas de lecho fijo y flujo ascendente con la *Typha latifolia*, a diferentes concentraciones de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a diferente altura de lecho.
- Caracterizar a la macrófita *Typha latifolia* estructural y morfológicamente utilizando las técnicas de espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido, así como determinar su área superficial por BET y la presencia de posibles metales por ICP-OES.

## **6. ANTECEDENTES**

### **6.1. Metal pesado**

Los metales pesados están constituidos por metales de transición, incluyendo algunos metaloides como el arsénico y el selenio. Estos elementos tienen una densidad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros como aluminio, galio por mencionar algunos. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.

Una forma opcional de nombrar a este grupo es “elementos tóxicos”, el cual, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluye a los siguientes elementos: Arsénico, Cromo, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinc, Plata, Cadmio, Mercurio, Titanio, Selenio y Plomo (INECC, 2009), cabe mencionar que algunos de estos son considerados nutrientes esenciales para el ser humano a bajas concentraciones.

### **6.2. Contaminación por metales pesados**

El problema de la contaminación del agua son la presencia de nitratos, fluoruros y fosfatos, en este caso cabe destacar que la contaminación por metales pesados son problemas puntuales que pueden estar presentes en los abastecimientos de agua superficial y subterránea (Ortega-Guerrero, 2009). Aún que son de concentración indetectable la biomagnificación puede llegar a ser tóxica (Casares, 2012). Una vez en el ambiente, los metales pueden sufrir transformaciones a diferentes formas móviles y/o pueden ser inmovilizados en trampas ambientales (Cañizares-Villanueva, 2000), los metales pesados pueden tener diferentes fuentes como son las naturales debido a que estos forman parte de la composición de la tierra y el suelo; y antropogénicas como las provenientes de diversos tipos de industrias.

### **6.3. Legislación aplicable para contaminación por metales pesados.**

El crecimiento poblacional y la expansión industrial han provocado que en los últimos años se genere un aumento de desechos contaminantes. Esta acumulación de desechos, principalmente en áreas urbanas, genera la dispersión de gran variedad de compuestos en suelos, aguas superficiales y aire con el riesgo de llegar hasta el agua subterránea por infiltración. Si bien la mayoría de los contaminantes altamente dañinos tienen características orgánicas son los inorgánicos los que despiertan mayor interés debido a su nula posibilidad de ser degradados por mecanismos naturales como son los metales pesados como Co, Cr o Cu, elementos no metálicos como el As y B, radionúclidos como  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , elementos traza que son esenciales para la nutrición y crecimiento de plantas y animales como B, Cu, Fe, Mn, Mo, Cr, F, Ni, Se, Sn y V (Delgadillo *et al.*, 2011).

Los metales pesados representan un problema de contaminación ambiental grave ya que se encuentran en forma de sales disueltas en agua, lo cual afecta severamente los ecosistemas acuáticos (Rizzo *et al.*, 2010). La situación a nivel mundial con respecto al problema de la calidad del agua es tangible y no es ajena a México (Valdés, 1999). Los factores que influyen en la contaminación del medio ambiente de cada región están determinados en algunos casos por las actividades humanas (Valdés, 1999). Es evidente que uno de los principales problemas que enfrentamos en nuestro país es la contaminación por metales pesados, en mayor medida debida al mal manejo de este tipo de residuos peligrosos. Debido a la problemática de contaminación y toxicidad que pueden causar los metales pesados, se encuentran las siguientes Normas Oficiales en donde podemos observar los límites máximos permisibles para aguas de descargas que contengan metales pesados:

EPA: De acuerdo a los estándares impuestos, el gobierno federal limitaba inicialmente la cantidad de plomo en el agua a 50 ppb (Un ppb es igual a 1 microgramo por litro ( $\mu\text{g/L}$ ) ó 0.001 miligramos por litro ( $\text{mg/L}$ )). Como resultado de la nueva información sobre la salud y el contacto con el plomo, la EPA ha establecido el nivel de 15 ppb como máximo permisible para agua potable. Si las pruebas demuestran que el nivel de plomo en el agua corriente de la casa es de 15 ppb o más, se aconseja (especialmente si hay niños en la vivienda) reducir cuanto más posible el nivel del plomo en el agua. (La EPA calcula que

más de 40 millones de personas en los EE.UU. usan agua que puede contener plomo en exceso de 15 ppb).

Para el caso del ion Cadmio se ha establecido por la EPA que la exposición a concentraciones de Cadmio de 0.04 mg/L en el agua potable por hasta 10 días no causar efectos adversos en un niño. Esta misma agencia ha establecido que la exposición de por vida a concentraciones de cadmio de hasta 0.005 mg/L no causara efectos adversos a la salud (ASTDR, 2016).

NOM-SEMARNAT-001-1996: esta norma establece los límites máximos permisibles de metales pesados en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, en la Tabla 1 se muestran los límites máximos permisibles de acuerdo al uso de agua de acuerdo a la NOM-SEMARNAT-001-1996.

Tabla 1. Límites máximos permisibles en aguas de descarga a bienes nacionales. Según la NOM-SEMARNAT-001-1996.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS				SUELO					
(miligramos por litro)	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)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	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
Cianuro	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	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	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	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.

NOM-002-SEMARNAT-1996: norma que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, en la Tabla 2 se muestran los límites máximo permisibles de acuerdo a esta norma.

Tabla 2. Límites máximos permisibles para aguas de descarga a alcantarillados urbano o municipal. Según la NOM-002-SEMARNAT-1996.

LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES			
PARAMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	PROMEDIO MENSUAL	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

El Instituto Nacional de Ecología 1998, establece los niveles máximos permisibles de plomo en aguas residuales, de acuerdo al tipo de fuente de contaminación, se muestra en la Tabla 3 los límites máximos permisibles de acuerdo a la INE.



Tabla 3. Instituto Nacional de Ecología 1998.

<b>Fuente</b>	<b>(LMP) promedio diario en mg/L</b>	<b>(LMP) promedio instantáneo en mg/L</b>
Industrias de productos de vidrio prensado y soplado	0.6	0.7
Industria de hierro y el acero	0.6	0.7
Industria de acabados metálicos	0.6	0.7
Industria de laminación, extrusión y estiraje de cobre y sus aleaciones	0.6	0.7
Industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales del drenaje y alcantarillado urbano o municipal.	1	2
Disposición mediante riego agrícola de aguas residuales de origen urbano o municipal.	5	

## **6.4. Métodos utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados**

### **6.4.1. Métodos convencionales**

La contaminación por metales pesados y los daños que causan a la salud (Valdés, 1999) y al medio ambiente (Ortega-Guerrero, 2009), ha llevado en los últimos años a emplear tecnologías que ayuden a resolver el problema. Para tratar agua contaminada con metales pesados, se han empleado diferentes tecnologías tales como la coagulación-floculación,

precipitación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis. Este tipo de tecnologías son de alto costo de operación y mantenimiento, e implican problemas secundarios como la generación de desechos que muy pocas veces son dispuestos de la manera correcta, generando así un nuevo foco de contaminación.

Las principales características de las tecnologías usadas comúnmente en el tratamiento de aguas residuales, se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de agua con metales pesados (Martín, 2008).

Tecnología	Tolerancia a cambios de pH	Selectividad a metales	Influencia de los sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Concentración máxima de metal para trabajo	Ventajas	Inconvenientes
Precipitación química	Alta	Baja	Baja	Alta	>10 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Operación simple</li> <li>*Bajos costos de operación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*El agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización.</li> <li>*Problemas con concentraciones bajas de metales.</li> <li>*Lodo final de difícil eliminación.</li> </ul>
Intercambio iónico	Baja	Alta	Muy alta	Inactiva la resina	<100	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Efectiva</li> <li>*Efluente puro</li> <li>*Recuperación del metal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Elevado costo de instalación</li> <li>*Las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos</li> <li>*El proceso se ve afectado por la presencia e otros iones.</li> </ul>
Carbón activado	Baja	Baja	Muy alta	Pueden activar el carbón	<10	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Convencional</li> <li>*Altamente efectivo a muy bajas concentraciones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Alto costo energético.</li> <li>*Las membranas son especialmente deteriorables (baja tasa de vida media)</li> <li>*Aplicabilidad sólo a</li> </ul>

							caudales con baja concentración.
electrólisis	Alta	Moderada	Baja	Alta	>10	Recuperación del metal	*Alto costo energético para crear la diferencia de potencial necesaria.  *Aplicabilidad solo a caudales con baja concentración.
Extracción orgánica	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	>5000	Selectividad	*Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores.  *Solo es viable para concentraciones elevadas de metales.
Tecnología de membranas	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	>10	*Efluente puro  *Proceso automatizado  *Posible recuperación del metal	*Alto costo energético.  *Las membranas son especialmente deteriorables (baja tasa de vida media)  *Aplicabilidad sólo a caudales con baja concentración.

#### **6.4.2. Métodos no convencionales**

En los últimos años se han desarrollado métodos más amigables con el medio ambiente más costeables económicamente hablando. Para esto se aprovechan y aplican procesos naturales para depurar residuos contaminantes, ofreciendo así recuperar los mismos recursos y que puedan ser reutilizados, generando así un valor económico que contribuye a la sostenibilidad del medio ambiente. Entre ellos se encuentra la fitorremediación, y la biosorción (Meunier *et al.*, 2003; Martínez *et al.*, 2013; Jaramillo & Flores, 2012).

#### **6.4.3. Biosorción**

El término biosorción describe la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, a partir de una adhesión pasiva a biomasa inerte. Esto implica que dicho mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente (Davis *et al.*, 2003), Tabla 5.

La biosorción es la interacción química de cationes metálicos que da por resultado la formación de complejos con ligandos celulares, ubicados generalmente en las capas externas de las células microbianas (cápsula, membrana externa, espacio periplásmico, pared celular y membrana celular). Los ligandos implicados en la unión con metales incluyen a los grupos carboxilo, amino, imino, amida, imidazol, hidroxilo, carbonilo, fosfato, fosfonato, fosfodiéster, tioéter, sulfonato y sulfihidrido (Jaramillo & Flores, 2012). Entre ellos, los carboxilos y los hidroxilos se consideran los principales responsables de llevar a cabo el proceso de adsorción de cationes, debido a que se encuentran cargados negativamente bajo las condiciones de pH apropiadas (Tenorio, 2006; Yetis *et al.*, 2000; García *et al.*, 2014).

En los últimos años se ha hecho uso de biomasa inerte, ya que ayuda a tratar problemas de toxicidad, con la ventaja de no requerir nutrientes como en el uso de plantas vivas.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la biosorción en comparación con las tecnologías tradicionales. Modificado de (Martín, 2008).

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Independiente del crecimiento (biomasa muerta) no sujeta a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes, ni productos metabólicos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario regenerar el biosorbente antes de utilizarse nuevamente.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>El secuestro por adsorción es sensible al pH.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Es rápida y eficiente en la eliminación de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador-adsorbente de iones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.</li> </ul>	

La biosorción involucra diferentes fases, una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente comúnmente agua) el cual contiene especies disueltas que serán sorbidas (sorbato, en este caso son los iones metálicos). Por afinidad, el sorbato es atraído hacia la superficie del sorbente en donde se lleva a cabo el proceso de biosorción, el cual se puede dar por diferentes mecanismos y se ve afectado por las características de la solución, (pH, fuerza iónica, temperatura y presencia de diferentes especies a ser adsorbidas). El proceso de biosorción es continuo hasta que el sorbente y el sorbato entran en equilibrio. . La afinidad

del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. Una vez adsorbido el metal sobre la biomasa o biomaterial usado, éste se puede regenerar eliminando los metales por desorción y así volver a utilizar (Zhao *et al.*, 1999), sin embargo, hay biomateriales que se ven afectados en el proceso de regeneración, no quedando más alternativa que desecharlos (Lesage *et al.*, 2007). La Figura 1 esquematiza el proceso anteriormente descrito (Martín, 2008).

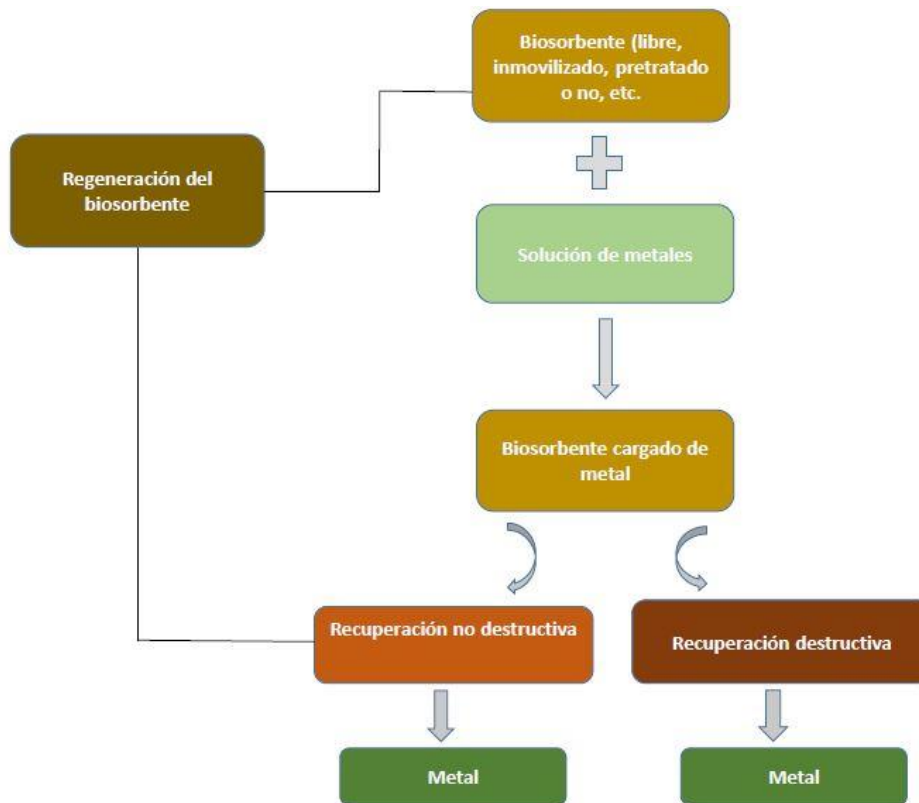


Figura 1. Fases de la biosorción (Martín, 2008).

#### 6.4.4. Mecanismos de biosorción

El mecanismo de biosorción depende de la naturaleza del sorbato y del sorbente. Se han sugerido distintos mecanismos que describimos a continuación, Figura 2, para explicar la retención del metal por parte del biosorbente (Volesky & Holant, 1995 en Martín, 2008). Pudiendo estar involucrado más de un mecanismo a la vez, lo que hace muy complejo

determinar el mecanismo que se está llevando a cabo en el proceso de biosorción (Tenorio, 2006).

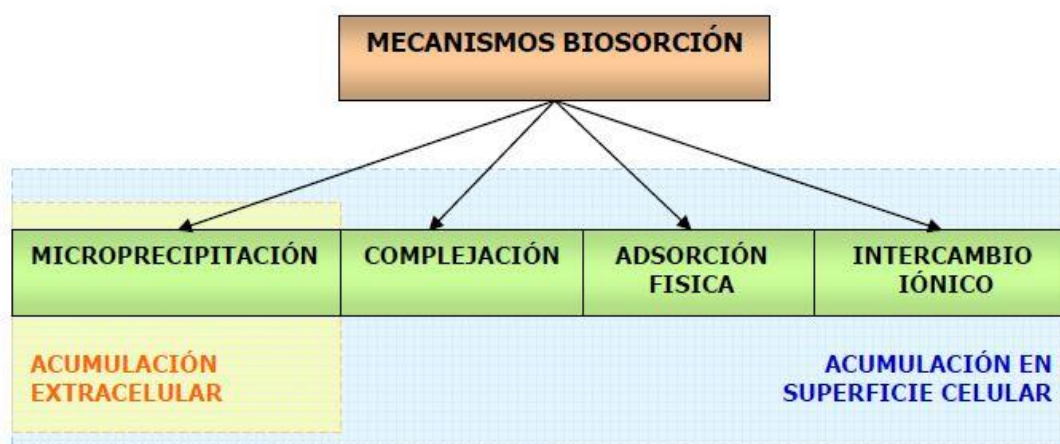


Figura 2. Mecanismos de biosorción (Martín, 2008).

#### 6.4.4.1. Complejación

La retirada de metales de una disolución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los sitios activos como los grupos hidroxilos y ácidos carboxílicos (Pacheco *et al.*, 2010). El metal se puede unir a estos sitios a través de ligaduras simples o a través de quelación (Sáenz, 2011). Existen ejemplos como la biosorción de uranio en el hongo *Rhizopus*, cobre en *Pseudomonas syringae* o cromo (III) en la microalga *Chlorella miniata* en los que la complejación es el principal mecanismo responsable de la acumulación de estos metales en la superficie celular (Treen-Sears *et al.*, 1984; Hall *et al.*, 2001; Han *et al.*, 2006). (Zhou *et al.*, 2005) estudiaron los mecanismos de biosorción de  $Pb^{2+}$  en celulosa/quitina a pH 5 y concluyeron que el mecanismo predominante era el de complejación (Martín, 2008).



#### **6.4.4.2. Adsorción física**

Por lo general, la adsorción física se encuentra asociada a la presencia de fuerzas de Van der Waals estas dan estabilidad a la unión entre varias moléculas, y se puede dar por fuerzas de atracción o de repulsión, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles. Como ejemplo, se conoce que la biosorción de uranio, cadmio, cobre, zinc y cobalto en biomasa inerte de determinadas algas, hongos y levaduras podría llevarse a cabo a través de las interacciones electrostáticas entre el metal y la superficie celular (Kuyucak & Volesky 1988 en Martín, 2008).

#### **6.4.4.3. Intercambio iónico**

Las paredes celulares de la biomasa, en general, se componen de polisacáridos como estructura básica de construcción. Las propiedades para el intercambio iónico de los polisacáridos naturales han sido estudiadas con detalle, y se ha establecido fielmente la propiedad de que los iones metálicos divalentes se intercambian con ciertos iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) de los polisacáridos (Martín, 2008).

#### **6.4.4.4. Microprecipitación**

La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH (Davis *et al.*, 2003).

La microprecipitación se puede producir también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Veglio & Beolchini, 1997).

#### **6.4.4.5. Cinética del proceso de biosorción**

La cinética tiene relación con el camino que lleva cabo el sistema para lograr el equilibrio. La cinética nos dice cómo y qué tan rápido se logra el equilibrio (White, 2003). La velocidad del proceso de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño del proceso, el control de la operación y cualquier aplicación de tipo práctico. Un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante ya que permite describir el comportamiento de todos los metales que son retenidos por un determinado biosorbente. Para ello, el modelo debe incorporar parámetros dinámicos que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso (Tenorio, 2006).

El modelo más utilizado para representar el proceso de biosorción se basa en el modelo propuesto por (Yagi & Kunii, 1955) para reacciones gas-sólido no catalizadas y consta de las siguientes etapas:

- a) Transferencia externa de materia de los iones metálicos desde el seno de la fase fluida hasta las proximidades de la superficie externa del sólido biosorbente.
- b) Transferencia de materia interna o difusión de los iones metálicos por el interior de los poros del sólido biosorbente.
- c) Adsorción de los iones metálicos en los centros activos del biosorbente. Las dos primeras son etapas físicas de transferencia de materia, en cambio la última etapa puede ser de carácter químico (si se trata de quimiosorción) (Martín, 2008).

Existen modelos que permiten evaluar cómo se está llevando a cabo la cinética de la reacción para la adsorción de iones metálicos, en cualquier caso, los modelos más extendidos son aquellos que suponen la reacción superficial como controlante de la velocidad. Entre los modelos más usados nos encontramos con los de primer orden reversible, pseudo segundo orden (Ho & McKay, 1999), Elovich, y difusión intraparticular.

### Modelo primer orden reversible

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo que en término de velocidad de reacción se expresa como (ecuación 1) (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t) \quad (\text{ec. 1})$$

Donde  $q_t$  (mmol/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$ ,  $q_e$  (mmol/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de primer orden. Integrando la ecuación 1 y aplicando como límites a  $t=0$ ,  $q_t=0$  y a  $t=t$ ,  $q_t=q_t$  se obtiene la ecuación 2 (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

$$q_t = q_e * (1 - e^{-K_1*t}) \quad (\text{ec.2})$$

### Modelo de pseudo segundo orden.

El modelo de pseudo segundo orden fue desarrollado por Ho y McKay, y supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos distintos de la biomasa. La ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa en la ecuación 3: (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{ec. 3})$$

Integrando la ecuación 3 y manteniendo constantes los límites descritos para el modelo anterior, se tiene la ecuación 4:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2*q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{ec. 4})$$

Donde  $K_2$  es la constante cinética de pseudo segundo orden ( $\text{g}/\text{mmol} \cdot \text{min}$ ) y la velocidad inicial de adsorción se define por  $h=K_2*q_e^2$  siendo  $h$  ( $\text{mmol}/\text{g} \cdot \text{min}$ ) (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

### Modelo Elovich

Este modelo de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la ecuación 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha * e^{-\beta * qt} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde  $\alpha$  ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción; mantenimiento constante los límites descritos para el modelo de primer orden reversible, integrando se obtiene la ecuación 6:(Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

$$qt = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t \quad (\text{ec. 6})$$

### Modelo de difusión intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

Weber y Morris (1963) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular. Lo anterior se define en la ecuación 7: (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

$$qt = K * \sqrt{t} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde K ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ) es la constante de velocidad de difusión intraparticular. Esta ecuación ha sido utilizada por diferentes investigadores, para determinar si la difusión intraparticular es la etapa controlante de la dinámica de bioadsorción de iones metálicos (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009).

#### **6.4.5. Efecto de las principales variables en el proceso de biosorción**

El proceso de sorción se puede ver afectado por diferentes factores, que pueden influir en cómo se esté llevando a cabo el proceso de sorción de los metales pesados. Entre los que destacan la afinidad del sorbente por el sorbato, las características morfológicas y estructurales de la biomasa, y las condiciones de trabajo como pH, la fuerza iónica del medio, la presencia de otros metales, tratamiento del sorbente, etc. A continuación se describen algunos factores que influyen en el proceso de biosorción de manera más detallada.

##### **6.4.5.1. Tiempo de equilibrio**

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Lee *et al.*, 2004; Blázquez *et al.*, 2005 en Martín, 2008). Horsfall y Abia 2003 han observado que el mecanismo de eliminación del metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos:

- Migración de los iones de metal desde la solución a la superficie del sorbente;
- Difusión a través la capa superficial de la biomasa;
- Fijación en el grupo activo,
- Difusión intra-particular hacia el interior de la biomasa.

Por tanto, para cada sistema sorbente/sorbato se establece un equilibrio específico y el tiempo de biosorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de esta relación. Para concentraciones altas de metal el mecanismo predominante será la difusión intra partícula, mientras que para bajas concentraciones el principal mecanismo será la fijación superficial. La mayoría de las investigaciones indican que el proceso de biosorción se da de manera rápida, ya que entre los primeros 15 a 30 minutos de exposición ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal presente en la solución (Martín, 2008).

#### **6.4.5.2. Efecto del pH**

El pH de la solución es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados ya que puede influir tanto en la forma iónica del metal presente en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido; a bajos valores de pH, los iones  $H^+$  se unen a grupos funcionales que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos por la competencia que existe entre ambos iones (Yetis *et al.*, 2000 en Pacheco *et al.*, 2010)

Para las escalas de pH entre 1 y 2 el proceso de biosorción se ve afectado por la presencia de iones  $H^+$  que se adhieren a los grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente, por lo tanto se hace más difícil que los metales en solución sean sorbidos por estos grupos funcionales. Se ha observado de igual manera en diversos trabajos el hecho de que al aumentar el pH la protonación del medio disminuye, lo cual favorece que los grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente se vuelvan más negativos y por lo tanto, tienda a atraer fácilmente a los metales presentes en la solución acuosa.

Se considera que existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal (Martín, 2008):

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a

captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente (pHPZC), que es el pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del sorbente es cero, se tendrá un predominio de las cargas negativas en la superficie del biosorbente; por el contrario, si  $\text{pH} < \text{pHPZC}$  se obtendrá una superficie cargada positivas. Así, las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para absorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente, podrían dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos estudios (Aldor *et al.*, 1995; Kuyucak & Volesky, 1989b en Martín, 2008).
3. La especiación del metal en solución depende del pH. Los metales en solución acuosa se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y tamaño pequeño (Baes & Mesmer, 1976; Morel, 1983; Morrison & Boyd, 1987 en Martín, 2008). También hay que considerar que para valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al material (Villaescusa *et al.*, 2004 en Martín, 2008).

#### **6.4.5.3. Efecto de la dosis de biomasa.**

La concentración de la biomasa es también una variable que puede afectar la biosorción del metal (Modak & Natarajan, 1995 en Martín, 2008). La disminución de la capacidad de adsorción conforme aumenta la dosis de biomasa puede deberse a la atracción electrostática entre los sitios activos, lo que hace que estos se aglomeren, dando como consecuencia el que no haya espacio entre la superficie expuesta para poder atraer a ella los cationes

metálicos, por lo tanto se adsorbe menor cantidad de metal. A diferencia de una dosis de biomasa menor, la distancia entre los sitios activos en la superficie expuesta es mayor, por lo tanto se adsorbe una mayor cantidad de cationes metálicos (Martín, 2008).

#### **6.4.5.4. Efecto de la fuerza iónica**

La fuerza iónica de una solución es el efecto combinado de las cargas de los iones y sus concentraciones (Freiser, 1992). En los experimentos se requiere agregar un electrolito a una concentración conocida y ver cómo afecta el mecanismo de sorción de metales pesados. El agregar un electrolito a la solución acuosa con metales pesados se afecta el mecanismo de sorción, debido a que se genera una competencia de los iones del electrolito y de los iones metálicos en solución por unirse a los grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente.

Se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la biosorción de cationes metálicos, observándose que la presencia de  $\text{Na}^+$  en las soluciones de cationes metálicos provoca una disminución de la extracción a causa de la competencia del sodio y del metal por interactuar con los sitios activos del material sorbente (Schiewer & Wong, 2000; Villaescusa *et al.*, 2004 en Martín, 2008).

#### **6.4.5.5. Efecto de la presencia de otros iones de metales pesados**

Con la presencia de una combinación de metales pesados en una solución acuosa, se ha observado que hay una mayor afinidad por un elemento que por otro, debido a propiedades como el radio cristalino, y radio hidratado (Chatterjee & Schiewer, 2014). No obstante la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de biosorbentes dificulta la comprensión y modelización de los mecanismos, el estudio del intercambio de aniones establece que la selectividad del sólido podría aumentar por la concurrencia de mayores valencias, con el menor volumen equivalente y mayor polarización, e interaccionando más fuertemente con los grupos iónicos en la matriz y participando menos en la formación de complejos con el co-ión (Helfferich, 1995; Martín, 2008).



#### **6.4.5.6. Efecto del Pretratamiento del biosorbente**

Los diversos tipos de biosorbente pasan por ciertos tipos de tratamientos, con la finalidad de hacer más eficiente al material. El tratamiento al que es sometido un sorbente puede ser:

-Físico: el sorbente se tritura y se tamiza para obtener un tamaño de partícula específico, o puede ser calentado.

- Químico: al material se le puede adicionar algún agente químico, para modificar su estructura química. La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con los metales pesados o con otros compuestos. Así, se puede aumentar el carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los biosorbentes y en el caso de la biosorción de metales pesados en fase acuosa esto podría resultar beneficiosa (Martín, 2008).

#### **6.4.5.7. Intercambio Iónico**

Los procesos de cinética implicada en el intercambio iónico son similares a los del proceso de adsorción, ya que la velocidad de intercambio depende también de las velocidades relacionadas con:

1. El transporte de los iones intercambiables de la solución hacia la superficie externa de la partícula de los intercambiadores (adsorbente).
2. El transporte a través de la película o capa límite formada en la superficie de dicha partícula.
3. El transporte de los iones intercambiables situados internamente a través de la partícula hacia los sitios activos de intercambio.
4. El proceso de intercambio.

5. El transporte en el poro de los iones intercambiados hacia fuera de la partícula desde los sitios activos de intercambio.
6. El transporte a través de la película o capa límite formada en la superficie de dicha partícula.
7. El transporte de los iones intercambiados desde la superficie externa del adsorbente hacia la solución.

La velocidad a la cual se lleva a cabo la reacción de intercambio raramente depende del proceso de intercambio en sí (paso 4); más bien, las velocidades a las cuales los iones son intercambiados en resinas o adsorbentes porosos son generalmente controlados por procesos de transporte (paso 1-3 y 5-7).

La cinética de intercambio se rige por la difusión de película o por la difusión de poro. Desde el punto de vista conceptual, vale la pena hacer notar que el mecanismo de difusión de película es solo una manera conveniente para la representación y expresión matemática del proceso que implica inducir a un ión a entrar en contacto directo con la superficie del material intercambiador (Cortés, 2007).

### **6.5. Teoría de ácidos, bases duras y blandas.**

Para explicar las interacciones entre las diferentes especies químicas es necesario considerar al menos dos clases principales de sustancias. Los ácidos, bases duras y blandas. Esta clasificación fue introducida por R.G. Pearson 1963. En donde se deduce que los ácidos duros tienden a enlazarse con las bases duras, y los ácidos blandos tienden a unirse con las bases blandas.

Tabla 6. Clasificación de ácidos y bases de Lewis (Atkins, 2002).

	<b>Duros</b>	<b>Intermedios</b>	<b>Blandos</b>
Ácidos	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>2</sub> , BBr <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , TI <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub>
Bases	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO <sup>-2</sup> , NO <sup>-3</sup> , O <sup>-2</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , Br <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N, SCN <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO, I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , R <sub>2</sub> S

Los ácidos, bases duras y blandas tienen que ver con la distribución terrestre de los elementos. La preferencia de los ácidos blandos por las bases blandas y de los ácidos duros por las bases duras explica ciertos aspectos de la clasificación de Goldschmidt 1937, de los elementos en cuatro tipos, dos de estas clases son los elementos litófilos y los elementos calcófilos. Los litófilos, se encuentran fundamentalmente en los silicatos minerales de la corteza terrestre (litosfera), incluyen al litio, magnesio, titanio, aluminio y cromo (como cationes). Estos cationes son duros y se encuentran asociados con la base dura O<sup>-2</sup>. Por otra parte, los elementos calcófilos suelen encontrarse combinados como sulfuros minerales (seleniuros y telururos), y comprenden el cadmio, plomo, antimonio y bismuto. Estos elementos son blandos y se encuentran asociados con bases blandas como S<sup>-2</sup> (Se<sup>-2</sup> y Te<sup>-2</sup>). El catión Zinc es de dureza intermedia, pero es más blando que el Al<sup>3+</sup> y el Cr<sup>3+</sup>, y frecuentemente también se encuentra como sulfuro (Atkins, 2002).

## 6.6. Materiales como biosorbentes

En los últimos años se ha trabajado con una gran cantidad de sorbentes que van desde desechos industriales, agrícolas, macrófitas acuáticas, lodos, arcillas y microorganismos, mostrando una alta eficiencia para remover metales pesados en solución acuosa. En este trabajo se evalúa el desempeño de la macrófita acuática *Typha latifolia*.

### 6.6.1. Macrófitas acuáticas

El término macrófita acuática se refiere a las formas macroscópicas de vegetación acuática y comprende las macro algas, las escasas especies de pteridofitos y las verdaderas angiospermas (Wetzel, 1981). Las macrófitas acuáticas se encuentran entre las biomasas que tienen la capacidad para remover metales. Una característica importante de las macrófitas es que cuando el medio acuático donde viven es rico en nutrientes, presentan una alta capacidad de reproducción, lo que constituye un factor de gran importancia en la elección de una biomasa (Muñoz, 2007).

En diversos estudios se ha demostrado la alta eficiencia de las diferentes especies de macrófitas inertes para remover metales pesados. Algunas de estas son las siguientes: *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogoi*, *Eichhornia crassipes*, *Myriophyllum brasillensis*, *Myriopyllum spicatum*, *Cabomba sp.*, *Ceratophyllum demersum* (Wang *et al.*, 1996; Schneider & Rubio, 1999; Keskinan *et al.*, 2004).

De acuerdo a la forma y a la fisiología se tiene una clasificación simple y clara con base en la forma de fijación de las macrófitas acuáticas; así están los de raíces sumergidas, las de raíces flotantes, y las emergentes. La *Typha latifolia* es una macrófita emergente. Estas se encuentran en suelos aéreos o sumergidos, a partir de la zona en que la capa freática se halla unos 0.5m por debajo de la superficie del suelo hasta donde el sedimento queda cubierto aprox. por 1.5m de agua. Son plantas perennes y tienen órganos reproductores aéreos (*Eleocharis*, *Typha*, *Zizania*).

La presencia de macrófitas acuáticas en abundancia genera inconvenientes, como el dejar al cuerpo de agua donde se encuentran sin oxígeno (anóxico), genera sombra a las plantas sumergidas interfiriendo con la fotosíntesis, su descomposición produce un gran volumen de materia orgánica produciendo malos olores.

El remover a estas macrófitas del hábitat en el que se encuentran para usarlas como biosorbente para remover metales pesados de un medio acuoso puede resolver los problemas que ocasionan. El usarlas en estado inerte tiene ventaja como que no necesita adición de nutrientes, después de haber sido contaminada, la biomasa puede ser sometida a

un proceso de desorción del metal, lo cual permite recuperar a los metales y reutilizar la biomasa. En la Tabla 7 se resumen los trabajos realizados con distintas macrófitas.

Tabla 7. Trabajos realizados con macrófitas acuáticas para la remoción de metales pesados.

<b>Nombre Científico</b>	<b>Elementos</b>	<b>Referencia</b>
<i>Ceratophyllum demersum</i>	Pb, Zn, Cu	Keskinkan <i>et al.</i> , 2004
<i>Typha latifolia</i>	Zn <sup>2+</sup> y Cd <sup>2+</sup>	Martínez <i>et al.</i> , 2013
<i>Justicia adhatoda</i>	Hg	Aslam <i>et al.</i> , 2013
<i>Scirpus americanus</i>	Zn <sup>2+</sup>	Cova, 2015
<i>Phragmites australis</i>	Zn, Cd y Pb	Ye, <i>et al.</i> , 1997
<i>Eichhornia crassipes</i>	Zn	Miretzky & Muñoz, 2011
<i>Ludwigia stolonifera</i>	Cd, Ni	Elifantz & Tel-Or, 2002
<i>Eleocharis acicularis</i>	Cd <sup>2+</sup>	Miretzky <i>et al.</i> , 2010

### 6.6.2. Características físicas de la *Typha latifolia*

La *Typha latifolia* es del género cosmopolita de aproximadamente 10 especies, que viven generalmente en agua dulce y algunas veces en agua salobre. Se les ha considerado como maleza acuática por cubrir grandes extensiones de terreno y obstaculizar el riego, la pesca y la navegación.

Es una planta acuática, enraizada, emergente, perenne, hasta de 3 m de altura; hojas generalmente igualando la altura de las espigas, parte superior de las vainas auriculada, por lo común simétrica, exclusivamente la epidermis de la superficie ventral conteniendo glándulas mucilaginosas incoloras, láminas hasta de 1.3 m de largo y de 0.6 a 1.2 cm de ancho, envés convexo, casi plano, ápice agudo; inflorescencias de color moreno oscuro, a veces casi negro, con una o más bráctea foliáceas caducas; espigas masculinas de 10 a 30 cm de largo y de 0.9 a 1.5 cm de ancho, comúnmente contiguas a las femeninas separada hasta por 7 mm, bractéolas de las flores masculinas filiformes, simples, incoloras, de 2 a 4

mm de largo, estambres 1 a 4, total o parcialmente soldados, filamentos de 1 a 4 mm de largo, enteras de 2 a 2.8 mm de largo y 0.25 mm de ancho, conectivo generalmente obtuso, polen arreglado en tétradas; espigas femeninas de 9 a 34 cm de largo y 0.6 a 2.3 cm de diámetro, sus flores ebracteoladas, pelos del ginóforo incoloros y más cortos que los estigmas, ovario fusiforme, estilo de 1 a 3 mm de largo. “espadaña”, “masa de agua”, “tule”. Es una especie de amplia distribución en América, Eurasia y África (Calderón & Rzedowski, 2001).

### 6.6.3. Antecedentes de la biosorción de metales pesados con las macrófitas *Typha latifolia*.

Se ha llevado a cabo investigación sobre la capacidad que tiene la *Typha latifolia* para remover metales pesados de aguas contaminadas en la mayoría de las tecnologías usándolas en humedales artificiales, estas son construcciones que hacen usos de plantas para depurar aguas con contaminantes orgánicos e inorgánicos, esta consiste en hacer pasar por determinado tiempo el agua contaminada hasta que esta se encuentre con las condiciones óptimas para ser incorporada a un cuerpo de agua natural, Tabla 8.

Tabla 8. Trabajos realizados con la *Typha latifolia* para remover metales pesados.

<b>Metal</b>	<b>Referencia</b>	<b>Ecotecnología aplicada</b>
Cd y Zn	Ruiz-López <i>et al.</i> , 2010	Humedales
Cr, Zn	Gallego, 2010	Humedales
Mn, Zn, Cu, Ni, B y Cr	Mays & Edwards, 2001	Humedales
Cd, As y Cr	Tejeda, 2010	Humedales
Zn, Cd	Martínez <i>et al.</i> , 2013	Biosorbente
As, Cd y Pb	Lyubenova <i>et al.</i> , 2013	Humedales

## 6.7. Experimentos estáticos “batch”

En este tipo de experimento, el estudio de la capacidad de adsorción de un material se lleva a cabo con experimentos en batch. Una masa conocida de sólido (sorbente) ( $m$ ) se mezcla y se deja equilibrar con un volumen ( $v$ ) conocido de solución con iones metálicos (sorbato), de concentración inicial de soluto ( $C_i$ ). Después de un tiempo determinado en el que se supone que se alcanzó el equilibrio, el sólido y la solución se separan y se mide la concentración del soluto en la solución obtenida ( $C_f$ ) (Muñoz, 2007).

## 6.8. Evaluación de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción ( $q$ ) se define como la masa de sorbato adsorbida por unidad de masa sorbente. El cálculo de la capacidad de biosorción está basado en un balance de masas, ya que el sorbato al no estar en la solución, se encuentra adherido al sorbente (Muñoz, 2007).

$$q = \frac{v(C_i - C_f)}{m} \quad (\text{ec. 8})$$

La Capacidad de adsorción (ec. 8) se calcula por diferencia entre la concentración del metal en la solución antes y después de que la biosorción haya tenido efecto.

Donde:

$q$  está dada en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

$V$ : Volumen de la solución que contiene el sorbato [L]

$V(C_i)$  = sorbato total en el sistema (mg)

$V(C_f)$  = sorbato en la solución (mg) cuando se alcanzó el equilibrio.

$C_i - C_f$ : Concentración inicial y en equilibrio del metal en solución. Ambas concentraciones son determinadas analíticamente [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

$m$ : masa del sorbente seco agregado [g].

Ci: Concentración inicial del sorbato [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

Cf: Concentración en equilibrio del metal (sorbato) en solución [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

La capacidad de adsorción puede ser expresada en diferentes unidades dependiendo de los propósitos del experimento:

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

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

La eficiencia del proceso de biosorción se puede calcular por medio del % de remoción (9), de la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i} \quad (\text{ec. 9})$$

## 6.9. Isotermas de adsorción

La representación de los datos de adsorción cuando alcanza el equilibrio se han graficado la concentración de sorbato en función de la concentración del sorbato que queda en solución cuando se alcanza el equilibrio. A este tipo de graficas se les llama isotermas de adsorción y reflejan la afinidad que existe entre el sorbato y el sorbente.

Las isotermas de adsorción pueden ser analizadas por medio de modelos matemáticos para obtener mayor información del sobre el proceso que se está llevando a cabo. Los modelos más comunes son los de Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer, Emmet y Teller) este último es usado en la mayoría de los casos para determinar las superficies específicas de materiales usados como sorbente.

Las isotermas de adsorción se han clasificado en 4 tipos los cuales se describen a continuación:



Isoterma tipo S: este tipo de isoterma indica que la adsorción esta facilitada a elevadas concentraciones de soluto. En ella se da un tipo de interacción específica entre el soluto y el adsorbente, en donde existe una atracción entre moléculas adsorbidas o cuando las moléculas de soluto y las de disolvente compiten por los sitios de adsorción del adsorbente.

Isoterma tipo L: esta isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. En general, hay fenómenos de competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios activos.

Isoterma tipo H: Se considera un caso especial de las isotermas tipo L en el que el soluto tiene tan alta afinidad por el adsorbente que para disoluciones diluidas la adsorción es total. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas.

Isotermas tipo C o de reparto constante: se caracteriza por presentar una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración del mismo en la disolución al equilibrio.

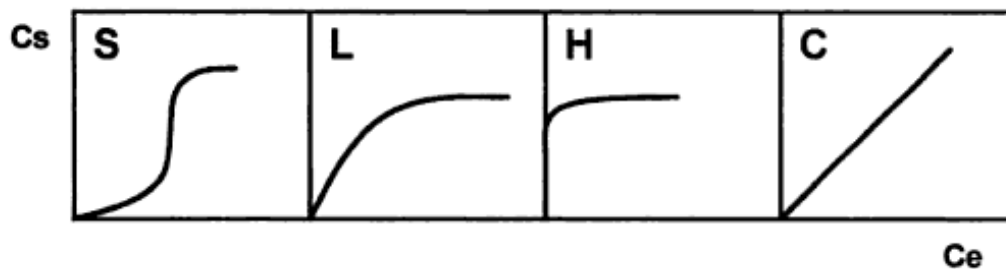


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de (Giles *et al.*, 1960).

### 6.9.1. Isoterma Langmuir

El modelo de adsorción de Langmuir es válido para la adsorción de capa simple. El tratamiento de Langmuir se basa en la suposición de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie absorbente, que la energía de adsorción es constante, y que no existe migración de adsorbatos en el plano de superficie.

La isoterma de Langmuir aplica para la adsorción en superficies homogéneas en donde no hay interacción entre las moléculas adsorbidas por lo tanto la adsorción que se puede estar llevando a cabo corresponde a una monocapa sobre la superficie.

La isoterma de Langmuir tiene la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde:

$q_{max}$ = representa la capacidad máxima de adsorción del adsorbato ( $\text{mg g}^{-1}$ ), la cual representa el número de sitios de adsorción en el adsorbente.

$b$ = constante de Langmuir relacionada a la fuerza de unión entre el metal y el adsorbente. ( $\text{L mmol}^{-1}$ )

$C_e$ = concentración del metal en la solución al equilibrio (mM)

$q$ = concentración del metal en la biomasa cuando este alcanza el equilibrio ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), representa el número de sitios de adsorción ocupados por el adsorbato a la concentración  $C_e$ .

Linealización de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b * q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{ec. 11})$$

Su representación gráfica es  $C_e/q$  Vs.  $C_e$ , Figura 4, de donde se obtiene una línea recta que permite determinar el valor de  $q_{max}$  como la inversa de la pendiente y el valor de  $b$  que corresponde a la ordenada al origen. En este caso entre más grande sea el valor de  $b$ , mayor es la afinidad del sorbente por el sorbato (Muñoz, 2007).

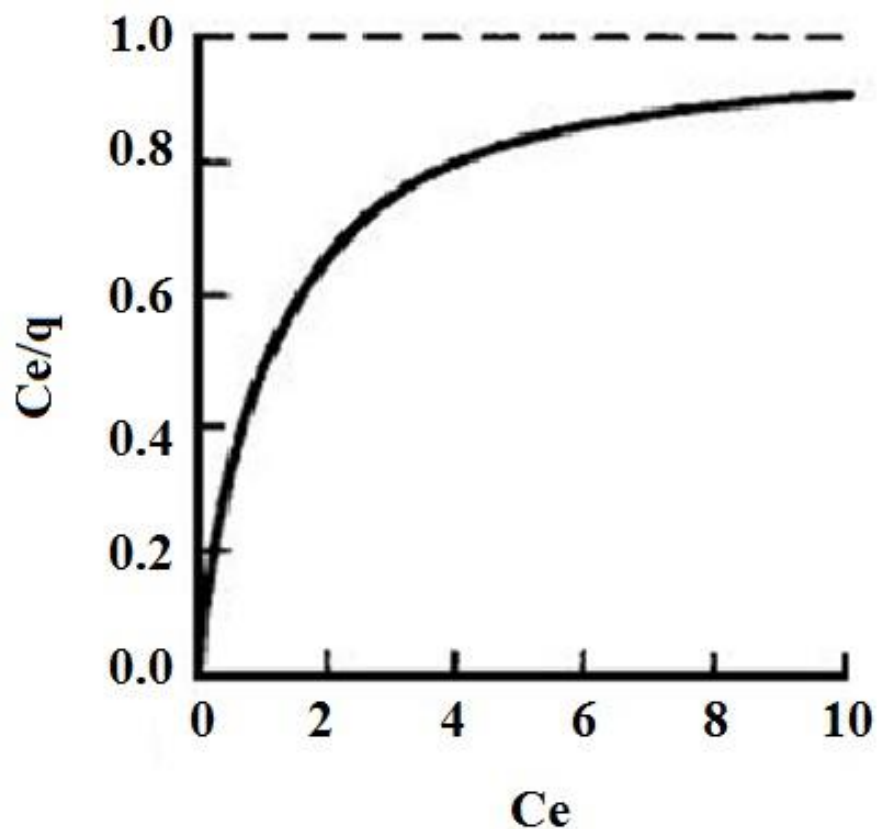


Figura 4. Ejemplo isoterma Langmuir (Carballo, 2002).

Para este tipo de isoterma la  $q_{max}$  ayuda a determinar el desempeño de adsorbente. Para esto se espera un valor alto de  $q_{max}$ , del mismo modo se espera obtener alta afinidad entre el sorbente y el sorbato lo que se ve reflejado al obtener valores altos de  $q$  para concentraciones bajas al equilibrio. Esto ocurre cuando la curva  $q_{max}$  Vs  $C_e$  tiene alta pendiente cerca del origen y es reflejado en el valor del coeficiente  $b$  de Langmuir (Muñoz, 2007).

### 6.9.2. Isoterma Freundlich

Este modelo se aplica a sólidos con propiedades superficiales heterogéneas, y se puede deducir teóricamente considerando que la energía libre de adsorción no es constante, sino

que varía linealmente con el logaritmo de la concentración de adsorbato (Rodríguez & Marín, 1999).

Este tipo de isoterma es adecuada para concentraciones moderadamente bajas. La expresión matemática de la isoterma de Freundlich para disoluciones acuosas es: (Freundlich, 1907).

$$q = K C e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{ec.12})$$

Donde:

K= Constante de Freundlich  $\text{mmol g}^{-1}$  o  $(\text{mmol L}^{-1})^{-1/n}$

n= representa la intensidad de la adsorción, adimensional.

La linealización de la ecuación de Freundlich queda como:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C e \quad (\text{ec. 13})$$

Esta es una ecuación empírica que relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración al equilibrio existente e disolución (Guzmán, 2007). En esta se puede obtener el valor de K de la ordenada al origen y el valor de n de la pendiente.

Para ambos modelos se espera que se tenga una afinidad del sorbato por el sorbente, cada uno trata de explicar comportamientos distintos. En el caso de Langmuir se propone que el proceso de adsorción se está llevando a cabo en una monocapa en donde no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y que este procesos se lleva a cabo en una superficie homogénea, mientras que el modelo de Freundlich dice que la adsorción se está llevando a cabo en monocapa pero se está dando en una superficie heterogénea en donde si hay interacción entre las moléculas adsorbidas, Figura 5.

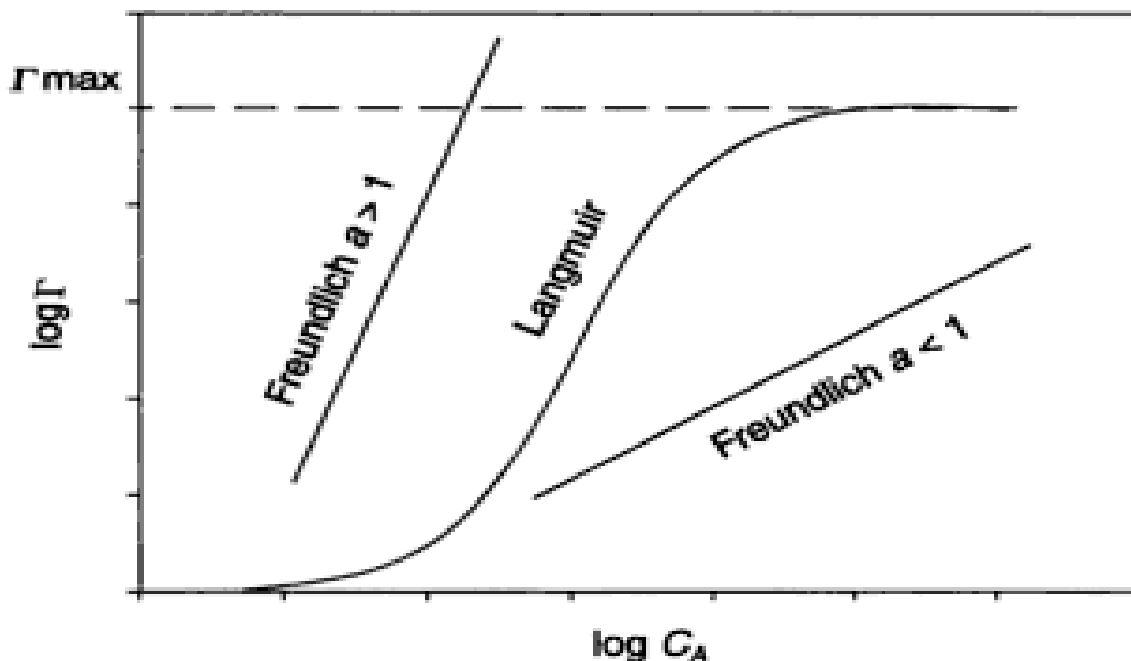


Figura 5. Formas características de las Isotermas Langmuir y Freundlich (Rodríguez, & Marín, 1999).

## 6.10. Experimentos dinámicos en columnas

En un experimento dinámico, el biosorbente es empacado en una columna y a través de ella se hace pasar un flujo de la solución que contiene al metal (influyente). Este arreglo está más cercano a la configuración actual de los procesos de sorción a mayor escala. Se toman como base los resultados obtenidos en los experimentos estáticos. Con este tipo de columnas, una capa de determinado adsorbente se encuentra en contacto continuo con una solución de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido. El objetivo de los experimentos dinámicos en columnas es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura (Cortés, 2007).

Bajo estas condiciones de operación, el contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija del adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en

equilibrio con la concentración del contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad, lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como el contaminante en cuestión, las características del adsorbente y factores hidráulicos entre otros. Una vez formada la zona de transferencia de masa, esta se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que ocurre esto, se produce la ruptura del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente,  $C$ . La gráfica  $C/C_0$  vs Volumen de agua tratada, describe el incremento en la relación de las concentraciones del influente y efluente conforme se va moviendo la zona de transferencia a través de la columna; la gráfica descrita se conoce como curva de ruptura y en la mayoría de los procesos de adsorción muestra una típica forma de S, aunque con cierto grado de la pendiente y la posición del punto de ruptura, Figura 6 (Gupta *et al.*, 2000; Faust, 1999; Weber, 1972; en Cortés, 2007).

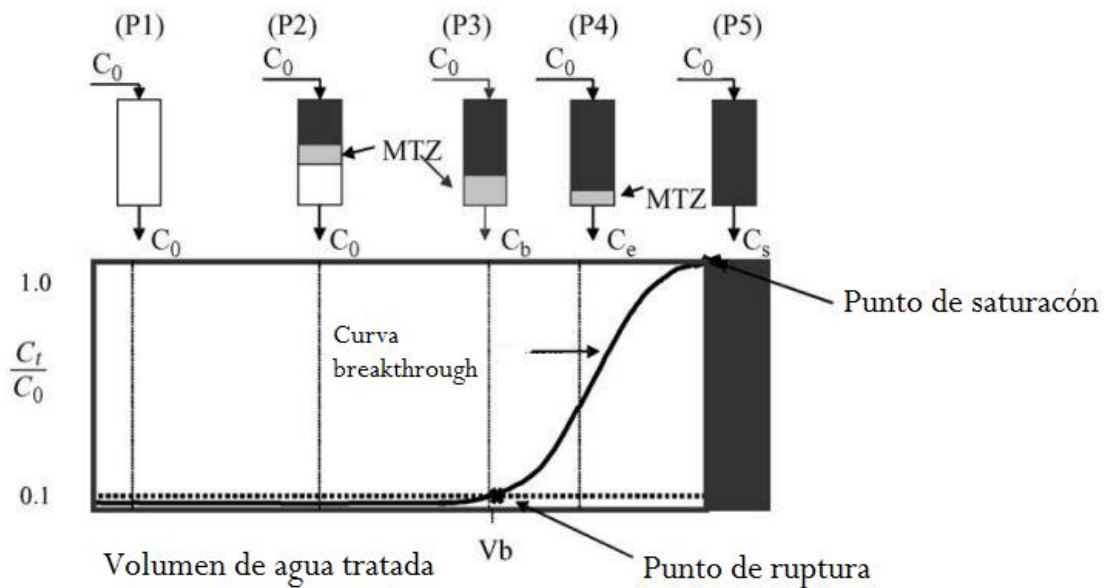


Figura 6. Curva de breakthrough (BTC) (Taty-costodes *et al.*, 2005).

El perfil de la concentración de un soluto simple conforme pasa a través de un lecho fijo de cierta longitud se muestra en la Figura 7. Para un solo componente, tal curva de ruptura puede ser obtenida a partir de experimentos relativamente fáciles a escala laboratorio, piloto o industrial, detectando la concentración en la salida del lecho.

Se considera que la ruptura ocurre a cierto tiempo  $t_b$  cuando la concentración del adsorbato que deja el lecho se incrementa hasta un valor definido arbitrariamente,  $C_e$ , que regularmente es la concentración máxima permisible en el efluente del componente a ser removido. En la Figura 7 se muestra el perfil de concentración del adsorbato dentro del lecho en la fase líquida al tiempo  $t_b$  (Cortés, 2007).

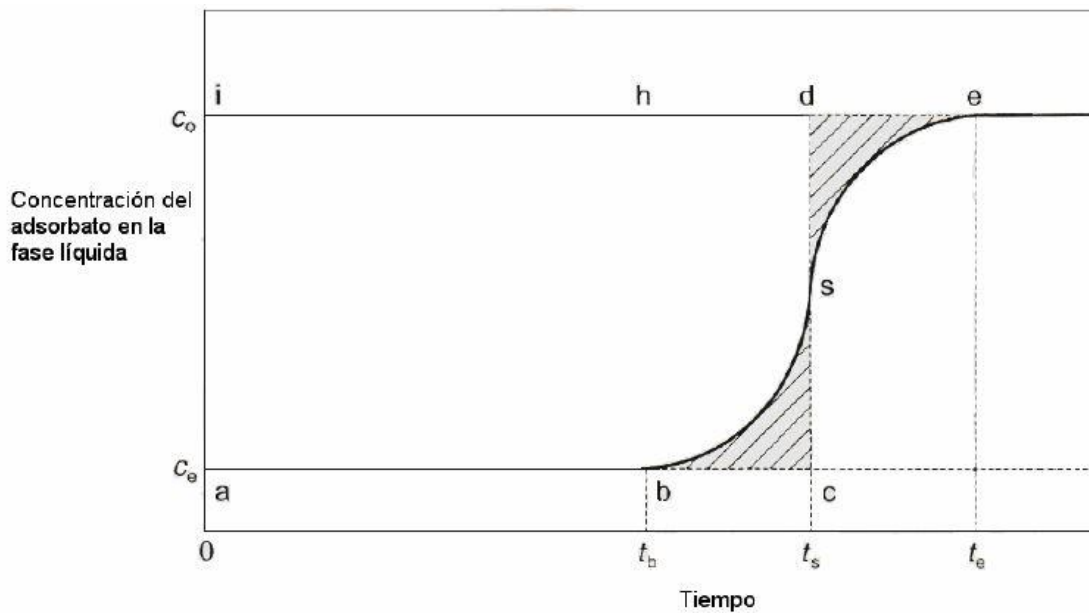


Figura 7. Dinámica de lecho fijo. (Cortés, 2007).

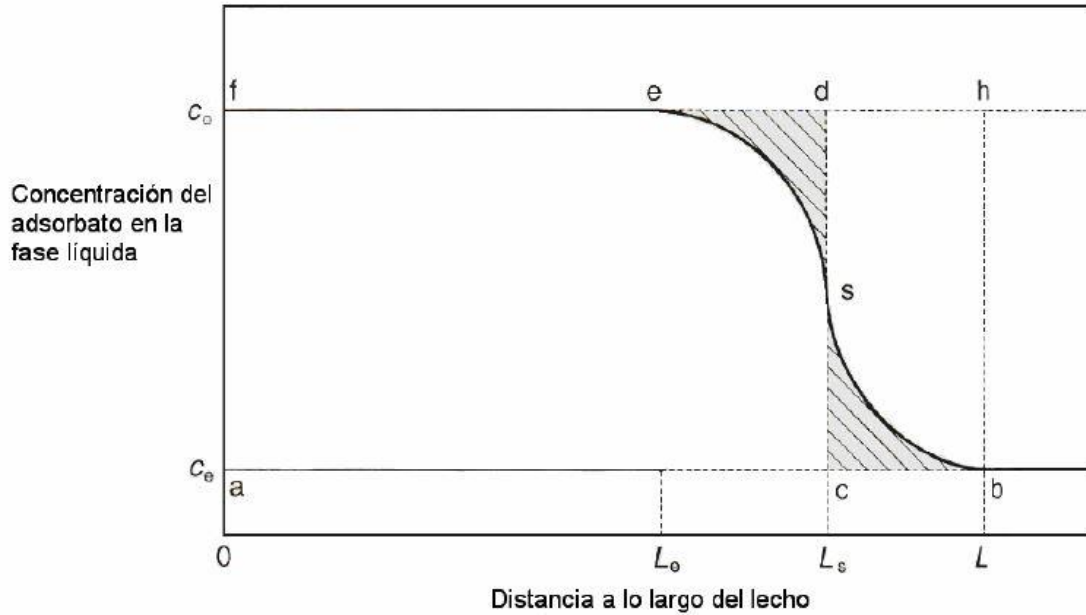


Figura 8. Zona de transferencia de masa dentro de la columna. (Crittenden & Thomas, 1998; en Cortés, 2007).

En el punto de ruptura inicial, la zona de transferencia de masa ha pasado a través del lecho desde la entrada hasta la salida en  $L_e$  Figura 8. El fluido dentro del lecho, desde la entrada hasta antes de  $L_e$ , estará a la misma concentración que la alimentación, llamada  $C_0$ . La carga del adsorbente en esta región del lecho estará en equilibrio con la concentración de la alimentación. Por lo tanto, la zona de transferencia de masa existirá desde  $L_e$  hasta el final del lecho,  $L$  (Crittenden & Thomas, 1998; en Cortés, 2007). Cuando la columna está saturada la concentración del influente es igual a la del efluente.

Para determinar la capacidad de adsorción en este tipo de experimentos se grafica la relación  $C/C_0$  en función del tiempo a esto se le conoce como curva de ruptura. En la mayoría de los estudios publicados se considera como criterio que el tiempo de ruptura es cuando se determina en el efluente el 10% de la concentración del influente (Valencia & Castellar, 2013; Ortega *et al.*, 2013; Cortés, 2007).

Es de gran importancia calcular la cantidad adsorbida por gramo de sorbente en el punto de ruptura  $q_b$ , tenemos en la siguiente ecuación cómo se puede calcular este parámetro (Cortés, 2007).



$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{m_c} \quad (\text{ec. 14})$$

Donde,

$q_b$ = cantidad de soluto adsorbido a la ruptura (mg/g adsorbente)

$t_{10\%}$ = tiempo de servicio en minutos, obtenido cuando la concentración del efluente corresponde al 10% de la concentración del influente.

$C_0$ = concentración del metal en el influente (mg/L)

$Q_v$ = flujo volumétrico del efluente (L/min)

$m_c$ = masa de adsorbente (g)

Chatterjee & Schiewer, 2014 determinan como  $t_s$  cuando la concentración del efluente es el 95% de la concentración del influente.

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, estas pueden ser de diferentes longitudes y diámetros en las cuales es empacada la biomasa. Se hace pasar el metal en solución en flujo ascendente o descendente con un caudal controlado por medio de una bomba peristáltica. Se determina la concentración del metal en el efluente a diferentes tiempos (Muñoz, 2007).

## 6.11. Caracterización de los biosorbentes


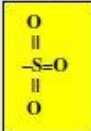

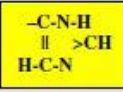
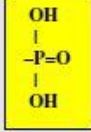
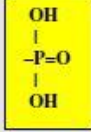

La caracterización de un sorbente es de gran importancia debido a que se pueden identificar los grupos funcionales que estén presentes en la superficie del material, lo cual permite inferir cómo se está llevando a cabo el proceso de sorción de metales pesados en solución acuosa.

Diversos estudios han determinado que los grupos funcionales responsables de llevar a cabo el proceso de remoción de metales pesados en solución acuosa, son los: ácidos

carboxílicos, aminas, ésteres, sulfonatos y alcoholes, (Chatterjee & Schiewer, 2014, Martínez *et al.* 2013, Volesky, 2007; Pacheco *et al.*, 2010). Estos grupos son característicos de los constituyentes presentes en la pared celular.

Para la unión covalente de un metal en un sitio, incluso si éste ya está ocupado, hay que tener en cuenta su fuerza de enlace y su concentración, comparada con la del metal que ya ocupa el sitio de unión. Para uniones de metal de tipo electrostático, un sitio sólo está disponible si es ionizado. La mayoría de los grupos activos de enlace implicados en la biosorción son ácidos, esto es, son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Por tanto, cuando el pH de la solución sobrepasa su pKa los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión. Por el contrario, los grupos básicos como los grupos amina, imina e imidazol, son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan. Por lo tanto, atraerán aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen (Martínez *et al.*, 2013).

La Figura 9 muestra la fórmula y los valores de pKa de la mayoría de los grupos presentes en los biosorbentes hasta ahora estudiados e involucrados en los procesos de biosorción (Volesky, 2007).

Table 1 – Major binding groups for biosorption					
Binding group	Structural formula	pK <sub>a</sub>	HSAB classif.	Ligand atom	Occurrence in selected biomolecules
Hydroxyl	-OH	9.5-13	Hard	O	PS, UA, SPS, AA
Carbonyl (ketone)	>C=O	-	Hard	O	Peptide bond
Carboxyl		1.7-4.7	Hard	O	UA, AA
Sulfhydryl (thiol)	-SH	8.3-10.8	Soft	S	AA
Sulfonate		1.3	Hard	O	SPS
Thioether	>S	-	Soft	S	AA
Amine	-NH <sub>2</sub>	8-11	Int.	N	Cto, AA
Secondary amine	>NH	13	Int.	N	Cti, PG, peptide bond
Amide		-	Int.	N	AA
Imine	=NH	11.6-12.6	Int.	N	AA
Imidazole		6.0	Soft	N	AA
Phosphonate		0.9-2.1	Hard	O	PL
		6.1-6.8			
Phosphodiester		1.5	Hard	O	TA, LPS

PS = polysaccharides; UA = uronic acids; SPS = sulfated PS; Cto = chitosan; PG = peptidoglycan; AA = amino acids; TA = teichoic acid; PL = phospholipids; LPS = lipoPS.

Figura 9. Grupos funcionales responsables del proceso de biosorción (Volesky, 2007).

## 6.12. Plomo

El plomo es un metal tóxico y ahora se sabe que es peligroso para la salud de los humanos si se inhala o se ingiere. Las fuentes del plomo más importantes son: el aire, el ambiente, la tierra y el polvo (dentro y fuera de la casa), los alimentos (los que pueden estar contaminados por plomo) y el agua (por corrosión de tuberías).

Este elemento es altamente tóxico; se absorbe en forma acumulativa por vía percutánea, respiratorio y digestiva, afectando principalmente el sistema nervioso y renal; la enfermedad a la que conduce la acumulación de plomo en el organismo se le conoce como

saturnismo. La eliminación de éste resulta compleja y sólo es posible cuando los niveles de absorción son bajos para lo cual, el mejor tratamiento es el preventivo (Ferguson, 1990).

#### **6.12.1. Fuentes naturales.**

El plomo se encuentra en fuentes naturales, constituyendo minerales como la galena (PbS), y a otros que forman sales de sulfuros como la anglesita (PbSO<sub>4</sub>), cerusita (PbCO<sub>3</sub>), crocoita (PbCrO<sub>4</sub>), etc.

#### **6.12.2. Fuentes antropogénicas**

El plomo se usa en la fabricación de tanques de almacenamiento, pipas, tuberías, soldaduras y equipo resistente a la corrosión. En la industria química se emplea en la refinación de petróleo, en la industria automovilística para la elaboración del tetraetilo de plomo y en la de pigmentos, para pinturas y barnices. Forma parte de pilas eléctricas, vidrio, cristal y cerámica vidriada. También es usada en la metalurgia en varios tipos de aleaciones. Es un desecho en la combustión del carbón y petróleo, en la industria metalmeccánica y de la cementera. Otra fuente del plomo es la minería.

En el agua de lluvia se puede encontrar Pb por arrastre de contaminantes atmosféricos y en el agua para beber por disolución de la tubería cuando el agua es suave y ácida. En zonas de alta densidad automovilística, el agua de lluvia puede contener hasta 40 mg/L y la bruma 30 mg/L. En grandes lagos, se ha demostrado que muchas de las fuentes de plomo se ubican entre 500 y 1000 Km de distancia y que se alojan en los sedimentos. En los océanos el plomo ha aumentado de 0.01 mg/L a 0.07 mg/L en 75 años (Jiménez, 2001).

#### **6.12.3. Movilidad**

El estado de oxidación divalente es la forma más estable del plomo en aguas naturales. En el agua se encuentra principalmente en forma de ion Pb<sup>2+</sup> hidratado y Pb (OH)<sup>+</sup>, en concentraciones que dependen del pH del medio. Las especies orgánicas más significativas son el tetraedril y el tetrametilplomo, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb y (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb; son muy poco solubles en agua pero sí lo son en materia grasa (González, *et. al.* 2004).

Este elemento, dependiendo de su estado de oxidación, tiende a formar diferentes minerales y tiene diferente forma de estar en la corteza terrestre, a continuación se menciona algunas de las características a las que tiende de acuerdo a su estado de oxidación: en su estado 2+ es compatible con las últimas fases cristalinas en rocas ígneas debido a su gran tamaño. Es un ion esencial para la nutrición de algunos vertebrados (como mineral esencial). Y es un ion que forma minerales de óxidos simples y sulfuros simples. En el estado 4+ forma minerales de óxidos simples (Bernal & Railsback, 2008).

#### **6.12.4.Toxicidad**

El plomo se considera como un veneno fuerte y acumulativo, afecta los sistemas hematopoyético y nervioso. Fácilmente llega a causar la muerte. Se puede ingerir durante varias semanas agua que contenga de 2 a 4 mg/L de plomo sin presentar ningún síntoma, pero su empleo durante varios meses resultaría dañino. El consumo de 15 mg/L de plomo durante varias semanas puede ser fatal. Concentraciones de 0.05 mg/L se consideran fisiológicamente seguras para el ser humano, pero en concentraciones tan bajas de 0.010 mg/L es tóxico para peces. Como se considera que los lactantes son el grupo más sensible, el valor guía de la OMS 1995 de 0.01 mg/L fue establecido con base en ellos (Jiménez, 2001).

A continuación se presentan los niveles máximos permisibles de acuerdo a algunos organismos reguladores en diferentes áreas, Tabla 9.

-En 1991 los CDC (Centers for Disease Control and Prevention), disminuyeron a 10 µg/dL el nivel de acción recomendada para la exposición de niños al plomo.

-La OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ha establecido la norma para la cantidad de plomo que se permite en el aire de un centro de trabajo. La norma sitúa 50 µg/m<sup>3</sup> promediados en una jornada de trabajo de 8 horas.

Tabla 9. Normas y regulaciones para el plomo (ATSDR, 2012).

<b>Agencia</b>	<b>Medio</b>	<b>Nivel</b>
CDC	sangre	10 µg/dL
OSHA	sangre	40 – 60 µg/dL
ACGIH	sangre	30 µg/dL
OSHA	Aire (lugar de trabajo)	30-50 µg/m <sup>3</sup>
CDC/NIOSH	Aire (lugar de trabajo)	100 µg/m <sup>3</sup>
ACGIH	Aire (lugar de trabajo)	50-150 µg/m <sup>3</sup>
EPA	Aire (ambiente)	0.15 µg/m <sup>3</sup>
EPA	Suelo (residencial)	400 mg/L (área de juego)
		1200 mg/L (área de no juego)
EPA	Agua(consumo humano)	15 µg/L
FDA	comida	Varios
CPSC	pintura	600 mg/L

-La EPA (Environmental Protection Agency) ha establecido una cantidad de plomo en el aire ambiental de 0.15 µg/m<sup>3</sup> promediados por trimestre. Un suelo de áreas de juego y se ha establecido un nivel de 400 mg/L y de 1200 mg/L en áreas no destinadas al juego, en proyectos en los que se utilizan fondos federales. Estos valores pueden utilizarse a nivel de guías en otras situaciones. Para la EPA, el nivel de acción para plomo en el agua que se distribuye a los usuarios de los sistemas de agua potable y es de 15 µg/L, con el objetivo de que sea cero.

-La FDA (Food and Drug Administration) ha establecido varios niveles de acción referentes al plomo en la comida. Actualmente, prohibió el uso de lata de comida que contenga soldadura con plomo.

-Hoy en día la pintura de uso residencial debe de tener un máximo de contenido de plomo del 0.06%.

### **6.13. Cadmio**

Es un metal dúctil, blanco azulado. se le considera un metal muy tóxico, en conjunto con el plomo y el mercurio forman el denominado “big three” de los metales pesados (Volesky, 1990).

En el convenio de París que reglamenta los mecanismos para proteger el océano atlántico y el mar del norte, se ubicó a este metal en la “lista negra” al que, por su alta toxicidad, no se le puede introducir en ningún ecosistema, y, se consideró que se debe ejecutar un plan de contingencia en caso de detección de cadmio en el ambiente (Campos, 1987).

El cadmio se emplea en aleaciones con aluminio, cobre, níquel, oro, plata, bismuto y zinc para facilitar su fundición, en la fabricación de electrodos en baterías alcalinas, en los reactores nucleares para atrapar neutrones, en amalgamas dentales, en la manufactura de lámparas fluorescentes, semiconductores, plásticos, fotoceldas y joyería, así como en la industria automovilística (Jiménez, 2001).

Generalmente este metal se encuentra acompañado de zinc en aguas superficiales, pero en muy bajas concentraciones. Este metal es vertido en el ecosistema marino con el zinc desde fábricas de plástico, pinturas, tubos fluorescentes, tubos de televisión, baterías, industria de autos y aviones y puede presentarse naturalmente en el petróleo crudo, gasolina, fertilizantes inorgánicos como los fosfatados y lodos de aguas negras usados en tierras agrícolas (Campos, 1987; Zweig *et al.*, 1999).

#### **6.13.1. Fuentes naturales**

El único mineral que contiene sólo cadmio como metal es la greenockita (CdS), aunque es difícil de encontrar. No obstante, es frecuente que aparezcan pequeñas cantidades de su óxido revistiendo el silicato de Zn (hemimorfita) o su carbonato denominado octavita

( $\text{CdCO}_3$ ) revistiendo la esfalerita. También se ha determinado cadmio en arcillas pizarrosas con concentraciones de 0.3 mg/kg (Fassett, 1980).

La actividad volcánica es la mayor fuente natural de eliminación de cadmio a la atmósfera (Csuros, 2002).

### **6.13.2. Fuentes antropogénicas**

Según datos de la agencia para sustancia tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR, 2012) el cadmio es usado de la siguiente manera:

Productos de consumo:

-Baterías (83%)

-Pigmentos (8%)

-Recubrimientos electrolíticos (7%)

-Estabilizadores para plásticos (1.2%)

-Aleaciones sin hierro, instrumentos fotovoltaicos y otros usos (0.8%)

El cadmio es liberado al suelo, agua y aire durante la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y aplicación de abonos de fosfato, la combustión de combustibles fósiles, y la disposición e incineración de basura. Este se puede acumular en organismos acuáticos y en cosechas agrícolas (ATSDR, 2012).

### **6.13.3.Movilidad**

Los estados de oxidación del cadmio son 1+ y 2+, siendo el más común el 2+. El catión libre de  $\text{Cd}^{2+}$  es un componente principal de las aguas dulces y significativas en el agua marina. En este ambiente predominan las especies cloruradas debido a las fuerzas de enlace ( $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$  y  $\text{CdCl}^+$ ) aunque también pueden formar cualquier tipo de haluro, siendo todos ellos solubles (Fergusson, 1990).



Bajo condiciones oxidantes el cadmio es móvil y la principal especie de agua dulce o pocas salinas es el ion hidratado  $\text{Cd}^{2+}$  (aq). En ambientes reductores la concentración de cadmio en solución disminuye debido a la fuerte afinidad que tener por los sulfuros y a la baja solubilidad de este tipo de compuestos. Además en este tipo de ambiente las especies de sulfuros son más comunes que el cloruro.

Otras especies importantes pueden ser el  $\text{CdSO}_4$  y complejos orgánicos de cadmio, sin embargo en agua dulce se estiman cantidades menores al 2.7% de especies orgánicas, a menos que existan altas cantidades de materia orgánica en el agua, siendo más importantes las especies inorgánica y el ion libre (Morell, 2000).

De acuerdo a la tabla periódica de ciencias de la tierra el ión cadmio en su estado de oxidación 2+, tiende a formar minerales de óxidos simples y sulfuros simples (Bernal & Railsback, 2008).

#### **6.13.4.Toxicidad**

Por su enorme toxicidad el cadmio, aunado a metales como plomo y mercurio forman el “big three” de los metales pesados con mayor potencial para dañar a los humanos y al medioambiente (Volesky, 1990). No se conoce que el cadmio tenga algún efecto benéfico, aunque las exposiciones prolongadas a este metal son extremadamente raras actualmente, la ingestión de altas dosis es causa de severas irritaciones del estómago, vómito y diarrea y su inhalación causa graves irritaciones en los pulmones (Berglund *et al.*, 1991).

La concentración de 37  $\mu\text{g/L}$  es tóxica para ciertos peces, mientras que para el ser humano lo es 1mg/L, por lo que se ha establecido un valor guía para el agua de consumo humano de 0.003mg/L (OMS, 1995).

El cadmio es un compuesto tóxico que ataca principalmente a los riñones, destruye el tejido testicular y los glóbulos rojos. La absorción de los compuestos del cadmio depende de su solubilidad. Este elemento se acumula principalmente en riñones y tiene una vida media biológica prolongada de 10 a 35 años en los seres humanos. La concentración crítica es de

200 mg/Kg y se alcanza con una ingesta alimentaria de alrededor de 175 µg por persona durante 50 años (Jiménez, 2001).

La exposición al cadmio en los seres humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la primera es la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados.) La segunda vía es por inhalación. La población fumadora es la más expuesta al cadmio, porque los cigarrillos lo contienen (Nordberg *et al.*, 1985; Jarup *et al.*, 1998). Algunos órganos vitales son blancos de la toxicidad del cadmio. En organismos sobreexuestos, el cadmio ocasiona graves enfermedades al actuar sobre dichos órganos. Existen actualmente algunas descripciones de posibles mecanismos de toxicidad del cadmio (Jarup *et al.*, 1998). Sin embargo, la implicación real que este elemento tiene como agente tóxico ha sido poco estudiada, por lo que es de gran importancia llevar a cabo estudios para profundizar en los factores de riesgo, con objeto de realizar medidas preventivas en la población. Una vez absorbido, el cadmio es transportado por el torrente circulatorio hasta el hígado, en donde se une a una proteína de bajo peso molecular. Pequeñas cantidades de ese complejo proteína-cadmio pasan continuamente del hígado al torrente sanguíneo, para ser transportado a los riñones y filtrado a través de los glomérulos, para posteriormente ser reabsorbido y almacenado en las células tubulares del riñón.

Los niveles máximos permisibles de acuerdo a algunos organismos reguladores en diferentes áreas se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Normas y regulaciones para Cadmio (ASTDR, 2012).

<b>Medio</b>	<b>Agencia</b>
Agua potable	<p>La EPA ha establecido que la exposición a concentraciones de cadmio de 0.04 g/L en el agua potable por hasta 10 días no causará efectos adversos en niños.</p> <p>La EPA establece que la exposición de por vida a concentraciones de cadmio de hasta 0.005 mg/L no causará efectos adversos.</p>
Productos de consumo	<p>La FDA determinó que los niveles de cadmio en el agua en botella no deben exceder 0.005mg/L.</p> <p>La FDA restringe la cantidad de Cadmio en colorantes para alimentos a partir de 15 mg/L.</p>
Aire en área de trabajo	<p>La OSHA estableció un límite de exposición legal de 5 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> de cadmio como promedio durante una jornada laboral de 8 horas.</p> <p>La OSHA limita la cantidad de Cadmio en el aire de trabajo a 100 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>, en la forma de vapores de cadmio y a 200 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> para polvos de cadmio.</p>

## **7. METODOLOGÍA**

### **7.1. Muestreo y preparación de la biomasa**

El muestreo de la macrófita acuática *Typha latifolia* se llevó a cabo en una parcela ubicada en la carretera Galecio Narcia Ignacio en el Km 12.5, cerca del aeropuerto internacional Ángel Albino Corzo municipio de Chiapa de Corzo, Chiapas. Se tomó a la planta completa, incluyendo la raíz. La macrófita se lavó por triplicado primero con agua corriente, después con agua destilada y finalmente con agua desionizada. Posteriormente se secó en una estufa a 60 °C, hasta llegar a peso constante para determinar su contenido de humedad. La muestra se molió en un molino de café, se tamizó por malla 100, para obtener un tamaño de partícula de 0.149 mm y finalmente se homogeneizó. La biomasa así obtenida se usó para todos los experimentos.

### **7.2. Lavado de material**

Todo el material de vidrio usado se lavó de acuerdo al procedimiento recomendado por el CENAM (1999):

Se sumergió en una solución al 10% de extran neutro (libre de fosfatos) durante 8 horas, y se enjuagó con agua destilada; posteriormente el material se llenó con una solución de ácido nítrico grado reactivo al 20 % y se dejó reposar por 12 horas; finalmente se enjuagó con agua desionizada NANOpure Infinity (agua tipo I) cinco veces

### **7.3. Experimentos estáticos en batch**

Un experimento en batch consistió en poner en contacto una cantidad de biomasa con 15 ml de una solución acuosa a una concentración conocida del metal (estándar) a pH y tiempo determinados. Para ello se usó un matraz Erlenmeyer que se agitó a 150 RPM en un agitador orbital. Transcurrido el tiempo de contacto se separó la biomasa de la solución filtrándola con una membrana Whatman número 42, (tamaño de poro de 110 mm). La concentración remanente del metal en la solución se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica de flama.

Cada experimento batch se realizó modificando diferentes variables para evaluar su efecto en el proceso de adsorción:

-Concentración: se usaron soluciones acuosas (estándares) de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a las concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, preparadas a partir de estándares certificados de Perkin-Elmer de 1000 mg/L de cada elemento usando agua desionizada. El pH de cada solución se ajustó con hidróxido de sodio y ácido nítrico grado reactivo.

-pH: se usaron soluciones preparadas a pH 4, 5 y 6 de cada uno de los elementos.

-Dosis: se usó una cantidad de biomasa de 0.075, 0.15 y 0.3 g ( $\pm 0.002$ ) en 15 mL de solución.

-Tiempo de contacto: el tiempo fue de 60 y 120 minutos.

-Fuerza iónica: se prepararon soluciones de NaCl a las concentraciones 0.1, 0.01 y 0.001 M, con ellas se obtuvieron soluciones de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L.

#### **7.4. Competencia**

Se realizaron experimentos en batch para determinar el efecto de la presencia de más de un ion metálico en el proceso de adsorción. Para esto se usó una proporción 1:1 de los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , a las concentraciones de 10, 30 y 50 mg/L. El pH fue de 6, la cantidad de biomasa de 0.075 g, y el tiempo de contacto de 60 minutos.

#### **7.5. Cinética**

La evaluación de la cinética del proceso de adsorción se llevó a cabo en batch con soluciones de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a las concentraciones de 10 y 50 mg/L y tomando alícuotas a los tiempos de contacto de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120, 180 minutos. El pH fue de 6, la cantidad de biomasa de 0.075 g, y el tiempo de contacto de 60 minutos.

## 7.6. Experimentos dinámicos en columnas

Un experimento dinámico en columna consistió en empacar a la biomasa (lecho empacado) en una columna, (pipeta Pasteur), para hacer pasar a través de ella un flujo fijo ascendente (0.0537 ml/min) de la solución del metal. La solución que se obtiene a la salida de la columna se recolecta, en frascos previamente pesados, a diferentes tiempos. Los frascos se pesaron después de la toma de la muestra con la finalidad de estimar el volumen acumulado y poder así determinar el punto de saturación de la biomasa. Las muestras se filtraron con membranas MILIPORE HAWP4700 (tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ ) para, posteriormente, determinar la concentración remanente del metal en la solución por espectroscopia de absorción atómica de flama.

Cada experimento en columna se realizó modificando diferentes variables para evaluar su efecto en el proceso de adsorción:

-Concentración: se usaron soluciones acuosas (estándares) los iones metálicos a las concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L para el ion  $\text{Pb}^{2+}$ , y de 10,30 y 50 mg/L para el ion  $\text{Cd}^{2+}$ , preparadas de la misma manera que las usadas para los experimentos en batch, a pH 6.

-Altura de lecho: se pesaron 0.1000 y 0.1100 g de biomasa para obtener alturas de lecho de 1.5 y 2 cm respectivamente, y se colocó en pipetas Pasteur con fibra de vidrio.

## 7.7. Espectroscopia de absorción atómica (AA)

La determinación de la concentración de los metales en solución se llevó a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica por la técnica de flama en un equipo Perkin Elmer, Analyst 300, en un flujo de aire comprimido y acetileno, con rejillas de 0.7 y 5 mA. El ion  $\text{Pb}^{2+}$  se analizó por el método EPA 7420 con  $\lambda$  de 217 nm, mientras que el  $\text{Cd}^{2+}$  por el método EPA 7130 con  $\lambda$  de 228.8 nm. La concentración inicial de cada solución se determinó analizando una dilución 1:10.

## **7.8. Caracterización de la biomasa**

### **7.8.1. Análisis elemental por la técnica ICP**

La composición elemental del sorbente se determinó por la técnica ICP-OES con el método EPA 200.7, en un equipo iCap 600 Thermo Scientific. Se utilizaron siete estándares para elementos traza con una concentración de 25 mg/L, y siete estándares para cinco elementos mayores ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{S}^{6+,2+,2-}$ ) con una concentración máxima de 100 mg/L; se usó itrio (Y) como estándar interno a una concentración de 1mg/L. El gas de arrastre fue argón.

La muestra fue previamente digerida colocando 0.2 g en vaso de teflón Xpress, luego se añadieron 7 ml de  $\text{HNO}_3$  grado INSTRA (J.T. Baker) y se calentó en un microondas MarsXpress (CEM), las muestras se hicieron por duplicado.

### **7.8.2. Área superficial específica y volumen de poro (BET)**

El área superficial específica del sorbente se determinó usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo Autosorb iQ2; la desgasificación se realizó a 50 °C con el objetivo de no dañar la muestra.

### **7.8.3. Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

Para determinar los grupos funcionales presentes en su superficie, la biomasa se analizó por espectroscopía de infrarrojo en un equipo Tensor 27 de Bruker. La muestra, en forma de pastilla en matriz de KBr, se midió a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , a 64 barridos y en un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **7.8.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

La morfología y composición elemental cualitativa de la macrófita se determinó en un microscopio electrónico de barrido TM-1000 de Hitachi, a un voltaje de aceleración de 15 kV con un detector de electrones retrodispersos. Los análisis elementales se realizaron con

un dispositivo de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) Oxford acoplado al microscopio, con un tiempo de conteo de 60 segundos. La muestra fue dispersada sobre cinta de carbono.



## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1. Caracterización

### 8.2. Caracterización elemental (ICP-OES)

Se realizó el análisis de la muestra digerida por la técnica de ICP-OES con la finalidad de determinar qué metales contiene la macrófita originalmente. Los elementos más abundantes fueron el potasio, calcio y sodio, Tabla 11. No se detectó la presencia de plomo ni de cadmio.

Tabla 11. Análisis elemental de la *Typha latifolia* por la técnica de ICP-OES.

Elemento	mg/Kg
B	15
Ba	30
Ca	8,493
K	21,732
Na	6,197
Cr	9
Cu	7
Mo	0.8
Ni	7
V	2
Zn	7

### 8.3. Espectroscopia de Infrarrojo

El espectro de infrarrojo de la *Typha latifolia* se presenta en la Figura 10, en él se observan bandas que nos indican los grupos funcionales constituyentes del sorbente. Se identificaron ácidos carboxílicos, sulfonatos y ésteres, característicos de los componentes que integran la pared como celulosa, hemicelulosa, sustancias pécticas, proteínas, etc. (Martínez *et al.*, 2013).

Podemos mencionar que la presencia de la banda ancha a  $3396\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH), las bandas a  $2918\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{CH}_2$ , a  $1735\text{ cm}^{-1}$  se localiza una banda que se relaciona con los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  estos nos confirman la presencia del grupo funcional carboxilo, el cual se ha reportado como ácido débil, y se le ha considerado responsable de llevar a cabo el proceso de adsorción de los metales en biomasa (Murphy *et al.*, 2007 en Martínez *et al.* 2012). Por otro lado se observan bandas a  $1637\text{ cm}^{-1}$  esta señal se asigna a la flexión del enlace O-H de moléculas de agua adsorbida en la estructura de la planta, encontramos también a  $1375\text{ cm}^{-1}$  la presencia del grupo funcional sulfonatos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), y las bandas a  $1161$  y  $1054\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de grupos esterres, que como se mencionó anteriormente estos forman parte de la pared celular, esto por mencionar algunos de los grupos que se encuentran presentes en la biomasa, Tabla 12.

De los grupos funcionales encontrados el carboxilo se ha identificado como responsable de llevar a cabo el proceso de adsorción (Chatterjee & Schiewer, 2014, Martínez *et al.* 2013, Volesky, 2007; Pacheco *et al.*, 2010), aunque la capacidad de adsorción no puede ser responsabilidad de un único un grupo funcional. La mayoría de los cationes con cargas  $2+$  son más fáciles de ser sorbidos a pH cercanos a 6, debido a que a pH bajos hay presencia de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y estos empiezan a competir con el ión metálico por los sitios activos. También hay que considerar que a este pH los grupos carboxilos ( $\text{pK}_a= 1.7-4.7$ ) presentes en la superficie del sorbente, se encuentran desprotonados, predominando así la forma aniónica de este grupo y, por lo tanto, pueden interactuar con las especies cargadas positivamente en la solución acuosa de manera electrostática o formando complejos.

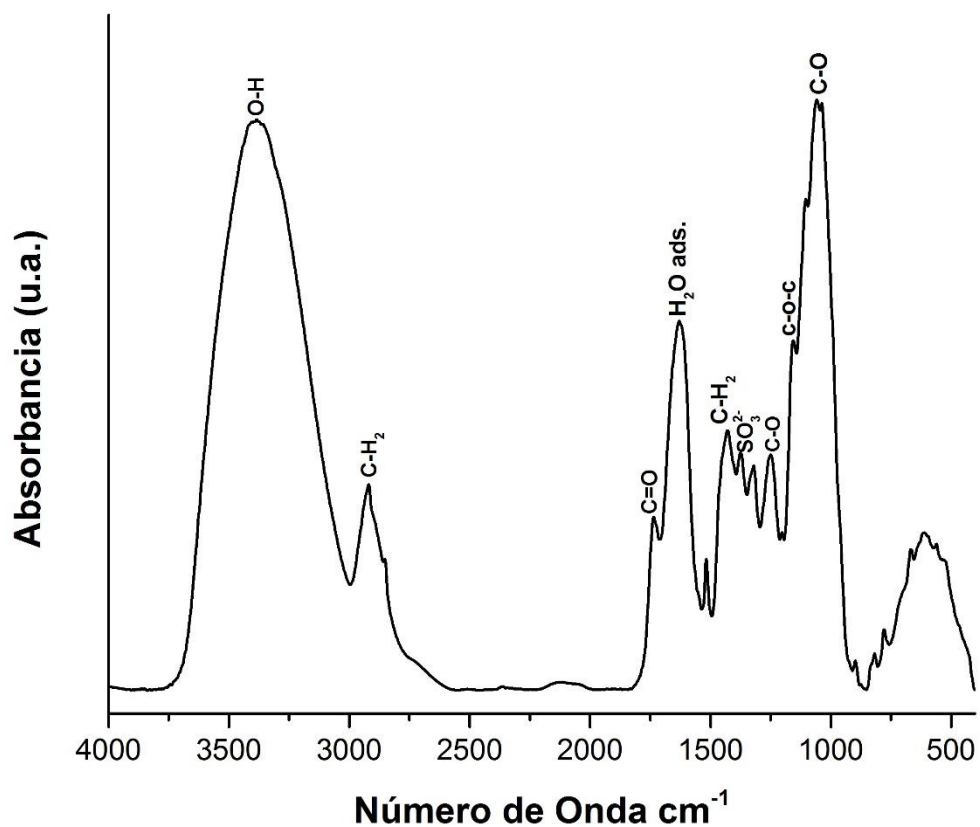


Figura 10. Espectro de infrarrojo de la *Typha latifolia* con sus grupos funcionales

Tabla 12. Grupos funcionales en la *Typha latifolia* identificados en IR.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3396	OH
2918	CH <sub>2</sub>
1735	C=O
1637	OH de H <sub>2</sub> O adsorbida
1435 y 1317	CH <sub>2</sub>
1375	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1161	C-O-C
1054	C-O

En la figura 11 se comparan los espectros de infrarrojo antes y después de llevar a cabo la remoción de plomo. Se puede observar que hay un decremento en la absorbancia después de que la biomasa lleva a cabo el proceso de remoción.

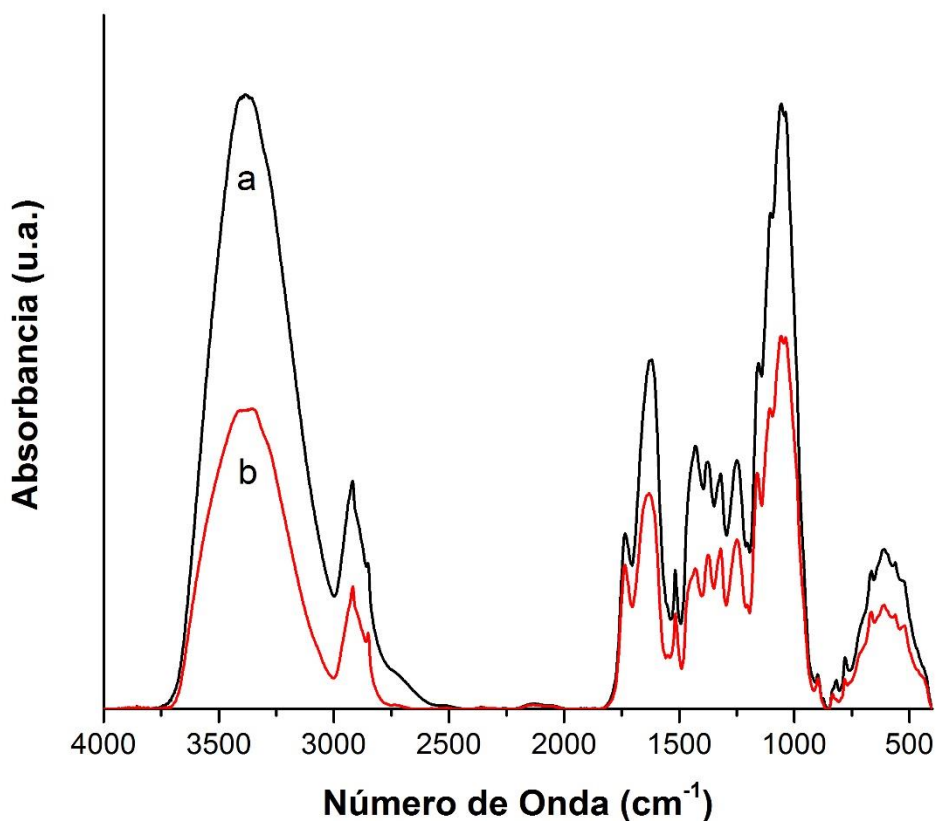


Figura 11. Espectro de infrarrojo comparativo entre la *Typha latifolia* (a) sin contaminar y (b) contaminada con 10 mg/L Pb<sup>2+</sup>

En la Figura 12 se observa una tendencia similar cuando la biomasa adsorbe cadmio. La absorbancia del espectro de infrarrojo es menor después de la adsorción, lo que se atribuye a que el ión Cd<sup>2+</sup> se encuentra adherido a la superficie del biosorbente, dificultando su absorción de energía requerida para vibrar. Debido a la compleja composición que tienen los materiales biológicos, la relación entre los componentes celulares y la remoción de los metales no resulta obvia, por lo que los resultados obtenidos experimentalmente son

cualitativos y pero permiten inferir lo que sucede durante el proceso de remoción (Volesky & Vieira, 2000).

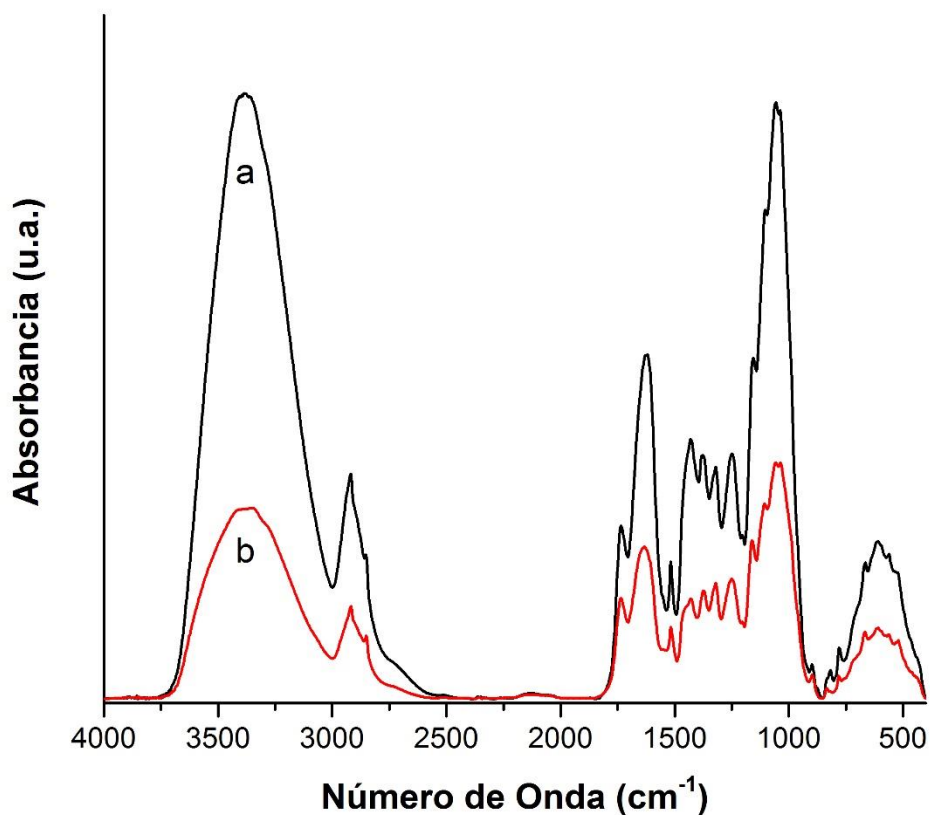


Figura 12. Espectro de infrarrojo comparativo entre la *Typha latifolia* (a) sin contaminar y (b) contaminada con 10 mg/L Cd<sup>2+</sup>.

Un análisis más detallado de estos resultados es la determinación de la relación entre el área de ciertas bandas en un mismo espectro y luego compararla con la obtenida para otro espectro. Se eligió determinar la relación OH/C=O debido a que suponemos que el OH del ácido carboxílico es el principal responsable del proceso de adsorción (Chatterjee & Schiewer, 2014, Martínez *et al.* 2013, Volesky, 2007; Pacheco *et al.*, 2010), por lo que el metal interactuará con él y su efecto se verá reflejado en su absorbancia. Así, la relación OH/C=O disminuyó un 6% después del proceso de adsorción de plomo y un 37% después de la adsorción de cadmio, es decir, se tienen menos grupos OH “libres” con respecto a los

C=O después de la adsorción, lo que puede indicar que el metal se está uniendo al oxígeno de los OH de los grupos carboxílicos. A lo largo de este trabajo se discutirá la relación que existe entre los grupos funcionales de la biomasa obtenida de la *Typha latifolia* y su capacidad de adsorción.

#### 8.4. Microscopia Electrónica de Barrido.

Se analizaron las muestras de la biomasa obtenida de la *Typha latifolia*, con la finalidad de ver la morfología de la planta antes y después de haber llevado a cabo el proceso de sorción.

Se aprecia que la morfología de la macrófita no sufre cambios con el proceso de remoción. Un análisis de EDS corroboró la presencia de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  en la macrófita sólo después del proceso de remoción.

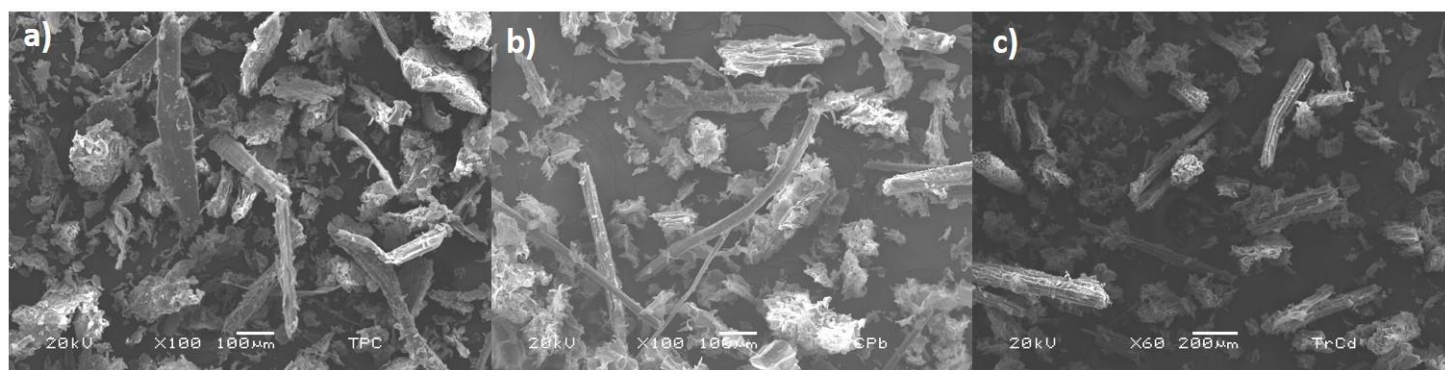


Figura 13. Imágenes de la *Typha latifolia* obtenidas en SEM. a) muestra de la *Typha latifolia* sin contaminar, b) muestra de *Typha latifolia* contaminada con 10 mg/L de  $Pb^{2+}$  y c) muestra de la *Typha latifolia* con 10 mg/L de  $Cd^{2+}$  a pH 6.

Estos resultados nos permiten inferir que la biomasa puede someterse a un proceso de desorción, para recuperar el metal retenido, y luego a otro de sorción, es decir, la biomasa podría ser sometida a varios ciclos de sorción-desorción ya que su morfología no se altera.

## 8.5. Área superficial y volumen de poro (BET).

Una característica del biomaterial que puede brindar una idea de qué tan eficiente será un proceso de sorción es el área superficial, ya que se trata del área que se encuentra expuesta, y sobre la cual se llevará a cabo el proceso de sorción. En muchas ocasiones se busca aumentar el área superficial del material con tratamientos físicos o químicos con el fin de mejorar su capacidad de sorción. La biomasa obtenida de la *Typha latifolia* tiene un área superficial de 2.509 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0.048 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poro de 2.451 nm por lo que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la biomasa tiene principalmente mesoporos. A pesar de que se trata de un área superficial pequeña, en comparación con otros materiales (Basso *et al.*, 2001; Martínez *et al.* 2013), la biomasa presentó una buena capacidad de remoción de los metales Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>.

Tabla 13. Datos área BET.

ASE	Tamaño de poro	Volumen Poral
m <sup>2</sup> /g	nm	Cm <sup>3</sup> /g
2.509	2.451	0.048

Para Volesky, 2003, los procesos de biosorción se llevan a cabo principalmente a través de un fenómeno de intercambio iónico y el área superficial no es una variable muy importante porque los sitios activos no están distribuidos uniformemente a lo largo de todo el material (Netzahuatl, 2009).

## 8.6. Experimentos estáticos en batch

La capacidad de adsorción de la biomasa se define como la masa de sorbato que es adsorbida por unidad de sorbente. Su determinación se basa en un balance de masas en donde se asume que el sorbato (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) se encuentra en el sorbente al no estar presente en la solución. La capacidad de adsorción se relaciona con el porcentaje de remoción que es la proporción de metal que fue removido de la solución.

La determinación de la capacidad de adsorción de la *Typha latifolia* se llevó a cabo, primero, por medio de experimentos estáticos en batch en medio acuoso. El efecto que factores como pH, tiempo de contacto, dosis, fuerza iónica y concentración inicial del sorbato, tienen en el proceso de adsorción se evaluó en volúmenes de 15 mL de estándares de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a las concentraciones iniciales, Co, de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L. La concentración remanente del metal en solución se determinó por espectroscopia de absorción atómica de flama.

### 8.6.1. Efecto del pH

#### Adsorción de $Pb^{2+}$

Se realizaron experimentos estáticos en batch a pH de 4, 5 y 6. Estos valores se eligieron considerando tres factores. Primero: en este intervalo los metales Pb y Cd se encuentran en solución en forma iónica como  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , Anexo 11. Segundo: los grupos funcionales encontrados en la macrófita y que son potencialmente los responsables de la remoción, como los OH de ácidos carboxílicos, se encuentran desprotonados,  $pK= 1.7-4.7$ . Tercero: la superficie de la macrófita no se daña según lo obtenido por SEM.

De los experimentos en batch, realizados con 0.075 gramos de biomasa en contacto con las soluciones de plomo durante 60 minutos, se observa que a pH 4, 5 y 6 el porcentaje de remoción es mayor al 90 % para concentraciones bajas y medias, es decir, entre 10 y 30 mg/L del metal, mientras que para concentraciones altas (40 a 50 mg/L) se observa una disminución en el porcentaje de remoción a 85%, Figura 14.

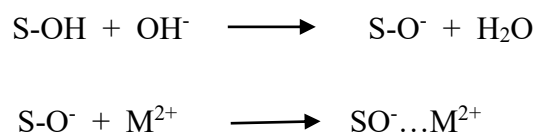
Los resultados obtenidos son comparables con los ya reportados por otras investigaciones para la sorción de  $Pb^{2+}$ , en donde utilizan diferentes materiales como sorbentes. Entre los cuales destacan los siguientes trabajos: Espinheira & da Rocha usando como sorbente *Fontinalis antipyretica* obtuvieron que a un pH menor a 3 la remoción es insignificante y conforme éste aumentó de 4 a 6 lograron obtener porcentajes de remoción entre 97 y 99%; Martín, 2008, utilizando hueso de aceituna obtuvo porcentajes de remoción de 78% cuando el pH va de 4 a 6; Yetilmezsoy *et al.*, 2009 usando *Pistacia vera* obtuvieron un 50% de remoción con un pH de 2 y 95% cuando el pH sube a 5.5; Han *et al.* en 2006 usando como



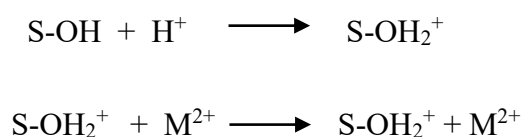
biosorbente levadura de cerveza confirman que a un pH 2 la sorción de plomo es casi despreciable y conforme aumenta el pH hasta llegar a 6 este porcentaje de remoción aumenta.

La influencia del pH en la remoción de metales pesados se puede explicar si se considera que a pH mayor de 1.7 los grupos carboxílicos (COOH), presentes en la superficie del sorbente, tienden a desprotonarse, favoreciendo su forma aniónica que puede interactuar con las especies de la solución cargadas positivamente de manera electrostática o formando complejos, dando lugar a la biosorción de los iones metálicos en solución. (Tenorio, 2006; Yetis *et al.*, 2000; Gong *et al.*, 2005; García *et al.*, 2014). En las ecuaciones 15 y 16 se aprecia la interacción entre los grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente, y cómo el pH del medio influye en el tipo de complejos que se forman. En el caso de los metales empleados en este trabajo se observa que a un pH menos ácido puede haber formación de complejos de esfera externa, el cual se da por atracción electrostática.

Ecuación 15. Formación de complejo de esfera externa a pH básico entre el metal y los grupos OH del ácidos carboxílicos de la superficie del sorbente.



Ecuación 16. En un medio ácido, los hidroxilos de los ácidos carboxílicos de la superficie del sorbente se protonan formando una especie con carga positiva que, debido a fuerzas de repulsión electrostática, no permite la formación de complejos con los metales también cargados positivamente.



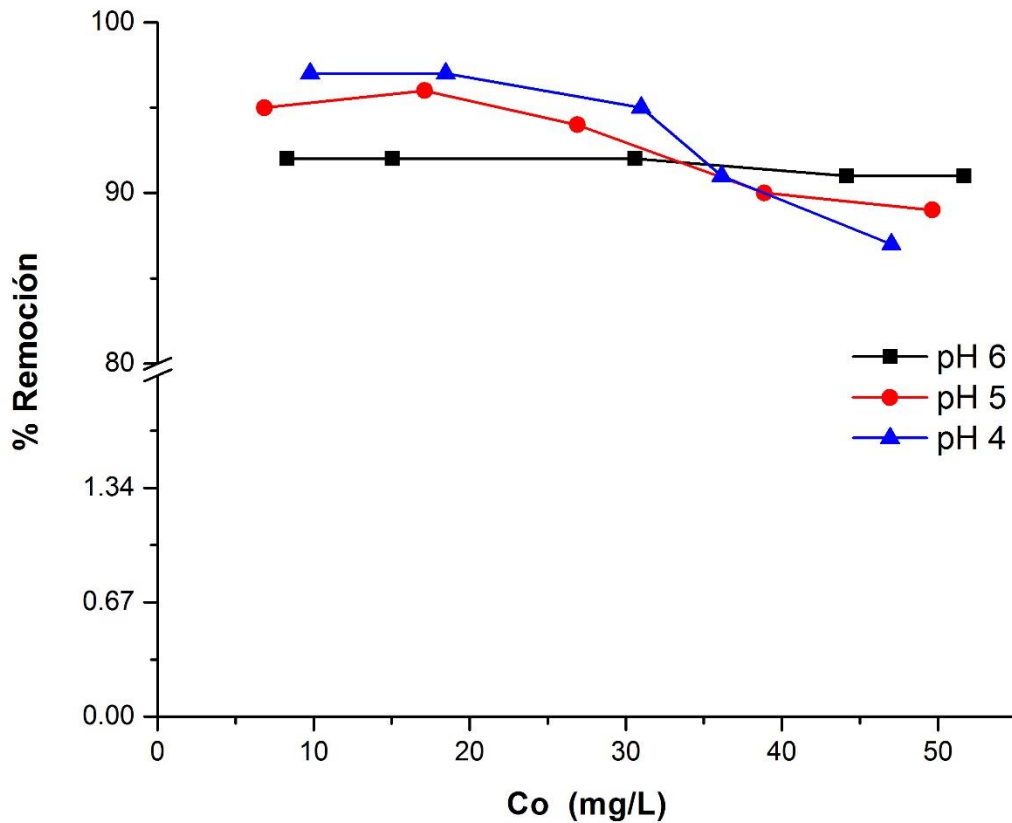


Figura 14. Porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  a diferente pH con la *Typha latifolia* ( $Co= 10, 20, 30, 40$  y  $50, mg/L$ ,  $0.075 g$  biomasa,  $15 mL$  sol. y  $60$  minutos)

### Adsorción de $Cd^{2+}$

Para la adsorción del  $Cd^{2+}$  se obtuvieron porcentajes de remoción de entre el 75 y el 85 % para concentraciones bajas ( $10-30 mg/L$ ) a los tres valores de pH trabajados, mientras que a concentraciones altas ( $40$  y  $50 mg/L$ ) esta eficiencia tiende a disminuir, observándose una tendencia similar a la que se tiene con el  $Pb^{2+}$ , Figura 15. Se decidió realizar los experimentos a pH 6 debido a que se busca tener condiciones similares a las que se encuentran en el agua natural.

En diferentes trabajos se han obtenido resultados similares, entre los cuales destacan los siguientes: Muñoz, 2007, usando la biomasa de la macrofita acuática *Eleocharis acicularis* obtuvo porcentajes de remoción del 80% manejando un pH de 4 a 6; Pacheco *et al.*, 2010 usando biomasa residual de café *Coffea arabica L.* obtuvo porcentajes de remoción de 23 a 56%, cuando manejó un valor de pH entre 3.5 a 5, se observó que a valores menores de 5 se obtuvieron los mejores porcentajes de remoción; García *et al.*, 2014 usando como sorbente pectina obtenida de la cáscara de naranja, observaron que a un pH de 4.5 a 5.5 obtuvieron la mayor adsorción, esto debido a que aumenta el número de grupos carboxílicos en forma aniónica, y a pH superior a 6 observaron un decremento en la adsorción del metal lo cual puede ser atribuido a la precipitación del metal.

Con estos resultados podemos inferir que la biomasa tiene más afinidad por el  $Pb^{2+}$  que por el  $Cd^{2+}$ , lo que puede explicarse en términos de radios de hidratación, Tabla 15.

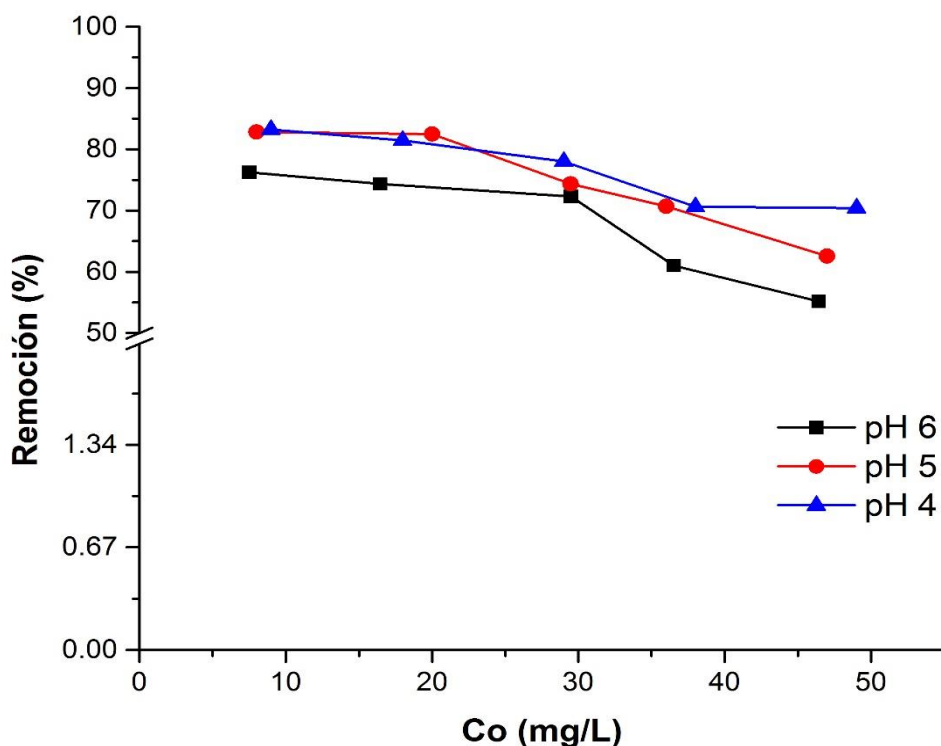


Figura 15. Porcentaje de remoción del  $Cd^{2+}$  a diferentes pH's con la *Typha latifolia* ( $Co= 10, 20, 30, 40$  y  $50, mg/L$ ,  $0.075 g$  biomasa,  $15 mL$  sol., y  $60$  minutos).

Tabla 14. Parámetros físico-químicos (Chatterjee & Schiewer, 2014).

Parámetro	Unidades	Cd	Pb
Radio Cristalino	Å	0.95	1.19
Radio hidratado	Å	4.26	4.01

En la Tabla 14 se muestran los parámetros físico-químicos que son importantes al momento de que estos iones forman ligandos o complejos con los grupos funcionales carboxilos (COOH) e hidroxilos (OH<sup>-</sup>) presentes en la superficie del sorbente. El radio hidratado del Pb<sup>2+</sup> es menor que el del Cd<sup>2+</sup>, lo que le permite interaccionar con más facilidad con los grupos funcionales de carga negativa, favoreciendo que se adhiera a la superficie activa del sorbente, por atracción electrostática. En el caso del ion Cd<sup>2+</sup> el radio hidratado es mayor con respecto al Pb<sup>2+</sup>, por lo tanto es menos positiva, por lo tanto es menor la tendencia de este ion a unirse a estos grupos funcionales.

### 8.6.2. Efecto del tiempo de contacto

#### Adsorción de Pb<sup>2+</sup>

La variación del porcentaje de remoción en función del tiempo de contacto se evaluó a 30, 60 y 120 minutos. A 30 minutos el porcentaje de remoción fue mayor al 90 % para bajas concentraciones y disminuyó a altas concentraciones del metal. A 60 minutos el porcentaje de remoción se mantuvo constante, aproximadamente fue del 92 %, para todas las concentraciones de plomo utilizadas. Un mayor tiempo de contacto favorece la remoción a bajas concentraciones, mientras que a altas disminuye quedando igual que lo obtenido a 60 minutos.

Podemos comparar estos resultados con los obtenidos por diferentes autores: Lara 2008 usando como sorbente el hueso de aceituna obtuvo un 75 % de remoción a los 15 minutos, observando que llegan a un equilibrio a los 60 minutos de contacto; Yetilmezsoy *et al.*, 2009, usando como sorbente *Pistacia vera* a los 68 minutos de tiempo de contacto obtuvo un porcentaje de remoción muy próximo a 100%; Gong *et al.*, 2005 observaron que la

máxima retención de  $Pb^{2+}$  usando como sorbente *Spirulina maxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto. Podemos inferir al comparar todos estos resultados que el mejor tiempo de contacto óptimo es a 60 minutos y con éste se realizaron los siguientes experimentos.

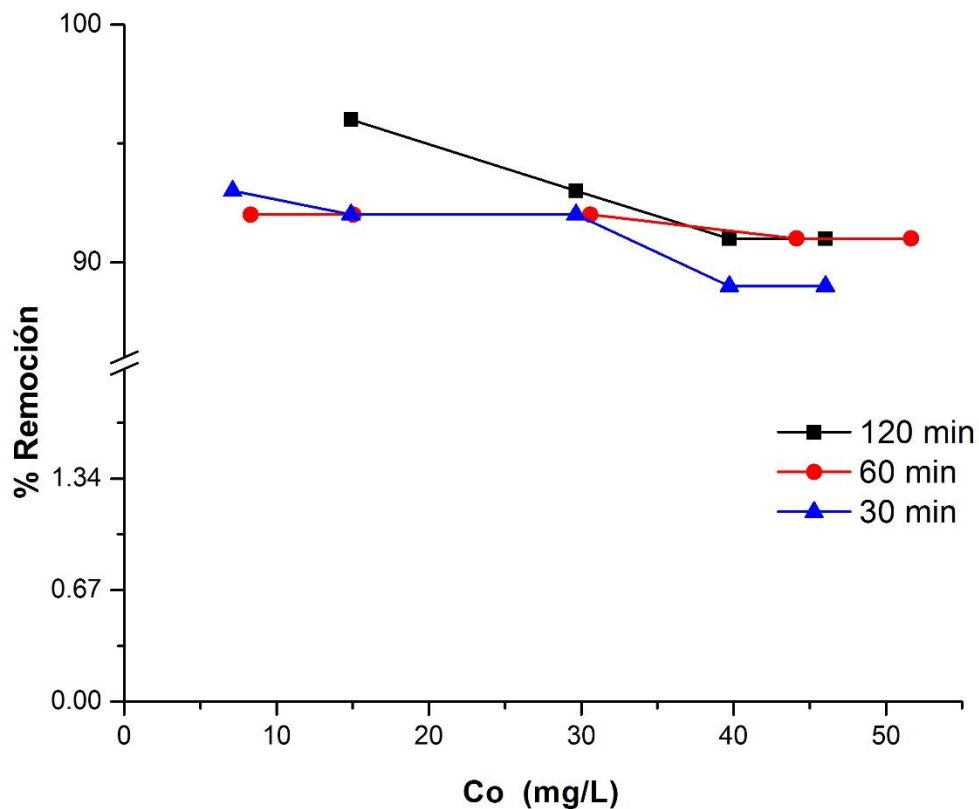


Figura 16. Porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  a diferentes tiempos de contacto con la *Typha latifolia* ( $Pb^{2+}$   $Co=$  10, 20, 30, 40 y 50, mg/L,  $t=$  30,60 y 120 min.  $W=$  0.075, a pH 6).

### Adsorción de $Cd^{2+}$

En el caso del cadmio, el tiempo tuvo un efecto similar para todas las concentraciones, Figura 17. A medida que la concentración aumenta el porcentaje de remoción tiende a disminuir, cayendo de un 75 % para bajas concentraciones hasta un 60 % para las altas, aún cuando el tiempo de contacto fue mayor. Ya que el tiempo es un parámetro que no afecta

sensiblemente al proceso de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$ , se eligió realizar los siguientes experimentos a 60 minutos, y así poder comparar con el proceso de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$ .

A continuación se hace referencia a resultados obtenidos con otros tipos de sorbentes a condiciones similares a las que se trabajaron en este estudio: Muñoz, 2007, usando como sorbente *Eleocharis acicularis* observó que la mayor capacidad de adsorción es a los 20 minutos; Calvo, 2012, obtuvo que la biomasa *Eichhornia crassipes* presenta 80% de remoción a los 30 minutos y que este comportamiento es constante hasta los 60 y 120 minutos de contacto; Pacheco *et al.*, 2010, con la biomasa *Coffea arabica L.*, a 30, 60 y 120 minutos obtuvo porcentajes de remoción de 44 a 52 %.

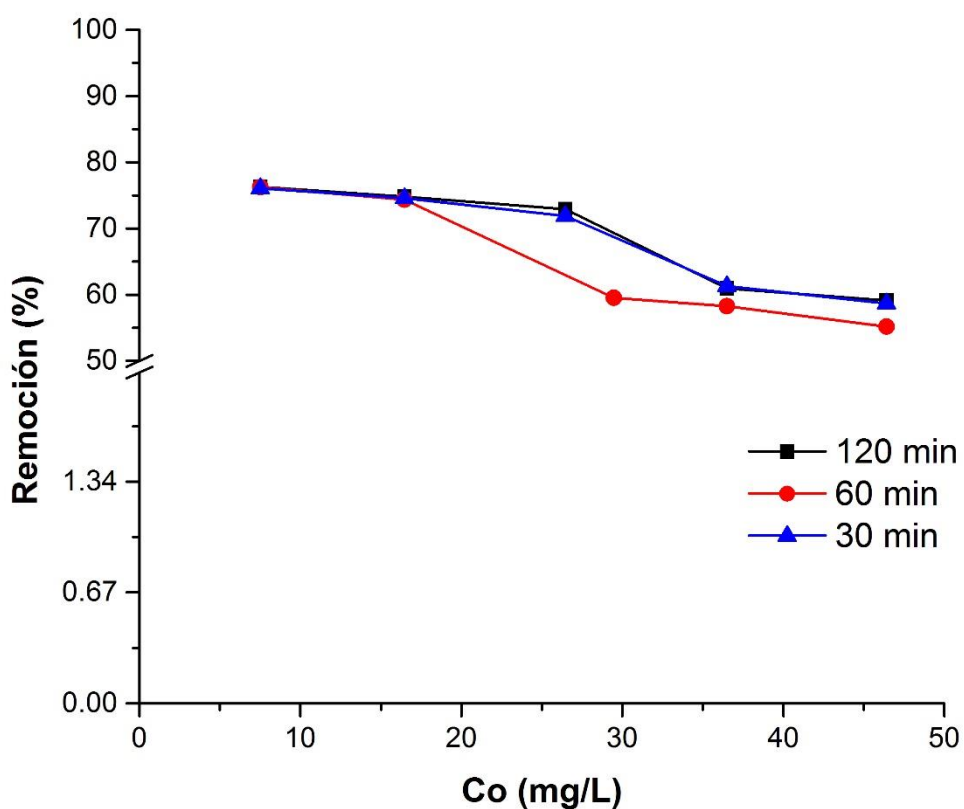


Figura 17. % de remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  a diferentes tiempos de contacto con la *Typha latifolia* ( $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Co}$ = 10, 20, 30, 40 y 50, mg/L,  $t$ = 30,60 y 120 min.  $W$ = 0.075, a pH 6).

Estos resultados indican que la biomasa tiene un comportamiento diferente ante cada metal, lo cual puede deberse a las diferencias en las características de los metales. Sin embargo, se puede observar que a partir de los 30 minutos de tiempo de contacto se alcanzan porcentajes de remoción por arriba del 75% para ambos elementos, con lo que se puede inferir que desde que el sorbente entra en contacto con la solución metálica el proceso de sorción comienza, y no depende de la concentración del metal, esto considerando las concentraciones empleadas en el presente estudio.

### **8.6.3. Efecto de la dosis**

#### **Adsorción de $Pb^{2+}$**

El último parámetro que se evaluó fue el efecto de la dosis de biomasa en el proceso de sorción, Figura 18, observándose que con las tres masas utilizadas (0.075, 0.15 y 0.3 g en 15 ml de solución) el porcentaje de remoción fue de entre el 92 a 95 % para las dosis de 0.3 y 0.15 g, y se observa que a la dosis de 0.075 g porcentajes de remoción entre 92% para las primeras 3 concentraciones bajas que van de 10-30 mg/L del metal, y conforme esta concentración aumenta, se aprecia una leve disminución a 90%. De acuerdo a estos resultados se decidió trabajar con una dosis de biomasa de 0.075 g/15 mL de solución, debido a que esta muestra resultados satisfactorios al igual que usar una dosis de biomasa mayor.

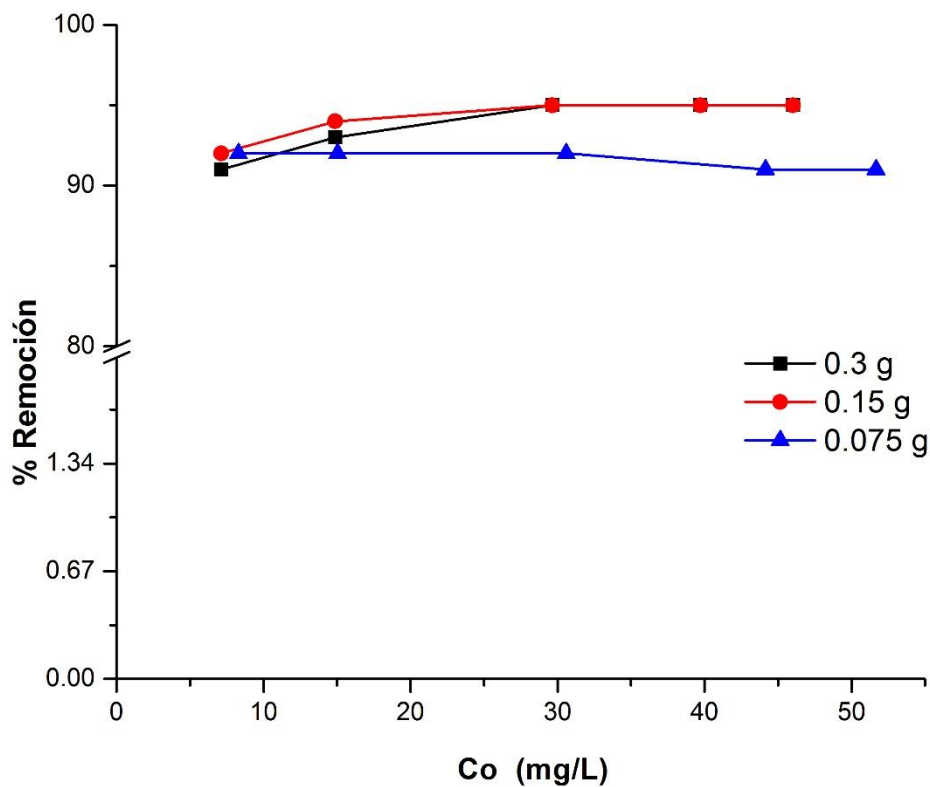


Figura 18. Porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  a diferentes dosis de la *Typha latifolia* ( $Co= 10, 20, 30, 40$  y  $50, mg/L$ ,  $W= 0.075, 0.15$  y  $0.3$  g en  $15 mL$  y  $pH 6$ ).

Comparando estos resultados con los obtenidos en diferentes trabajos tenemos: Singh *et al.*, 2013, usando como sorbente *Trichoderma viride*, obtuvo porcentajes de remoción de 48 a 76%, cuando uso dosis de biomasa de 0.5 a 2.5 g respectivamente; Martín, 2008, usando el hueso de aceituna obtuvo porcentajes de remoción de 28 a 70%, cuando la dosis de biomasa fue de 2 a 10 g respectivamente; Meunier *et al.*, 2003 usando como biomasa la cascara de cocoa, obtuvo porcentajes de 50 a 90%, cuando manejaron dosis de 5 a 40 g.

### Adsorción de $Cd^{2+}$

La adsorción de  $Cd^{2+}$  tiene un comportamiento similar para las tres masas de biosorbente utilizadas (0.075, 0.15 y 0.3 g en 15 mL), Figura 19. Para bajas concentraciones del metal se obtiene prácticamente el mismo porcentaje de remoción con las tres dosis y tiende a de



disminuir manera sutil para altas concentraciones. Se decidió continuar el resto de los experimentos usando la menor cantidad de masa, es decir, con 0.075 g.

En diversos trabajos podemos observar resultados similares a los obtenidos en este trabajo: Singh *et al.*, 2013 utilizando como sorbente *Trichoderma viride* obtuvo porcentajes de remoción de 38 a 66 %, usando una dosis de 0.5 y 2.5 g de biomasa respectivamente; Muñoz, 2007, usando la micrófita *Eleocharis acicularis* obtuvo porcentajes arriba del 89% cuando manejo dosis de 5 g, y a una dosis de 10 g obtuvo porcentajes menores del 85%; Meunier *et al.*, 2003 usando cascara de cocoa, obtuvo porcentajes de 0 a 72% cuando la dosis fue de 5 a 40 g respectivamente.

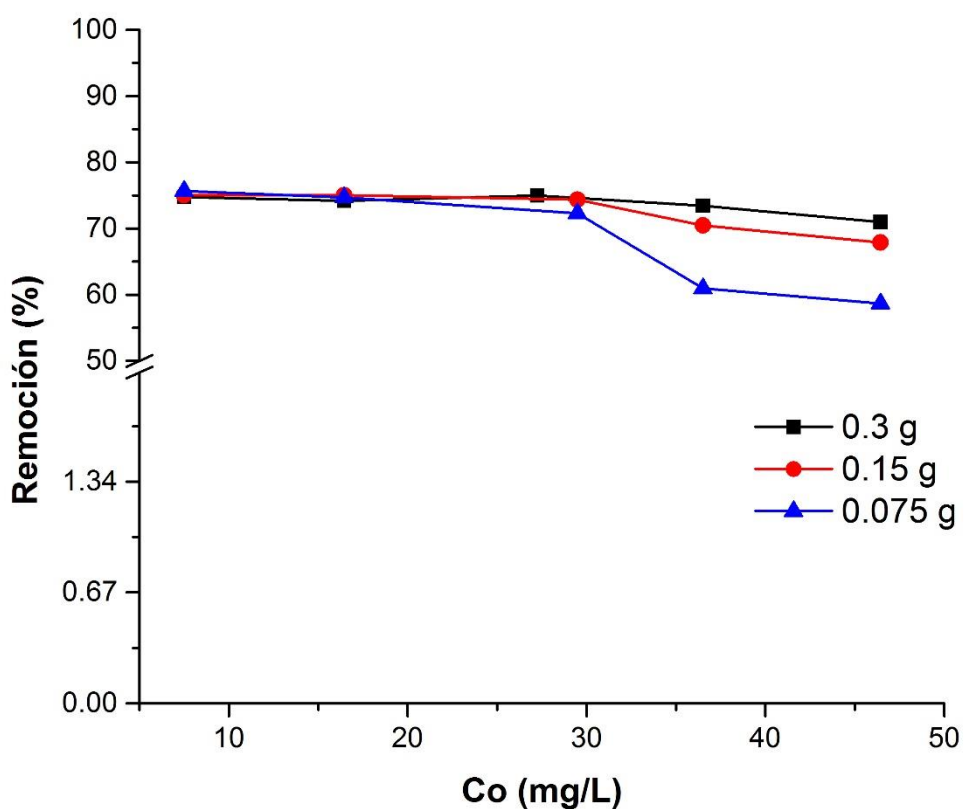


Figura 19. Porcentaje de remoción de  $Cd^{2+}$  a diferentes dosis de la *Typha latifolia* ( $Cd^{2+}$ ,  $Co= 10, 20, 30, 40$  y  $50$ , mg/L,  $W= 0.075, 0.15$  y  $0.3$  g en 15 mL de solución y pH 6).

Como ya se apreció, la eficiencia del proceso de adsorción no mejora notablemente al aumentar la dosis de la biomasa para ninguno de los iones metálicos. Lo que puede estar sucediendo es que con una mayor cantidad de biomasa se formen aglomerados, disminuyendo el área superficial y evitando que los sitios activos en la adsorción queden expuestos, por lo que su capacidad de sorber iones no mejora de manera importante.

## 8.7. Isotermas de adsorción

Para describir el proceso de biosorción que se está llevando a cabo los datos obtenidos en los experimentos en batch se trataron de acuerdo a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich. Se tomaron los resultados obtenidos a los tres valores de pH trabajados con la concentración de 10 a 50 mg/L de cada metal, 60 minutos de tiempo de contacto y una dosis de 0.075 g en 15 mL de solución.

Para ambos modelos se observó un buen ajuste de los datos experimentales, obteniendo un alto coeficiente en la correlación de los datos.

### Adsorción de $Pb^{2+}$

Los datos de la adsorción de plomo mostraron un buen ajuste a los dos modelos, el de Langmuir (Tabla 15) y el de Freundlich (Tabla 16). Sin embargo, para pH 4 y 5 se obtuvo un mayor coeficiente de correlación lineal para el modelo de Langmuir, mientras que a pH 6 el de Freundlich fue sensiblemente mayor.

Del modelo de Langmuir se obtuvo el valor  $q_{max}$  que corresponde a la capacidad máxima de sorción del biosorbente, y el valor de  $b$  que es una constante que se relaciona con la fuerza de unión entre el metal y el sorbente.

El valor de  $q_{max}$ , fue de 38.61 mg/g a pH 6, es decir, cuatro veces mayor que a pH 4 y tres veces mayor que a pH 5, Tabla 15. Este dato confirma la alta afinidad que tiene la biomasa obtenida de la *Typha latifolia* por el  $Pb^{2+}$  a este pH. En diversos trabajos se han reportado valores de  $q_{max}$  entre los cuales tenemos los siguientes: Taty-Costodes *et al.*, 2003, usando como sorbente *Pinus sylvestris* obtuvieron un valor de  $q_{max}$  de 22.22 mg/g cuando

manejaron un pH de 5 y, cuando aumentaron el pH a 7 este valor disminuyó a 8.45 mg/g; Singh *et al.*, 2013, usando *Trichoderma viride* obtuvo un valor de  $q_{\max}$  de 0.103 mg/g a pH 4; Keskinan *et al.*, 2004, usando como sorbente *Ceratophyllum demersum* obtuvo un valor de  $q_{\max}$  de 44.8 mg/g a pH 6; Keskinan *et al.*, 2004, usando *Myriophyllum spicatum* obtuvo un valor de  $q_{\max}$  de 46.69 mg/g a pH 6; Meunier *et al.*, 2003, usando cáscara de cocoa como sorbente obtuvo un valor de  $q_{\max}$  de 6.23 mg/g a un pH de 6. La afinidad de la *Typha latifolia* por el ión metálico  $Pb^{2+}$  se puede explicar según la teoría de ácidos y bases duros y blandos, en donde el ion  $Pb^{2+}$  corresponde a un ión ácido intermedio y es fácilmente atraído por una base dura como lo sería el grupo carboxílico, que es uno de los grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente. El buen ajuste al modelo de Langmuir indica que la adsorción se está llevando a cabo en monocapa y por lo tanto es a nivel superficial.

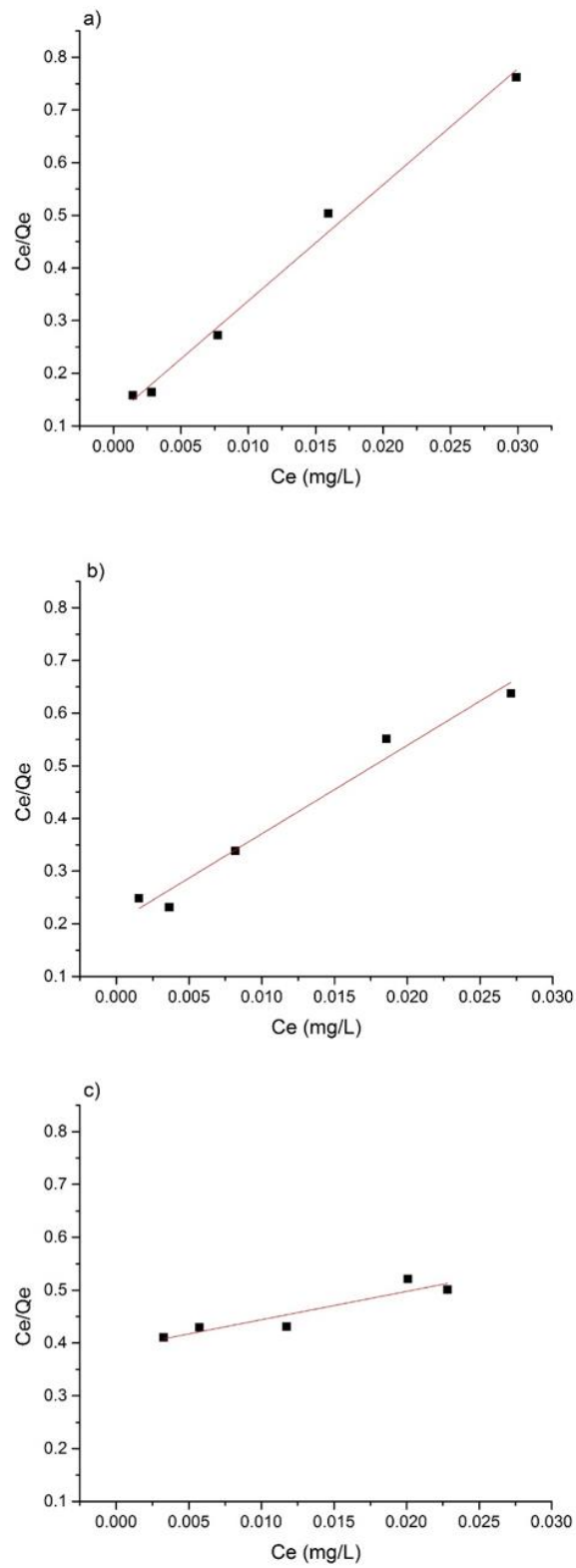


Figura 20. Isotermas de Langmuir para la adsorción de  $Pb^{2+}$  a) pH 4, b) pH 5 y c) pH 6.

Tabla 15. Valores obtenidos para la isoterma de Langmuir al ajustar los datos de adsorción de  $Pb^{2+}$  a diferentes condiciones de pH.

<b>Parámetros</b>	<b>pH4</b>	<b>pH5</b>	<b>pH6</b>
$q_{max}$ (mg/g)	9.3984	12.3456	38.6100
b (L/mM)	0.1064	0.081	0.0259
$R^2$	0.9927	0.9761	0.8726

Al ajustar los datos de adsorción de  $Pb^{2+}$  a la isoterma de Freundlich, se obtuvieron los valores de  $K_f$  y de  $n$ , Tabla 16. Considerando que los valores de  $K_f$  representan una medida de la capacidad de adsorción del sorbente y  $n$  representa la intensidad de la adsorción (el valor de  $n$  fue en todos los casos mayor a 1), se observa que a pH 6 el valor de  $K_f=1.29$ , se adsorbió tres veces más metal que a pH 5 y seis veces más que a pH 4, lo que es consistente con lo obtenido con el modelo de Langmuir. Otros autores han reportado los siguientes valores de  $K_f$ , usando diferentes tipos de sorbentes: Lara en 2008 usando como sorbente hueso de aceituna obtuvo un valor de  $K_f$  de 1.619 a pH 6; Sun-kou *et al.*, 2014 usando como sorbente carbón activado preparado a partir de semillas de aguaje obtuvo un valor de  $K_f$  de 23.91. Podemos observar cómo este valor se ve influenciado por el tipo de sorbente, los sorbentes naturales tienen un área superficial específica más pequeña, en comparación con las áreas superficiales de los carbones activados lo que puede afectar el proceso de remoción. El ajuste de los datos a esta isoterma indica que la superficie del sorbente es heterogénea y hay una infinidad de sitios activos.

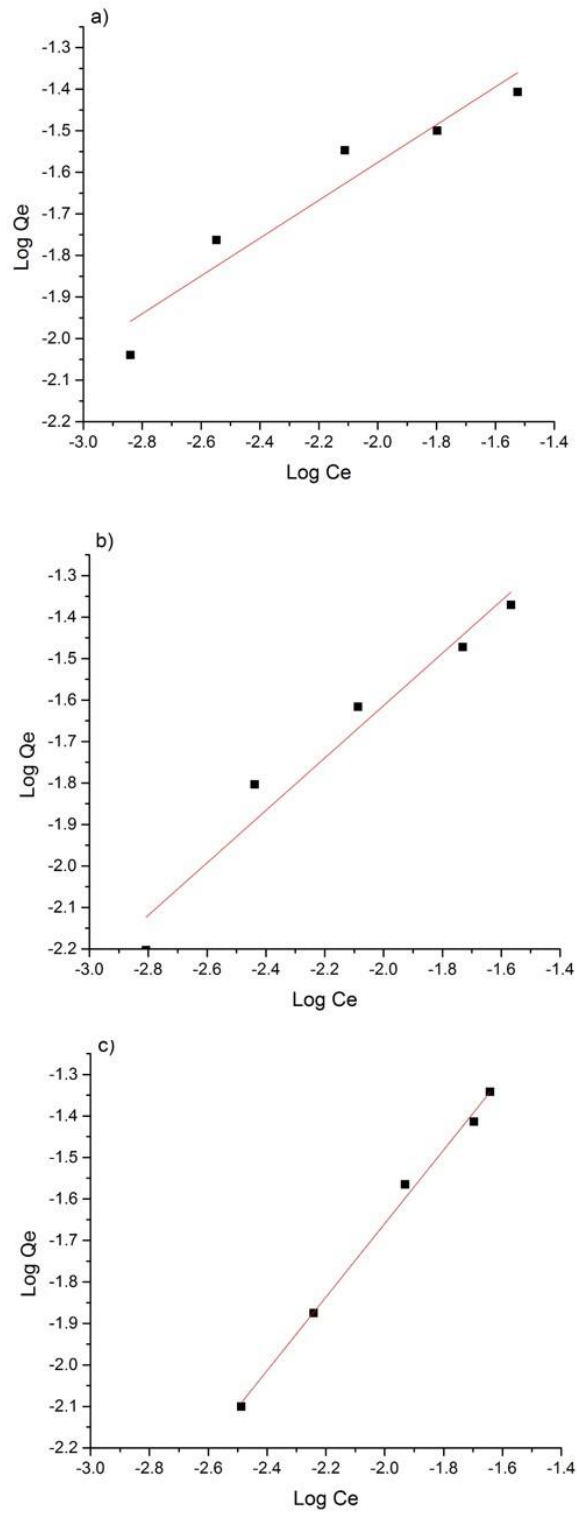


Figura 21. Isotermas de Freundlich para la adsorción de  $Pb^{2+}$  a diferentes condiciones de pH a) pH 4, b) pH 5 y c) pH 6.

Tabla 16. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de  $Pb^{2+}$  a diferentes condiciones de pH.

Parámetros	pH4	pH5	pH6
Kf	0.2152	0.4461	1.2953
1/n	0.4547	0.6315	0.8859
n	2.1992	1.5835	1.1287
R <sup>2</sup>	0.9249	0.9572	0.9958

En resumen, el ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir de los datos de adsorción de  $Pb^{2+}$  revela que la biomasa obtenida de la *Typha latifolia* está llevando a cabo el proceso de sorción a nivel superficial en monocapa, que se tiene una superficie heterogénea con una infinidad de sitios activos y que la máxima adsorción del metal se da a pH 6.

### Adsorción de $Cd^{2+}$

Para los datos de adsorción de cadmio se obtuvo una buena correlación con ambos modelos, el de Langmuir (Tabla 17) y el de Freundlich (Tabla 18). De Langmuir se determinó que la capacidad máxima de sorción del biosorbente,  $q_{max}$ , fue de 10.6496 mg/g a pH 4, mientras que a pH 6 fue de 7.2046, es decir, este metal se adsorbe mejor a pH bajo, como ya se había observado. Otros autores trabajando con otros tipos de sorbentes encontraron los siguientes valores de  $q_{max}$  : Taty-Costodes *et al.*, 2003, usando como sorbente *Pinus sylvestris* obtuvieron un valor de  $q_{max}$  de 15.27 mg/g cuando trabajaron a pH 4, y cuando subieron el pH 7 obtuvieron un valor de  $q_{max}$  de 6.72; Singh *et al.*, 2013, obtuvieron a pH 6 un valor de  $q_{max}$  de 0.139 mg/g; Ovando, 2012 usando como sorbente un biopolímero extraído de nopal *Opuntia ficus indica* un valor de  $q_{max}$  de 13.14 mg/g trabajando a pH 6. Con estos valores citados podemos observar como el valor de  $q_{max}$  tiende a disminuir a medida que el pH aumenta.

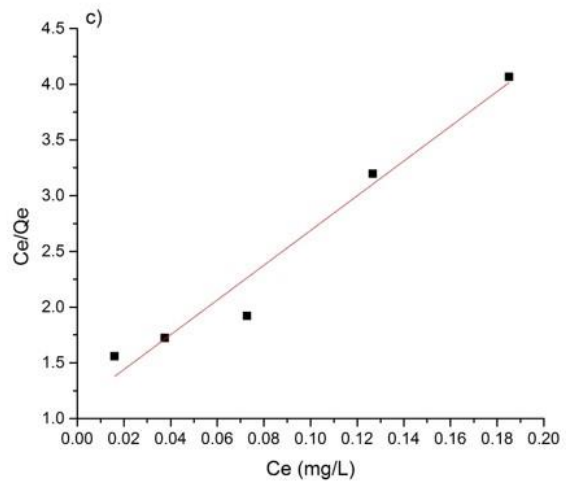
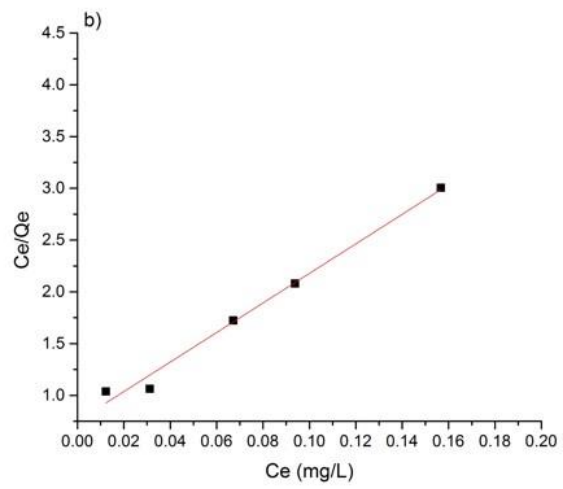
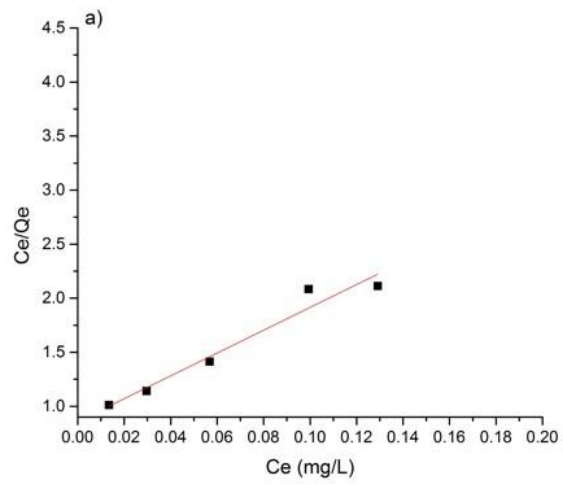


Figura 22. Isothermas Langmuir para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  a diferentes condiciones de pH a) pH 4, b) pH 5 y c) pH 6.



Tabla 17. Valores obtenidos para la isoterma de Langmuir al ajustar los datos de adsorción de Cd<sup>2+</sup> a diferentes condiciones de pH.

<b>Parámetro</b>	<b>pH 4</b>	<b>pH5</b>	<b>pH6</b>
q <sub>max</sub> (mg/g)	10.6496	7.8740	7.2046
b (L/mM)	0.0939	0.127	0.1388
R <sup>2</sup>	0.9571	0.9864	0.9663

Según el modelo de Freundlich, el valor de Kf fue de 0.2312 a pH 4 y de 0.1462 a pH 6 lo que es congruente con lo obtenido con Langmuir, es decir, el proceso de adsorción de Cd<sup>2+</sup> es más eficiente a pH 4. Valores que han sido reportados por otros autores tenemos: Ovando, 2012, usando como sorbente *opuntia ficus indica* obtuvieron un valor de Kf de 1.34 a pH de 6; Muñoz, 2007, usando la macrófita *Eleocharis acicularis* un valor de Kf de 0.952 con un pH 4, y al tener un pH 6 obtuvo un valor de Kf de 1.421.

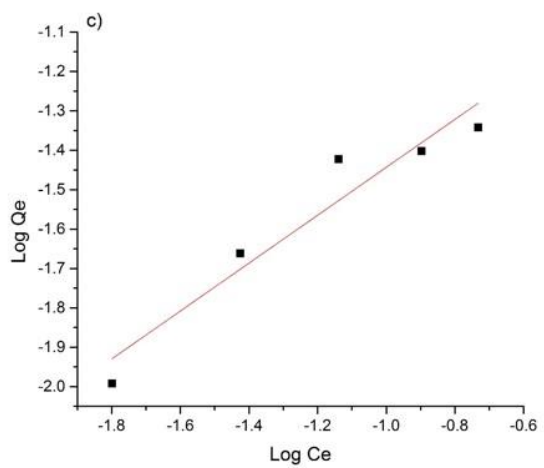
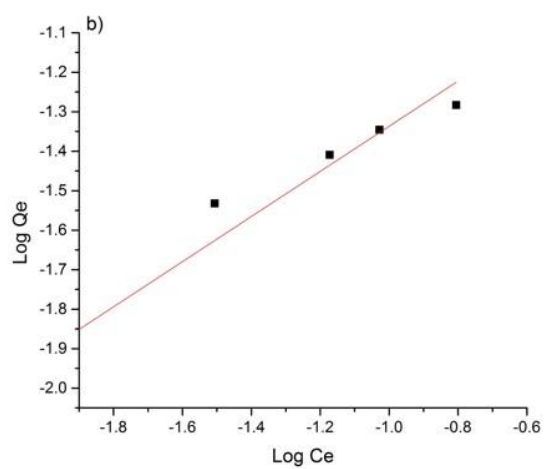
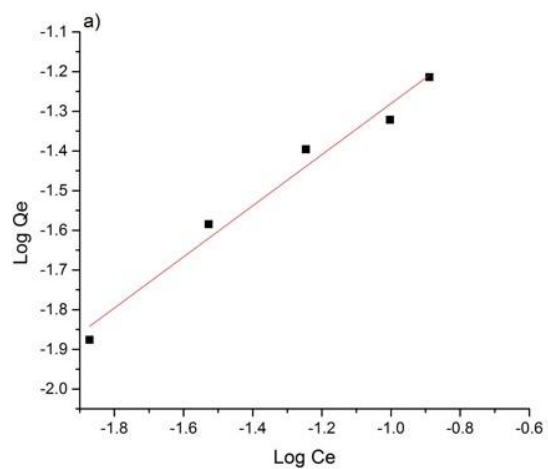


Figura 23. Isotermas Freundlich para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  a diferentes condiciones de pH a) pH 4, b) pH 5 y c) pH 6.

Tabla 18. Valores obtenidos para la isoterma de Freundlich al ajustar los datos de adsorción de Cd<sup>2+</sup> a diferentes condiciones de pH.

<b>Parámetros</b>	<b>pH4</b>	<b>pH5</b>	<b>pH6</b>
Kf	0.2312	0.1717	0.1462
1/n	0.6444	0.5717	0.6082
n	1.5518	1.7491	1.6441
R <sup>2</sup>	0.9783	0.9328	0.9279

Al comparar los resultados obtenidos para plomo y cadmio, se confirma que la biomasa tiene una mayor afinidad por el plomo a cualquier pH trabajado y específicamente a pH 6, en donde se obtuvo una  $q_{\max}$  de 38.61 mg/g para plomo y de 7.20 mg/g para cadmio, mientras que la Kf fue de 1.29 y de 0.14 para plomo y cadmio respectivamente. Diferentes autores mencionan la afinidad que tienen los sorbentes por ciertos elementos metálicos debido a sus características como el radio hidratado (Chatterjee & Schiewer, 2014), debido a que esto les da mayor o menor carácter positivo o negativo, que afecta al proceso de adsorción, debido a que el mecanismo principal de adsorción es la atracción electrostática.

## **8.8. Efecto de la Fuerza iónica**

### **Adsorción de Pb<sup>2+</sup>**

El efecto de la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción se evaluó adicionando NaCl a las concentraciones molares de 0.001, 0.01 y 0.1 en la solución del metal. Se observó que a bajas concentraciones de plomo el porcentaje de remoción no se ve afectado, Figura 24, pero disminuye en más de un 10 % al incrementar la concentración del metal. El mismo comportamiento se presenta a todas las concentraciones de NaCl utilizadas. Esto indica que la presencia del electrolito cobra importancia cuando es mayor la concentración del metal debido a la competencia por los sitios activos del biosorbente. La presencia de NaCl en el medio hace que cambie la especie predominante en la solución, ver los diagramas de especiación en las Figuras 46 a la 48 del Anexo 11.4. A menor fuerza iónica

el ión predominante sigue siendo el  $Pb^{2+}$  pero, al incrementar la concentración del electrolito se especie  $PbCl^+$  que, al tener una carga positiva menor es menos atraída por la superficie de la biomasa que se encuentra cargada negativamente, afectando al proceso de sorción que se da por atracción electrostática.

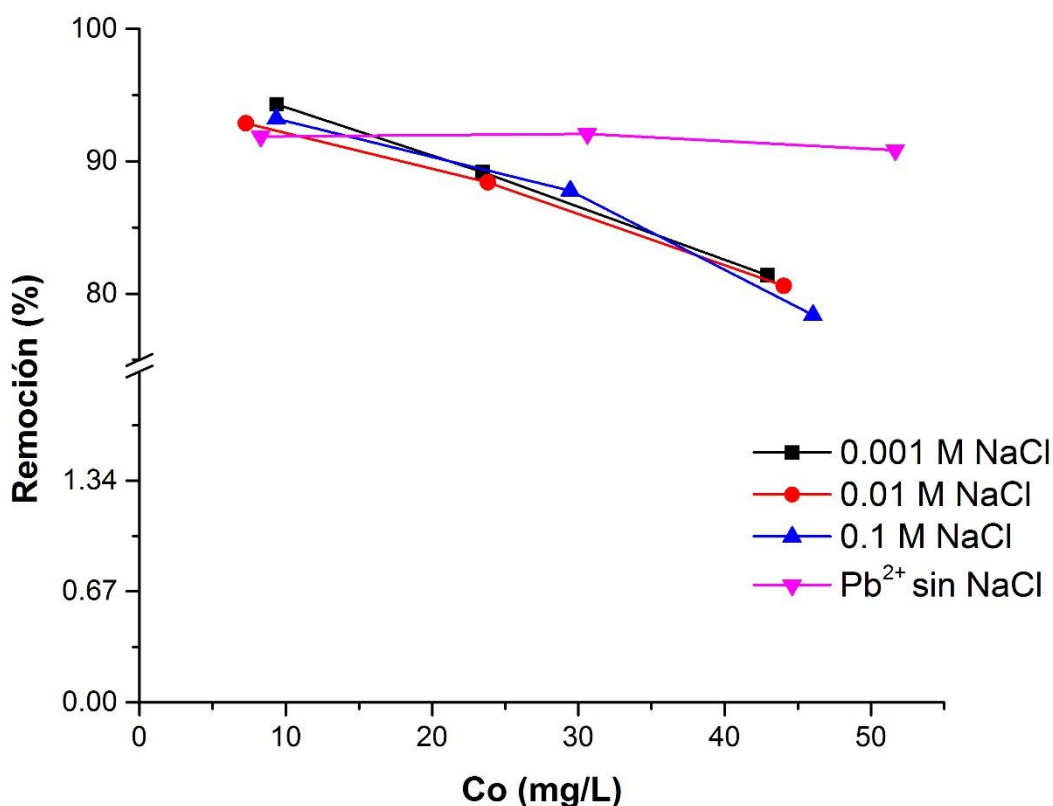


Figura 24. Efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  con 0.1, 0.01 y 0.001 M de NaCl ( $Co=10, 30$  y  $50$  mg/L  $Pb^{2+}$ ,  $W= 0.075$  g y pH 6).

### Adsorción de $Cd^{2+}$

En el caso del cadmio se observa que bajas concentraciones del electrolito comienzan a tener efecto sobre el porcentaje de remoción. A bajas concentraciones del metal el porcentaje de remoción disminuye entre un 5 y 10 % aproximadamente, mientras que para altas concentraciones este porcentaje disminuye más del 20 %, Figura 25. Estos resultados muestran que la presencia del electrolito disminuye la eficiencia del proceso de adsorción aún a bajas concentraciones, debido a que compite por los sitios activos del sorbente,

fenómeno que se hace más evidente cuando aumenta la concentración del metal y aún más cuando aumenta la concentración de la sal, pues la competencia es mayor. Analizando los diagramas de especiación de cadmio a las concentraciones de trabajo, Figuras 43 a 45 del Anexo 11.4, se determina que a menor presencia del electrolito tiende a predominar la especie de  $\text{Cd}^{2+}$  y, al aumentar la concentración del electrolito comienzan a predominar las especies  $\text{CdCl}^+$  y  $\text{CdCl}_2$ , que dificultan la adsorción del elemento metálico.

Se observa que la sensibilidad a la presencia del electrolito es mayor para el  $\text{Cd}^{2+}$  que para el  $\text{Pb}^{2+}$ , con lo que se confirma nuevamente que el biosorbente tiene mayor afinidad por el plomo.

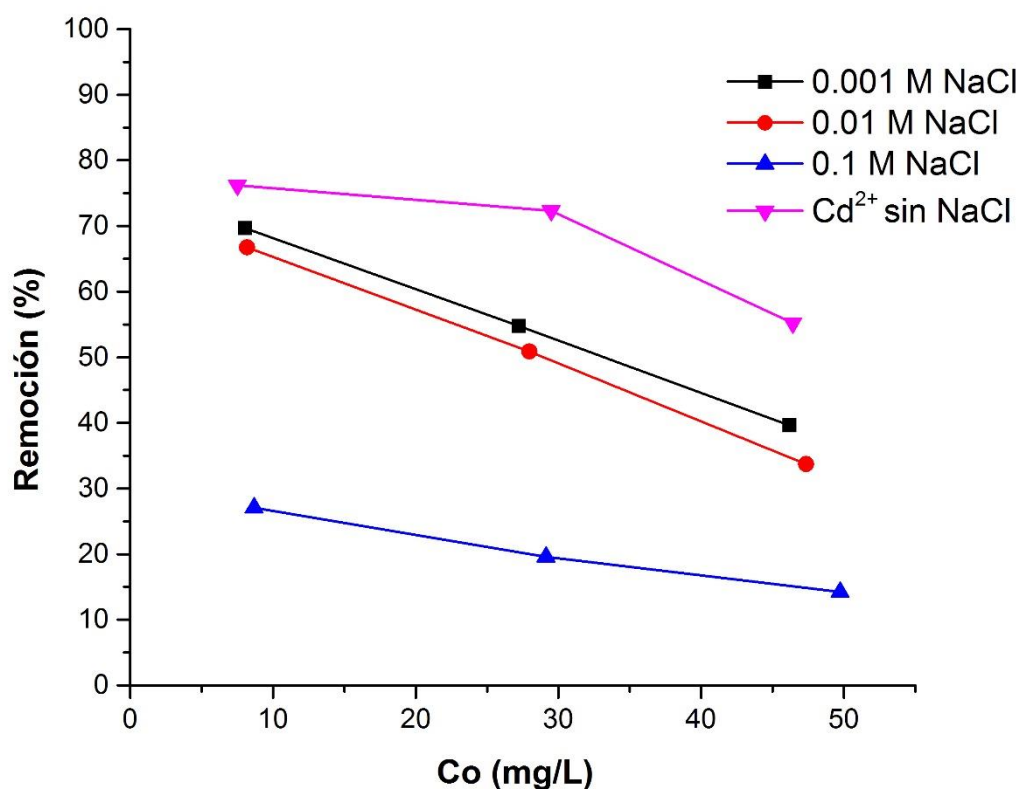


Figura 25. Efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  con 0.1, 0.01 y 0.001 M de NaCl en soluciones con una ( $\text{Co}=10, 30$  y  $50$  mg/L  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $W= 0.075$  g y pH 6).

Por otro lado el ión  $\text{Na}^+$ , considerado un ácido duro, tiene una alta densidad de carga positiva alrededor del núcleo y un radio atómico pequeño, lo que hace que su nube electrónica sea poco deformable y tiende a asociarse con bases duras (Bernal & Railsback, 2008), como el ácido carboxílico en donde el elemento ligando según Volesky, 2007, es el oxígeno. Esta afinidad hace que su presencia apantalle a los elementos metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  lo que contribuye a disminuir la interacción de éstos con los sitios activos de la biomasa.

## 8.9. Competencia

Para determinar el comportamiento del biomaterial en presencia de varios cationes, se realizaron experimentos en batch con una mezcla de los iones metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Se observó que la capacidad máxima de sorción,  $Q_e$ , determinada para cada uno de los metales disminuyó cuando ambos se encuentran en la solución, Tabla 19. El efecto sobre la  $Q_e$  fue más evidente para plomo a bajas concentraciones iniciales de los metales, con una importante disminución en el valor de  $Q_e$ , lo que indica una fuerte competencia entre ambos metales por los sitios activos del biosorbente; el efecto para la adsorción del cadmio no fue notable. Al incrementarse las concentraciones de los metales la capacidad máxima de sorción de ambos disminuyeron; a concentraciones iniciales medias la  $Q_e$  del cadmio cayó aproximadamente un 26 % mientras que la del plomo un 16%. A concentraciones iniciales altas la  $Q_e$  de los dos metales disminuyó alrededor de un 20%, lo que confirma la competencia existente por los sitios activos del sorbente.

La capacidad máxima de sorción va aumentando con la concentración de los iones, Figura 26, siendo mayor para el plomo, lo que corrobora que la biomasa tiene una mayor afinidad por este ión que por el cadmio.

Tabla 19. Capacidad máxima de adsorción,  $Q_e$ , para  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  cuando se encuentran de forma mono-elemental en la solución (Sin competencia) y en mezcla (Con competencia).

Metal	[mg/L]	Sin competencia		Con competencia	
		$Q_e$ (mg/g)	$Q_e$ (mM/g)	$Q_e$ (mg/g)	$Q_e$ (mM/g)
$Pb^{2+}$	10	1.6427	0.0079	0.952	0.0046
$Pb^{2+}$	30	5.6415	0.0272	4.753	0.0229
$Pb^{2+}$	50	9.4242	0.0454	7.516	0.0363
$Cd^{2+}$	10	1.1448	0.0101	1.157	0.0103
$Cd^{2+}$	30	4.2491	0.0378	3.122	0.0278
$Cd^{2+}$	50	5.1171	0.0455	3.91	0.0348

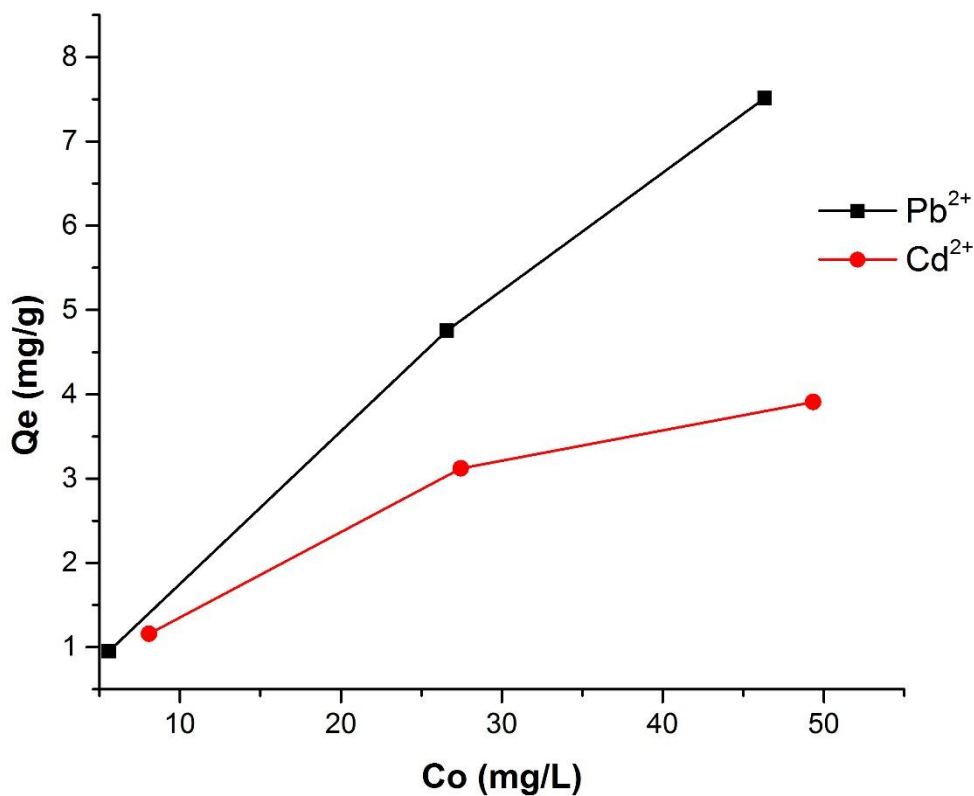


Figura 26. Capacidad máxima de adsorción de la biomasa para los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  cuando se encuentran en mezcla ( $Co=10, 30$  y  $50$  mg/L de cada ion, a pH 6).

La biomasa obtenida de la *Typha latifolia* tiene una capacidad máxima de sorción aproximadamente diez veces menor que los reportados para otros sorbentes, Tabla 20, para ambos metales. En todos los casos en los que la  $Q_e$  es mayor, el sorbente ha sido modificado a través de tratamientos físicos o químicos, mientras que la biomasa utilizada en este trabajo no se sometió a ningún tipo de tratamiento para aumentar su eficiencia debido a que se obtuvieron porcentajes de remoción por arriba del 90% para el ion  $Pb^{2+}$ , y para el ion  $Cd^{2+}$  se obtuvo más del 75%. Por otro lado, las condiciones experimentales de los datos reportados no son exactamente las mismas, la principal diferencia fue el tiempo de contacto, que en la mayoría de los casos fue mayor a los 60 minutos usados en este trabajo,



llegando a ser hasta de varios días, esto sustenta que el sorbente estudiado aquí es una buena opción para llevar a cabo la remoción de metales pesados en solución.

Tabla 20. Capacidad máxima de sorción,  $Q_e$ , de diferentes biomásas para los iones  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  cuando los dos se encuentran presentes en la solución (modificado de Chatterjee & Schiewer, 2014).

Sorbente	Metal	$Q_e$ (mmol/g)	Co (mg/L)	Tratamiento	Referencia
Amberlite IRC 718. Resinas	$Pb^{2+}$	0.10	250	Químico	Malla et al. 2002
	$Cd^{2+}$	1.06	250		
Chelex 100 (Bio-Rad). Resinas	$Pb^{2+}$	0.11	375	Químico	Malla et al. 2002
	$Cd^{2+}$	1	350 a 600		
Sedimentos humedal	$Pb^{2+}$	0.47	50	Ninguno	Seo et al. 2008
	$Cd^{2+}$	0.16	50		
Residuos tallo de uva	$Pb^{2+}$	0.27	120	Térmico	Miralles et al. 2010
	$Cd^{2+}$	0.29	60		
Paja de trigo	$Pb^{2+}$	-	-	Físico- Químico	Muhamad et al. 2010
	$Cd^{2+}$	0.15	100		
Cascara de coco verde	$Pb^{2+}$	0.27	100	Físico- Químico	Sousa et al. 2010
	$Cd^{2+}$	0.34	100		
Cascara de citricos	$Pb^{2+}$	0.41	10.36	Químico	Chatterjee & Schiewer 2014
	$Cd^{2+}$	0.39	5.62		
<i>Typha latifolia</i>	$Pb^{2+}$	0.036	50	Ninguno	Este estudio
	$Cd^{2+}$	0.034	50		

### 8.9.1 Presencia de NaCl

A la mezcla de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  se le adicionó NaCl a las tres concentraciones usadas al analizar el efecto de la fuerza iónica y se determinó la concentración de  $Na^+$  en la solución antes y después de llevarse a cabo el proceso de remoción, Tabla 21. Se muestra que a bajas concentraciones iniciales de los metales en solución, la concentración de  $Na^+$  disminuye después de la remoción, lo que indica que está siendo sorbido por la biomasa al mismo tiempo que los otros metales. Cuando se aumenta la concentración de plomo y cadmio, la concentración de  $Na^+$  después de la remoción es mayor que la inicialmente agregada. El análisis de la composición de la biomasa por ICP evidenció que el material contiene sodio originalmente, por lo que la presencia de más sodio en solución después de la sorción sugiere que se está desorbiendo de la biomasa, es decir, podría existir un mecanismo de intercambio catiónico en el que se desorbe  $Na^+$  para poder sorber  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .

Al analizar la concentración del ión  $Na^+$  después de estar en contacto con la biomasa bajo las mismas condiciones (0.075 g de biomasa, a pH 6 por 60 minutos, NaCl a 0.001, 0.01 y 0.1 M) pero en ausencia de plomo y cadmio, Tabla 22, se determinó que el metal alcalino aumenta a sus dos concentraciones mayores, lo que indica que se desorbe. Esto apoya la posibilidad de que se esté llevando a cabo un intercambio catiónico durante el proceso de adsorción.

Tabla 21. Concentración de inicial,  $[\text{Na}^+]_0$ , y final,  $[\text{Na}^+]_f$ , de sodio después de llevarse a cabo el proceso de sorción a las concentraciones iniciales de cadmio y plomo,  $[\text{Cd}^{2+}]_i$ ,  $[\text{Pb}^{2+}]_i$ , durante 60 minutos y a pH 6.

$[\text{Na}^+]$	$[\text{Cd}^{2+}]_i, [\text{Pb}^{2+}]_i$	$[\text{Na}^+]_0$	$[\text{Na}^+]_f$
<b>M</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
0.001	10	119.7	236.0
0.001	30	119.7	571.8
0.001	50	119.7	774.0
0.01	10	229.6	16.3
0.01	30	229.6	693.4
0.01	50	229.6	927.0
0.1	10	2138.0	1495.6
0.1	30	2138.0	2460.0
0.1	50	2138.0	2555.0

Tabla 22. Concentración de sodio antes,  $[\text{Na}^+]_0$ , y después,  $[\text{Na}^+]_f$ , de estar en contacto con la biomasa durante 60 minutos a pH 6 en ausencia de plomo y cadmio.

$[\text{Na}^+]$	$[\text{Na}^+]_0$	$[\text{Na}^+]_f$
<b>M</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
0.001	119.78	103.6
0.01	229.6	258.6
0.1	2138	2276

## 8.10. Cinética

### Adsorción de $\text{Pb}^{2+}$

Para evaluar la velocidad a la que se lleva a cabo la remoción de los iones metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  se analizó la capacidad de sorción con respecto al tiempo para las concentraciones de 10 y 50 mg/L de cada ion metálico. De esta forma fue posible determinar el tiempo en el que se empieza a llevar a cabo el proceso de sorción y el tiempo en el cual se llega a un punto de saturación.

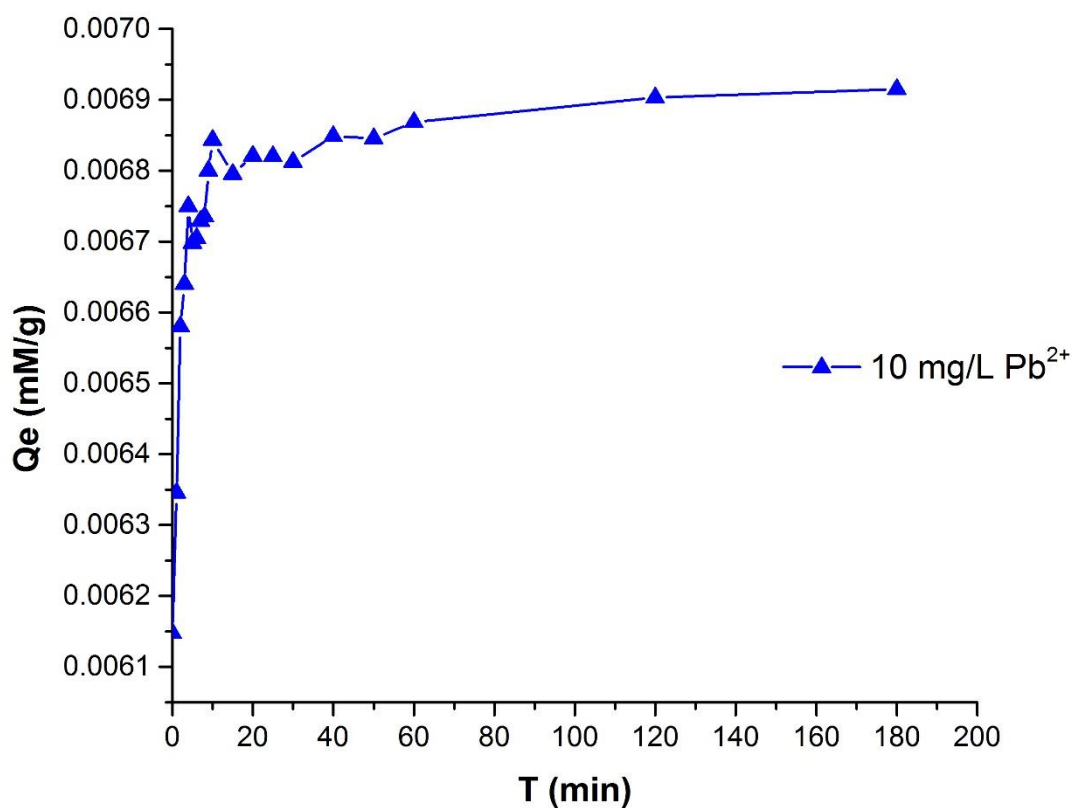


Figura 27. Cinética de la remoción de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $C_0 = 10$  mg/L a pH 6,  $W = 0.075$  g.

La capacidad máxima de sorción para la menor concentración inicial de  $\text{Pb}^{2+}$  se alcanza al minuto 70, Figura 27, y la adsorción continúa de una manera más lenta, por lo que se infiere que de tener concentraciones menores a ésta, el proceso de sorción se puede seguir

llevando a cabo con muy buena eficiencia. Como se observa en la Figura 27, la adsorción se empieza a llevar a cabo desde el minuto 0, y el punto de saturación se obtiene de los 10 a 15 minutos, ya que después de este tiempo se observa como la capacidad de adsorción tiene una tendencia prácticamente constante.

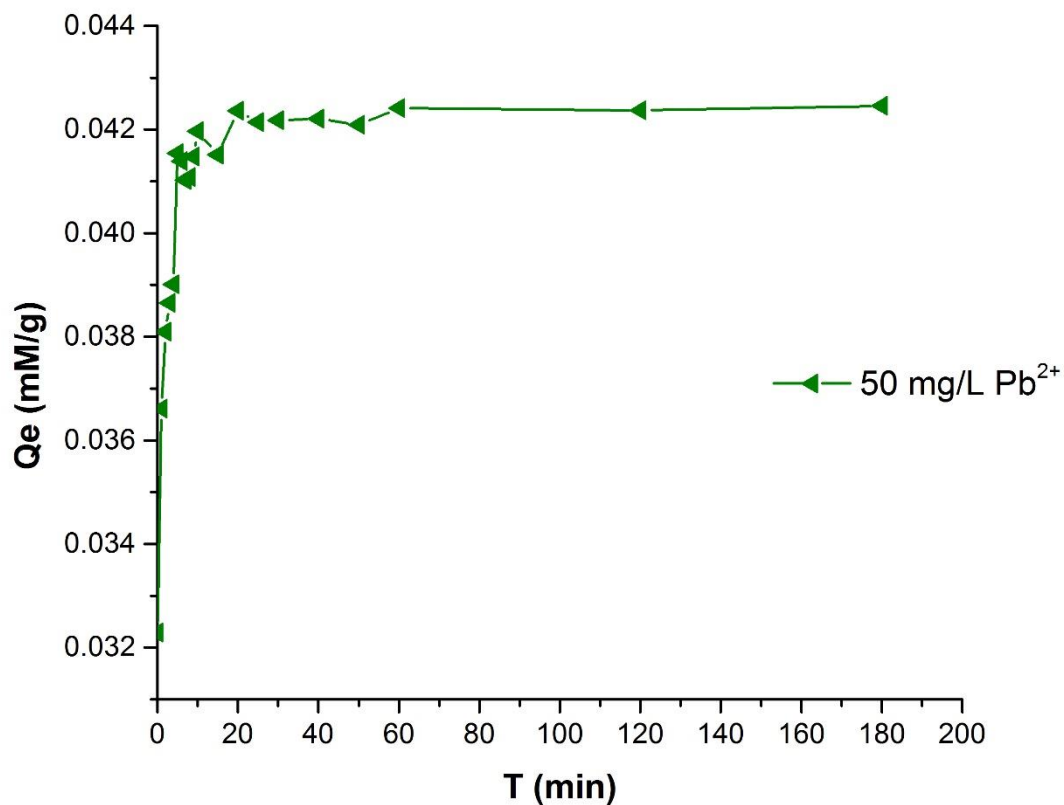


Figura 28. Cinética de la remoción de  $Pb^{2+}$ ,  $C_0= 50 \text{ mg/L } Pb^{2+}$  a pH 6,  $W= 0.075 \text{ g}$ .

Cuando la concentración del plomo fue mayor la máxima capacidad de sorción se alcanzó al minuto 60, Figura 28, y el metal ya no es sorbido por los sitios activos presentes en la superficie del sorbente, con lo que se infiere que llegó a un punto de saturación. En la Figura 28 se observa cómo la adsorción se empieza a llevar a cabo desde el minuto 0, y también podemos ver que se alcanza el punto de saturación a los 15 minutos, a partir de los cuales es constante la adsorción, lo que nos permite inferir que el sorbente se encuentra en un estado de equilibrio con el sorbato presente en la solución.

## Adsorción de $\text{Cd}^{2+}$

En la Figura 29 podemos observar que a la concentración de 10 mg/L de  $\text{Cd}^{2+}$  al minuto 50 empieza a disminuir la capacidad de sorción del metal, y a los 120 minutos en adelante se observa que hay un aumento en la capacidad de sorción, por lo tanto se infiere que al tener concentraciones más pequeñas a esta, el proceso de remoción se seguiría llevando a cabo con buena eficiencia. Podemos notar como desde el minuto 0 se está llevando a cabo el proceso de sorción del Cadmio, y este llega a su punto de saturación a los 30 minutos, debido a que a partir de este no se tiene un comportamiento constante, sino que hay un decremento e incremento a la vez en la capacidad de adsorción, y esto puede estar relacionado con la forma en la que está siendo sorbido el cadmio de la solución por el sorbente.

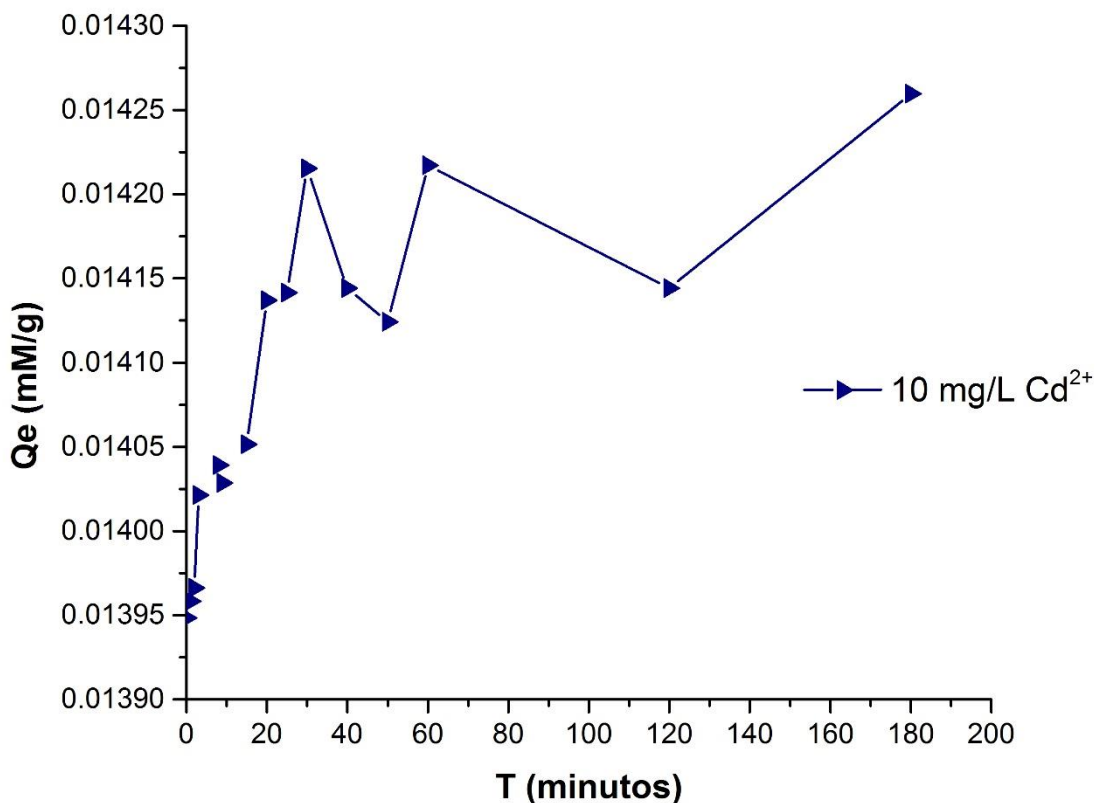


Figura 29. Cinética de la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/L Cd}^{2+}$  a pH 6,  $W = 0.075 \text{ g}$ .

Como se puede observar en la Figura 30, a la concentración de 50 mg/L de  $\text{Cd}^{2+}$  se aprecia que a los 60 minutos se llegó a la capacidad máxima de sorción, a partir de este tiempo se sigue llevando a cabo el proceso de sorción de una manera más lenta hasta los 130 minutos, en donde se puede apreciar que a los siguientes tiempos de contacto hay un decremento en la capacidad de sorción. Se observa como al igual que con las otras concentraciones, y el otro ion metálico la sorción se empieza a llevar a cabo desde el minuto cero.

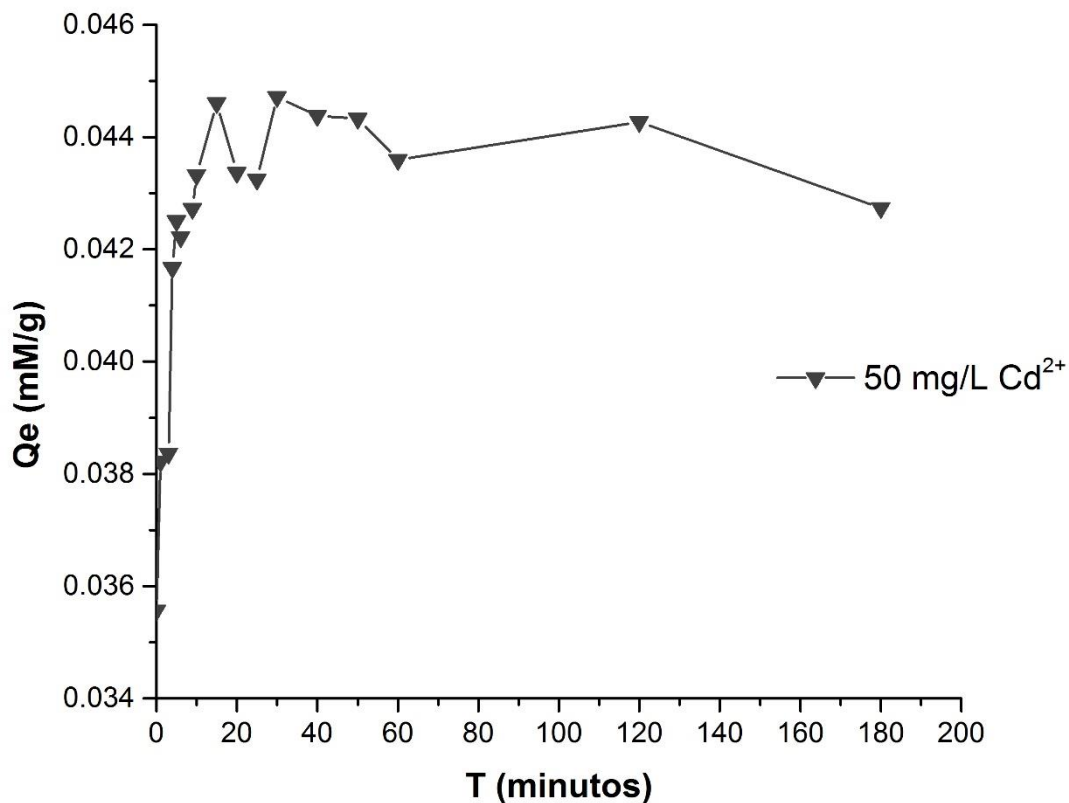


Figura 30. Cinética de la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ , Co= 50 mg/L  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 6, W= 0.075 g.

Para ambos elementos metálicos se parece confirmar un comportamiento similar, en donde estos iones llegan a su punto de equilibrio con la biomasa entre los 50 a 60 minutos de tiempo de contacto, y a partir de este tiempo el proceso de sorción se lleva a cabo de manera más lenta. Para el ion  $\text{Pb}^{2+}$  no se ve un decremento después de llegar a su punto de saturación, debido a que se siguen obteniendo aun buenos valores de la capacidad de sorción, siendo esto independiente de la concentración, en comparación con el  $\text{Cd}^{2+}$  en

donde se observa que a concentraciones altas hay un decremento en la capacidad de sorción a mayor tiempo de contacto, para ambos cationes se observó que concentraciones de 10 mg/L el tiempo para llegar a un punto de saturación en la biomasa es mayor, por lo tanto si se considera trabajar con concentraciones menores a esta, se podría inferir el obtener buenos resultados.

### 8.11. Modelos de cinética

El análisis de los datos de sorción por medio de modelos de cinética ayuda a dilucidar y a entender el mecanismo por el cual el sorbente está llevando a cabo el proceso de sorción. Los datos obtenidos a pH 6, 60 minutos de tiempo de contacto y 0.075 g de biomasa a las concentraciones de 10 y 50 mg/L de  $Pb^{2+}$  y de  $Cd^{2+}$  se graficaron según los modelos de pseudo segundo orden, Elovich y de difusión intraparticular (Pinzón-Bedoya and Vera, 2009). Como primer paso se linealizaron las ecuaciones originales de los modelos, Tabla 23.

Tabla 23. Modelos de cinética y su linealización que se aplicaron a los datos de sorción obtenidos.

Modelo	Ecuación original	Ecuación linealizada
Pseudo segundo orden	$qt = \frac{t}{\frac{1}{K_2 * qe^2} + \frac{t}{qe}}$	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 * qe^2} + \frac{t}{qe}$
Elovich	$\frac{dqt}{dt} = \alpha * e^{-\beta * qt}$	$qt = \frac{1}{\beta} \ln(a * b)$
Difusión intraparticular	$t = K * \sqrt{t}$  Donde K: $K = \frac{qt}{\sqrt{t}}$	



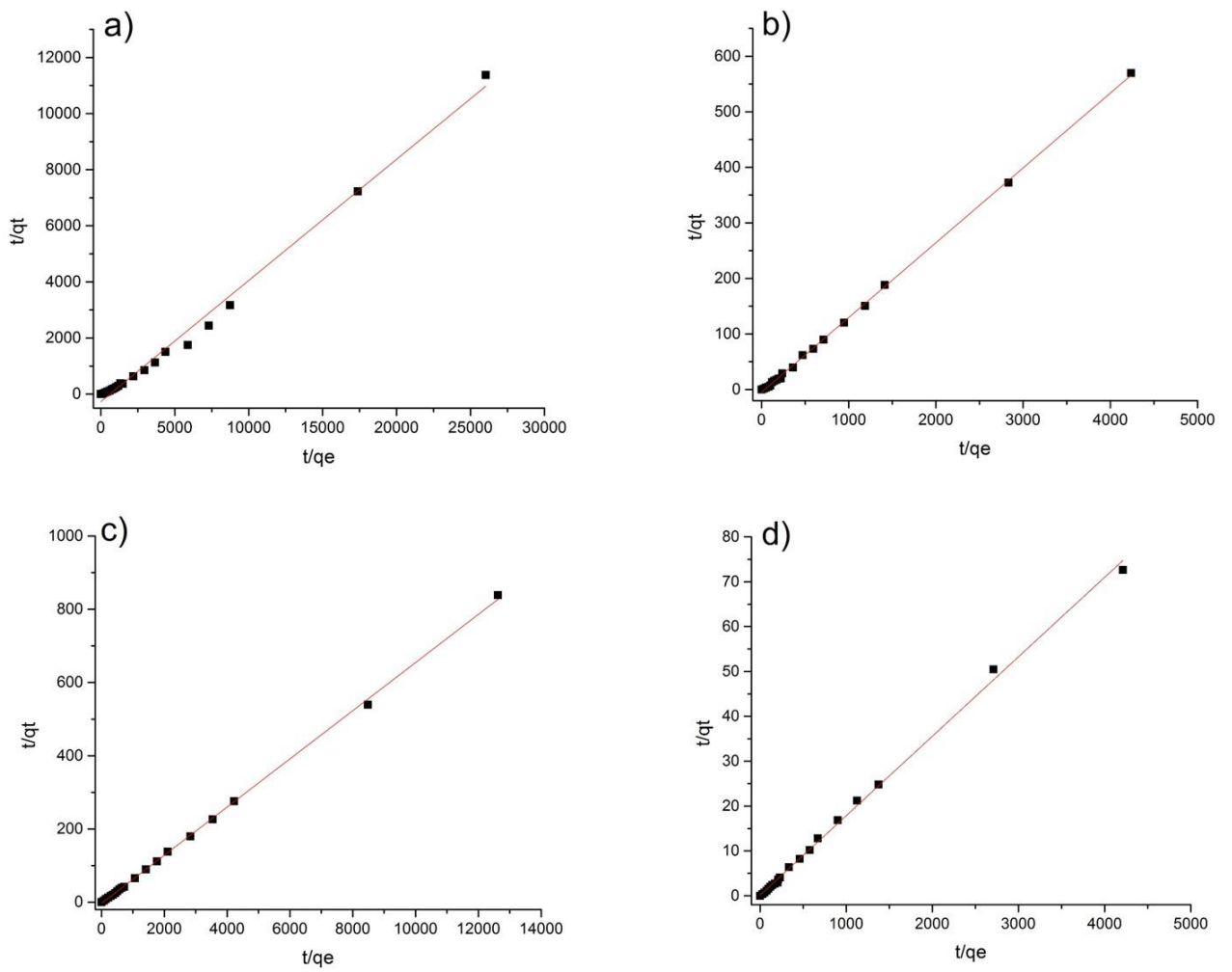


Figura 31. Modelo de pseudo segundo orden para los datos de adsorción para a) 10 mg/L de  $Pb^{2+}$ , b) 50 mg/L de  $Pb^{2+}$ , c) 10 mg/L de  $Cd^{2+}$  y d) 50 mg/L de  $Cd^{2+}$ , a pH 6,  $W=0.075$  g.

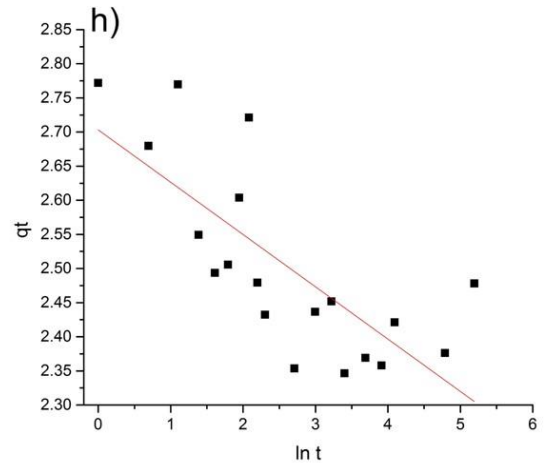
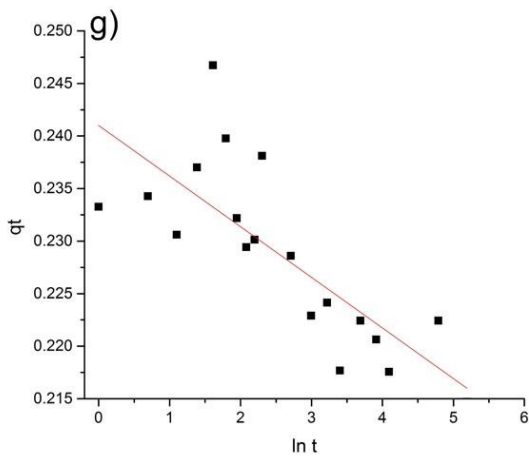
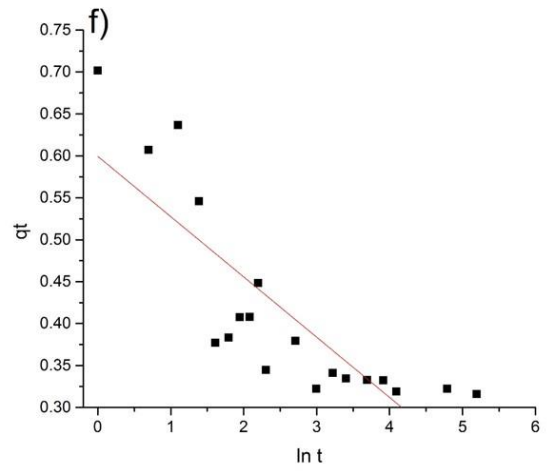
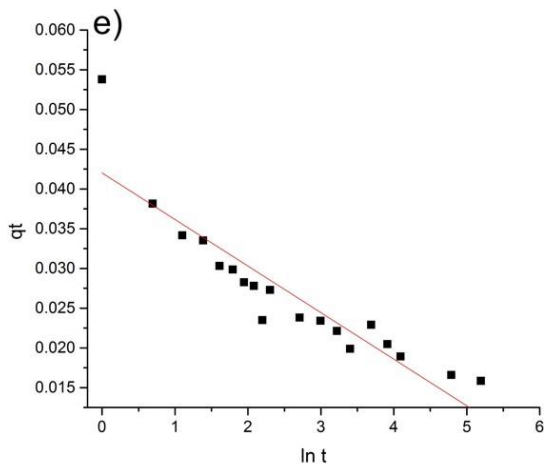


Figura 32. Modelo Elovich para e) 10 mg/L de  $Pb^{2+}$ , f) 50 mg/L de  $Pb^{2+}$ , g) 10 mg/L de  $Cd^{2+}$  y h) 50 mg/L de  $Cd^{2+}$ , a pH 6,  $W=0.075$  g.

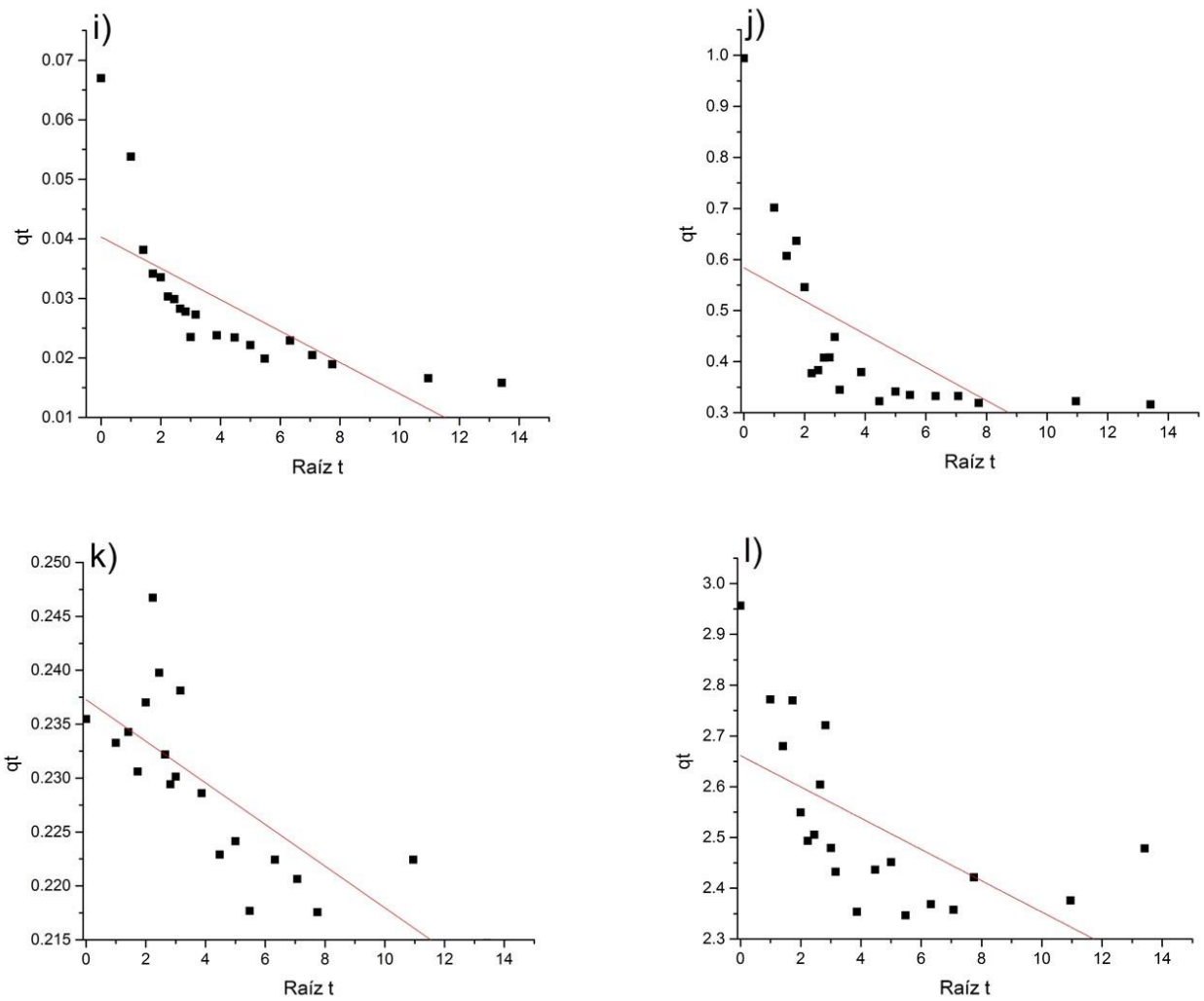


Figura 33. Modelo Difusión intraparticular para i) 10 mg/L de  $Pb^{2+}$ , j) 50 mg/L de  $Pb^{2+}$ , k) 10 mg/L de  $Cd^{2+}$  y l) 50 mg/L de  $Cd^{2+}$ , a pH 6,  $W=0.075$  g.

En las Tablas 24 y 25 se presentan, los parámetros obtenidos para cada uno de los modelos descritos en las Figuras 31, 32 y 33.

Tabla 24. Modelos de cinética para el ion  $Pb^{2+}$  a la concentración de 10 y 50 mg/L.

<b>10 mg/L <math>Pb^{2+}</math></b>			<b>50 mg/L <math>Pb^{2+}</math></b>		
Modelo cinético	parámetros característicos	R	Modelo cinético	parámetros característicos	R
Pseudo-segundo orden	$K_2= 33.83$ g/mg.min $Q_e=0.0067$ mg/g	0.9933	Pseudo-segundo orden	$K_2= 15.81$ g/mg.min $Q_e=0.0405$ mg/g	0.9996
Elovich	$\beta=-169.49$ $\alpha=-4.77 \times 10^{-6}$	0.9125	Elovich	$\beta=-0.1037$ $\alpha=-4.8757$	0.8313
Difusión Intraparticular	$K= 0.0111$	0.7161	Difusión Intraparticular	$K= 0.1656$	0.6309

Tabla 25. Modelos de cinética para el ion  $Cd^{2+}$  a la concentración de 10 y 50 mg/L.

<b>10 mg/L <math>Cd^{2+}</math></b>			<b>50 mg/L <math>Cd^{2+}</math></b>		
Modelo cinético	parámetros característicos	R	Modelo cinético	parámetros característicos	R
Pseudo-segundo orden	$K_2= 102.42$ g/mg.min $Q_e=0.0140$ mg/g	0.9995	Pseudo-segundo orden	$K_2= -0.0003$ g/mg. min $Q_e=0.0420$ mg/g	0.9979
Elovich	$\beta=-0.0079$ $\alpha=-98.60$	0.7805	Elovich	$\beta=-10.92$ $\alpha=-7.89 \times 10^{-15}$	0.7891
Difusión Intraparticular	$K= 0.0791$	0.7733	Difusión Intraparticular	$K= 0.8796$	0.6128

El mejor ajuste de ambos metales se obtuvo para el modelo de pseudo segundo orden donde se obtuvo un valor de correlación de 0.9933 para la concentración de 10 mg/L de  $Pb^{2+}$  y de 0.9996 para la concentración de 50 mg/L de  $Pb^{2+}$ . En el caso del ion  $Cd^{2+}$  el valor de correlación fue de 0.9955 para la concentración de 10 mg/L y para la concentración de 50 mg/L fue de 0.9979. En el caso del ion  $Cd^{2+}$  se puede ver que a la concentración de 50 mg/L la  $K_2$  da un valor negativo, lo que puede indicar una menor afinidad del sorbente por

el adsorbato, lo cual es coherente con los resultados obtenidos en el porcentaje de remoción obtenido a las diferentes concentraciones que se manejaron en los experimentos, ya que conforme aumenta la concentración del metal este tiende a ir disminuyendo.

El modelo de pseudo segundo orden fue desarrollado por Ho & Mckay, 1999, en donde suponen que la adsorción puede ser por quimiosorción. Otros autores coinciden con lo anteriormente descrito por Ho & McKay, con este modelo se infiere que el proceso de remoción del ion metálico se lleva a cabo a partir de quimiosorción debido a que se forman enlaces químicos entre el adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie, y que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente. (Murillo *et al.*, 2011; García, 2014; Rebollo, 2012).

Por otro lado podemos destacar que varios autores reportan como el modelo de pseudo segundo orden como el mecanismo que controla el proceso de adsorción usando diferentes tipos de sorbentes, entre estos trabajos encontramos: Taty-Costodes *et al.*, 2003 usando biomasa obtenida *Pinus sylvestris*; Keskinan *et al.*, 2004 con biomasa de la micrófita acuática *Ceratophyllum demersum*; García *et al.*, 2014 con biomasa de pectina de cascara de naranja; Murillo *et al.*, 2011 usando como sorbente de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino; Ho & Mckay, 1999.

Para el modelo Elovich podemos observar valores negativos para los parámetros  $\alpha$ , el cual está relacionado con la energía de quimiadsorción, y  $\beta$ , relacionado con la superficie cubierta. Los valores negativos obtenidos para estos parámetros, aunados a la baja correlación; fueron de 0.9125 a 10 mg/L y 0.8313 para 50 mg/L para el ion  $Pb^{2+}$ . Para el ion  $Cd^{2+}$  de 0.7805 para la concentración de 10mg/L, para 50 mg/L fue de 0.7891, indican que este modelo no se ajusta al sorbente obtenido de la *Typha latifolia*.

Para el modelo de difusión intraparticular se observa como los valores de correlación son bajos para las dos concentraciones de los dos metales en solución acuosa, esto nos ayuda a dilucidar que el proceso de remoción está controlado por quimiosorción y no por difusión.

Con los resultados obtenidos a partir de la modelación cinética podemos ver cómo el modelo de pseudo segundo orden se relaciona con la isoterma de Langmuir obtenida en este

trabajo, siendo estos modelos los que nos permiten definir que el proceso de remoción por la biomasa obtenida de la *Typha latifolia* se está llevando a cabo por monocapa, en donde las moléculas se adsorben en lugares definidos en la superficie y por lo tanto la energía de adsorción es constante debido a que la superficie es homogénea, y se está dando por interacción química.

Con todos los resultados obtenidos mediante los experimentos estáticos, se infiere que el proceso de sorción se está llevando a cabo superficialmente y en monocapa, en donde el sorbato es atraído a los sitios activos expuestos en la superficie del sorbente por atracción electrostática y en donde un mecanismo de intercambio catiónico está involucrado.

### **8.12. Experimentos dinámicos en columnas**

Posteriormente a los estudios en batch, se realizaron estudios dinámicos en columnas que involucran variables como caudal de la bomba (flujo) y la altura de lecho, lo que está más cercano a la configuración actual de los procesos de sorción a mayor escala. Se tomaron como base los resultados obtenidos en los experimentos estáticos, así se trabajó a pH 6 y a las concentraciones iniciales de los metales de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L para el ion  $Pb^{2+}$ , y de 10, 30 y 50 mg/L para el  $Cd^{2+}$ ; el flujo volumétrico ( $Q_v$ ) fue de 0.0537 ml/min y las alturas de lecho de 1.5 y 2 cm.

A partir de estos experimentos se determinó información sobre el proceso como el punto de ruptura, el punto de saturación y la capacidad de adsorción del lecho. El punto de ruptura fue el tiempo en el que se obtuvo en el efluente el 10% de la concentración del influente, el punto de saturación correspondió al tiempo en el que en el efluente se obtuvo el 95% de la concentración del influente, con estos datos se obtuvo así la capacidad de adsorción (ec. 14).

Las curvas de ruptura en las que se grafica la relación  $C/Co$ , (C corresponde a la concentración al equilibrio) en función del tiempo, Figura 34, mostraron una tendencia a formar una S para el caso del  $Pb^{2+}$ , este comportamiento caracteriza a un sistema de adsorción ideal; este tipo de sistemas se asocian con adsorbatos de diámetro molecular pequeño y estructura simple (Markovska *et al.*, 2001). Para el ion  $Cd^{2+}$ , se observó que sólo

a la concentración de 10 mg/L se forma esta S, mientras que para las concentraciones más altas el comportamiento es diferente, lo cual podría deberse a que el adsorbente cercano a la parte superior de la columna entra en contacto con el adsorbato antes de que el adsorbente en la parte inferior se sature (Cortés, 2007). Se puede observar en la figura 34 a y b esta tendencia de S, por lo que se podría pensar que es un sistema ideal. En este caso podemos ver como el punto de ruptura para la concentración de 10 mg/L de  $Pb^{2+}$  es aproximadamente a los 12,500 minutos, mientras que a medida que aumenta la concentración del metal se puede ver que este punto de ruptura disminuye a un tiempo menor de 5,000 minutos. En el caso de las columnas a 2 cm se observa cómo el punto de ruptura es aproximadamente a 11,000 minutos y en medida que la concentración del ion metálico aumenta este punto de ruptura disminuye a menos de 4000 minutos. Para el caso del punto de saturación para la columna de 1.5 cm a una concentración de 10 mg/L de  $Pb^{2+}$  es aproximadamente a los 18,000 minutos, y para la columna de 2 cm a esta misma concentración el punto de saturación fue a aproximadamente a 20,000 minutos, para ambos casos conforme aumenta la concentración tiende a disminuir este punto de saturación, ya que es menos el tiempo necesario para saturar la columna. Para el ion  $Cd^{2+}$  no se da el mismo comportamiento ya que los datos forman una S solo para la concentración de 10 mg/L, en este caso podemos ver en la figura 34 c) que corresponde a la altura de 1.5 cm como el punto de ruptura es a 3500 minutos, y el punto de saturación para este se dio a 5,900 minutos; mientras que para d) que corresponde a la altura de 2 cm este punto de ruptura se dio a 3000 minutos y el punto de saturación fue a 6,000 minutos.

Por otro lado se observa que la altura del lecho para la adsorción de ambos iones metálicos no es un factor que influya, Figura 35, es decir, no se observa una diferencia significativa en el comportamiento del sistema cuando se usa un lecho de 1.5 cm y uno de 2.

Para estos experimentos el flujo volumétrico que se manejó fue de 0.0537 ml/minuto, este al ser un flujo muy bajo, nos permitió obtener un tiempo de saturación muy alto, esto debido a que la biomasa tuvo más tiempo de contacto con el sorbato. Diferentes autores como Taty-costodes *et al.*, 2005; Ahmad and Hameed, 2009; Ko *et al.*, 2000; Ortega *et al.*, 2013. Reportaron que a menor flujo volumétrico es mayor el tiempo de ruptura, por lo tanto mayor es el tiempo de vida útil de la columna.

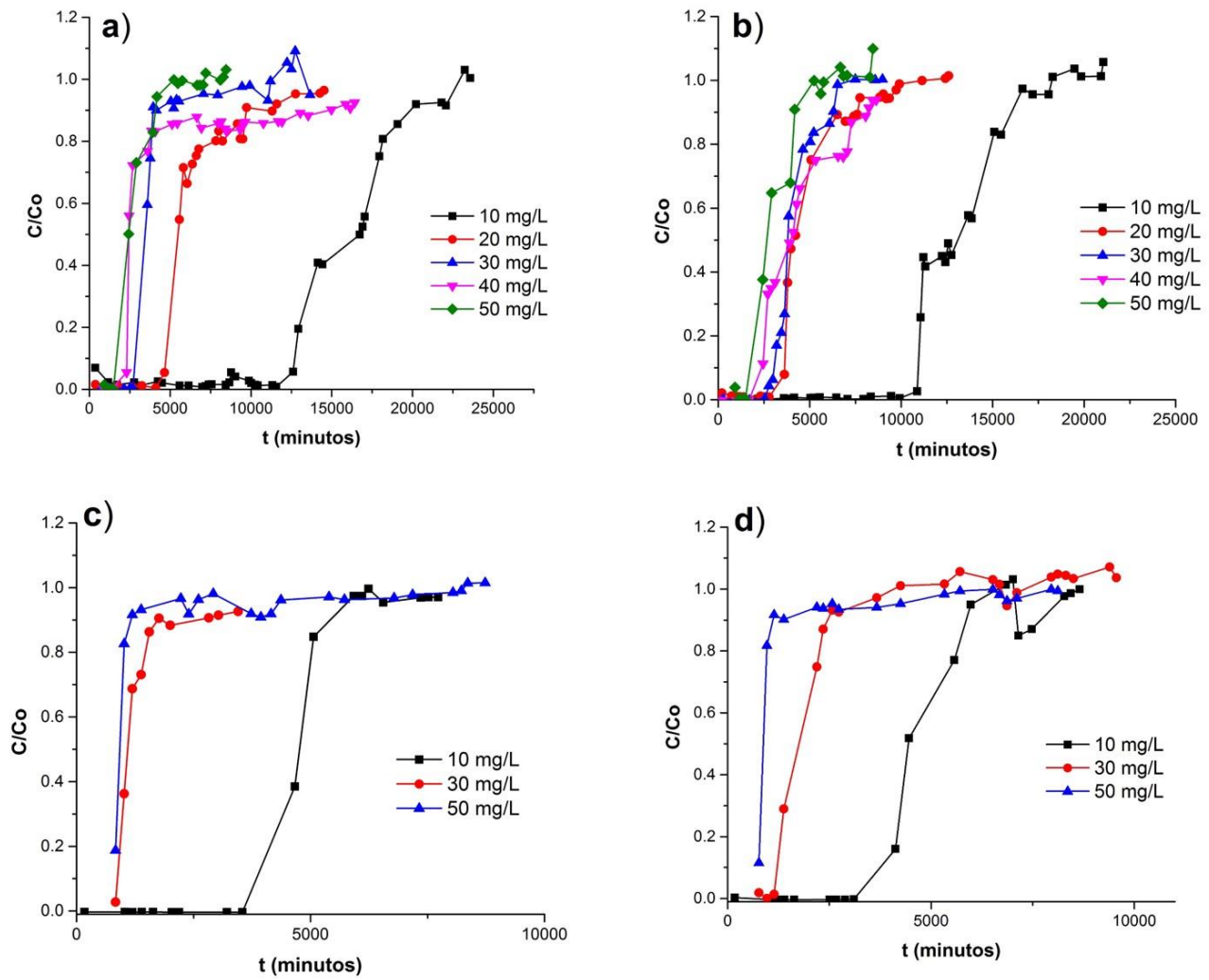


Figura 34. Curva de ruptura para la adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a diferentes alturas de lecho a)  $Pb^{2+}$  a 1.5 cm, b)  $Pb^{2+}$  a 2 cm, c)  $Cd^{2+}$  a 1.5 cm, d)  $Cd^{2+}$  a 2 cm, pH 6,  $Q_v$  de 0.0537 ml/minuto.



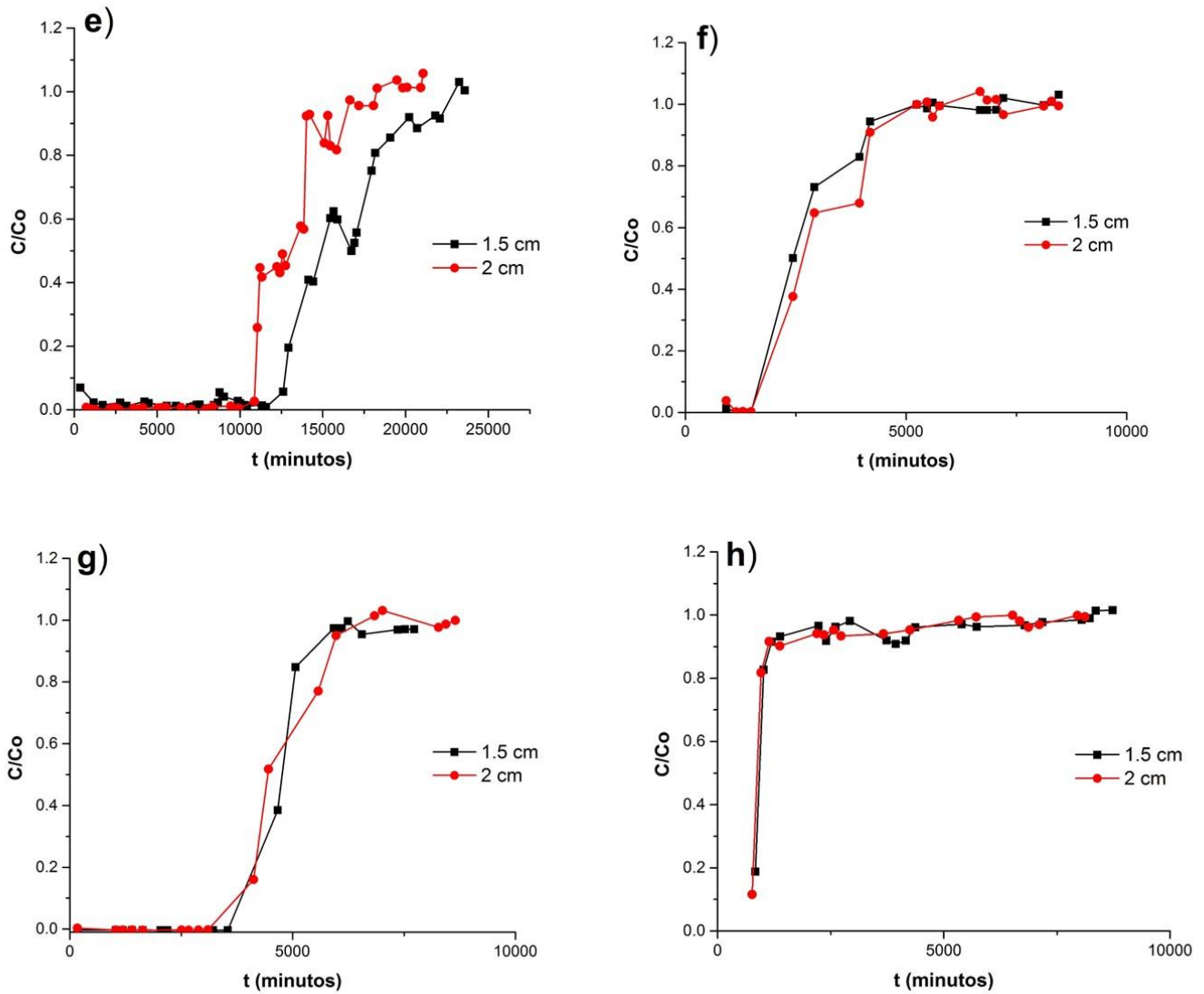


Figura 35. Curvas de ruptura comparativas entre las diferentes concentraciones de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a diferentes alturas de lecho. e) 1.5 y 2 cm a 10 mg/L  $Pb^{2+}$ , f) 1.5 y 2 cm a 50 mg/L  $Pb^{2+}$ , g) 1.5 y 2 cm a 10 mg/L de  $Cd^{2+}$ , h) 1.5 y 2 cm a 50 mg/L de  $Cd^{2+}$ , a pH 6 y  $Q_v$  de 0.0537 ml/minuto.

En la Tabla 26 se tienen los valores obtenidos de tiempo de ruptura y capacidad de adsorción del lecho  $q_b$ , el tiempo de ruptura por lo general aumenta con el incremento de la altura de lecho, este tiempo de ruptura es un parámetro determinante en el proceso; ya que entre más grande sea su valor, los fenómenos intraparticulares y la capacidad de adsorción del lecho son mejores (Cortés, 2007). En esta tabla podemos observar como a menor

concentración del elemento metálico el tiempo de ruptura es mayor para el caso de la concentración de 10 mg/L se obtuvo un tiempo de ruptura de 12,360 minutos y una  $q_b$  de 47.02 mg/g a una altura de lecho de 1.5 cm, en comparación a los valores de tiempo de ruptura de 10,920 minutos y una  $q_b$  de 65.20 mg/g para una altura de lecho de 2 cm a la misma concentración del ion metálico. Se observa un incremento en la capacidad de adsorción, y esta va relacionada a que sea mayor el tiempo de ruptura, lo cual se relaciona con la altura de lecho (Cortés, 2007). Podemos destacar que para las demás concentraciones que van de 20, 30 y 50 mg/L se observa que la capacidad de adsorción muestra un decremento, esto también se refleja en el tiempo de ruptura que es menor conforme la concentración del ion metálico aumenta. Para ambas alturas de lecho se observa como a la concentración de 40 mg/L el valor de  $q_b$  tiene un ligero aumento, con esto se demuestra que el incremento de la concentración inicial puede modificar la velocidad de adsorción e incrementar la capacidad de adsorción del lecho (Taty-costodes *et al.*, 2005) .

Tabla 26. Capacidad de adsorción,  $q_b$ , de la *Typha latifolia* para el ion  $Pb^{2+}$  con las diferentes alturas de lecho,  $Q_v$  0.0537 ml/minuto.

Concentración inicial de $Pb^{2+}$ (mg/L)	Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Volumen tratado (ml)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, $q_b$ (mg/g)
10	1.5	0.10	534	12360	47.02
20	1.5	0.10	166	4620	46.48
30	1.5	0.10	99	2700	40.67
40	1.5	0.10	98	2280	48.05
50	1.5	0.10	55	1500	38.13
10	2	0.11	415	10920	65.20
20	2	0.11	142	3660	39.43
30	2	0.11	117	3000	42.19
40	2	0.11	101	2460	49.93
50	2	0.11	56	1500	34.74

En la Tabla 27 observamos los valores obtenidos para el ion  $Cd^{2+}$  para la concentración de 10 mg/L de este ion, como el tiempo de ruptura fue de 3600 minutos y un valor de  $q_b$  de 16.38 mg/g para una altura de lecho de 1.5 cm, y para la altura de 2 cm el tiempo de ruptura fue de 3120 minutos obteniendo un valor de  $q_b$  de 12.95 mg/g. y se observa un decremento en el tiempo de ruptura conforme aumenta la concentración del metal, sin embargo el valor de  $q_b$  aumenta conforme la concentración aumenta, esto puede ser ocasionado por la fuerza motriz, esta es la diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la disolución, un gradiente de concentración bajo causa un transporte lento debido a una disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios activos, (Valencia & Castellar, 2013). Con lo que tenemos que al aumentar la concentración del ion metálico hay un incremento en la fuerza motriz, y por lo tanto el valor de  $q_b$  aumenta, obteniendo que a 50 mg/L del ion metálico el valor de  $q_b$  fue de 21.65 mg/g para una altura de lecho de 1.5 cm, y para la altura de 2 cm el valor de  $q_b$  fue de 18.93 mg/g, y el mejor tiempo de ruptura para este ion fue de 3600 minutos para la concentración de 10 mg/L.

Tabla 27. Capacidad de adsorción,  $q_b$ , de la *Typha latifolia* para el ion  $Cd^{2+}$  a diferentes alturas de lecho,  $Q_v$  0.0537 ml/minuto.

Concentración inicial de $Cd^{2+}$ (mg/L)	Altura de lecho (cm)	Masa de adsorbente (g)	Volumen tratado (ml)	Tiempo de ruptura 10% (min)	Capacidad de adsorción del lecho, $q_b$ (mg/g)
10	1.5	0.10	137	3600	16.38
30	1.5	0.10	37	840	12.60
50	1.5	0.10	36	840	21.65
10	2	0.11	128	3120	12.95
30	2	0.11	47	1140	14.35
50	2	0.11	34	780	18.93

En la Tabla 28 podemos observar los valores de tiempo de saturación, en este caso a la concentración de 10 mg/L a la altura de lecho de 1.5 cm se tiene un valor de tiempo de saturación de 18,171 minutos, y para la misma concentración pero a una altura de lecho de 2 cm se tiene un valor de tiempo de saturación de 20,081 minutos, se observa como a mayor altura de lecho para esta concentración del metal es mayor el tiempo requerido para que llegue a saturarse. Por otro lado podemos notar que conforme aumenta la concentración a 20, 30 y 50 mg/L del ion metálico el tiempo de saturación disminuye, destacando que a la concentración de 40 mg/L este tiempo de saturación aumenta para ambas alturas, siendo de 15,863 minutos para la altura de 1.5 cm, y para la altura de 2 cm se obtiene un tiempo de saturación de 8451 minutos.

Tabla 28. Tiempo de saturación,  $t_s = 95\%$  de la  $C_o$  de  $Pb^{2+}$ , de la *Typha latifolia* a diferentes alturas de lecho,  $Q_v 0.0537$  ml/minuto.

<b>Concentración inicial de <math>Pb^{2+}</math> (mg/L)</b>	<b>Altura de lecho (cm)</b>	<b>Masa de adsorbente (g)</b>	<b>Volumen tratado (ml)</b>	<b>Tiempo de saturación, <math>t_s</math> 95% (min)</b>
10	1.5	0.10	749	18171
20	1.5	0.10	484	12759
30	1.5	0.10	283	7938
40	1.5	0.10	685	15863
50	1.5	0.10	180	4185
10	2	0.11	747	20081
20	2	0.11	354	8836
30	2	0.11	238	6305
40	2	0.11	340	8451
50	2	0.11	233	5604

En la tabla 29 se observan los valores obtenidos para el ion  $Cd^{2+}$  para la concentración de 10 mg/L y una altura de lecho se obtuvo un tiempo de saturación de 5925 minutos, y para la misma concentración a una altura de lecho de 2 cm se obtuvo un tiempo de ruptura de 5975 minutos; en esta tabla se observa como a medida que aumenta la concentración del ion

metálico para el lecho de 2 cm de altura, se tiene que este va en decremento conforme la concentración aumenta. Un comportamiento distinto se aprecia para la altura de lecho de 1.5 cm en donde a la concentración de 50 mg/L se obtiene un tiempo de saturación de 4369 minutos, siendo este mayor al obtenido a la concentración anterior.

Tabla 29. Tiempo de saturación ,  $t_s= 95\%$  de la  $C_o$  de  $Cd^{2+}$ , de la *Typha latifolia* a diferentes alturas de lecho,  $Q_v 0.0537$  ml/minuto.

<b>Concentración inicial de <math>Cd^{2+}</math> (mg/L)</b>	<b>Altura de lecho (cm)</b>	<b>Masa de adsorbente (g)</b>	<b>Volumen tratado (ml)</b>	<b>Tiempo de saturación <math>t_s</math>, 95% (min)</b>
10	1.5	0.10	230	5925
30	1.5	0.10	77	1761
50	1.5	0.10	172	4369
10	2.0	0.11	241	5975
30	2.0	0.11	145	3665
50	2.0	0.11	113	2570

En estos experimentos se comprobó que la biomasa de la *Typha latifolia* es eficiente para ser usada en columnas de lecho empacado, esto debido a que se obtuvieron muy buenos resultados, los cuales son comparables con los reportados en estudios realizados con otros sorbentes.

Se realizó el cálculo para determinar el tiempo de vida útil de las columnas, este sería el tiempo que tardan los sitios activos para saturarse a las diferentes concentraciones de los metales en solución.

Tabla 30. Tiempo de vida útil de la biomasa a la altura de 1.5 cm para la adsorción de Pb<sup>2+</sup>.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Volumen total (ml)</b>	<b>Qv (ml/min)</b>	<b>Tiempo útil (hr)</b>
10	949	0.0537	387
20	545	0.0537	243
30	472	0.0537	229
40	716	0.0537	264
50	326	0.0537	142

Tabla 31. Tiempo de vida útil de la biomasa a la altura de 2 cm para la adsorción de Pb<sup>2+</sup>.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Volumen total (ml)</b>	<b>Qv (ml/min)</b>	<b>Tiempo útil (hr)</b>
10	781	0.0537	353
20	516	0.0537	211
30	312	0.0537	153
40	348	0.0537	133
50	336	0.0537	142

En la Tabla 30 y 31 se muestran los datos obtenidos con el ion Pb<sup>2+</sup>, se observa cómo el mayor tiempo de vida útil es para las concentraciones más bajas manejadas en los experimentos, y se observa un decremento en este tiempo de vida útil conforme la concentración del ion metálico aumenta.

Para el ion Cd<sup>2+</sup> se observa una tendencia similar a la del ion Pb<sup>2+</sup>, debido a que a menor concentración del ion se tiene mayor tiempo de vida útil, y este tiende a disminuir conforme se aumenta la concentración del metal en solución.

Tabla 32. Tiempo de vida útil de la biomasa a la altura de 1.5 cm para la adsorción de Cd<sup>2+</sup>.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Volumen total (ml)</b>	<b>Qv (ml/min)</b>	<b>Tiempo útil (hr)</b>
10	297	0.0537	130
30	128	0.0537	57
50	331	0.0537	144

Tabla 33. Tiempo de vida útil de la biomasa a la altura de 2 cm para la adsorción de Cd<sup>2+</sup>.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Volumen total (ml)</b>	<b>Qv (ml/min)</b>	<b>Tiempo útil (hr)</b>
10	340	0.0537	144
30	364	0.0537	161
50	348	0.0537	137

Podemos ver cómo el mayor tiempo de vida útil se obtiene para el ion Pb<sup>2+</sup> lo que es consistente con los resultados obtenidos en los experimentos en batch en donde fue evidente que la biomasa obtenida de la *Typha latifolia* tiene mayor afinidad por el ión metálico Pb<sup>2+</sup>. A pesar de esta marcada afinidad, la biomasa tiene un buen desempeño para remover otros metales pesados en solución como el cadmio.

En términos prácticos, podemos interpretar estos resultados haciendo referencia a los valores reportados en la NOM-001-SEMARNAT-1996 que señala los límites máximos permisibles de metales pesados en el agua de acuerdo a su uso. Por ejemplo, para uso en riego agrícola el plomo debe de estar a una concentración máxima de 1 mg/L (promedio diario). Las columnas, a las dos alturas de lecho, son capaces de remover este metal por debajo de este límite durante 211 horas de trabajo para las concentraciones iniciales de 10 a 30 mg/L; para las concentraciones iniciales mayores, de 40 a 50 mg/L, este límite se cumple durante 24 horas de trabajo.

Para el caso del ión  $\text{Cd}^{2+}$  el límite máximo permisible determinado por esta norma es de 0.4 mg/L (promedio diario), el cual se alcanza durante 60 horas de trabajo para la concentración inicial de 10mg/L. En cuanto a la concentración de 50 mg/L este límite se alcanza durante 2 horas.

Después de estos intervalos de tiempo los metales siguen siendo removidos (aunque ya no se alcanzan los límites para el uso en riego agrícola del agua) lo que permitiría seguir usando a la biomasa para la obtención de agua para su uso con otros fines.



## 9.

## CONCLUSIONES

La *Typha latifolia* demostró ser eficiente para remover  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  de soluciones acuosas.

Se determinó que, como parte de la composición de la biomasa están los grupos funcionales carboxílicos (COOH), que pueden ser los responsables de la remoción de los cationes metálicos, lo cual es congruente con el desempeño de la biomasa a pH entre 4 y 6 en donde predominan en su forma desprotonada, atrayendo electrostáticamente a los cationes para formar complejos.

La biomasa tiene un área superficial específica de  $2.509 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poral de  $0.048 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro de  $2.451 \text{ nm}$ . La morfología y superficie de la biomasa no se ve afectada por el proceso de remoción, por lo que podría someterse a un proceso de desorción para recuperar el metal retenido y reusarse en un nuevo proceso de sorción.

Se obtuvieron porcentajes de remoción en batch para el ion metálico  $Pb^{2+}$  por arriba del 90% a un pH de 6, una dosis de biomasa de  $0.075 \text{ g}$  y un tiempo de contacto de 60 minutos. Este porcentaje fue independiente de la concentración del metal. Para el caso del ion  $Cd^{2+}$  a las mismas condiciones, los porcentajes de remoción fueron de 60 – 75%, presentándose un decremento conforme la concentración del metal aumenta.

Se obtuvo un buen ajuste de los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich, los valores de  $q_{\text{max}}$  obtenidos de la isoterma Langmuir fueron de  $38.61 \text{ mg/g}$  para  $Pb^{2+}$  y de  $7.20 \text{ mg/g}$  para  $Cd^{2+}$  a pH 6, lo que indica que la biomasa tiene mayor afinidad por el  $Pb^{2+}$  que por el  $Cd^{2+}$ .

El proceso de sorción sigue una cinética de pseudo segundo orden para ambos metales, lo que es congruente con lo obtenido con los modelos matemáticos de las isotermas, es decir, nos indica que la adsorción se está llevando a cabo por quimiosorción en donde el sorbato forma enlaces con el sorbente, en una monocapa sobre la superficie del material y que la capacidad de formar enlaces es proporcional al número de sitios activos que se encuentran en el sorbente.

La fuerza iónica del medio afecta el proceso de adsorción siendo independiente de la concentración del electrolito, pero dependiente de la concentración inicial del plomo. Para el cadmio el proceso de remoción depende de la concentración del electrolito así como de la concentración inicial del cadmio.

Se determinó que se está llevando a cabo un intercambio catiónico en la superficie del sorbente, se desorbe  $\text{Na}^+$  mientras se sorbe  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .

La presencia de los dos iones en el medio afecta el porcentaje de remoción de ambos, es decir, existe una competencia entre ellos por los sitios activos de la biomasa. El efecto es más notable para el  $\text{Cd}^{2+}$  que para  $\text{Pb}^{2+}$ , lo que confirma la mayor afinidad de la biomasa por éste.

El tiempo de saturación de las columnas, para el caso de los experimentos dinámicos, es mayor cuando la velocidad del flujo es menor debido a que hay un incremento en la difusión del elemento metálico a través del lecho, lo que conlleva al aumento de la fuerza motriz, por lo tanto el metal queda retenido más fácilmente en los sitios activos de la biomasa. La altura de lecho no influye en el proceso de sorción. El proceso sigue una forma de S, para todas las concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$ , lo que describe un sistema de adsorción ideal. En el caso del  $\text{Cd}^{2+}$  el proceso presentó forma de S sólo para la concentración de 10mg/L y fue su comportamiento fue diferente conforme la concentración inicial del metal fue mayor, lo cual puede deberse a la menor afinidad de la biomasa por este catión.

La biomasa obtenida de la *Typha latifolia* constituye una alternativa para tratar aguas contaminadas con metales pesados. La información obtenida en este trabajo es suficiente para llevar este tipo de sorbente a una mayor escala.

## 10.REFERENCIAS

- AHMAD, A. A., AND B. H. HAMEED. 2009. FIXED-BED ADSORPTION OF REACTIVE AZO DYE ONTO GRANULAR ACTIVATED CARBON PREPARED FROM WASTE. J. HAZARD. MATER. 175:298–303.
- ALLURI, H. K., S. R. RONDA, V. S. SETTALLURI, J. SINGH, V. SURYANARAYANA, AND P. VENKATESHWAR. 2007. BIOSORPTION : AN ECO-FRIENDLY ALTERNATIVE FOR HEAVY METAL REMOVAL. J. BIOTECHNOL. 6:2924–2931.
- ASLAM, M., S. RAIS, M. ALAM, AND A. PUGAZHENDI. 2013. ADSORPTION OF HG ( II ) FROM
- ATSDR, 2015.  
[HTTP://WWW.ATSDR.CDC.GOV/ES/TRAINING/TOXICOLOGY\\_CURRICULUM/MODULES/4/ES\\_MODULE4.HTML](http://www.atsdr.cdc.gov/es/training/toxicology_curriculum/modules/4/es_module4.html). ENERO, 2016.
- AQUEOUS SOLUTION USING ADULSA ( JUSTICIA ADHATODA ) LEAVES POWDER : KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES. J. CHEM. 2013:11.
- BASSO, E.G., CERRELLA,A.L.2001. TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS DE UN PRECURSOR RENOVABLE. REV. AVANCES EN ENERGÍAS RENOVABLES Y MEDIO AMBIENTE. ISSN 0329-5184.
- BERNAL, J. P., AND L. B. RAILSBACK. 2008. INTRODUCCIÓN A LA TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS Y SUS IONES PARA CIENCIAS DE LA TIERRA. REV. MEX. CIENCIAS GEOL. 25:236–246.
- BUSTAMANTE ALCÁNTARA, E. 2011. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE.
- CALDERÓN, G., AND J. RZEDOWSKI. 2001. FLORA FANEROGÁMICA DEL VALLE DE MÉXICO. AVAILABLE FROM:  
[HTTP://ONLINELIBRARY.WILEY.COM/DOI/10.1002/CBDV.200490137/ABSTRACT](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract)  
[HTTP://SCHOLAR.GOOGLE.COM/SCHOLAR?HL=EN&BTNG=SEARCH&Q=INTITLE:FLORA+FANEROG?MICA+DEL+VALLE+DE+M?XICO](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnq=search&q=intitle:flora+fanerog?mica+del+valle+de+m?xico)

#0

- CALVO, D. K. 2012. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CHIAPAS. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CHIAPAS.
- CAMPOS, H. 1987. LOS METALES PESADOS, SU CONTAMINACIÓN Y SUS EFECTOS TÓXICOS. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL, MEDELLÍN, COLOMBIA. 9(17):63-70.
- CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. 2000. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE EL USO DE BIOMASA MICROBIANA. REV. LATINOAM. MICROBIOL.:131–143.
- CARBALLO LUIS M, 2002. INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. CAPÍTULO 3.
- CASARES, M. V. 2012. BIODISPONIBILIDAD Y TOXICIDAD DE METALES PESADOS EN AGUAS NATURALES CON CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS EXTREMAS . BASES PARA SU MONITOREO Y REMEDIACIÓN. BIODISPONIBILIDAD Y TOXICIDAD MET. PESADOS EN AGUAS NAT. CON CHARACTER. FÍSICO- QUÍMICAS EXTREM. . BASES PARA SU MONIT. Y REMEDIACIÓN.
- CAZÓN, J. P. 2012. REMOCIÓN DE METALES PESADOS EMPLEANDO ALGAS MARINAS.
- CHATTERJEE, A., AND S. SCHIEWER. 2014. EFFECT OF COMPETING CATIONS ( PB , CD , ZN , AND CA ) IN FIXED-BED COLUMN BIOSORPTION AND DESORPTION FROM CITRUS PEELS. WATER AIR SOIL POLLUT:2–13.
- CORTÉS, R. 2007. EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE UNA ZEOLITA NATURAL MEXICANA EN LA SORCIÓN DE CADMIO Y 4-CLOROFENOL. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.
- CORVO, Y. H., E. B. LÓPEZ, V. L. FERNÁNDEZ, AND Y. A. CORRALES. 2014. OBTENCIÓN DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA BASE CELULOSA PARA LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS. REV. IBEROAM. POLÍMEROS

15:75–84.

AVAILABLE

FROM:

[HTTP://WWW.EHU.EUS/REVIBERPOL/PDF/MAR14/HERNANDEZ.PDF](http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/mar14/hernandez.pdf)

COVA SUAZO SILVIA LETICIA, 2015. TESIS BIOSORCIÓN DE ZN(II) DE AGUAS CONTAMINADAS, MEDIANTE UNA MACRÓFITA ACUÁTICA INERTE (SCIRPUS AMERICANUS). CENTRO DE GEOCIENCIAS. DISPONIBLE EN ACERVO DE LA BIBLIOTECA UNAM. CAMPUS JURQUILLA.

CSUROS M AND CSABA CSUROS. 2002. ENVIRONMENTAL SAMPLING AND ANALYSIS FOR METALS BOCA RATON, FL: LEWIS PUBLISHERS, 368 PP. ISBN: 1-56670-572-X.

CUIZANO, N. A, AND A. E. NAVARRO. 2008. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS POR ALGAS MARINAS: POSIBLE SOLUCIÓN A LA CONTAMINACIÓN A BAJAS CONCENTRACIONES. AN. LA REAL SOC. ESPAÑOLA QUÍMICA 104:120–125.

DAVIS, T. A., B. VOLESKY, AND A. MUCCI. 2003. A REVIEW OF THE BIOCHEMISTRY OF HEAVY METAL BIOSORPTION BY BROWN ALGAE. WATER RES. 37:4311–4330.

EPA. 1986. METHOD 7420. LEAD (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION). US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 4 P. :1–4.

EPA. 1986. METHOD 7130. CADMIUM (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION). US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 4 P. : 1-4.

EPA. [HTTP://WWW.EPA.GOV/ESPANOL/SALUDHISPANA/PLOMO-EN-EL-AGUA.HTML](http://www.epa.gov/espanol/saludhispana/plomo-en-el-agua.html). FEBRERO, 2016.

ESPINHEIRA, J., AND R. A. DA ROCHA. BIOSORCIÓN DEL PLOMO DE AGUAS RESIDUALES SIMULADAS POR BRIOFITAS ACUÁTICAS. :1–12.

FERGUSON J.E., 1990. THE HEAVY ELEMENTS: CHEMISTRY, ENVIRONMENTAL IMPACT, AND HEALTH EFFECTS. PERGAMON PRESS,.

FREISER HENRY, 1992. CONCEPTS & CALCULATIONS IN ANALYTICAL CHEMISTRY A SPREADSHEET APPROACH., DEPARTMENT OF

CHEMISTRY UNIVERSITY OF ARIZONA TUCSON, ARIZONA.. CAPITULO 3 PG 40.

FREUNDLICH, H.M.F., 1906. UBER DIE ADSORPTION IN LOSUNGEN. Z. PHYS. CHEM., 57 (A), 385-470

FLORES, E. 2004. EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN GENERADA POR EL VERTIDO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL EN ZINAPECUARO, MICHOACÁN. AVAILABLE FROM: [HTTP://TESIS.IPN.MX/BITSTREAM/HANDLE/123456789/1115/EMILIOFLORES.PDF?SEQUENCE=1](http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/1115/emilioflores.pdf?sequence=1)

GARCÍA, N. 2014. UNA NUEVA GENERACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTAS PRESTACIONES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES. UNIVERSIDAD DE OVIEDO.

GARCÍA, V. R., D. SÁNCHEZ, N. BORJA, E. GUZMÁN, A. G. YIPMANTIN, AND H. MALDONADO. 2014. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE IONES CADMIO ( II ) EN PECTINA RETICULADA KINETICS STUDY OF CADMIUM ( II ) BIOSORPTION ON CROSS- LINKED PECTIN FROM ORANGE PEELS. REV. SOC. QUÍMICA PERU 80:298–307.

GILES, C. H., T. H. MACEWAN, S. N. NAKHWA, AND D. SMITH. 1960. STUDIES IN ADSORPTION. PART XI.\* A SYSTEM OF CLASSIFICATION OF SOLUTION ADSORPTION ISOTHERMS, AND ITS USE IN DIAGNOSIS OF ADSORPTION MECHANISMS AND IN MEASUREMENT OF SPECIFIC SURFACE AREAS OF SOLIDS. J. CHEM. SOC. 846:3973–3993.

GONG, R., Y. DING, H. LIU, Q. CHEN, AND Z. LIU. 2005. LEAD BIOSORPTION AND DESORPTION BY INTACT AND PRETREATED SPIRULINA MAXIMA BIOMASS. CHEMOSPHERE 58:125–130.

GONZÁLEZ DELGADO MARÍA NIEVES; OROZCO CARMEN; PÉREZ SERRANO ANTONIO; ALFAYATE BLANCO JOSE MARCOS; RODRÍGUEZ VIDAL FRANCISCO J., 2004. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL UNA VISIÓN DE LA QUÍMICA. PARANINFO. CAPÍTULO 2.

GOLDSCHMIDT V. M. 1937. THE PRINCIPLES OF DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN MINERALS AND ROCKS. THE CHEMICAL SOCIETY. DOI:10.1039.

- GUZMÁN ALCALÁ MARTA CRUZ, 2007. LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUAS. SU PRESERVACIÓN CON NUEVAS SUSTANCIA NATURALES. UNIVERSIDAD DE SEVILLA. PG 27
- HALL, C., D. S. WALES, AND M. A. KEANE. 2001. COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SYSTEMS: BIOSORPTION BY PSEUDOMONAS SYRINGAE. SEP. SCI. TECHNOL. 36:223–240. AVAILABLE FROM: [HTTP://WWW.TANDFONLINE.COM/DOI/ABS/10.1081/SS-100001076](http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100001076)
- HAN, X., Y. S. WONG, AND N. F. Y. TAM. 2006. SURFACE COMPLEXATION MECHANISM AND MODELING IN CR(III) BIOSORPTION BY A MICROALGAL ISOLATE, CHLORELLA MINIATA. J. COLLOID INTERFACE SCI. 303:365–371.
- HELFFERICH FRIEDRICH, 1995. ION EXCHANGE, DOVER PUBLICATIONS, INC. NEW YORK. CAPÍTULO 2 PG 10
- HO, Y. S., AND G. MCKAY. 1999. PSEUDO-SECOND ORDER MODEL FOR SORPTION PROCESS. PROCESS BIOCHEM. 34:451–465.
- INECC, 2009 [HTTP://WWW.INECC.GOB.MX/SQRE-TEMAS/763-AQRE-METALES](http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales). CONSULTADA ENERO, 2016.
- JARAMILLO, M., AND E. FLORES. 2012. FITORREMEDIACIÓN MEDIANTE EL USO DE DOS ESPECIES VEGETALES LEMNA MINOR (LENTEJA DE AGUA), Y EICHORNIA CRASSIPES (JACINTO DE A GUA) EN AGUAS RESIDUALES PRODUCTO DE LA ACTIVIDAD MINERA. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA.
- KESKINKAN, O., M. Z. L. GOKSU, M. BASIBUYUK, AND C. F. FORSTER. 2004. HEAVY METAL ADSORPTION PROPERTIES OF A SUBMERGED AQUATIC PLANT (CERATOPHYLLUM DEMERSUM ). BIORESOUR. TECHNOL. 92:197–200.
- KO, D. C. K., J. F. PORTER, AND G. MCKAY. 2000. OPTIMISED CORRELATIONS FOR THE FIXED-BED ADSORPTION OF METAL IONS ON BONE CHAR. CHEM. ENG. SCI. 55:5819–5829.
- LESAGE, E., C. MUNDIA, D. P. L. ROUSSEAU, A. M. K. VAN DE MOORTELE, G. DU LAING, E. MEERS, F. M. G. TACK, N. DE PAUW, AND M. G. VERLOO.

2007. SORPTION OF CO, CU, NI AND ZN FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS BY THE SUBMERGED AQUATIC MACROPHYTE MYRIOPHYLLUM SPICATUM L. ECOL. ENG. 30:320–325.
- LEWINSKY ALLISON A, 2007. MATERIALS AND WASTEWATER. NOVA. CAPÍTULO 4.
- LÓPEZ S., L. R. 2013. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
- LYUBENOVA, L., P. PONGRAC, K. VOGEL-MIKUŠ, G. K. MEZEK, P. VAVPETIČ, N. GR LJ, M. REGVAR, P. PELICON, AND P. SCHRÖDER. 2013. THE FATE OF ARSENIC, CADMIUM AND LEAD IN TYPHA LATIFOLIA: A CASE STUDY ON THE APPLICABILITY OF MICRO-PIXE IN PLANT IONOMICS. J. HAZARD. MATER. 248-249:371–378.
- MANCILLA-VILLA, Ó. R., H. M. ORTEGA-ESCOBAR, C. RAMÍREZ-AYALA, E. USCANGA-MORTERA, R. RAMOS-BELLO, AND A. L. REYES-ORTIGOZA. 2012. METALES PESADOS TOTALES Y ARSÉNICO EN EL AGUA PARA RIEGO DE PUEBLA Y VERACRUZ, MÉXICO. REV. INT. CONTAM. AMBIENT. 28:39–48.
- MARTÍN, M. Á. 2008. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE BIOMASA RESIDUAL A LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS. UNIVERSIDAD DE GRANADA.
- MARTÍNEZ, C., L. M. TORRES, AND R. GARCÍA. 2013. EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE  $Zn^{2+}$  Y  $CD^{2+}$  A PARTIR DE SOLUCIONES UNITARIAS Y BINARIAS POR RAÍCES DE EICHHORNIA CRASSIPES Y TYPHA LATIFOLIA. AV. EN CIENCIAS E ING. 4:1–14.
- MAYS, P. A., AND G. S. EDWARDS. 2001. COMPARISON OF HEAVY METAL ACCUMULATION IN A NATURAL WETLAND AND CONSTRUCTED WETLANDS RECEIVING ACID MINE DRAINAGE. ECOL. ENG. 16:487–500.
- MÉNDEZ, P., G. RAMÍREZ, A. CÉSAR, R. GUTIÉRREZ, D. ALMA, AND P. GARCÍA. 2009. DISPONIBLE EN: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93911243003>.



- trop. subtrop. agroecosystems 10:29–44.
- MEUNIER, N., J. LAROULANDIE, J. F. BLAIS, AND R. D. TYAGI. 2003. COCOA SHELLS FOR HEAVY METAL REMOVAL FROM ACIDIC SOLUTIONS. *BIORESOUR. TECHNOL.* 90:255–263.
- MIRETZKY, P., C. MUÑOZ, AND A. CARRILLO-CHAVEZ. 2010. CD (II) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY *ELEOCHARIS ACICULARIS* BIOMASS, EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES. *BIORESOUR. TECHNOL.* 101:2637–2642. AVAILABLE FROM: [HTTP://DX.DOI.ORG/10.1016/J.BIORTECH.2009.10.067](http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.067)
- MIRETZKY, P., C. MUÑOZ, AND A. CARRILLO-CHÁVEZ. 2008. EXPERIMENTAL BINDING OF LEAD TO A LOW COST ON BIOSORBENT: NOPAL (*OPUNTIA STREPTACANTHA*). *BIORESOUR. TECHNOL.* 99:1211–1217.
- MIRETZKY, P., AND C. MUÑOZ. 2011. ENHANCED METAL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY FENTON ACTIVATED MACROPHYTE BIOMASS. *DESALINATION* 271:20–28. AVAILABLE FROM: [HTTP://DX.DOI.ORG/10.1016/J.DESAL.2010.12.006](http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.006)
- MUÑOZ, M. C. 2007. REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACÚATICA (*ELEOCHARIS ACICULARIS*) MUERTA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO.
- MURILLO, Y., L. GIRALDO, AND J. C. MOENO. 2011. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE 2,4-DINITROFENOL EN CARBONIZADO DE HUESO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS. *REV. COLOMB. QUÍMICA* 40:91–103.
- M. WHITE WILLIAM. *GEOCHEMISTRY*. CORNELL UNIVERSITY, TRADUCCION DE ALONSO MATILLA VALENCIA, 2003. CAPITULO 5 PG 188.
- NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2005. ATLAS OF EH-PH DIAGRAMS INTERCOMPARISON OF THERMODYNAMIC DATABASES.
- NETZAHUATL, A. R. 2009. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL. INSTITUTO

POLITÉCNICO NACIONAL.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-1996

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996

ORTEGA, G. C. C., B. M. C. ARRIETA, J. F. S. GUERRERO, AND J. E. V. TABOADA.

2013. ADSORCIÓN POR LOTE Y EN UNA COLUMNA DE LECHO FIJO DEL COLORANTE B39 SOBRE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR. PROSPECT 11:66–75.

ORTEGA-GUERRERO, M. A. 2009. PRESENCIA, DISTRIBUCIÓN, HIDROGEOQUÍMICA Y ORIGEN DE ARSÉNICO, FLUORURO Y OTROS ELEMENTOS TRAZA DISUELTOS EN AGUA SUBTERRÁNEA, A ESCALA DE CUENCA HIDROLÓGICA TRIBUTARIA DE LERMA-CHAPALA, MÉXICO. REV. MEX. CIENCIAS GEOL. 26:143–161.

OVANDO, M. 2012. MODIFICACIÓN DE BIOPOLÍMERO EXTRAÍDO DE NOPAL (OPUNTIA FICUS INDICA) Y SU APLICACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA.

PACHECO, M. E., J. P. PIMENTEL, AND W. F. ROQUE. 2010. CINÉTICA DE LA BIOADSORCIÓN DE IONES CADMIO ( II ) Y PLOMO ( II ) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASA RESIDUAL DE CAFÉ ( COFFEA ARABICA L .). SOC. QUÍMICA PERÚ 76:279–292.

PAGNANELLI, F., A. ESPOSITO, AND L. TORO. 2003. METAL SPECIATION AND PH EFFECT ON PB , CU , ZN AND CD BIOSORPTION ONTO SPHAEROTILUS NATANS : LANGMUIR-TYPE EMPIRICAL MODEL. WATER RES. 37:627–633.

PEARSON R. G., 1963. HARD AND SOFT ACIDS AND BASES. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 22:3533-3539.

PINZÓN-BEDOYA, M. L., AND L. E. VERA. 2009. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE CR (III) USANDO CÁSCARA DE

NARANJA. DYNA 76:95–106.

REBOLLO, J. M. 2012. ELIMINACIÓN DE CADMIO(II) DE EFLUENTES URBANOS TRATADOS MEDIANTE PROCESOS DE BIOADSORCIÓN: EL EFECTO COMPETITIVO DE OTROS METALES PESADOS. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA.

RIZZO, A., R. DAGA, M. ARCAGNI, S. P. CATÁN, D. BUBACH, R. SÁNCHEZ, S. R. GUEVARA, AND M. A. ARRIBÉRE. 2010. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN DISTINTOS COMPARTIMENTOS DE LAGOS ANDINOS DE PATAGONIA NORTE. ECOL. AUSTRAL 20:155–171.

RODRIGUEZ MELLADO JOSE MIGUEL Y MARÍN GALVÍN RAFAEL, 1999. FÍSICO QUÍMICA DE AGUAS, EDICIÓN DÍAZ DE SANTOS, S.A. MADRID , ESPAÑA., PG 340.

ROLDÁN PÉREZ G., RAMÍREZ RESTREPO J. J., FUNDAMENTOS DE LIMNOLOGÍA NEO TROPICAL. EDITORIAL UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA. ACADEMIA COLOMBIANA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES, 2008. CAPÍTULO 19, PG 351.

RUIZ-LÓPEZ, V., M. R. GONZÁLEZ-SANDOVAL, J. A. BARRERA-GODÍNEZ, G. MOELLER-CHÁVEZ, E. RAMÍREZ-CAMPEROS, AND M. C. DURÁN-DOMÍNGUEZ-DE-BAZÚA. 2010. REMOCIÓN DE CD Y ZN DE UNA CORRIENTE ACUOSA DE CADMIUM AND ZINC REMOVAL FROM A MINING. TECNOL. CIENC. ED. 25:27–34.

SÁENZ, C. 2011. BIOROSCIÓN DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  Y  $Zn^{2+}$  EN SOLUCIÓN CON LEVADURA RESIDUAL D CERVEZA Y *PADINA SP*. UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN. FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS.

SCHNEIDER, I. A. H., AND J. RUBIO. 1999. SORPTION OF HEAVY METAL IONS BY THE NONLIVING BIOMASS OF FRESHWATER MACROPHYTES. ENVIRON. SCI. TECHNOL. 33:2213–2217.

SINGH, R., R. CHADETRIK, R. JUMAR, K. BISHNOI, D. BHATIA, A. KUMAR, N. R. BISHNOI, AND N. SINGH. 2013. BIOSORPTION OPTIMIZATION OF

- LEAD(II), CADMIUM(II) AND COPPER(II) USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND APPLICABILITY IN ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS MODELING. J. HAZARD. MATER. 174:623–634.
- SUN-KOU, M. R., D. OBREGÓN, Á. PINEDO, A. L. PAREDES, AND J. AYLAS. 2014. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EMPLEANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE AGUAJE. REV. SOC. QUÍMICA PERU 80:225–236.
- TATY-COSTODES, V. C., H. FAUDUET, C. PORTE, AND A. DELACROIX. 2003. REMOVAL OF CD ( II ) AND PB ( II ) IONS , FROM AQUEOUS SOLUTIONS , BY ADSORPTION ONTO SAWDUST OF PINUS SYLVESTRIS. J. HAZARD. MATER. 105:121–142.
- TATY-COSTODES, V. C., H. FAUDUET, C. PORTE, AND Y. HO. 2005. REMOVAL OF LEAD ( II ) IONS FROM SYNTHETIC AND REAL EFFLUENTS USING IMMOBILIZED PINUS SYLVESTRIS SAWDUST: ADSORPTION ON A FIXED-BED COLUMN. J. HAZARD. MATER. 123:135–144.
- TEJEDA, J. C. 2010A. DISEÑO DE UN HUMEDAL PARA LA REMOCIÓN DE CD, AS Y CR CON PLANTAS DE TYPHA LATIFOLIA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.
- TEJEDA, J. C. 2010B. DISEÑO DE UN HUMEDAL PARA LA REMOCIÓN DE CD, AS Y CR CON PLANTAS DE TYPHA LATIFOLIA (ESPADAÑA). UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.
- TENORIO, G. 2006. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOSORCIÓN DE CROMO CON HUESO DE ACEITUNA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.
- TREEN-SEARS, M. E., B. VOLESKY, AND R. J. NEUFELD. 1984. ION EXCHANGE/COMPLEXATION OF THE URANYL ION BY RHIZOPUS BIOSORBENT. BIOTECHNOL. BIOENG. 26:1323–1329.
- USEPA, 2015. [HTTPS://ESPANOL.EPA.GOV/ESPANOL/TERMINOS-M](https://espanol.epa.gov/espanol/terminos-m). ENERO 2016.
- VALDÉS, F. 1999. LA CONTAMINACION POR METALES PESADOS EN TORREÓN,

COAHUILA, MÉXICO. TEXAS CENT. POLICY STUD. PRIMERA ED:50.  
AVAILABLE FROM:  
[HTTP://WWW.TEXASCENTER.ORG/PUBLICATIONS/TORREON.PDF](http://www.texascenter.org/publications/torreon.pdf)

VALENCIA, J. S., AND G. C. CASTELLAR. 2013. PREDICCIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA PARA LA REMOCIÓN DE PLOMO ( II ) EN DISOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CARBÓN ACTIVADO EN UNA COLUMNA EMPACADA. REV. FAC. ING. UNIV. ANTIOQUIA 66:141–158.

VARGAS, J. P., G. GARCÍA, AND F. GARCÍA. 2002. PAPEL ECOLÓGICO DE LA FLORA RIZOSFÉRICA EN FITORREMEDIACIÓN. AV. Y PERSPECT. 21:297–300.

VEGLIO', F., AND F. BEOLCHINI. 1997. REMOVAL OF METALS BY BIOSORPTION: A REVIEW. HYDROMETALLURGY 44:301–316.

VILLAESCUSA, I., N. FIOL, M. MARTÍNEZ, N. MIRALLES, J. POCH, AND J. SERAROLS. 2004. REMOVAL OF COPPER AND NICKEL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY GRAPE STALKS WASTES. WATER RES. 38:992–1002.

VOLESKY, B., AND Z. R. HOLANT. 1995. BIOSORPTION OF HEAVY METALS. BIOTECHNOLOGY 11:235–250.

VOLESKY, B., AND R. H. S. F. VIEIRA. 2000. BIOSORPTION : A SOLUTION TO POLLUTION ? J. MICROBIOL. 3:17–24.

VOLESKY, B. 2003 B; SORPTION AND BIOSORPTION, BV SORBEX, INC., MONTREAL-ST LAMBERT, QUEBEC, CANADA.

VOLESKY, B. 2007. BIOSORPTION AND ME. WATER RES. 41:4017–4029.

WANG, T. C., J. C. WEISSMAN, G. RAMESH, AND J. R. BENEMANN. 1996. PARAMETERS FOR REMOVAL OF TOXIC HEAVY METALS BY WATER MILFOIL (MYRIOPHYLLUM SPICATUM). ENVIRON. CONTAM. TOXICOL.:779–786.

WETZEL R. 1981. LIMNOLOGÍA. ED. OMEGA. BARCELONA, ESPAÑA

YAGI, S., AND D. KUNII. 1955. STUDIES ON COMBUSTION OF CARBON

PARTICLES IN FLAMES AND FLUIDIZED BEDS. SYMP. COMBUST.  
5:231–244.

YETILMEZSOY, K., S. DEMIREL, AND R. J. VANDERBEI. 2009. RESPONSE  
SURFACE MODELING OF PB ( II ) REMOVAL FROM AQUEOUS  
SOLUTION BY PISTACIA VERA L .: BOX – BEHNKEN EXPERIMENTAL  
DESIGN. J. HAZARD. MATER. 171:551–562.

YETIS, U., A. DOLEK, F. B. DILEK, AND G. OZCENGIZ. 2000. THE REMOVAL OF  
PB ( II ) BY PHANEROCHAETE. 34:4090–4100.

ZHAO, M., J. R. DUNCAN, AND R. P. VAN HILLE. 1999. REMOVAL AND  
RECOVERY OF ZINC FROM SOLUTION AND ELECTROPLATING  
EFFLUENT USING AZOLLA FILICULOIDES. WATER RES. 33:1516–1522.

ZHOU, D., L. ZHANG, AND S. GUO. 2005. MECHANISMS OF LEAD BIOSORPTION  
ON CELLULOSE/CHITIN BEADS. WATER RES. 39:3755–3762.

## 11.ANEXOS

### 11.1. Análisis de Plomo (Pb) por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.

Análisis de Plomo  $Pb^{2+}$  por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama por el método de la EPA 7420(Epa, 1986).

Condiciones instrumentales lectura de  $Pb^{2+}$ :

Longitud de onda: 217 nm

Combustible: Acetileno

Oxidante: Aire

Tipo de flama: oxidante

Flujo de combustible: 2 l/min

Flujo-oxidante: 13.50 l/min

Slit: 0.7 nm

Curva de calibración de  $Pb^{2+}$

Tabla 35. Curva de calibración de  $Pb^{2+}$ .

Estándar	mg/L
Blanco	HNO3 al 2%
Estándar 1	0.5
Estándar 2	1
Estándar 3	2
Estándar 4	3
Estándar 5	4
Estándar 6	5
Muestra Control de Laboratorio (MCL)	2.5
Concentración Característica (CC)	9

### Preparación de la curva de calibración

- Se utiliza una solución stock certificada a una concentración de 1000 mg/L de Plomo de Perkin Elmer. Se preparó una serie de diluciones a partir de la solución stock para obtener concentraciones que cubran el rango óptimo de concentración que se desean medir.

-los estándares deben ser preparados usando el mismo tipo de ácido y en la misma concentración contenida en la muestras después del procedimiento de preparación.

### **11.2. Análisis de Cadmio (Cd) por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.**

Análisis de Cadmio  $Cd^{2+}$  por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama por el método de la EPA 7130.

Condiciones instrumentales lectura de  $Cd^{2+}$ .

Longitud de onda 228.8 nm

Combustible: Acetileno

Oxidante: Aire

Tipo de flama: Oxidante

Flujo-combustible: 2 L/min

Flujo-oxidante: 10 L/min

Slit: 0.7



## Curva de calibración de Cd<sup>2+</sup>

Tabla 36. Curva de calibración Cd<sup>2+</sup>.

Estándar	mg/L
Blanco	HNO <sub>3</sub> al 2%
Estándar 1	0.3
Estándar 2	0.5
Estándar 3	1
Estándar 4	2
Estándar 5	6
Estándar 6	10
Muestra Control de Laboratorio (MCL)	5
Concentración Característica (CC)	1.5

### Preparación de soluciones estándar de calibración.

- Se utiliza una solución stock certificada a una concentración de 1000 mg/L de Cadmio. Se preparó una serie de diluciones a partir de la solución stock para obtener concentraciones que cubran el rango óptimo de concentración.

- Los estándares de calibración deben ser preparados usando el mismo tipo de ácido(s) y en la misma concentración contenida en las muestras después del procedimiento de preparación.

### 11.3. Diagrama de especies teóricos

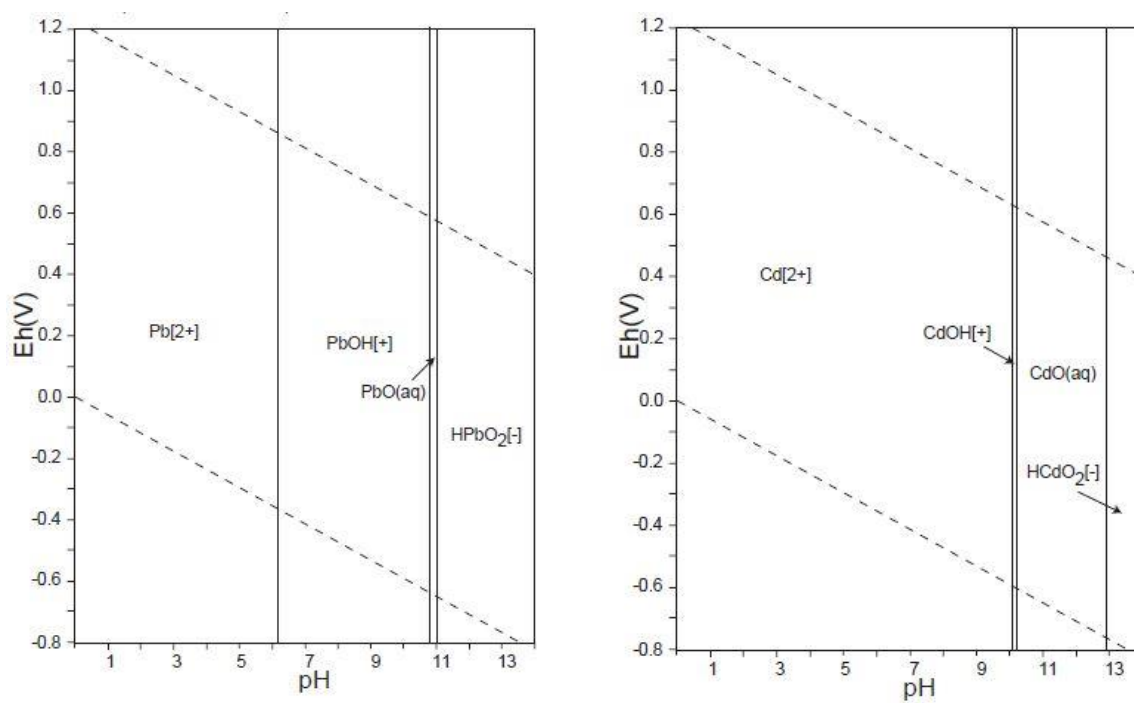


Figura 36. Diagrama de distribución de especies plomo y cadmio (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005).

## 11.4 Diagramas de especiación calculados con las condiciones experimentales.

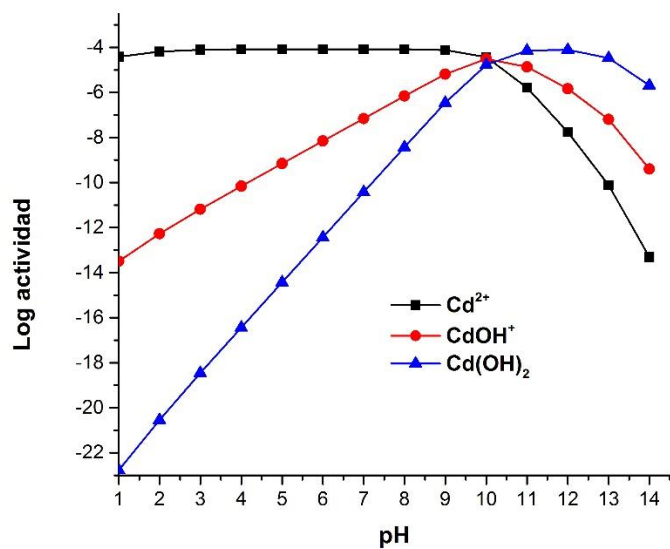


Figura 37. Diagrama de especiación de cadmio en solución a una concentración de 10mg/L.

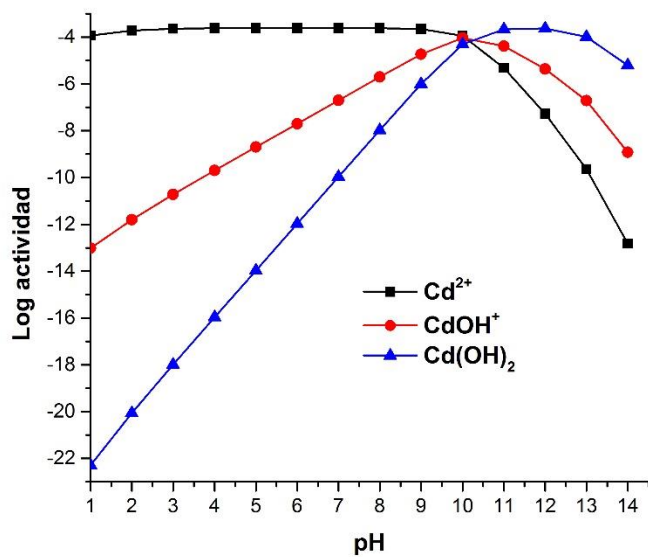


Figura 38. Diagrama de especiación de cadmio en solución a una concentración de 30mg/L.

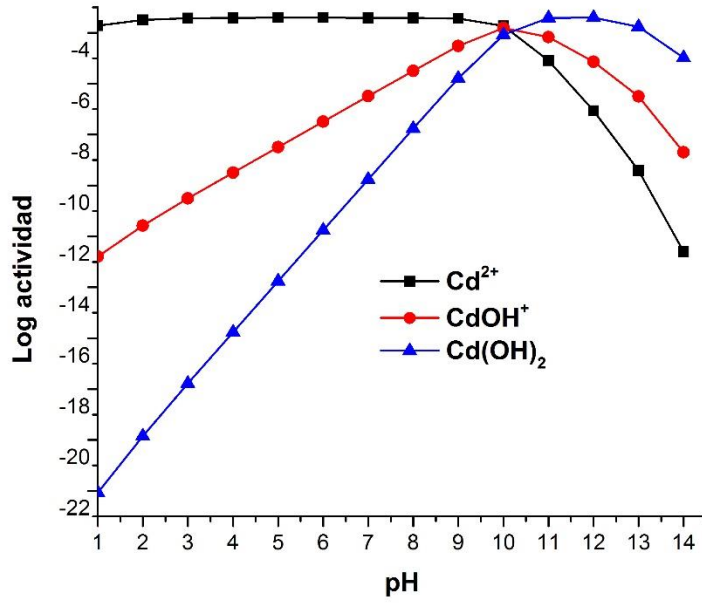


Figura 39. Diagrama de especiación de cadmio en solución a una concentración de 50mg/L.

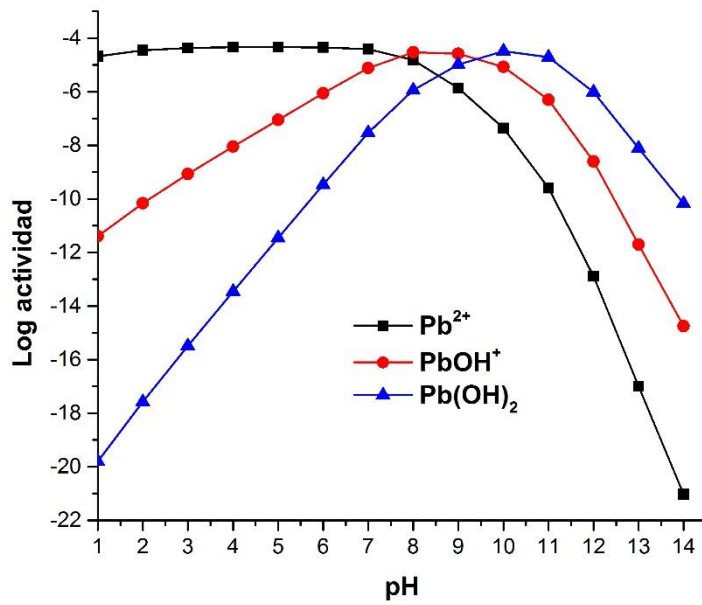


Figura 40. Diagrama de especiación de plomo en solución a una concentración de 10mg/L.

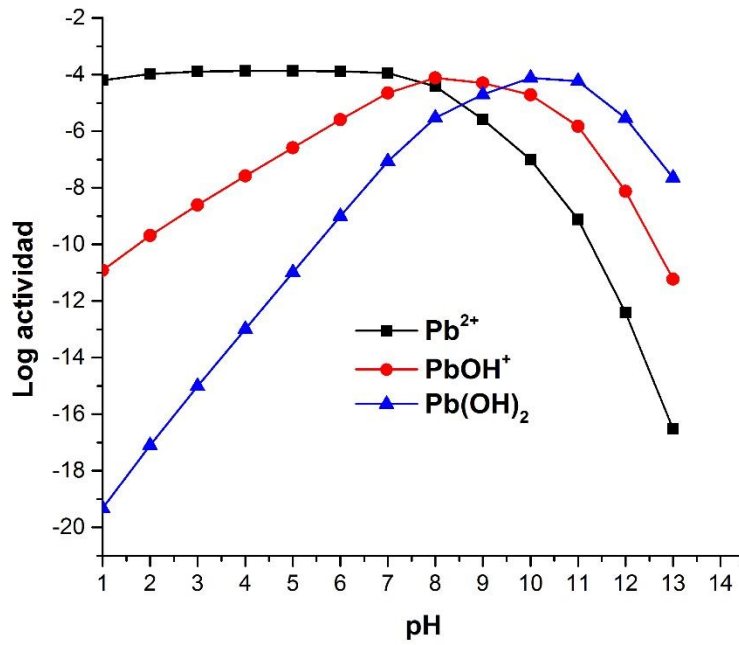


Figura 41. Diagrama de especiación de plomo en solución a una concentración de 30mg/L.

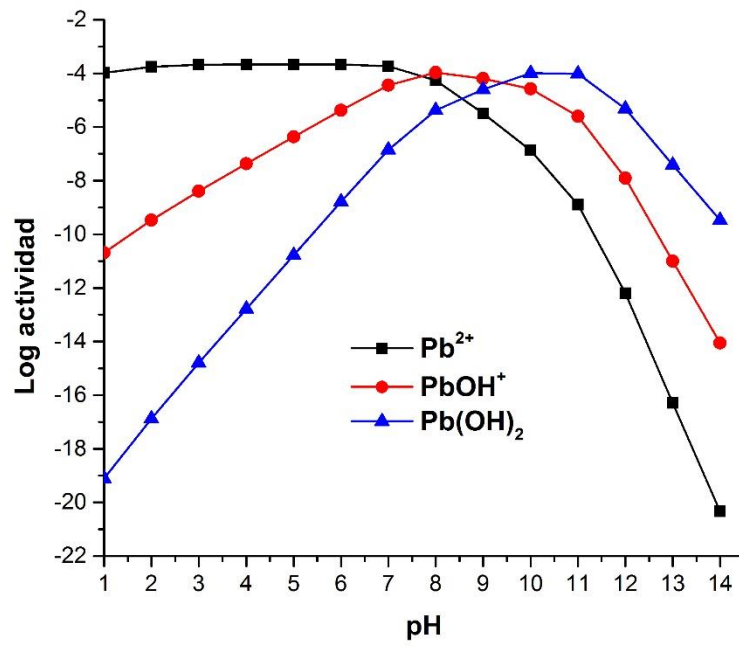


Figura 42. Diagrama de especiación de plomo en solución a una concentración de 50mg/L.

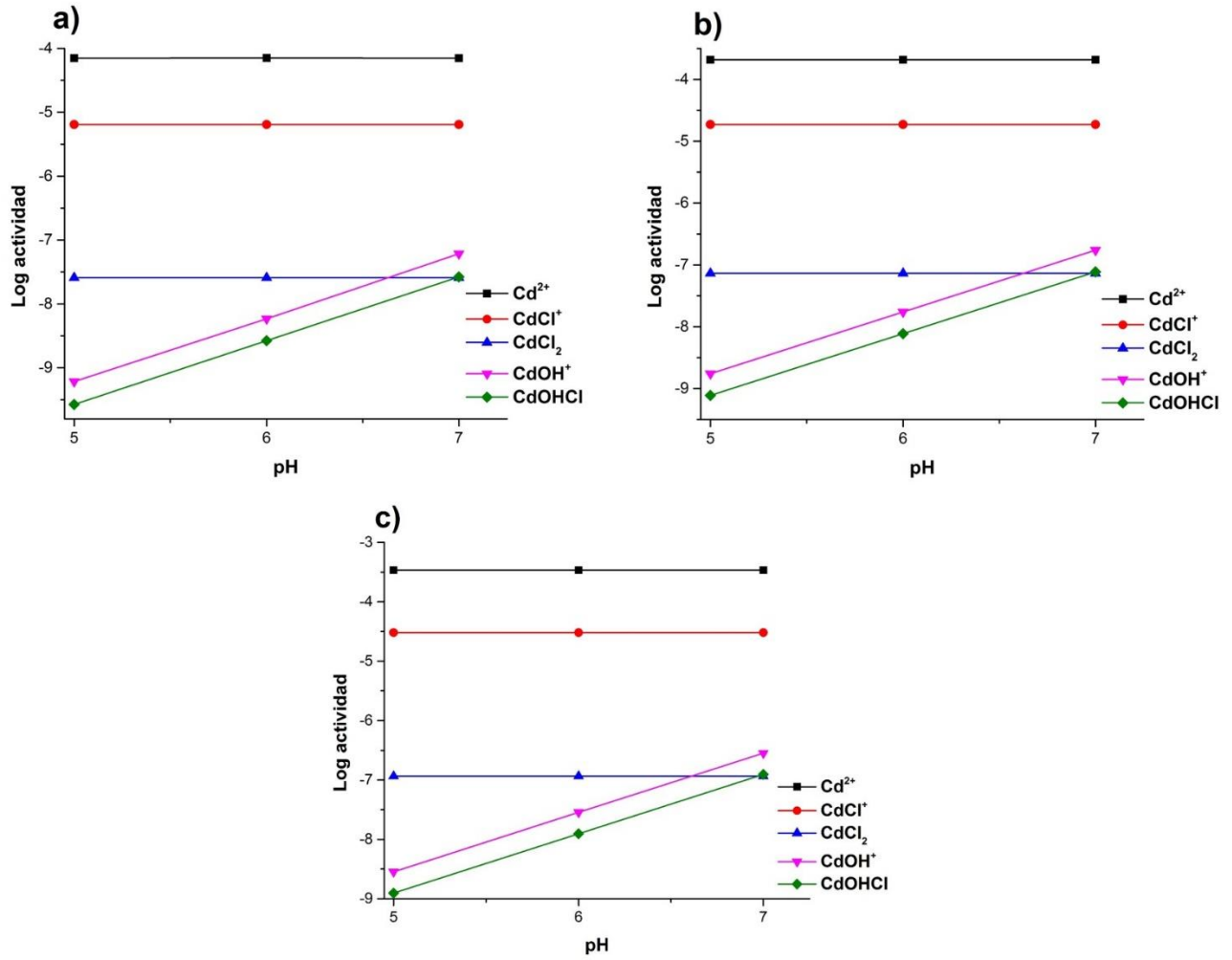


Figura 43. Diagramas de especiación de cadmio en presencia de NaCl 0.001M a las concentraciones de a) 10 mg/L, b) 30 mg/L y c) 50 mg/L.

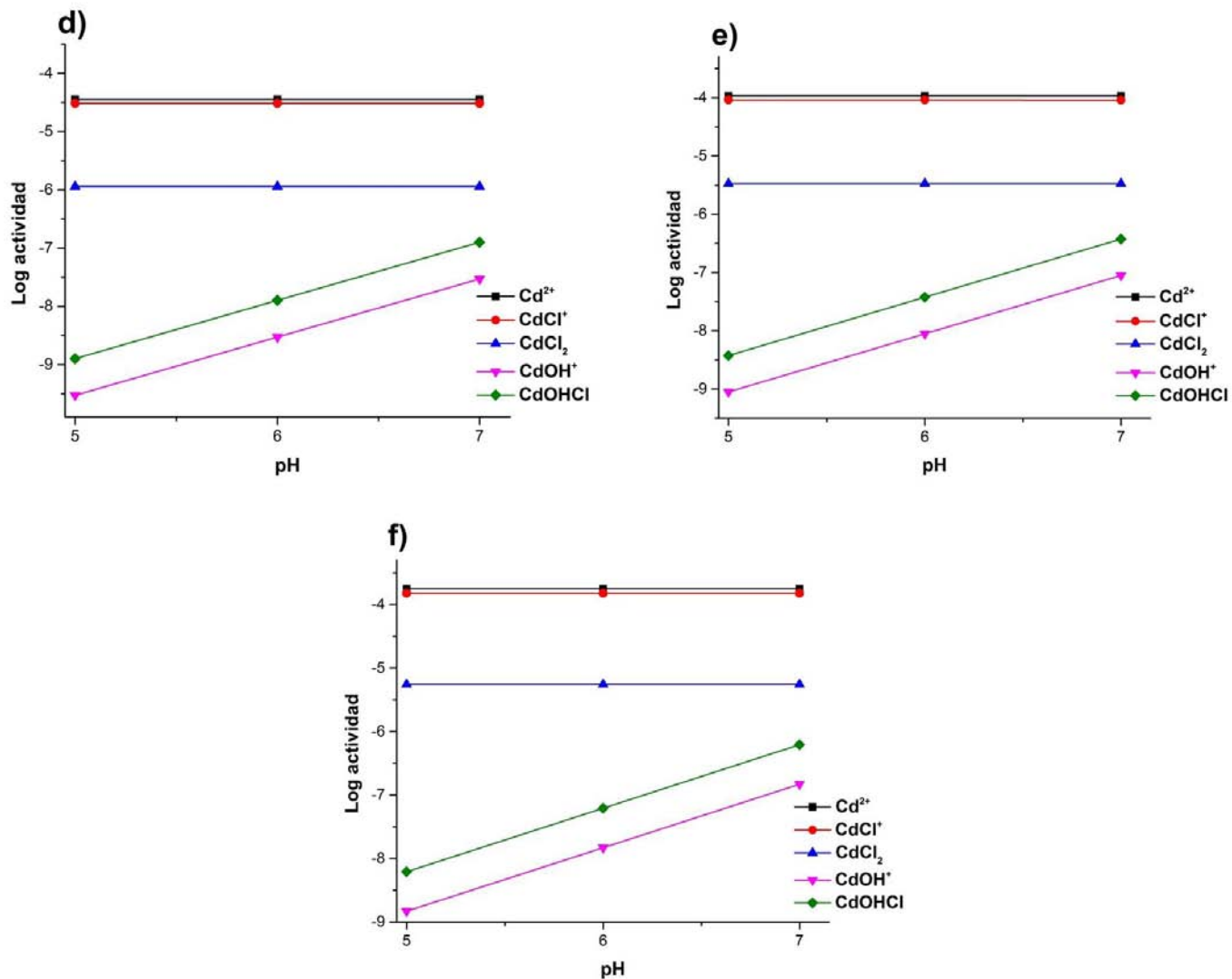


Figura 44. Diagramas de especiación de cadmio en presencia de NaCl 0.01M a las concentraciones de d) 10 mg/L, e) 30 mg/L y f) 50 mg/L.

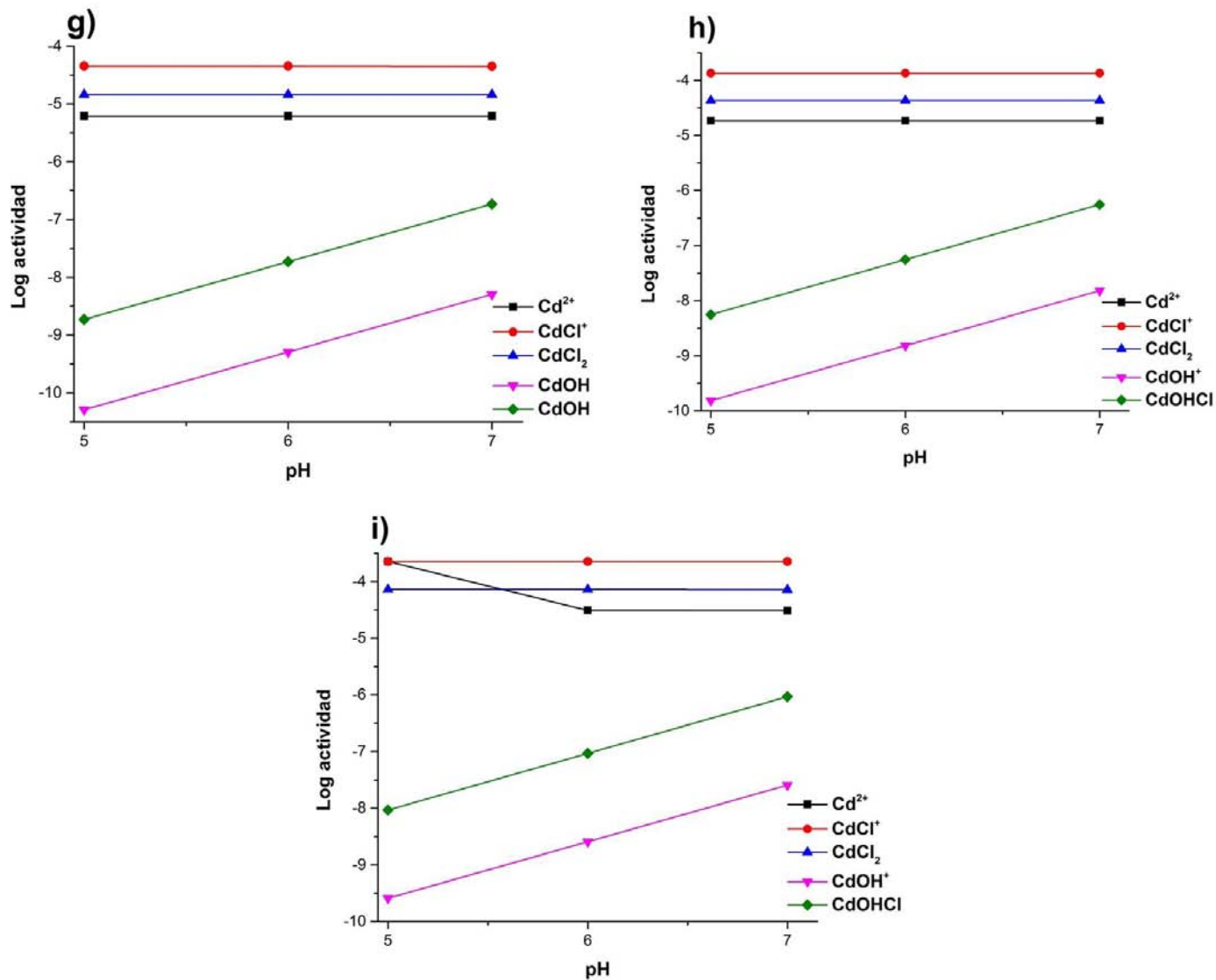


Figura 45. Diagramas de especiación de cadmio en presencia de NaCl 0.1M a las concentraciones de g) 10 mg/L, h) 30 mg/L y i) 50 mg/L.



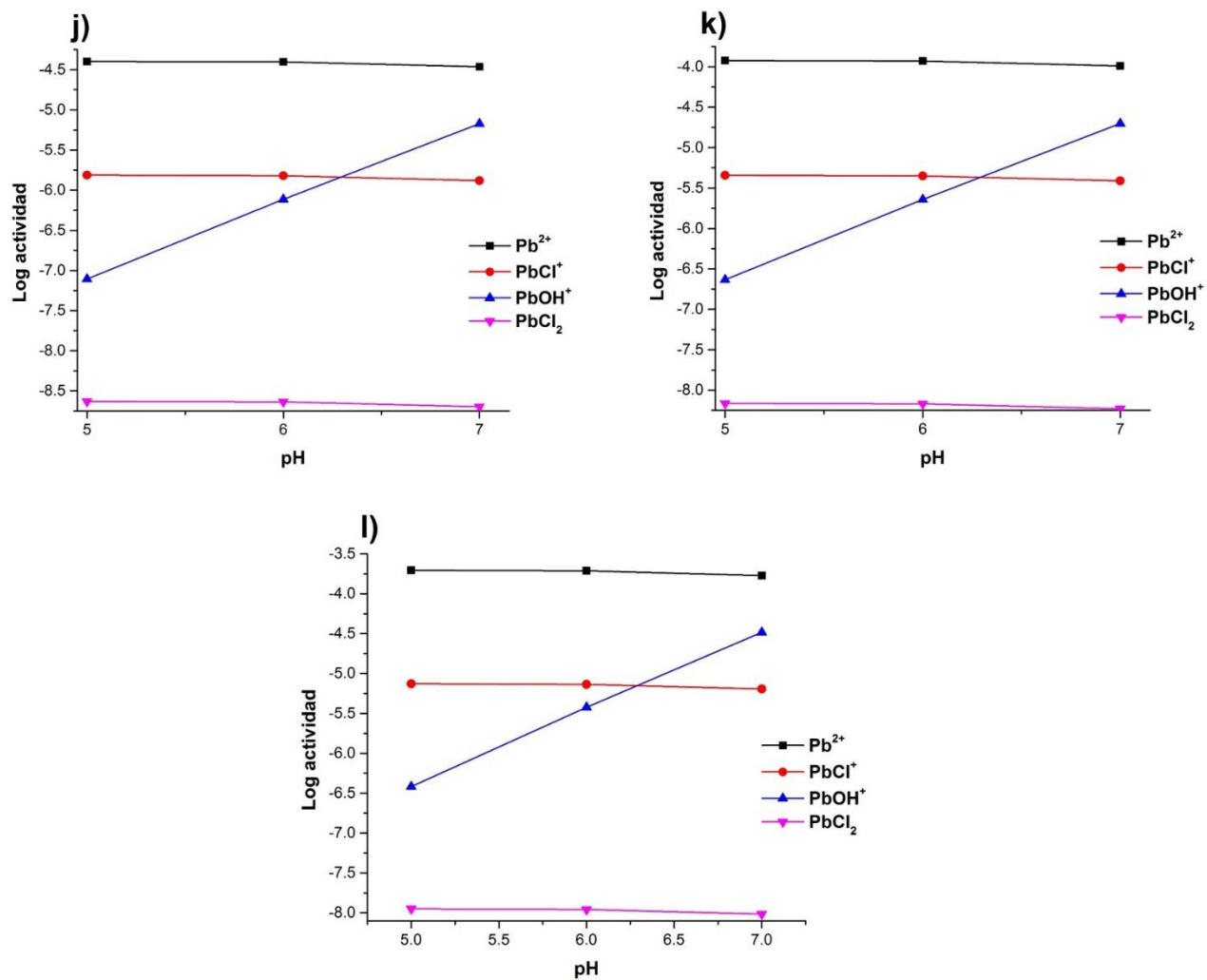


Figura 46. Diagramas de especiación de plomo en presencia de NaCl 0.001M a las concentraciones de j) 10 mg/L, k) 30 mg/L y l) 50 mg/L.

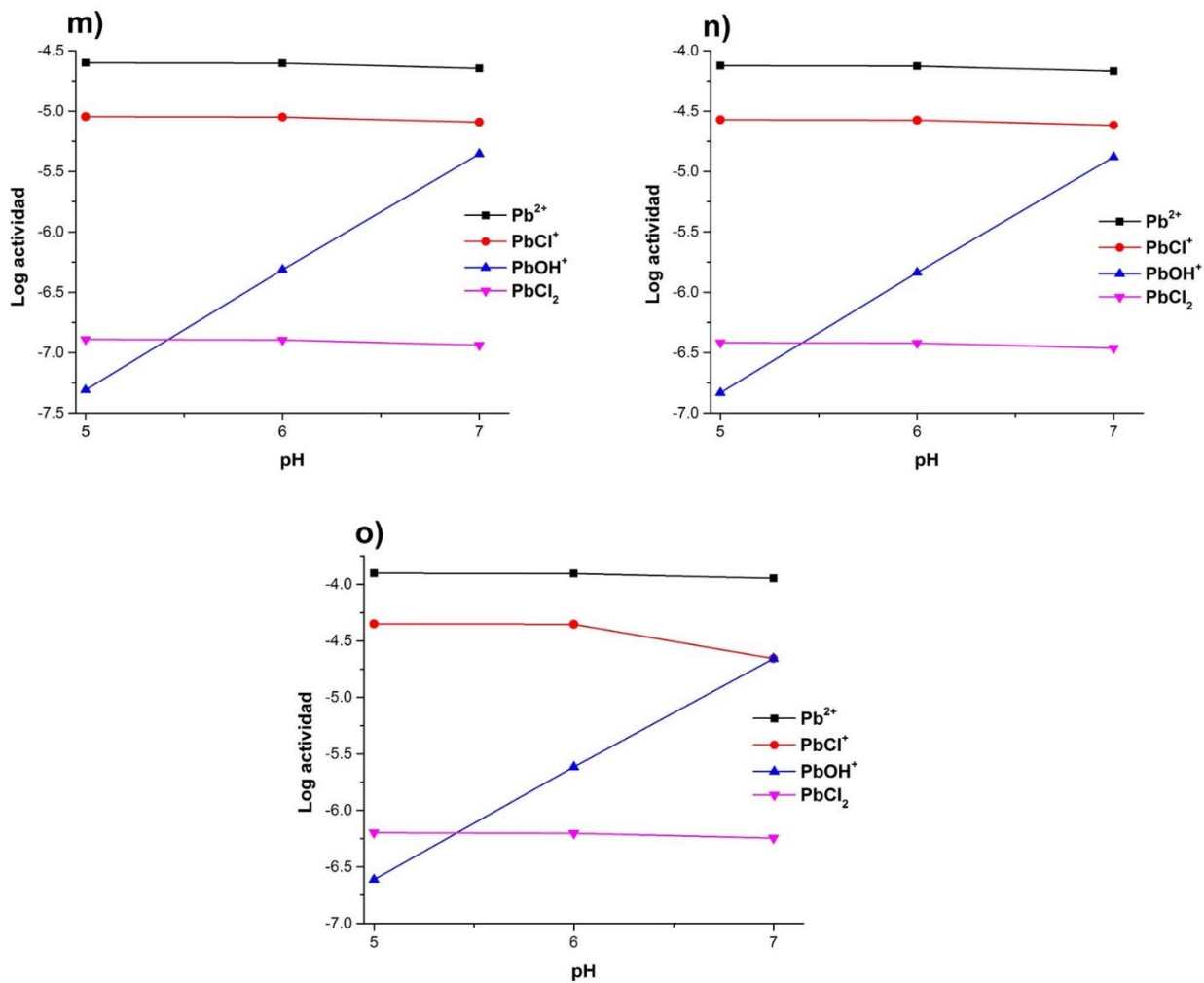


Figura 47. Diagramas de especiación de plomo en presencia de NaCl 0.01M a las concentraciones de m) 10 mg/L, n) 30 mg/L y o) 50 mg/L.

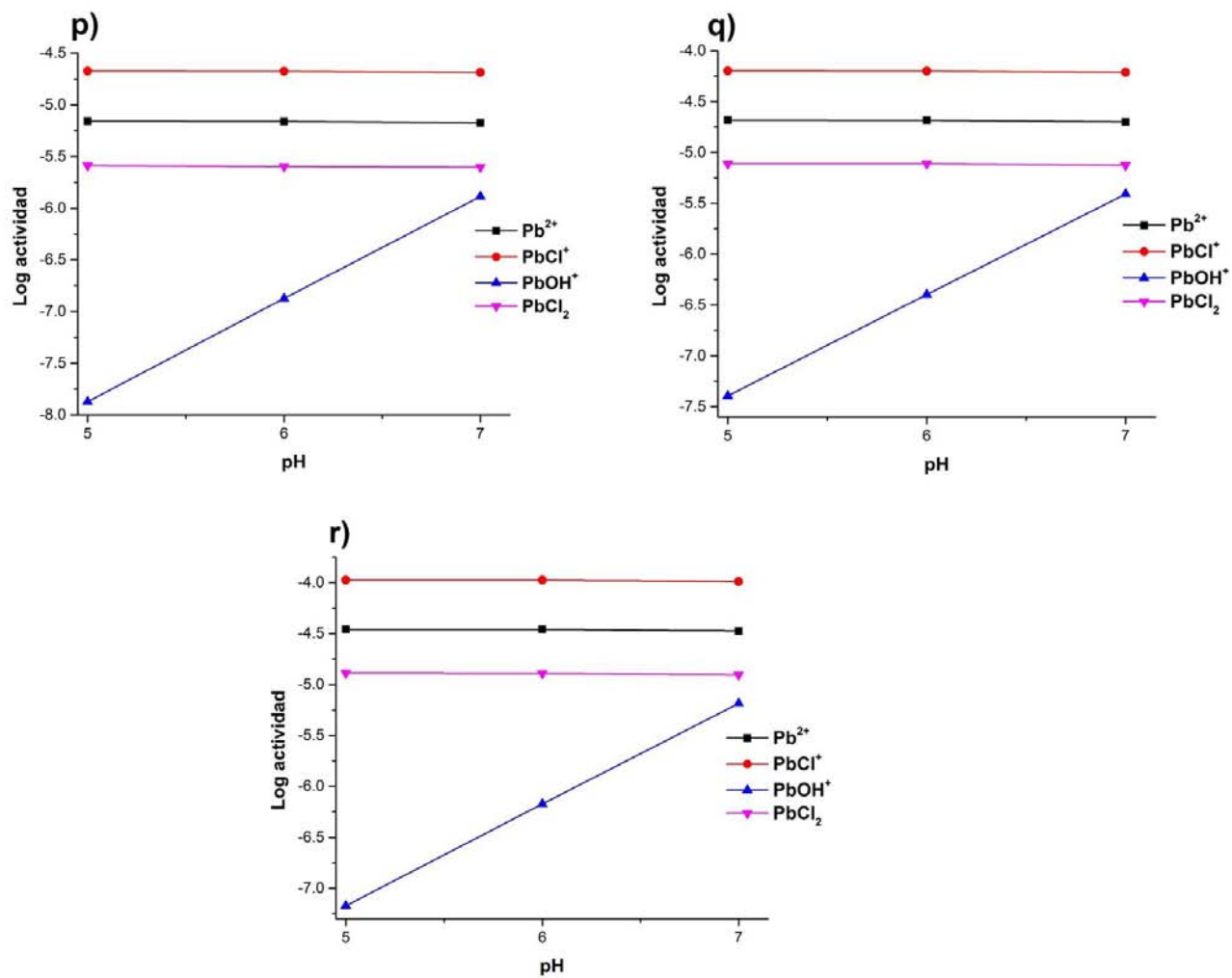


Figura 48. Diagramas de especiación de plomo en presencia de NaCl 0.1M a las concentraciones de p) 10 mg/L, q) 30 mg/L y r) 50 mg/L.