



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Desempeño del medio de soporte de humedales artificiales en la remoción de plomo y cromo presentes en aguas residuales”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

RUTH PÉREZ GONZÁLEZ



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado según el tema:

Presidente	Profesor: María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa
Vocal	Profesor: Landy Irene Ramírez Burgos
Secretario	Profesor: Rolando Salvador García Gómez
Primer Suplente	Profesor: Marisela Bernal González
Segundo Suplente	Profesor: José Agustín García Reynoso

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorios 301, 302 y 303 del Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM

Asesor del tema:

Profa. Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa





Supervisor Técnico:
Dr. en Ing. Leonel Ernesto Amábilis Sosa

Sustentante:
Ruth Pérez González



Declaratoria

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 alcance que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.



Ruth Pérez González

RECONOCIMIENTOS

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM ya que los reactivos, consumibles y materiales empleados en esta investigación fueron adquiridos con el apoyo financiero parcial del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME), “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas ingeniería ambiental y estancia académica de la carrera de ingeniería química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE-100514, respectivamente. Asimismo, se reconoce el financiamiento parcial del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067

A la Facultad de Química por permitirme que dentro de sus instalaciones y aulas adquiriera conocimientos y habilidades durante mi formación profesional y personal para servir a mi país

A todo el personal de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, LIQAYQA, por su colaboración y la amabilidad con la que me apoyaron para realizar esta investigación

Al Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa por darme la oportunidad de recibir su asesoría en esta investigación, así como su apoyo constante para la culminación de mi carrera

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por su asesoría, sus correcciones y sus comentarios que mejoraron la calidad de este documento, así como al jurado quien dio sus valiosas aportaciones para enriquecer esta tesis

DEDICATORIAS

Se la dedico con cariño en memoria de mi papá Jorge Valente Pérez López a quien por amor, se esforzó en una gran parte de su vida para darme lo mejor, su apoyo, consejos, ayudarme con los recursos necesarios para estudiar y especialmente por enseñarme de la biblia que me ha ayudado ha tomar buenas decisiones.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN / ABSTRACT	11
I. PROBLEMÁTICA	12
1.1. Introducción	12
1.2. Justificación	12
II. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos específicos	14
III. FUNDAMENTOS	15
3.1. Marco teórico	15
3.2. Humedales artificiales	16
3.3. Tezontle y piedra del río	17
3.3.1. Características físicas	17
3.3.2. Características químicas	17
3.3.3. Características biológicas	19
3.4. Importancia del pH	19
3.5. Tiempo de contacto	20
3.6. Efecto de los iones presentes en solución	20
3.7. Adsorción	21
3.7.1. Tipos de adsorción	22
3.7.2. Equilibrio de adsorción	23
3.7.3. Modelos de Isotermas de adsorción	25
3.7.3.1. Modelo lineal	25
3.7.3.2. Modelo de Freundlich	25
3.7.3.3. Modelo de Langmuir	27

IV. Metodología	29
4.1. Obtención de materiales de soporte	29
4.2. Preparación de soluciones	29
4.3. Pruebas de adsorción	30
4.4. Medición de pH	32
4.5. Porosidad	32
4.6. Análisis estadísticos	32
V. Resultados y discusión	33
5.1. Variación del pH en función de la concentración de metales pesados	33
5.2. Modelos de adsorción de cromo	34
5.3. Modelos de adsorción de plomo	38
5.4. Comparación de los coeficientes de correlación	44
5.5. Comparación de los niveles de adsorción	45
VI. Conclusiones y perspectivas	47
6.1. Conclusiones	47
6.2. Perspectivas	48
Anexos	49
A.1. Datos experimentales	49
A.2. Acervo fotográfico	51
A.3. Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación	53
Bibliografía	56

Índice de Tablas, Figuras, etc.

	Pág.	
Figura 3.1.	Figura 3.1 Estructura básica de la anortita, presente en el tezontle rojo (Otazo-Sánchez y col., 2011)	17
Figura 3.2.	Figura 3.2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido (Carballo- Suárez, 2002)	20
Figura 3.3.	Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1999)	21
Figura 3.4.	Representación esquemática de los procesos de adsorción (Appelo y Postma, 1999)	23
Figura 3.5.	Curvas de adsorción que representan los tres modelos más utilizados de isothermas para estudiar los fenómenos de adsorción (Belter y col., 1988)	25
Figura 3.6.	Isotherma de Langmuir con representación de la pendiente de la curva (Benavente y col., 2013)	27
Figura 5.1.	Variaciones de pH en función de la concentración de cromo (VI)	32
Figura 5.2.	Variaciones de pH en función de la concentración de plomo (II)	33
Figura 5.3.	Modelo de adsorción lineal para cromo en tezontle	34
Figura 5.4.	Modelo de adsorción de Freundlich para cromo en tezontle	33
Figura 5.5.	Modelo de adsorción de Langmuir para cromo en tezontle	36
Figura 5.6.	Modelo de adsorción lineal para el cromo y piedra de río como adsorbente	37
Figura 5.7.	Modelo de adsorción de Freundlich para el cromo y piedra de río	38
Figura 5.8.	Modelo de adsorción de Langmuir para el cromo y piedra de río	38
Figura 5.9.	Modelo de adsorción lineal para el plomo en tezontle	39
Figura 5.10.	Modelo de adsorción de Freundlich para plomo en tezontle	40
Figura 5.11.	Modelo de adsorción de Langmuir para plomo en tezontle	41
Figura 5.12.	Modelo lineal de la adsorción de plomo en piedra de río como adsorbente	41
Figura 5.13.	Modelo de adsorción de Freundlich para plomo y piedra de río como adsorbente	42
Figura 5.14.	Modelo de adsorción de Langmuir para plomo y piedra de río como adsorbente	42
Figura 5.15.	Modelo de las isothermas de Freundlich para los iones de cromo (VI) y plomo (II) adsorbidos sobre el tezontle	43
Figura 5.16.	Comparación de modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir	44
Figura A.2.1.	Usos constructivos y ornamentales de la piedra de río (parte superior de la figura) y el tezontle (parte inferior de la figura) en México (Fotos de esta investigación)	50
Figura A.2.2.	Materiales de empaque utilizados. En el lado izquierdo tezontle y lado derecho piedra de río. Ambos con el mismo tamaño de partícula graduada promedio	50
Figura A.2.3.	Muestras para las pruebas de adsorción por lotes. En la fotografía de arriba se muestran los matraces con el tezontle como medio de empaque y en la fotografía de abajo los de guijarros o cantos rodados o piedras de río para el mismo fin	51

	Pág.	
Figura A.3.1.	Diagrama de disposición de residuos	53
Figura A.3.2.	Piedra de río contaminada con Cr(VI) y/o Pb(II) seca	54
Figura A.3.3.	Zona de residuos en los Laboratorios 301, 302 y 303	54
Tabla 3.1.	Composición química porcentual del tezontle rojo y piedra de río (Stone y Mudroch, 1989)	17
Tabla 4.1.	Concentración y reactivos utilizados para la preparación de agua residual sintética disolvente de los metales pesados a evaluar	26
Tabla 4.2.	Diseño experimental del presente trabajo, basado en los diferentes tipos de empaque y metales pesados a evaluar, conformando un diseño factorial 2 ³	28
Tabla 4.3.	Concentraciones de Cromo VI y Plomo II utilizadas para conformar el experimento por lotes tanto con tezontle como con piedra de río	28
Tabla 5.1.	Concentraciones iniciales y finales de cromo, después del proceso de adsorción acelerado en laboratorio	32
Tabla 5.2.	Concentraciones iniciales y finales de plomo, después del proceso de adsorción acelerado en laboratorio	39
Tabla 5.3.	Coefficiente de correlación de los metales pesados con base en su medio de empaque	43
Tabla A.1.1.	Datos de análisis de varianza, ANDEVA, para la adsorción de cromo con tres medios de empaque diferentes	48
Tabla A.1.2.	Datos de análisis de varianza, ANDEVA, para la adsorción de plomo con dos medios de empaque diferentes	48
Tabla A.1.3.	Gráfica de la cantidad de cromo adsorbida en los diferentes materiales de empaque indicándose promedios y dispersión	49
Tabla A.1.4.	Gráfica de la cantidad de plomo adsorbida en los diferentes materiales de empaque indicándose promedios y dispersión	49
Tabla A.3.1.	Preparación de agua residual o solución sintética	52
Tabla A.3.2.	Cantidades utilizados roca volcánica tezontle y/o piedra del río para la etapa experimental por duplicado	52
Tabla A.3.3.	Preparación: Para las pruebas de adsorción se añadieron 85 mL de agua residual o solución sintética con cantidades conocidas (concentración) de cromo hexavalente y/o plomo para la detección de adsorción de metales pesados	52

Glosario de términos

ANDEVA	Análisis de varianza
C_0	Concentración inicial
C_e	Concentración del elemento o compuesto químico en la fase líquida (mg/L)
C_m	Concentración de la disolución en la ecuación 2-1
C_s	Masa del compuesto adsorbido por la masa del suelo (mg/kg) considerado en las ecuaciones 3-1, 3-4
C_s	concentración del metal pesado adsorbido en la ecuación 2-1
Guijarro	Canto rodado, piedra alisada y redondeada a fuerza de rodar impulsada por las aguas
K_d	Coeficiente de distribución (mL/g)
K_d	Constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición en la ecuación 2-1
K_L	Constante de Langmuir en la ecuación 3-4
LMP	Límites máximos permisibles aplicables según la legislación
M	Cantidad conocida de tezontle y/o piedra del río (g)
N	Coeficiente exponente de Freundlich
V	Volumen restante del vial
v	Volumen aparente

Letras griegas

α	Masa del elemento o reactivo químico requerido para saturar una unidad de masa del suelo, kg en la ecuación 3-4
η	Porosidad (ecuaciones 4-2a, b)

En esta investigación se usa el punto decimal (DOF, 2009)

RESUMEN / ABSTRACT

En este proyecto se evaluó la capacidad de adsorción de dos materiales de soporte utilizados como empaque para la remoción de metales pesados en humedales artificiales ya que estos sistemas utilizan materiales que cumplen con los requisitos para el tratamiento de aguas residuales convencionales y estos dos lo hacen. Los materiales en estudio fueron el tezontle¹ y la piedra de río y se estudió su capacidad de adsorción de Cr (VI) y Pb (II) bajo distintas condiciones experimentales usando técnicas de laboratorio, mediante análisis por lotes (“batch” en inglés) que consistieron en mezclar y agitar una cantidad determinada de medio de empaque con disoluciones de agua residual sintética a la cual se contaminó previamente con los metales pesados de interés a diferentes concentraciones de soluto y tiempos de contacto. Así mismo, se midió el pH de las soluciones con respecto a la concentración de cada metal estudiado. Se caracterizaron los materiales usando como variable la porosidad. Los resultados experimentales se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich para el tezontle y a la isoterma de Langmuir para las piedras de río. Para esta última, por ejemplo, se obtuvo una correlación de $r^2 = 0.9758$, un coeficiente sumamente alto, en la adsorción de plomo (II). Esto indicaría que los iones metálicos adsorbidos de Pb (II) estarían formando una monocapa sobre la superficie del adsorbente y no interactúan entre ellos. Por tanto, puede concluirse de esta experimentación que ambos materiales representan una buena opción para ser usados como medio de soporte en biorreactores del tipo humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales convencionales contaminadas con Cr (VI) y Pb (II).

Palabras clave: Adsorción, cromo, piedra de río, plomo, tezontle

This project evaluated the adsorption capacity of two support materials used as packaging materials for the removal of heavy metals in artificial wetlands. These systems use as pack media the ones evaluated in this study, meeting the requirements for the treatment of conventional wastewaters. Both, tezontle¹ and river rock were used as support media. Its adsorption capacity of Cr (VI) and Pb (II) under different experimental conditions using laboratory techniques were assessed. Batch experiments were carried out mixing and stirring a known mass of packing medium with synthetic wastewater simulating sewage previously contaminated with the two heavy metals of interest at different concentrations of these heavy metals, hexavalent chromium and lead. The pH value of the different concentrations was measured. Porosity of the materials was estimated. Experimental results indicate that Freundlich-type of isotherms were more suitable for tezontle and Langmuir-type of isotherms for river rock. For example, a correlation of $r^2 = 0.9758$, a very high coefficient, was found for the case of river stone adsorbing lead. This result indicates that the Pb (II) metal ions adsorbed might form a monolayer on the surface of the adsorbent and because of that do not interact among themselves. These materials are good options for the conventional treatment of wastewater contaminated with Cr (VI) and Pb (II) in bioreactors that use them as support media, such as artificial wetlands.

Keywords: Adsorption, chromium, river rock, lead, tezontle

¹ Tezontle, palabra de origen náhuatl o azteca que significa piedra ligera como los cabellos (de *tetl*=piedra y *tzontli*=cabellos) / Tezontle is an Aztec or Nahuatl word meaning stone as light as hair (from *tetl*=stone and *tzontli*=hair) (Cabrera, 2002)

Capítulo I

Problemática

1.1. Introducción

Entre las repercusiones ocasionadas a la calidad del agua por actividades antropogénicas, destacan los efectos propiciados por los metales pesados debido a su nula degradación por ser compuestos inorgánicos y sobre todo por contar con una alta toxicidad, por lo que su presencia altera de manera significativa las condiciones naturales de un ecosistema (Fu y Wang, 2011). La rápida industrialización ha ocasionado el incremento en la necesidad de la disposición de los metales pesados dentro del ambiente. Su uso extensivo durante las últimas décadas inevitablemente ha originado un incremento en el flujo de sustancias metálicas hacia los ambientes acuáticos, en donde son descargados en grandes cantidades a través de aguas residuales de las industrias relacionadas con la minería, producción de baterías, papel, curtido de pieles, galvanoplastia, manufactura de circuitos integrados, etc. (Fu y Wang, 2011). En México, la Secretaría de Salud (2006) reporta riesgos de contaminación por mercurio, cromo y plomo en la mayoría de los estados de la república, destacando Sonora, Chihuahua, Zacatecas, Veracruz, Puebla, Guerrero, Estado de México y Coahuila por presentar valores que exceden los límites máximos permisibles aplicables (LMP) en al menos uno de los cationes inorgánicos mencionados. Entre los anteriores estados, destaca Zacatecas por presentar jales mineros con problemas de plomo en aguas superficiales que dañan a la población (Manzanares-Acuña y col., 2004, 2006). Un problema similar lo presenta Veracruz, donde los valores de mercurio y cromo en el río Coatzacoalcos rebasan los límites máximos permisibles, LMP (Bozada-Robles, 2012). Así mismo, en el estado de Puebla, el río Atoyac recibe descargas de aguas residuales industriales provenientes de empresas circundantes al río, que tienen giros textiles, de cerámica, curtidurías, automotriz, entre otros. Esto ha dado como resultado que a lo largo del cauce del río se excedan los LMP en las concentraciones de Pb y Cr principalmente (Greenpeace México A.C., 2014; Méndez-García y col., 2000).

1.2. Justificación

Debido a esta problemática se tienen proyectos sobre la posible eliminación de estos metales pesados de aguas residuales y uno de ellos es el del uso de humedales artificiales, que son sistemas considerados ecológicamente amigables y cuyo costo de construcción y de operación y mantenimiento es menor que el de los sistemas convencionales. Para México y muchos países con problemáticas similares esto sería una opción viable (Amábilis-Sosa y col., 2015, 2016).

Uno de los factores importantes en el diseño ingenieril de los sistemas de humedales artificiales es el material de empaque ya que debe proveer suficiente área superficial para que los microorganismos responsables de la depuración de las aguas residuales se mantengan en el interior del reactor, adheridos a dicho medio de empaque, ya que los sistemas de humedales artificiales pueden conceptualizarse como reactores de flujo pistón.

Generalmente se considera que estos materiales son inertes y que no reaccionan ni con el agua residual ni con las hidrofitas ni con los microorganismos (Soto-Esquivel y col., 2013).

Por ello, en esta investigación se estudiará si realmente son inertes, especialmente con respecto de la presencia de metales pesados en las aguas residuales convencionales (Amábilis y col., 2016)

.
A continuación se presentan los objetivos de esta investigación.

Capítulo II

Objetivos

Con base en la problemática y antecedentes expuestos en los apartados anteriores, se plantearon los siguientes objetivos.

2.1. Objetivo general

Estudiar la adsorción de metales pesados que presentan dos materiales de soporte utilizados como empaque de humedales artificiales a escala de laboratorio.

2.2. Objetivos específicos

- Identificar teóricamente las características fisicoquímicas de dos medios de soporte de humedales artificiales, que los hagan propicios para la adsorción de metales pesados.
- Diseñar un experimento de adsorción de metales pesados que permita aplicar los modelos de adsorción indicados por la literatura (Lineal, Freundlich y Langmuir).
- Implementar sistemas a escala de laboratorio que permitan adsorber metales pesados a diferentes concentraciones utilizando dos diferentes materiales de soporte.

A continuación se presentan los fundamentos en los que se basa esta investigación.

Capítulo III

Fundamentos

3.1. Marco teórico

En la actualidad, existe una gran preocupación a nivel mundial, debido al considerable incremento en los índices de contaminación de efluentes industriales por parte de metales pesados tales como el cromo y plomo (Akar y col., 2009; Cartaya y col., 2008). Estas sustancias tóxicas tienden a persistir indefinidamente en el ambiente (Athar y col., 2010; García-Villegas y col., 2011).

Entre los diversos efectos producidos por los metales pesados como el plomo y cromo en las plantas se tienen la necrosis en las puntas de las hojas, la inhibición del crecimiento de las raíces y en el peor de los casos la muerte total de la planta. En los seres humanos, los metales pesados pueden llegar a ser muy tóxicos al introducirse en el organismo. En elevadas concentraciones pueden ocasionar: erupciones cutáneas, malestar de estómago (úlceras), problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte (Gómez-Rengifo y col., 2013; Nava-Ruiz y Méndez-Armenta, 2011; Roig-Marino, 2006).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció que la máxima concentración de metales pesados en el agua debe estar en un rango de 0.01-1 ppm (WHO, 2003). Sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes (Pinzón-Bedoya y Cardona-Tamayo, 2010).

Dentro de los principales sectores industriales, que son fuentes de contaminación de plomo y cromo se encuentran: la minería, industria del cemento, colorantes, curtiduría, galvanoplastia, producción de acero, material fotográfico, pinturas corrosivas, producción de energía, fabricación de textiles, conservación de la madera, anodizado de aluminio, refrigeración por agua entre otras (Aguilar-Elguezabal y col., 2009; Arroyave-Londoño y col., 2009a; Correa y col., 2012; Dubey y Gopal, 2007).

El impacto ambiental generado por estas sustancias tóxicas ha llevado a la comunidad científica a desarrollar diferentes métodos para el tratamiento de aguas residuales con estas sustancias, entre los cuales están: precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación. Sin embargo, estos métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver (Andreu y col., 2010; Duarte y col., 2009).

La adsorción surge como una alternativa que llama la atención en la remoción de metales pesados en las aguas residuales, ya que es una tecnología que permite no solamente removerlos, sino también darle un tratamiento a los desechos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad. Además, estos materiales adsorbentes son de bajo costo y de fácil adquisición (Barros y col., 2010; Mao y col., 2009).

Entre las ventajas que presenta la adsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los adsorbentes, y posibilidad de recuperación de metales. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método de remoción de metales pesados, se encuentra aún en su etapa de investigación y no se le ha transferido conocimiento tecnológico y, por esta razón, en la actualidad no ha sido implementado a nivel industrial (Das, 2010; Fernández-Ospina y col., 2013; Srinivasan y Viraraghavan, 2010).

Investigaciones recientes sobre la adsorción de metales pesados en aguas residuales, realizadas a nivel mundial, revelan la capacidad de adsorción de diferentes biomásas residuales como la corteza del árbol del pirul (Aranda-García y col., 2010), la cáscara de tamarindo, cáscara de plátano (*Musa paradisiaca*), cáscara de limón (*Citricos limonum*), cáscara de naranja (*Citricos sinensis*) (Bandala y col., 2010), hoja de maíz (Adebowale y col., 2006), cáscara de maní o cacahuate² (Brown y col., 2002), quitosana (Kousalya y col., 2010), desechos de tallo de uva, entre otros (Fiol y col., 2004). Y otros materiales como arena (Figueiredo y col., 2011), zeolita (Babel y Kurniawan, 2003; Wu y Zhou, 2009), cenizas volantes (Gandhimathi y Mohan, 2009). Otro tipo de biosorbentes muy usados en la actualidad son microorganismos, como las algas, hongos y levaduras (Das, 2010).

A continuación, se plantea la adsorción como una tecnología alternativa para la remoción de plomo y cromo y el uso de materiales como el tezontle y la piedra del río como posibles materiales adsorbentes, además de ser usados como soporte en algunos tipos de biorreactores, como los que se mencionan a continuación.

3.2. Humedales artificiales

Los humedales artificiales se caracterizan, entre otras cosas, por utilizar materiales e insumos propios de cada zona, en especial, para el medio de soporte y la vegetación. En México, existen varios tipos de materiales que pueden ser empleados como sustratos o como medio de soporte (Amábilis-Sosa y col., 2015, 2016).

Entre éstos destacan el tezontle³ y la piedra de río por ser abundantes y de origen natural, además de su resistencia y de que son fácilmente manipulables, características que también los ha hecho objeto de ser utilizados para fines de construcción, jardinería y decorativos como se puede apreciar en las imágenes en el acervo fotográfico (**Anexo A.2**).

² El cacahuate es un fruto originario de México y el Caribe (*Arachis hypogea* L.). De tlalcacáhuatl, cacao de la tierra (Cabrera, 2002)

³ Tezontle es una palabra de origen náhuatl que significa piedra tan ligera como los cabellos. De *tetl*, piedra y *tzontli*, cabellera (Cabrera, 2002)

3.3. Tezontle y piedra del río

El tezontle se somete a un proceso industrial de trituración para obtener la granulometría adecuada. Se usa la fricción para perder ángulos y aristas, hasta que adquiere una forma redondeada de 2 a 50 mm. La textura es porosa (vesicular), por lo que es un material ligero, además de ofrecer buena conductividad hidráulica y casi no aporta nutrientes al medio. Además, tiene alta capacidad calorífica y no es aislante. A pesar del valor que se tiene en la agricultura de México, no se tiene el conocimiento específico de sus propiedades físicas y micromorfológicas y, en los humedales artificiales, solamente ha sido considerado como material inerte. Para elucidar al respecto, a continuación se presentan las propiedades físicas y químicas del tezontle.

3.3.1. Características físicas

El tezontle es una roca ígnea extrusiva de origen volcánico que se origina por el enfriamiento de la lava y está constituido por silicatos de aluminio además de dióxido de hierro; los colores varían de rojo a naranja, gris y negro (Raviv y col., 2002; Wallach y col., 1992). Es un material que se caracteriza por su alta porosidad ocluida y gran área superficial (Raviv y col., 2002; Wallach y col., 1992). Existen varios tipos de tezontle que se diferencian entre sí por su viscosidad, color y contenido de Fe, Mn, Ca y Mg. Estas diferencias se relacionan con el contenido de sílice presente en la roca y la temperatura de erupción, por lo que sus características físicas son determinadas principalmente por su composición mineralógica (Raviv y col., 2002).

3.3.2. Características químicas

Las propiedades químicas de un sustrato se derivan de la composición elemental de los materiales y caracterizan la transferencia de materia entre el sustrato y la solución del mismo (Burés, 1997; Manahan, 2007). La reactividad de un sustrato es el conjunto de reacciones de disolución e hidrólisis de los constituyentes minerales (propiedades químicas), la interacción de las cargas electrostáticas en la superficie del material dan lugar a las reacciones de intercambio de iones (propiedades físico-químicas) y reacciones de biodegradación de la materia orgánica (propiedades bioquímicas) (Burés, 1997).

Los componentes minerales que contiene son la anortita, cristobalita, diopsida, forsterita, cuarzo y hematita. Está compuesto principalmente por anortita (**Figura 3.1**), cuya composición es $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$. La presencia de óxidos de hierro le confiere el color rojo o negro, característico según la presencia de hematita o magnetita (Durán y col., 2009; Fierro y col., 2008; Otazo-Sánchez y col., 2011).

Las zeolitas al igual que los feldespatos, están constituidas por armazones $(\text{Si}, \text{Al})_n \text{O}_{2n}$; la diferencia entre ambos es que las zeolitas tienen una estructura más abierta y facilidad para captar y perder agua (Wells, 1978). Los feldespatos están constituidos por redes tridimensionales de tetraedros de SiO_4 en los cuales parte del silicio se encuentra substituido por aluminio lo que origina una deficiencia de carga.

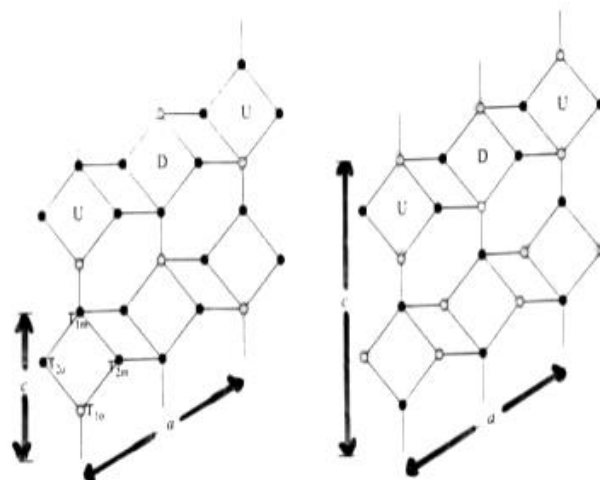


Figura 3.1. Estructura básica de la anortita, presente en el tezontle rojo (Otazo-Sánchez y col., 2011)

Los cationes que compensan el déficit de carga positiva son K^+ , Na^+ y Ca^+ (Besoain, 1985). Los feldespatos que se han enfriado de tal manera que se mantiene la estructura correspondiente a su alta temperatura de cristalización se denominan feldespatos de alta temperatura. La mayoría de los feldespatos de rocas volcánicas son de este tipo. El tezontle se encuentra dentro del grupo de los feldespatos que constituyen el grupo mineral más ampliamente difundido. Son componentes mayoritarios de rocas ígneas ácidas, intermedias, alcalinas o básicas. También son de gran importancia en pegmatitas y están presentes en varios tipos de rocas de metamorfismo regional y térmico (Rodas-González, 2008).

En la **Tabla 3.1** se muestra la composición característica del tezontle rojizo, que es el que se halla en mayor proporción en el área geográfica donde se llevó a cabo el presente estudio.

Tabla 3.1. Composición química porcentual del tezontle rojo y piedra de río (Stone y Mudroch, 1989)

Constituyente	Porcentaje en tezontle, %	Porcentaje en piedra de río, %
Al	12.27	6.18
Si	38.42	64.4
K	3.37	1.71
Ca	14.41	11.29
Mg	1.08	4.52
Fe	30.44	1.35
Na	0	2.11
Ti	0	0.19
P	0	0.12

El tezontle tiene un alto porcentaje de poros, sobre todo por la presencia de los de tipo interno según Dress y colaboradores (1989), quienes al respecto reportaron una densidad real de 2.1 g/cm^3 . Burés (1997) por su parte, reportó valores de espacio

poroso total para el tezontle de 70.94%. Cabe señalar que en investigaciones previas a ésta no se menciona el tamaño de partícula con el que se trabajó (Amábilis-Sosa, 2015, 2016), lo cual es importante porque las propiedades físicas varían considerablemente con el tamaño de las partículas y el origen del material (entre 65 y 72%). También la compresibilidad de las partículas tiene un papel importante, ya que provoca una disminución de la porosidad interna ocupada por el aire y aumenta la retención de agua al disminuir la velocidad.

El comportamiento de las partículas del tezontle en cuanto a la retención de agua (fácilmente disponible, de reserva o difícilmente disponible), es diferente dependiendo del tamaño, forma y distancia de las partículas.

3.3.3. Características biológicas

Es importante denotar que los sólidos que provienen del tratamiento biológico en gran parte están constituidos por flóculos de microorganismos que al ser separados por filtración pueden constituirse en una biopelícula activa que se encarga de la degradación de sustancias orgánicas residuales y coadyuva en la separación de metales pesados (Vaca y col., 1996). Al respecto, un aspecto importante del tezontle, es que rápidamente se cubre de microorganismos. Las superficies rugosas con poros permite que se generen las biopelículas más estables y mejoran la capacidad de retención de los microorganismos (Mendoza-Espinoza y Stephenson, 1999). En términos generales, el tezontle como material de empaque es un material deseable dentro de los sistemas empacados para el tratamiento de aguas residuales (Masters y Ela, 2008), ya que exhibe una gran área superficial expuesta para el desarrollo microbiano en forma de biopelícula, además de poseer porosidad ocluida, la cual aumenta aún más la densidad bacteriana.

3.4. Importancia del pH

La fuerza de unión del material adsorbente depende del pH, temperatura, fuerza iónica del medio, características químicas del metal, así como de la capacidad adsorbente, lo que a su vez depende de la especie, textura y zona geográfica (Xuan y col., 2006).

Se han demostrado eficiencias mayores de remoción del ion Pb(II) en soluciones con pH desde 3.0 hasta 5.0 utilizando materiales adsorbentes, argumentando que en medios alcalinos ciertos iones metálicos como el plomo tienden a formar complejos hidroxilados que favorecen la precipitación en forma de Pb(OH)₂ (Aguilar y col., 2009; Campos y col., 2006).

Para aumentar la eficiencia de remoción de componentes tóxicos en los materiales se emplean tratamientos ácidos (Marshall y col., 2001; Mohan y Sreelakshmi, 2008) o básicos (Arica y col., 2004; Daifullah y col., 2003) que aumentan las cargas superficiales positivas o negativas, respectivamente.

Además, otros autores han encontrado que a valores más ácidos, la cantidad de iones Pb (II) removidos se hace menos considerable, debido a que el exceso de iones (H₃O⁺) en la solución evita que se desprotonen (García-Villegas y col., 2011).

Aksoy y Aydin (2009) tuvieron como objetivo determinar el conjunto de parámetros que conducían a la remoción máxima de Cr (VI) de aguas residuales, usando material adsorbente y teniendo como resultado un pH óptimo por debajo de 3 y una dosis de adsorbente de 7g/L, lo cual permitió eliminar el 90% de Cr (VI) de soluciones a 55 mg/L de concentración inicial.

Algunos estudios han demostrado que el pH parece ser el factor más importante en el proceso de biosorción, debido a que afecta la química de los iones metálicos en solución, la actividad de los grupos funcionales de la biomasa y la competencia entre los iones metálicos por los sitios activos (Huheey, 1981; Perry y col. 1973). Acorde con esto, Kwon y col. (2005) encontraron que la remoción de zinc se mantenía constante en función del pH hasta llegar a valores de 8 o más, en los que incrementó la remoción en un 15%. En contraste, Alemayehu y col. (2011) reportan una mayor remoción de cromo conforme el pH del medio era más ácido.

3.5. Tiempo de contacto

Algunos autores informan que los resultados del análisis de interacción de tiempos de remoción (1h, 3h y 6h) y diferente concentración del Pb (II) mostraron que la retención se incrementa a mayor tiempo; sin embargo, disminuye al alcanzar el equilibrio (García-Villegas y col., 2011; Pacheco-Tanaka y col., 2010). Ellos proponen un incremento de la cantidad de material adsorbente, con el fin de incrementar los sitios activos enlazantes de las estructuras para mejorar el porcentaje de remoción del ion en un menor tiempo de contacto.

Al aumentar la cantidad de biomasa, también se incrementa la remoción de Cromo (VI) en solución (Acosta y col., 2010), debido a que hay más sitios de adsorción del metal, pues la cantidad de adsorbente añadido determina el número de sitios de unión disponibles para la adsorción del mismo (Campos-García y col., 2001).

En algunas investigaciones se observa que al aumentar la masa del adsorbente aumenta también la cantidad de cromo (VI) adsorbido debido a un incremento tanto en el área superficial como en los sitios activos de unión disponibles (Faur-Brasquet y col., 2000).

De acuerdo con Rosales-Landeros (2014) para el proceso de adsorción tipo lote, el tezontle natural mostró un porcentaje de remoción de Cr (VI) de 53% en un tiempo de 24 horas. En el caso de la remoción con el sistema de flujo continuo se logró un 78%, con lo cual se concluye que fue más efectivo el sistema de flujo continuo en la remoción de Cr (VI).

3.6. Efecto de los iones presentes en solución

Es de gran importancia tener en cuenta como los iones más comunes encontrados en aguas residuales pueden afectar el porcentaje de adsorción de cromo y plomo. En algunos experimentos e investigaciones se preparó una solución añadiendo iones (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+}), en las concentraciones que se indican en las citas (Arroyave-Londoño y col., 2009a, b), con el fin de observar cómo cada uno de estos iones puede afectar la eficiencia del

proceso de adsorción. Cabe hacer notar que la muestra que presenta todos los iones pierde eficiencia debido a que se da una competencia iónica en la solución.

3.7. Adsorción

El término adsorción parece haber sido introducido por Kayser en 1881 (citado por Vovk, 1997) para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento o el vaciamiento de uno o más componentes en una interface. En realidad, en 1909, McBain propuso el término sorción (citado por Vovk, 1997) para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Pero, quizás por razones de eufonía, el término nunca fue utilizado ampliamente y la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar o la adsorción en superficie.

La adsorción es el proceso por el cual los iones o moléculas son retenidos sobre la superficie de un sólido (Pablo-Ribas y Sans-Fonfría, 1989). Este fenómeno ocurre cuando se coloca la superficie de un sólido en contacto con una solución. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. En el interior del sólido, las moléculas están rodeadas por otras similares y por lo tanto sujetas a fuerzas equilibradas, por lo que las moléculas en la superficie están sometidas a fuerzas no equilibradas (**Figura 3.2**). Debido a que estas fuerzas residuales son suficientemente elevadas, pueden atrapar moléculas de un soluto que se halle en contacto con el sólido. Este fenómeno se denomina adsorción física (o de van der Waals). La capacidad de adsorción es una función de la superficie total del adsorbente, ya que cuanto mayor sea la superficie se dispondrá de mayor número de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción (Ramalho, 2003). El fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie del sólido se le llama especie adsorbida, mientras que aquella a la cual se adhiere es la especie adsorbente (Maron y Prutton, 2004). La **Figura 3.2** es una representación de las fuerzas en un sólido.

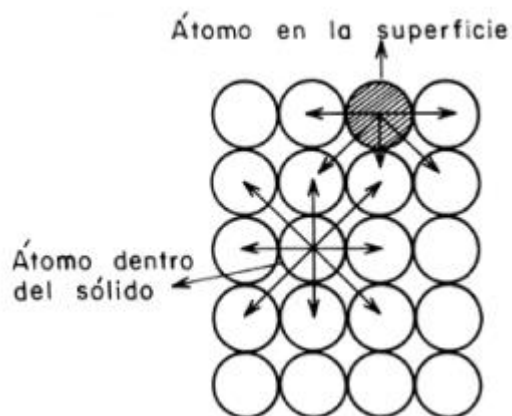


Figura 3.2. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido (Carballo-Suárez, 2002)

3.7.1 Tipos de adsorción

Para la fijación de metales pesados en la adsorción, se ha sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del adsorbente. Así, puede ocurrir vía (Ruiz y col., 2012):

- **Intercambio iónico:** propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible. Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, se dice que la adsorción es de tipo eléctrico.
- **Adsorción física:** se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la adsorción es rápida y reversible. Sin embargo, si la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals o también llamada fisorción.
- **Complejación o quelación:** el metal se une a los centros activos de la pared de la biomasa mediante enlaces químicos, formando determinados complejos. Dicho sea de paso, si el metal adsorbido forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que la adsorción tiene naturaleza química.

Cabe resaltar que en la fisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta (Appelo y Postma, 2005; Bulgariu y col., 2009; Tuñón, 2009).

- **Precipitación:** el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado. En cuanto al tipo de biomasa utilizada, la biomasa muerta (residuos agroindustriales como cáscaras, fibras y cortezas) tienen ventajas sobre el uso de biomasa microbianas (hongos, algas y bacterias), ya que no es necesario adicionar nutrientes (Duarte y col., 2009).

La especie adsorbente resulta inmune a la toxicidad, no hay limitaciones biológicas y la recuperación de los metales pesados (desorción) resulta más fácil, comportándose la biomasa como un intercambiador de iones. No obstante lo anterior, se han reportado algunas desventajas con el uso de biomasa lignocelulósicas, tales como una rápida saturación del sólido y alta sensibilidad hacia los cambios de pH, entre otros (Duarte y col., 2009).

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos (Garcés-Jaraba y col., 2015).

3.7.2. Equilibrio de adsorción

La adsorción de solutos, involucra el establecimiento de un equilibrio entre la cantidad adsorbida en la superficie y la concentración de la sustancia en solución (Maron y Prutton, 2004). La variación del grado de adsorción con la concentración de soluto se encuentra establecido por la ecuación de Freundlich (Maron y Prutton, 2004). La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Como resultado de este proceso, se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida (Doran, 1998). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe, se conoce como “material adsorbido” y la fase adsorbente se llama “material adsorbente” (Appelo y Postma, 1999). A diferencia de lo anterior, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de la otra fase constituyéndose una “disolución” con esta segunda. También existe el cambio iónico, el cual supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido.

El término adsorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida (Dakiky y col., 2002). En las **Figuras 3.3 y 3.4** se indica gráficamente el proceso que distingue a la adsorción de la absorción y el intercambio iónico.

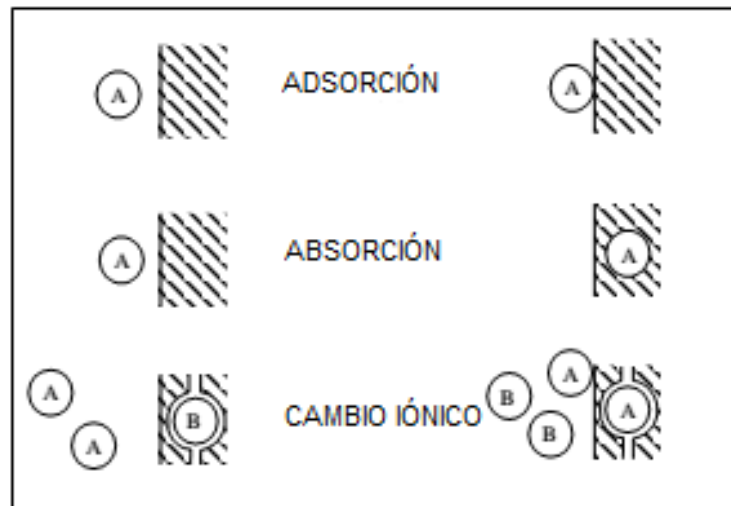


Figura 3.3. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1999)

La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no solamente de la composición de la roca sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución. Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre un suelo pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: análisis por lotes (“batch” en inglés) y análisis por columnas. Los sistemas por lotes consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada del medio de empaque, en el caso del presente estudio, con soluciones de diferentes concentraciones del soluto, en este caso metales pesados. Previamente se tiene que determinar la concentración del metal pesado en el medio de

empaques o en la solución. Así, la gráfica que represente el metal adsorbido, C_s , en función de la concentración de la disolución, C_e , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$C_s = K_d C_e \quad (3-1)$$

donde K_d es la constante de adsorción o coeficiente de distribución o coeficiente de partición y C_e es la concentración del elemento o compuesto químico en la fase líquida. Cuando la isoterma no es lineal hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el medio de empaque y la solución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir, tal y como lo mencionan Brady y Weil (2008).

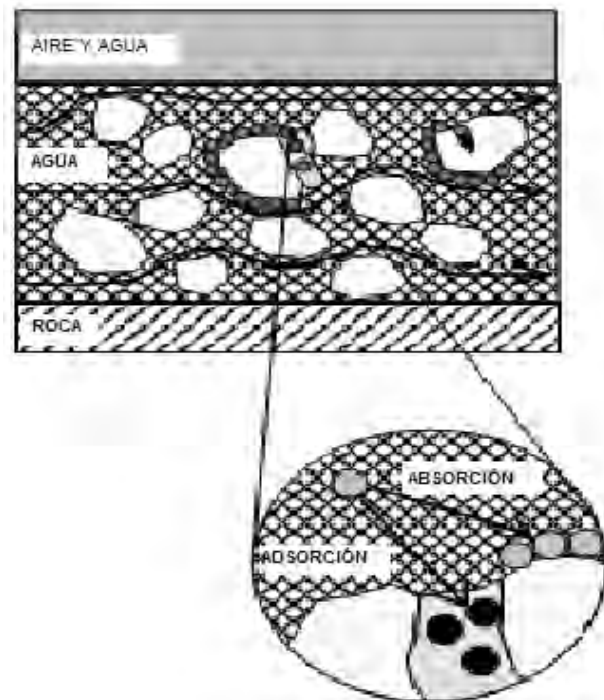


Figura 3.4. Representación esquemática de los procesos de adsorción (Appelo y Postma, 1999)

Además, existen factores que afectan la adsorción, entre los cuales destacan:

- Solubilidad: A mayor solubilidad menor adsorción
- Estructura molecular: Los compuestos de cadena ramificada se adsorben más que los de cadenas lineales
- Masa molecular: Las moléculas más grandes se adsorben mejor que las moléculas de menor tamaño, debido al gradiente de concentraciones
- Polaridad: A mayor polaridad menor adsorción

A continuación se describen cada uno de los modelos de las isothermas de adsorción mencionados anteriormente.

3.7.3. Modelos de isothermas de adsorción

Las isothermas son modelos matemáticos que permiten mostrar la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante a la cual se le denomina isoterma de adsorción (Maron y Prutton, 2004).

Se establece el equilibrio de adsorción cuando la concentración de contaminante remanente en la solución se halla en equilibrio dinámico con la que hay presente en la superficie del sólido (Ramalho, 2003).

3.7.3.1. Modelo lineal

La expresión más simple de la sorción en equilibrio es la sorción lineal y su expresión matemática corresponde a una ecuación en donde se tienen los siguientes significados con su respectiva unidad (DiToro y Horzempa, 1982), definida en la página anterior:

$$C_s = K_d C_e \quad (3-1)$$

donde

C_s = masa del compuesto adsorbido por la masa del suelo (mg/kg)

K_d = coeficiente de distribución (mL/g)

C_e = concentración del elemento o compuesto químico en la fase líquida (mg/L)

Si el modelo lineal representa un buen ajuste con un coeficiente de correlación R^2 cercano a 1, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción (Wankasi, 2006).

Esta ecuación considera que una gráfica en la que se represente C_s en las ordenadas con C_e en las abscisas resultará en una línea recta y la pendiente corresponderá al coeficiente de adsorción K_d . Si la curva resulta curvilínea se deberá probar el modelo de Freundlich o el de Langmuir.

Así, en la **Figura 3.5** se muestran las curvas de los modelos, lineal, de Freundlich y el de Langmuir, en función de las concentraciones adsorbidas y remanentes.

3.7.3.2. Modelo de Freundlich

Es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas (Elzinga y col., 1999) considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción (Padmesh y col., 2006).

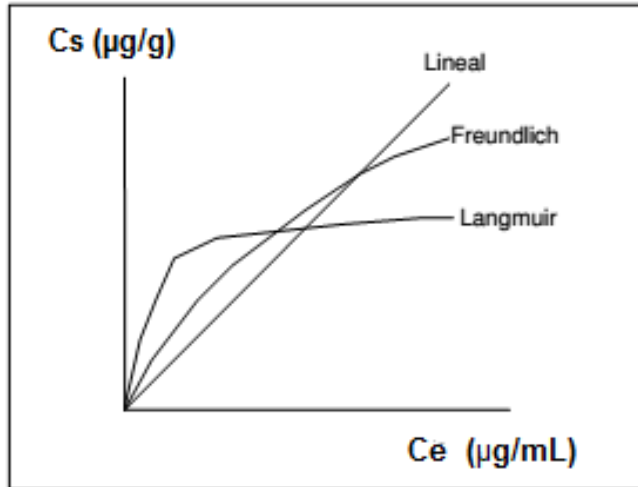


Figura 3.5. Curvas de adsorción que representan los tres modelos más utilizados de Isotermas para estudiar los fenómenos de adsorción (Modificada de Belter y col., 1988)

Este método considera un comportamiento exponencial del proceso de adsorción. A continuación se expone la ecuación (3-2) para el modelo de Freundlich (1906):

$$C_s = K_d C_e^N \quad (3-2)$$

donde:

K_d = coeficiente de distribución de Freundlich

N = coeficiente exponente de Freundlich

C_e = concentración del elemento o compuesto químico en la fase líquida, mg/L

C_s = masa del elemento o compuesto adsorbido por la masa del suelo, mg/kg

donde K_d , la constante de Freundlich, en $\text{mg}^{1-N} \cdot \text{L}^N/\text{g}$ y N , el exponente de Freundlich, son parámetros empíricos. N es usualmente < 1 (Cloirec y col., 2007).

Los valores numéricos de K_d y N son obtenidos de datos experimentales a los que se les ajusta una línea recta donde el intercepto (ordenada al origen) y la pendiente, respectivamente, dan los valores a partir de esa forma lineal de la isoterma de Freundlich obteniéndose lo siguiente:

$$\log C_s = \log K_d + N \log C_e \quad (3-3)$$

La pendiente de la gráfica correspondiente es N y la ordenada al origen es $\log K_d$.

El tipo de curva que se pueda obtener en una isoterma de adsorción va a depender del tipo de sorbente, del componente químico y del intervalo de concentraciones que se consideren. Esto puede confirmarse al analizar la curva no lineal en la **Figura 3.5**, donde se aprecia que para bajas concentraciones el comportamiento es lineal.

3.7.3.3. Modelo de Langmuir

Es un modelo teórico, el cual describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas. Se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera:

- a) La superficie del adsorbente que presenta los sitios homogéneos.
- b) Solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa.
- c) No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas

El modelo de Langmuir considera que existe un número de sitios de adsorción disponibles y que la adsorción es reversible (Langmuir, 1918, citado por Leyva, 2010). A mayor número de sitios del sorbente que se ocupen, decrece la probabilidad de que el compuesto químico, aún en solución encuentre un sitio para adsorberse. Esto considera que para altas concentraciones sólo quedan disponibles los sitios de adsorción menos favorables ya que los más adecuados ya están ocupados (**Figura 3.6**).

La isoterma de adsorción de Langmuir se ha utilizado tradicionalmente para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes adsorbentes. En su formulación, este modelo empírico supone una monocapa de adsorción, donde esta solamente puede producirse en un número finito de áreas definidas localizadas, que son idénticas y equivalentes. Gráficamente, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio en el que una vez que una molécula se encuentra en un sitio, no se da más el proceso de adsorción (Guo y col., 2014).

El modelo de Langmuir se representa por la siguiente ecuación (3-4):

$$C_s = \frac{(aK_L C_e)}{(1 + K_L C_e)} \quad (3-4)$$

donde:

- C_s = masa del elemento o compuesto adsorbido por la masa del suelo, mg/kg
 a = masa del elemento o reactivo químico requerido para saturar una unidad de masa del suelo, kg
 K_L = constante de Langmuir
 C_e = concentración del elemento o reactivo químico en la fase líquida, mg/L

La ecuación de Langmuir corresponde a un modelo de proliferación limitada, similar a los utilizados para representar una población microbiana dinámica (Leyva, 2010). En efecto, la isoterma descrita por Langmuir ha representado mejor la adsorción por medio de bioadsorbentes, en los que muchos casos de utilizan de microorganismos como material de soporte.

Por otra parte, existe un método aritmético para dar solución a la ecuación de Langmuir en lo que respecta a su linealización (Pinzón-Bello y Silva-Giraldo, 1999), para lo cual solamente es necesario invertir las fracciones indicadas por la ecuación (3-5):

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{a} + \frac{1}{aK_L} \quad (3-5)$$

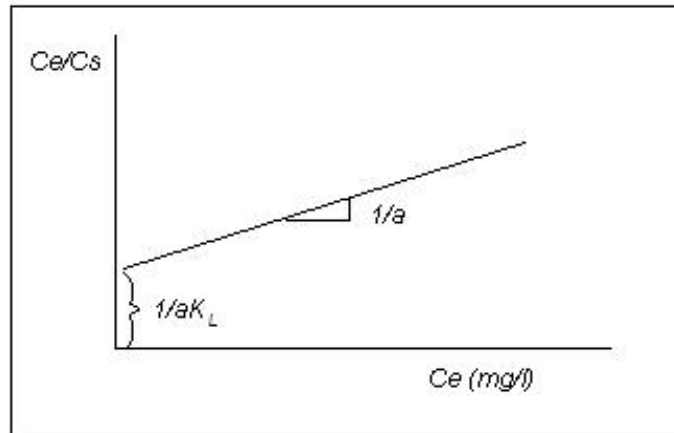


Figura 3.6. Isoterma de Langmuir con representación de la pendiente de la curva (Benavente y col., 2013)

Estas constantes, son también las constantes características de la isoterma de sorción de monocapa de Langmuir.

Capítulo IV

Metodología

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en la presente investigación, a continuación se describe la metodología seguida.

4.1. Obtención de materiales de soporte

Se trabajó con dos medios de soporte de humedales artificiales que se encuentran entre los más utilizados a nivel mundial, el tezontle y la piedra de río (EPA, 2000; Kadleck y Wallace, 2009). La porosidad para ambos materiales fue del 40%, lo cual se consiguió al seleccionar las partículas con un tamiz n° 5. El material fue lavado, enjuagado repetidamente con agua de la llave y secado a 80°C durante 2 horas (Bulbulian y col., 2003), ya que los poros de ambos materiales dentro y entre partícula pueden tener un efecto en la retención de agua (Burés, 1997; Orozco y col., 1995).

La **Figura A.2.2 (Ver imágenes en el acervo fotográfico, Anexo A.2)** muestra una fotografía del tezontle y la piedra de río. Una vez secos ambos materiales de empaque, se esterilizaron durante 15 minutos a 115°C. Posteriormente fueron colocados, cada uno, en 12 matraces Erlenmeyer de 250 mL, vertiendo un volumen de 125 mL en cada uno y tapándose con parafilm y papel aluminio.

Una vez preparados los sistemas con tezontle, les fueron agregadas las soluciones de interés que se describen en el siguiente apartado, cabiendo mencionar que al momento de verterlas se les registraron los valores de pH para conocer si la variación de este parámetro (en conjunto con la cantidad de soluto metálico) determina el porcentaje o tendencia de adsorción. Cabe mencionar que de manera previa a toda la fase experimental fue necesario lo siguiente:

- Etiquetar cada matraz para tener 6 niveles de concentración distinta por duplicado.
- Pesar cada matraz.
- Medir 125 mL de tezontle seco en una probeta graduada.
- Pesar el matraz ya con el tezontle dentro (para obtener la masa del tezontle por diferencia).
- Con lo anterior calcular la densidad del tezontle y otros parámetros hidráulicos relevantes como la porosidad real, aparente, capacidad de retención y masa específica.

4.2. Preparación de soluciones

El agua residual que tratan los humedales artificiales tiene ciertas características fisicoquímicas (Masters y Ela, 2008). Ante esto, fue necesario emular dichas características en el agua sintética antes de ser contaminada con los metales pesados de

interés. Para esto, se siguieron los procedimientos descritos por Huterwal (1988) y Baur (2004), indicados en la **Tabla 4.1**, lo cual también fue en función de los reactivos disponibles en el laboratorio y de su restricción de interactuar con los metales pesados probados en el presente proyecto.

Tabla 4.1. Concentración y reactivos utilizados para la preparación de agua residual sintética disolvente de los metales pesados a evaluar*

Reactivo utilizado	Nutriente	Concentración
NH ₄ Cl	Nitrógeno	30 mg/L
KH ₂ PO ₄	Fósforo	6 mg/L
KH ₂ PO ₄	Potasio	6.4 mg/L
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarosa	500 mg/L**

*Concentraciones reales en agua residual tratadas con humedales artificiales

**Concentración expresada como demanda química de oxígeno (DQO)

De manera paralela a la preparación del agua residual sintética, se hizo lo propio para las soluciones madre o “stock” de plomo y cromo. Para esto, se utilizaron los reactivos K₂Cr₂O₇ (294.13 mg/mol) para cromo (VI) y Pb(NO₃)₂ para plomo (II) (331.20 mg/mol). Así, la solución madre contenía 500 mg/L de ambos metales, con lo que se aseguró contar con la cantidad necesaria para cada punto de las isotermas de adsorción, así como de sus respectivas réplicas.

4.3. Pruebas de adsorción

Las combinaciones probadas en el presente trabajo se basan en las interacciones entre los metales pesados evaluados y los medios de empaque usados para tal efecto. En este sentido, el diseño experimental queda conformado según lo descrito en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2. Diseño experimental del presente trabajo, basado en los diferentes tipos de empaque y metales pesados a evaluar, conformando un diseño factorial 2³

Contaminante	Material de empaque	
	Tezontle	Piedra de río
Cromo	XX	XX
Plomo	XX	XX
Plomo y cromo	XX	XX

Así, tomando el caso del cromo y piedra de río como ejemplo descriptivo, las pruebas de adsorción se iniciaron vertiendo 85 mL del agua residual sintética o solución nutritiva con un contenido de C, N, P, K (**Tabla 4.1**) (Steiner, 1984) y Cr VI, en 6 matraces tipo Erlenmeyer con 125 mL de piedra de río a diferente concentración de cromo, cada uno por duplicado. En la **Figura A.2.3 (Ver imágenes en el acervo fotográfico, Anexo A.2)** puede observarse la conformación del experimento que equivale al inicio del experimento por lotes.

La concentración en disolución es el indicador más importante para tratar de predecir el comportamiento de un metal, es decir su movilidad, biodisponibilidad y toxicidad; así, la solución más concentrada será la de impacto más negativo sobre el ambiente (Warren, 2005). Las diferentes concentraciones de Cr (VI) y Pb (II) se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Concentraciones de Cromo (VI) y Plomo (II) utilizadas para conformar el experimento por lotes tanto con tezontle como con piedra de río

	Matraz	Concentración de Cr (VI) [mg/L]	Concentración de Pb(II) [mg/L]
1a	1b	0	0
2a	2b	2.5	5
3a	3b	5.0	15
4a	4b	15	30
5a	5b	30	40
6a	6b	40	55

Las concentraciones de cromo y plomo en la fase de equilibrio (al inicio y al término de adsorción) fueron obtenidas utilizando un equipo de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100 con el método de flama con límites de detección de 0.06 mg/L tanto para Pb como para Cr. Con las concentraciones de ambos metales, se procedió a elaborar las isotermas de adsorción con base en modelos establecidos por la bibliografía para su posterior discusión.

Los modelos de adsorción, que fueron construidos con los valores de las concentraciones y sus respectivos cálculos, fueron el lineal, el de Freundlich y el de Langmuir, siguiendo los procedimientos descritos a continuación. Cabe mencionar que el proceso de adsorción fue acelerado en el laboratorio a través de un agitador orbital Orbit 1900 durante tres días a 30 revoluciones por minuto.

En la presente investigación se torna necesario detallar el proceso de adsorción que pudiese ocurrir en el tezontle y/o piedra del río para que al momento de la determinación, se cuente con un resultado preciso entre lo adsorbido y lo realmente removido del agua residual.

Para las pruebas se prepararon viales, con al menos cinco concentraciones iniciales diferentes (C_0) del compuesto problema por triplicado. Posteriormente se agregó a cada vial una cantidad conocida de tezontle y/o piedra del río (M), en donde se adicionó la solución en el volumen restante del vial (V). Los viales fueron agitados con la finalidad de dar oportunidad a que todas las partículas del tezontle y/o piedra del río entren en contacto con la solución y obtener el equilibrio en un menor tiempo que lo que se da naturalmente. El siguiente paso fue analizar el sobrenadante de las muestras para obtener la concentración en equilibrio (C_e). Finalmente se aplicó la ecuación 4-1 para el cálculo de concentración adsorbida en cada vial (Klewer y col., 1992):

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (4-1)$$

A partir de los valores obtenidos de C_s es posible dibujar la gráfica C_s-C_e y, dependiendo del tipo de curva que se obtenga, se aplicará el modelo que se ajuste más adecuadamente, de acuerdo con el coeficiente de correlación obtenido.

4.4. Medición de pH

Los valores de pH fueron obtenidos a través del protocolo descrito por la NMX-AA-008-SCFI-2011 (DOF, 2011). Las cuantificaciones fueron realizadas tanto al inicio como al término de la adsorción. Para ello fue necesario calibrar el potenciómetro modelo Orión A31 con solución reguladora de pH 7 ± 0.03 a 21°C para obtener un pH adecuado, enjuagando con agua destilada los electrodos antes de iniciar las lecturas de las muestras.

El registro y estudio de los valores de pH en cada muestra, fueron necesarios para la presente investigación, ya que Sauve y col. (2000) mencionan que los metales pesados contribuyen fuertemente a la contaminación ambiental y su disponibilidad se encuentra en función del pH, ya que este afecta su adsorción al cambiar su forma química y en algunos casos estado físico (Lia y col., 2006).

4.5. Porosidad

La fórmula empleada para la porosidad está dada por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Volumen aparente} \times \text{porosidad} (\eta) = \text{volumen real} \quad (4-2a)$$

$$\eta = \frac{\text{volumen real}}{\text{volumen aparente}} \quad (4-2b)$$

Con la anterior ecuación 4-2b se realizó la medición del volumen aparente y luego, el real, con ayuda de una probeta de 250 mL. Con estos dos datos fue posible calcular la porosidad real, ya que la aparente se tomó de la bibliografía y solamente depende de los intersticios de la partícula y la calculada en el presente trabajo también consideró la capacidad de retención de agua (Cabrera, 1999).

La porosidad del material de soporte es un factor importante en la adsorción (Cohen, 2001), debido a que si en un inicio se dio la adsorción por haber lugares disponibles para las partículas, luego el medio se satura y las condiciones cambian (Noyola-R. y col., 2000).

4.6. Análisis estadísticos

Los resultados experimentales obtenidos para cada metal pesado fueron evaluados y contrastados a través de un análisis factorial 2^3 en el que los dos factores fueron tipo de medio de empaque con dos niveles: tezontle y piedra de río y el contaminante evaluado. Este último con tres niveles que corresponden al plomo, cromo y combinación de ambos. Previo al análisis se realizó una evaluación de la homogeneidad y homocedasticidad para corroborar la parametrización de los resultados obtenidos. Todo lo anterior se realizó con la ayuda del paquete estadístico StatGraphics Centurion X.

Capítulo V

Resultados y discusión

5.1. Variación del pH en función de la concentración de metales pesados

La **Figura 5.1** señala el comportamiento del pH en función de la concentración de cromo, en la que se indican cambios importantes (hasta dos unidades logarítmicas) cuando la concentración es menor a 10 mg/L de cromo. También se observa que a partir de 15 mg/L, el pH del medio no desciende más de un valor de pH de 4.3 mg/L.

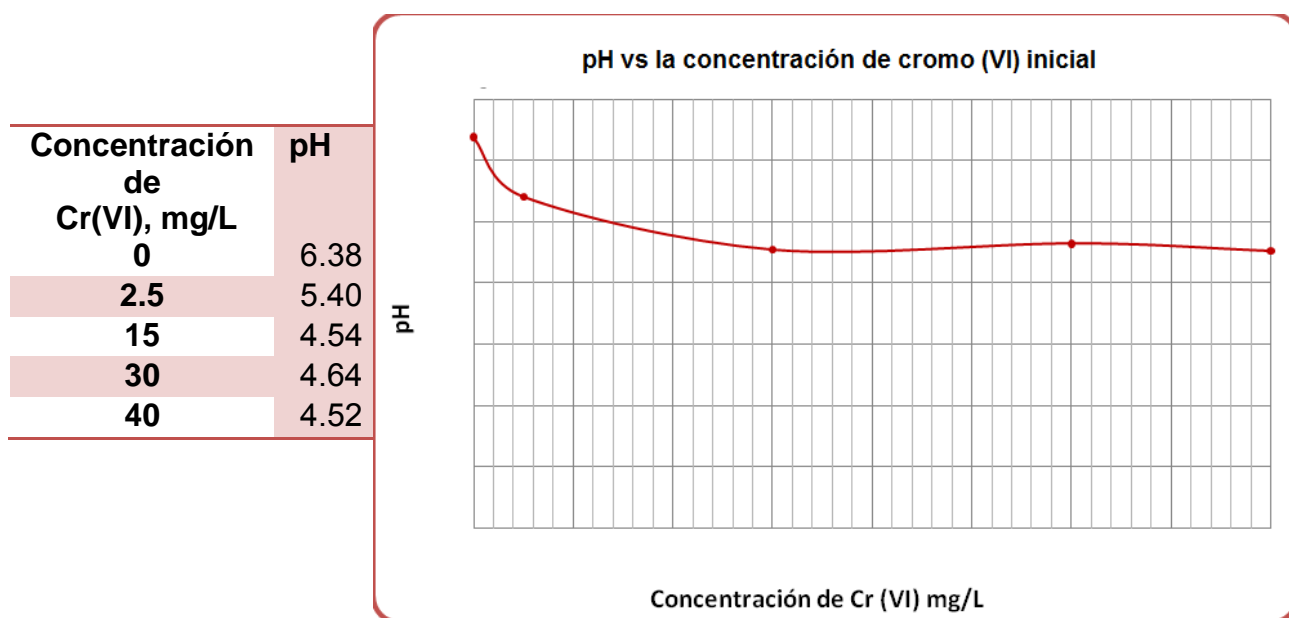


Figura 5.1. Variaciones de pH en función de la concentración de cromo (VI)

De manera similar a lo arriba mencionado, la **Figura 5.2** indica el comportamiento del pH en función de la concentración de plomo. A diferencia de lo observado para el cromo, es notable que, de manera gradual, el pH disminuye conforme la concentración es mayor, incluso presentándose un descenso abrupto, arriba de los 40 mg/L.

Aunque el efecto es más notable en el plomo, ambos metales podrían cambiar su especie química en función de su concentración, dada la variación de pH suscitada. Por ello es importante considerar los niveles de concentración a tratar según el medio adsorbente a ocupar, tal y como lo describen Cotoruelo y Marqués (1999).

El Cr (VI) se encuentra en diferentes fuentes de aguas y aguas residuales. Existe en solución como cromato (CrO_4)⁻² dicromato (Cr_2O_7)⁻², dependiendo del pH de la solución (Seng y Wang, 1994). Esto implica que la adsorción depende de la protonación y

desprotonación que componen la estructura del empaque, relativo a su pK_a (Aksu y Domnez, 2002). Al incrementar el pH se reduce la repulsión electrostática, exponiendo más ligandos portadores de carga negativa e incrementando la capacidad de adsorción (Kilicarslan y col., 2004).

Concentración de Pb (II), mg/L	pH
0	6.80
5	6.60
15	6.47
30	6.32
40	6.10
55	5.38

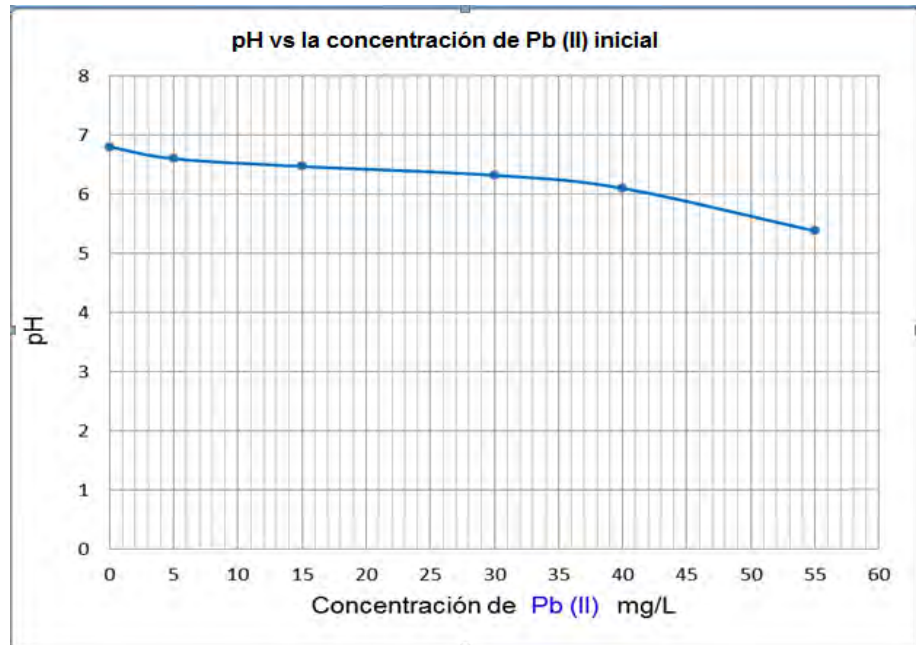


Figura 5.2. Variaciones de pH en función de la concentración de plomo (II)

5.2. Modelos de adsorción de cromo

La **Tabla 5.1** indica las concentraciones promedio iniciales (C_0) y la adsorbida por parte del material de empaque (C_s). Los materiales que se muestran para todas las pruebas de cromo fueron tezontle, piedra de río y de nueva cuenta tezontle, pero con solución que también contenía plomo en las concentraciones descritas en la **Tabla 4.3**. Esto con el fin de ver si existen sitios de competencia al tener dos metales pesados en una misma solución acuosa. En este mismo orden de ideas, la **Tabla 5.1** indica que, en prácticamente todos los casos, el tezontle logró adsorber una mayor cantidad de cromo que la piedra de río. Este último material en sus dos puntos finales muestra cierta tendencia de saturación, al repetirse el máximo de concentración adsorbida (10 mg/L) a diferencia del tezontle, en que se observa un comportamiento lineal. Es decir, a mayor concentración expuesta mayor es la cantidad del metal adsorbida.

En la misma **Tabla 5.1** también se aprecia que el tezontle, en presencia del plomo en solución, adsorbió aún más cantidad que cuando la solución solamente contenía cromo. Incluso, en los últimos niveles de concentración la diferencia se maximiza, alcanzando a adsorber hasta 30 mg/L, lo cual equivale a un 75% de la concentración total inicial. Esto probablemente se encuentre relacionado con el efecto sobre el pH que propicia la presencia de plomo a altas concentraciones, ya que como se mencionó anteriormente, el

pH disminuyó y esto a la vez influencia sobre la capacidad de adsorción del cromo, indicando que a menor pH existe una mayor adsorción (Alemayehu y col., 2011).

Tabla 5.1. Concentraciones iniciales y finales de cromo, después del proceso de adsorción acelerado en laboratorio

Co, mg/L	Cs, mg/L		
	Tezontle	Piedra de río	Tezontle en presencia de plomo (II)
0	0	0	0
2.5	2 ± 0.15	0.012 ± 0.002	2.35 ± 0.19
5	2.7 ± 0.2	0.2 ± 0.18	3.1 ± 0.3
15	5.03 ± 0.35	1.9 ± 0.12	12.1 ± 0.86
30	8.1 ± 0.42	10 ± 0.87	19.35 ± 1.1
40	19.12 ± 1.1	10 ± 0.89	30 ± 2.3

Por otra parte, en la **Figura 5.3** se observa la posible aplicación del modelo lineal para la adsorción de cromo (VI) por parte del tezontle, con la que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.7, el cual es aceptable en términos de adsorción, aunque el último punto se encuentra por arriba de la línea de tendencia, lo cual en primera instancia alude a una capacidad de adsorción cada vez mayor, es decir conforme la concentración inicial es mayor, también lo sería la adsorción. Esto experimentalmente no podría ser posible, dado los sitios de adsorción disponibles para cualquier material adsorbente (Leyva, 2010).

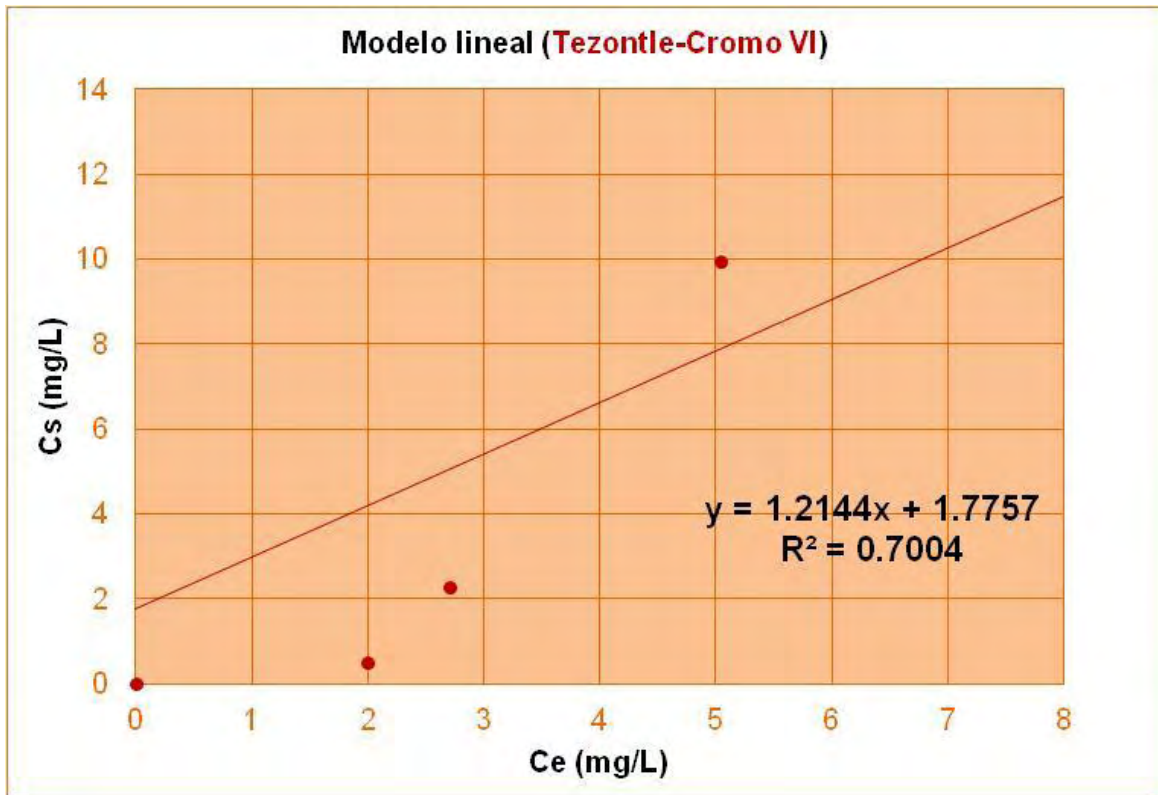


Figura 5.3. Modelo de adsorción lineal para cromo en tezontle con valores promedio

Por su parte la **Figura 5.4** muestra el comportamiento de la adsorción con base en el modelo de Freundlich, apreciándose que el coeficiente de correlación es prácticamente 0.80, el cual hubiera sido mucho mayor si el último punto en log Cs hubiera exhibido un mayor valor. Sin embargo también indica la tendencia a no absorber mayor cantidad de cromo aunque la concentración del medio se incremente, lo cual coincide con la anterior explicación acerca de los sitios disponibles de adsorción, alcanzándose el punto de saturación del medio. Este es un resultado, de igual manera, positivo, ya que indica que el cromo es fuertemente retenido por el tezontle (Kwon y col., 2005).

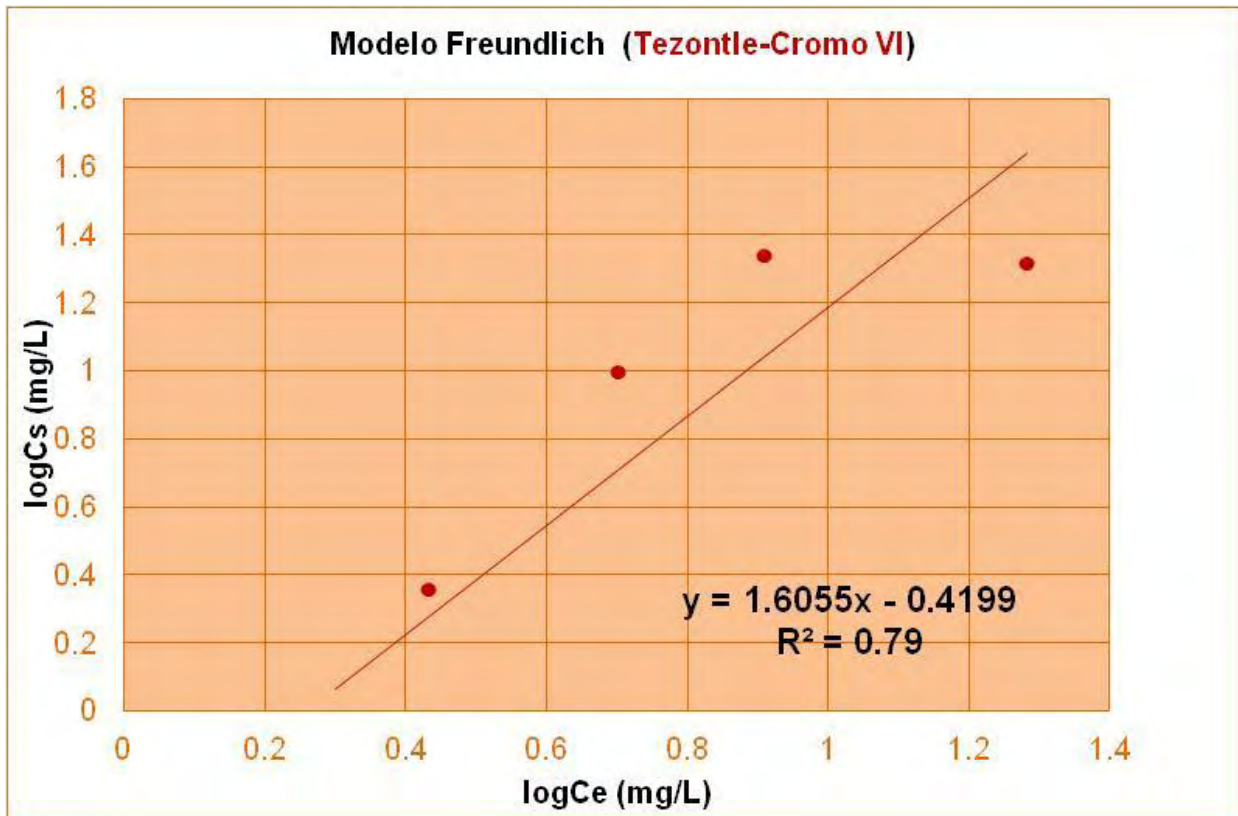


Figura 5.4. Modelo de adsorción de Freundlich para cromo en tezontle con valores promedio

En lo que respecta al modelo de adsorción de Langmuir para el cromo en tezontle, la **Figura 5.5** señala que al aplicar dicho modelo a través del coeficiente C_e/C_s . En dicha figura puede apreciarse que el coeficiente de correlación es bajo (0.497), lo que finalmente indica que este modelo no es aplicable para la combinación cromo en solución y tezontle.

A pesar de que este modelo implica una capacidad máxima de adsorción, su cinética es mayor que la de Freundlich, que precisamente tuvo el coeficiente de correlación más alto.

Con lo descrito acerca de la adsorción para el cromo en tezontle, el modelo de Freundlich fue el que mejor explica dicha adsorción, indicando que el tezontle puede adsorber de

manera predecible (a través de este modelo) la remoción de cromo por adsorción, teniendo como limitante una concentración máxima del metal.

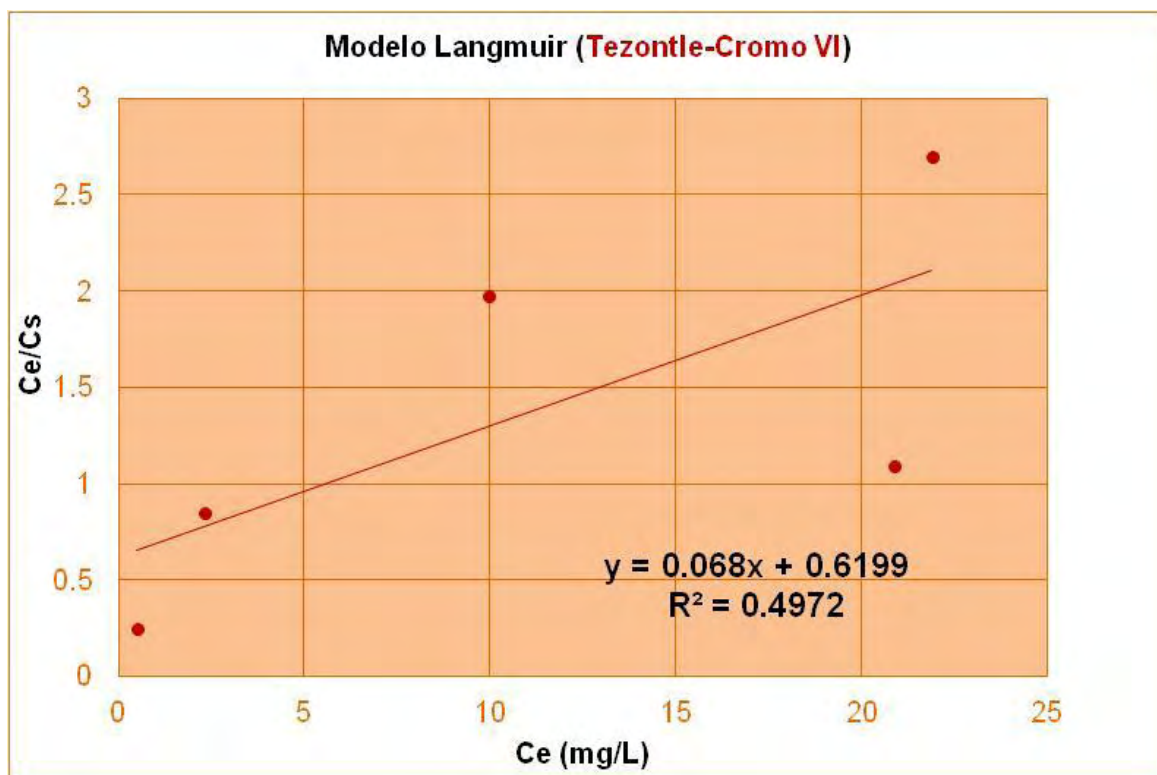


Figura 5.5. Modelo de adsorción de Langmuir para cromo en tezontle con valores promedio

Respecto de la adsorción de cromo pero utilizando piedra de río como medio adsorbente, la **Figura 5.6** señala el modelo lineal de dicho proceso fisicoquímico, en el que se aprecia un coeficiente de correlación cercano a 0.85, lo cual se encuentra relacionado con una alta capacidad de adsorción del metal por parte de la piedra de río, aunque en los dos últimos valores no se observa variación a pesar de que el valor de C_e se incrementa.

En relación con lo arriba mencionado, la **Figura 5.7** que se refiere al modelo de Freundlich, se relaciona más con este tipo de fenómeno que infiere cierta capacidad máxima del medio de empaque para adsorber. En este sentido, este modelo de Freundlich exhibe un coeficiente de correlación sumamente alto, al ser de 0.98, especialmente considerando que son datos experimentales.

Finalmente, la **Figura 5.8** muestra el modelo de adsorción de Langmuir para el cromo en piedra de río, que fue de 0.53, lo cual además de ser bajo, indica una pendiente negativa, fenómeno que sólo se suscitara con algunos tipos de adsorbentes de origen biológico, en cuyo caso el coeficiente hubiera sido mayor (Bulbulian y col., 2003).

5.3. Modelos de adsorción de plomo

En lo que respecta a la adsorción de plomo, la **Tabla 5.2** señala los valores de concentración inicial (C_0) de plomo y la concentración final adsorbida (C_s) por los medios de empaque evaluados en la presente investigación.

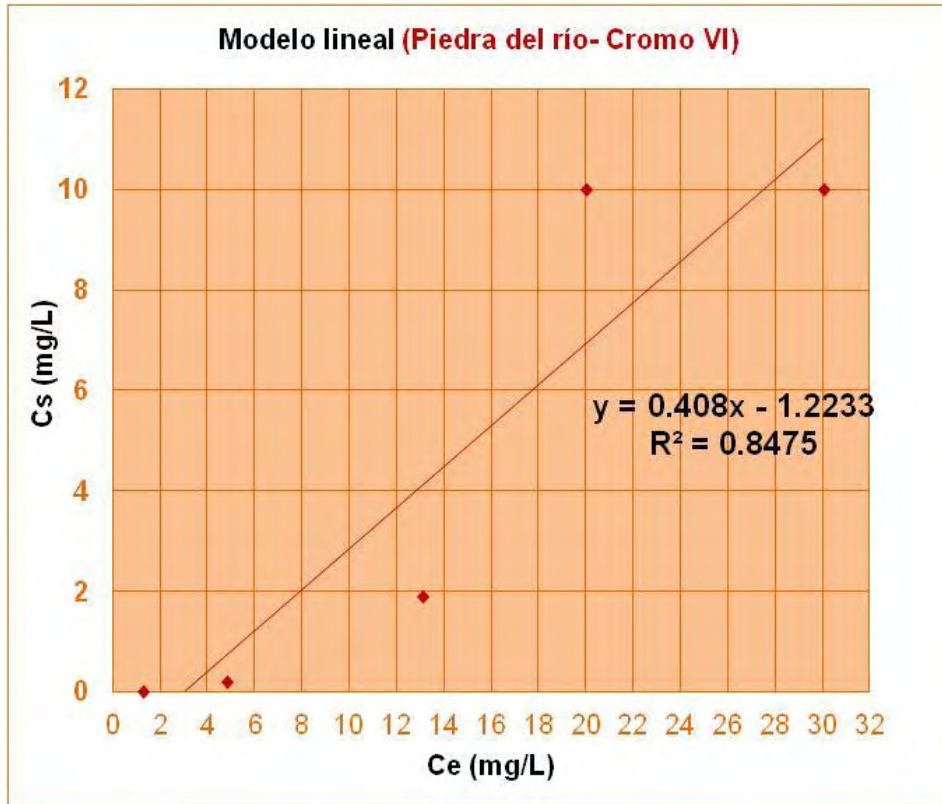


Figura 5.6. Modelo de adsorción lineal para el cromo y piedra de río con valores promedio

Cabe mencionar que para el plomo no se cuenta con los datos de tezontle con presencia de otro metal diferente al plomo, ya que se sabe que este catión es objeto de desplazamiento cuando se encuentra un componente de masa molecular similar con mayor valencia tal y como lo es el cromo (Vaca y col., 1996).

Así, la **Tabla 5.2** señala que, a diferencia del cromo, el plomo fue adsorbido en mayor medida por la piedra de río en comparación con la del tezontle. En efecto, en la misma Tabla se puede observar que la cantidad adsorbida por la piedra de río es casi cuatro veces que la adsorbida por el tezontle. Esto probablemente se relacione con la conformación química o mineralógica de la piedra de río, ya que se sabe que tiene el doble de sílice que el tezontle. Este elemento químico ofrece cierta capacidad de intercambio iónico con el plomo, además de que la piedra de río no contiene hierro, elemento que es el 30% del contenido del tezontle y precisamente este elemento químico no ofrece intercambio iónico con el plomo, al no poder existir desplazamiento por masa molecular (Stone y Mudroch, 2008).

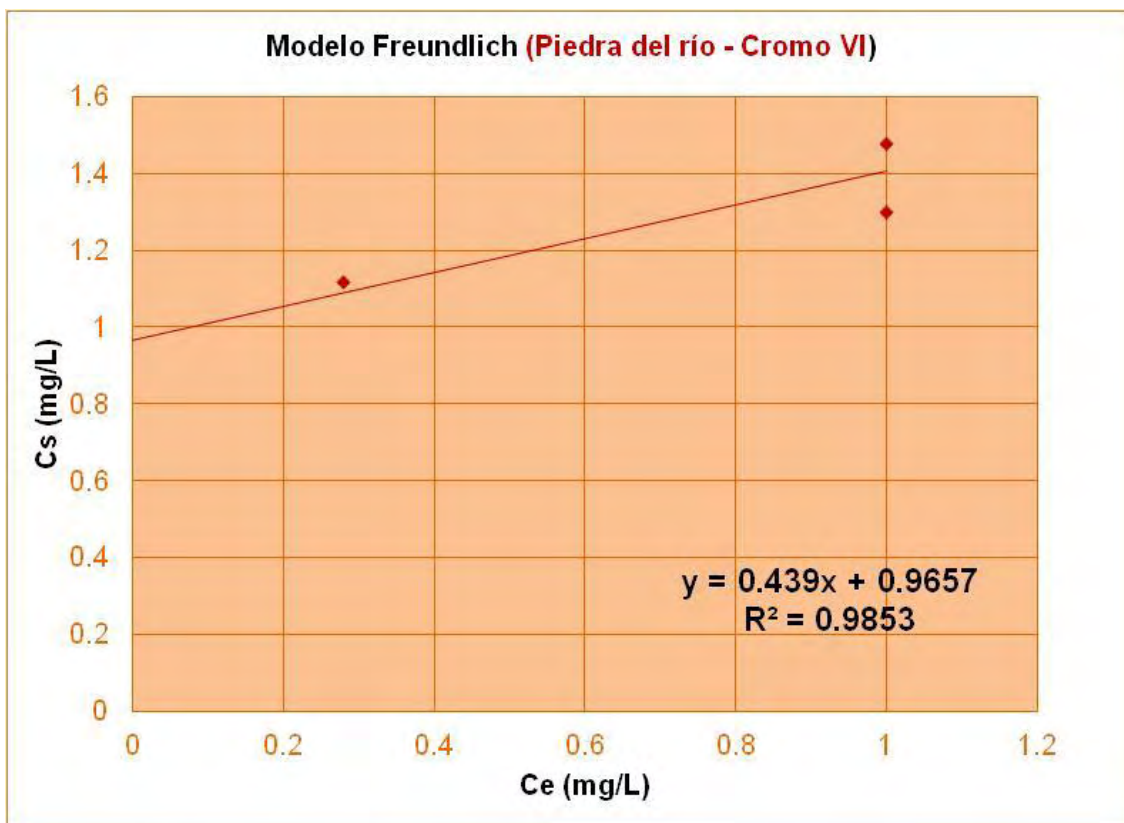


Figura 5.7. Modelo de adsorción de Freundlich para el cromo en piedra de río con valores promedio

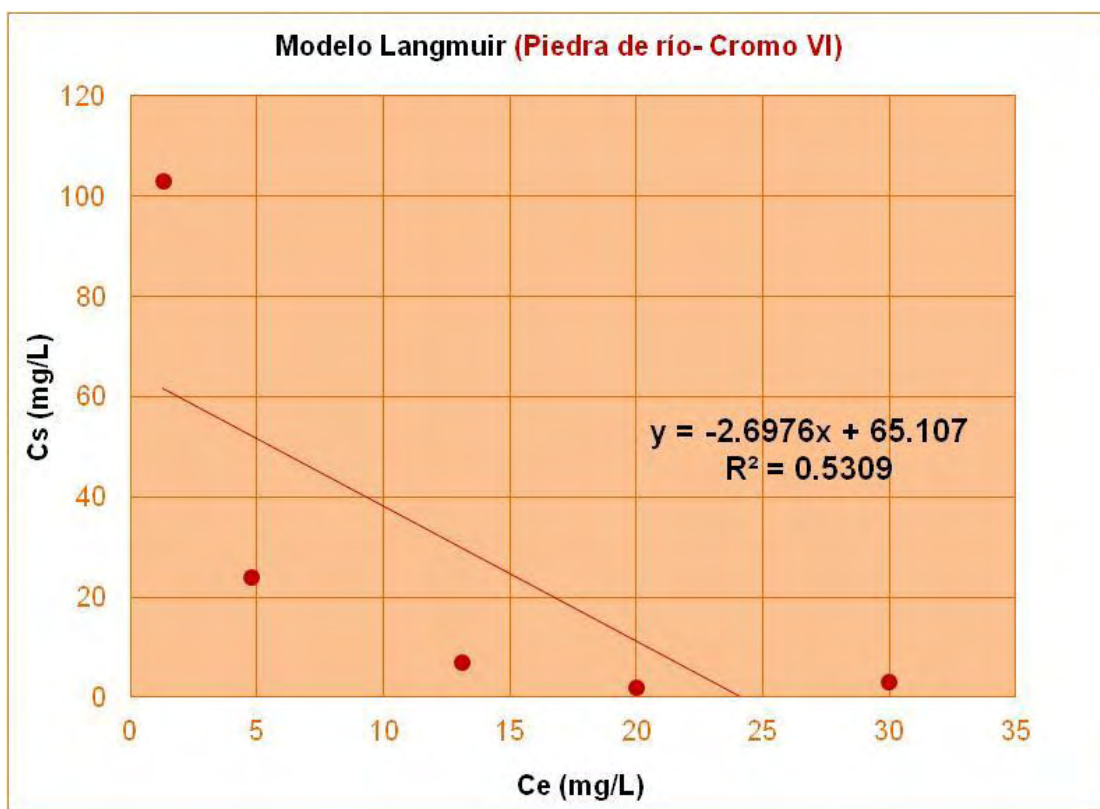


Figura 5.8. Modelo de adsorción de Langmuir para el cromo en piedra de río con valores promedio

Por otra parte, la adsorción de plomo en tezontle se ajustó a los modelos lineal y de Freundlich, aunque con mayor coeficiente en el primero. Para el modelo de Langmuir el coeficiente de correlación fue de 0.64, lo cual, en términos de adsorción, es aceptable (**Figuras 5.9 a 5.12**). Esto indica que en términos generales, el plomo se adsorbió de manera constante en la piedra de río, al ajustarse a los modelos establecidos en la literatura.

Tabla 5.2. Concentraciones iniciales y finales de plomo, después del proceso de adsorción acelerado en laboratorio

Co, mg/L	Cs, mg/L	
	Tezontle	Piedra de río
0	0	0
5	0.85±0.7	4.9±0.4
15	4.4±0.23	12.6±1.07
30	5.5±0.35	21.3±1.8
40	18±1.2	25.3±1.9
55	16±1.1	25.9±1.8

En la **Figura 5.9** se observa la tendencia de adsorción lineal, cuyo coeficiente de correlación es de 0.96, siendo el que presentó la mayor correlación. Este alto coeficiente se relaciona con la capacidad de adsorción sobrada para las concentraciones establecidas. Es decir, pareciera que se tiene un número ilimitado de sitios de adsorción, pero es debido a las concentraciones utilizadas, lo cual es un punto importante para posteriores estudios.

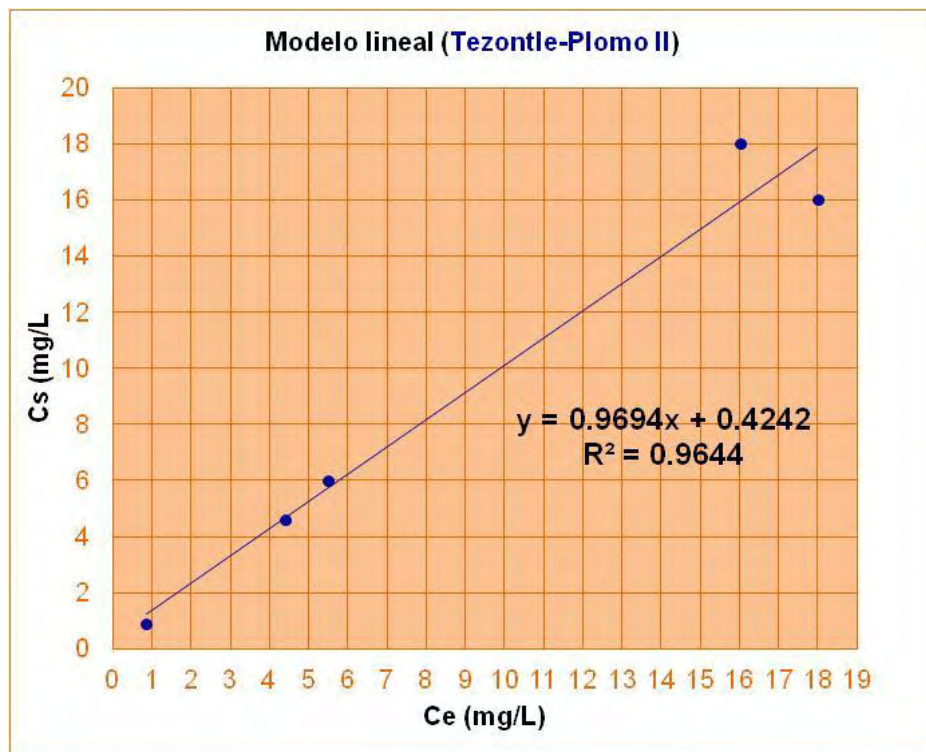


Figura 5.9. Modelo de adsorción lineal para el plomo en tezontle con valores promedio

Por su parte, la **Figura 5.10** señala el modelo de adsorción de Freundlich para el plomo en tezontle, el cual tuvo un coeficiente de correlación de 0.835, lo cual es bastante aceptable, ya que indica que existe una concentración máxima de adsorción, pero en el presente experimento no se alcanzó dicha concentración (Brady y Weil, 2008).

Finalmente, la **Figura 5.11** muestra el modelo de adsorción de Langmuir con el coeficiente de correlación más bajo (0.639) ya que este modelo se relaciona más con bioadsorbentes (Bulbulian y col., 2003).

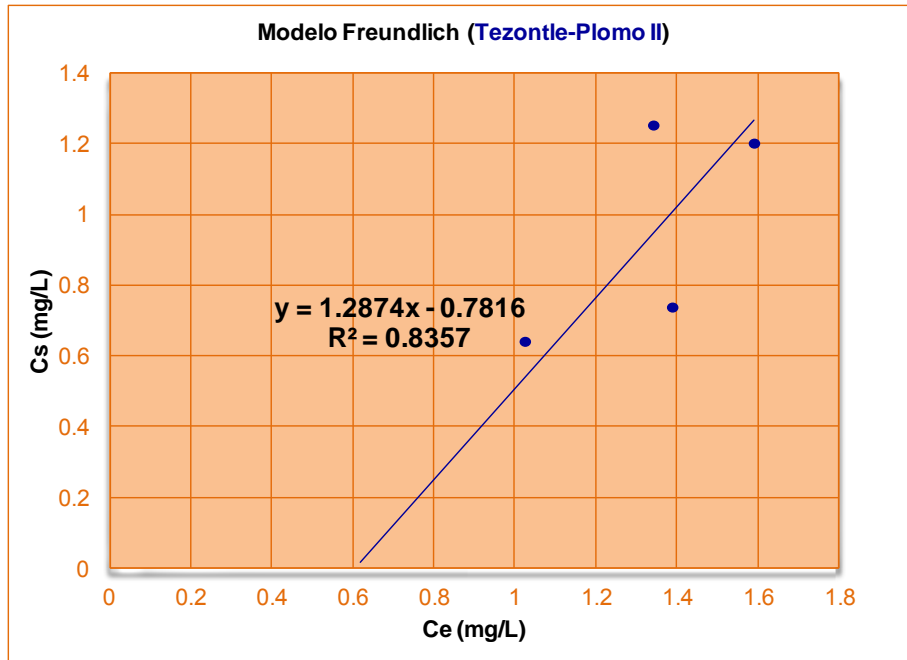


Figura 5.10. Modelo de adsorción de Freundlich para plomo en tezontle con valores promedio

Los resultados anteriores de remoción de plomo por medio de adsorbentes derivados de escoria volcánica se encuentran por arriba de los reportados por Kwon y col (2005) y muy similares a los indicados por Stone y Mudroch.

Con los anteriores resultados cabe mencionar que, independientemente de la cantidad de plomo adsorbido por el tezontle, es destacable el buen ajuste a los modelos lineal y de Freundlich, con lo cual la cantidad de metal a adsorber por el materia de empaque es predecible de manera empírica en concentraciones iniciales que se encuentren dentro del rango de las utilizadas para el presente estudio.

En cuanto a la adsorción de plomo en piedra de río, los resultados indican que no hubo ajuste del modelo lineal, ya que el coeficiente de correlación fue sumamente bajo. En efecto, la **Figura 5.12** indica que el valor de dicho coeficiente es de 0.144, mientras que la **Figura 5.13** señala un coeficiente de 0.82 para el modelo de adsorción de Freundlich, el cual es un valor alto, aunque el último punto de la gráfica exhibe un decaimiento

demasiado abrupto como para poder explicar por este modelo las tendencias de adsorción.

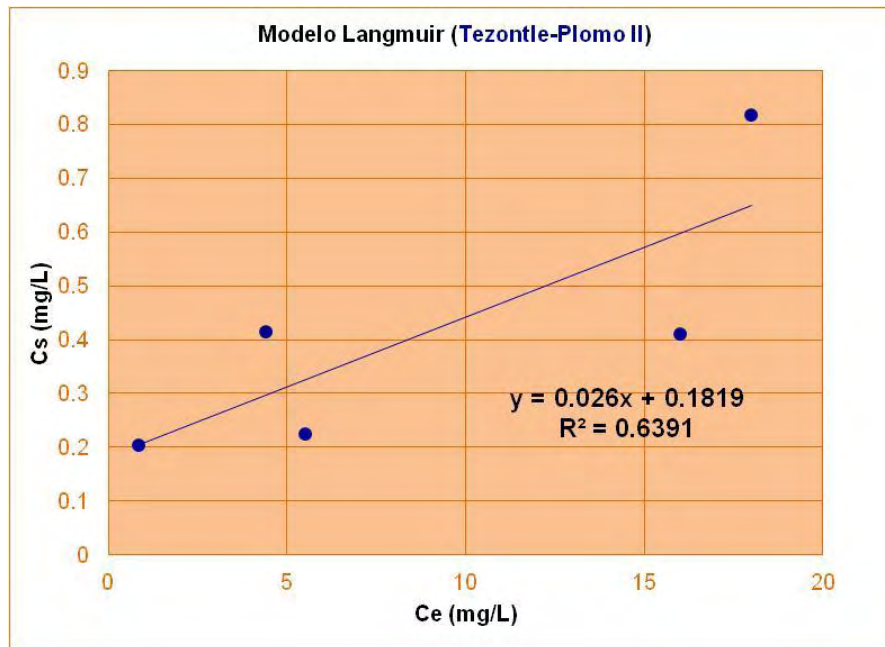


Figura 5.11. Modelo de adsorción de Langmuir para plomo en tezontle con valores promedio

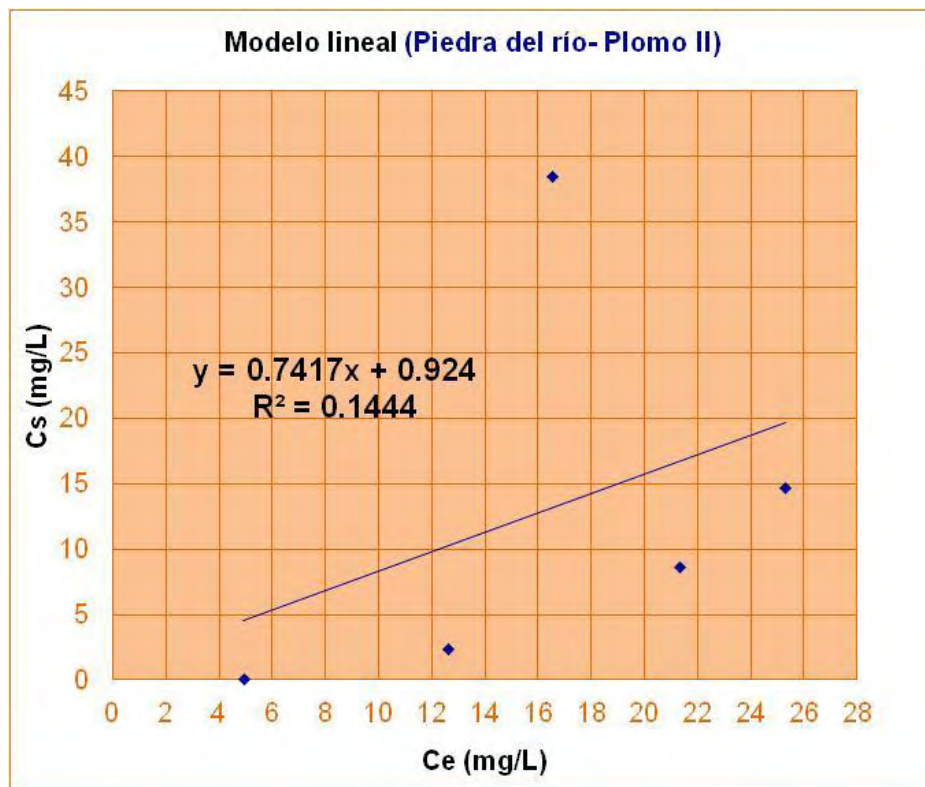


Figura 5.12. Modelo lineal de la adsorción de plomo en piedra de río con valores promedio

Por su parte, la **Figura 5.14** muestra el modelo de adsorción de Langmuir con un coeficiente alto de 0.97, a pesar de que este modelo se asocia con materiales biológicos (o con alto contenido de carbono) como adsorbentes (Leyva, 2010).

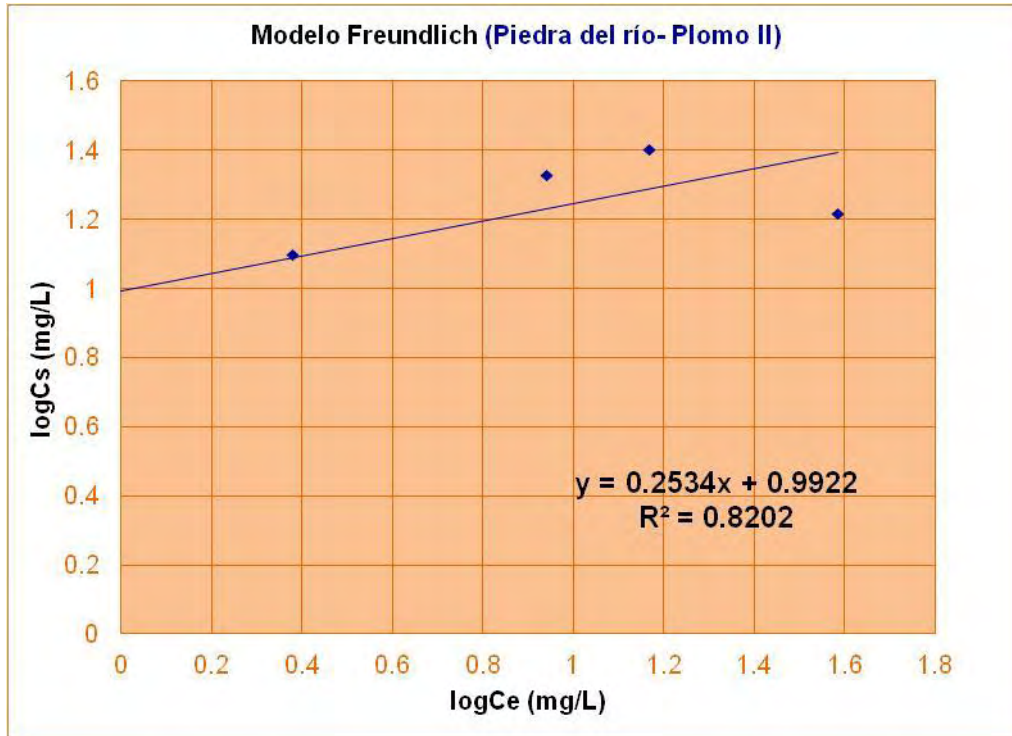


Figura 5.13. Modelo de adsorción de Freundlich para plomo en piedra de río como con valores promedio

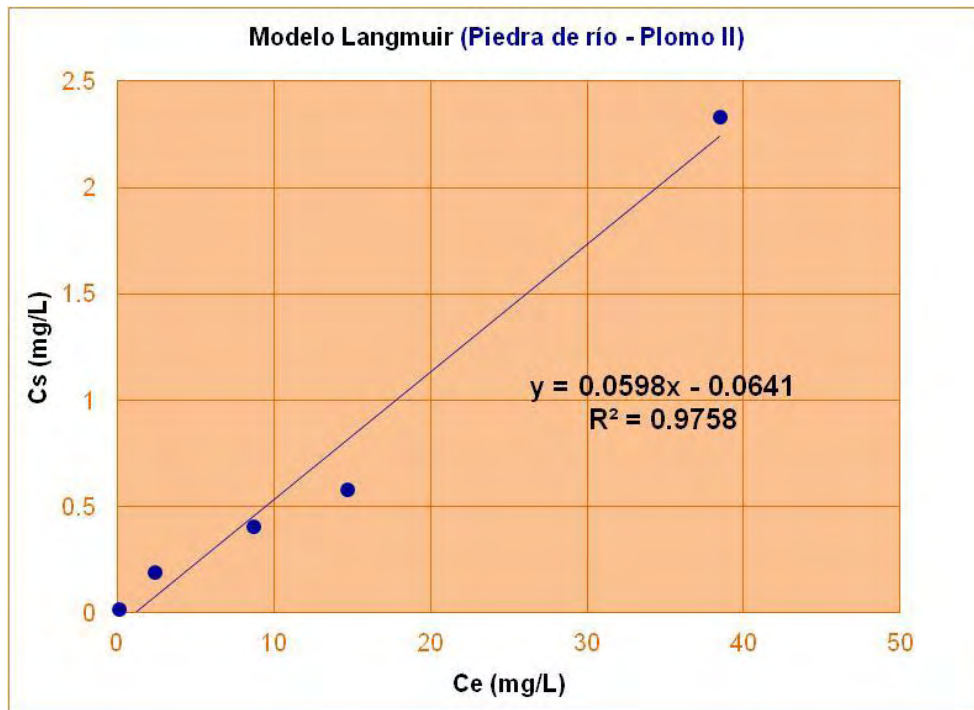


Figura 5.14. Modelo de adsorción de Langmuir para plomo en piedra de río como con valores promedio

Esto posiblemente se relacione con el alto contenido de sílice de la piedra de río (64%), ya que este elemento químico exhibe una alta capacidad de intercambio iónico con metales como el plomo y cadmio. En efecto, las zeolitas han demostrado eficientes resultados al respecto por su alto contenido de sílice, siendo utilizadas en procesos industriales (Kwon y col., 2005).

Aunado a lo anterior, la piedra de río a diferencia del tezontle, tiene muy bajo contenido de hierro (1.35%) y aluminio (6.1%), que son metales que interfieren con la adsorción de plomo tanto por quimiosorción como por intercambio iónico (Leyva, 2010).

5.4. Comparación de los coeficientes de correlación

En la **Figura A.1.1** se presenta el análisis estadístico que se encuentran en el Anexo A.1 y en la Tabla 5:3 y las Figuras 5.15 y 16 se muestra un resumen.

TABLA 5.3. Coeficiente de correlación de los metales pesados con base en su medio de empaque

TEZONTLE			
	MODELO LINEAL	MODELO FREUNDLICH	MODELO LANGMUIR
	(R ²)	(R ²)	(R ²)
CROMO (VI)	0.7004	0.7900	0.4972
PLOMO (II)	0.9644	0.8357	0.6391

PIEDRA DE RIO			
	MODELO LINEAL	MODELO FREUNDLICH	MODELO LANGMUIR
	(R ²)	(R ²)	(R ²)
CROMO (VI)	0.8475	0.9853	0.5309
PLOMO (II)	0.1444	0.8202	0.9758

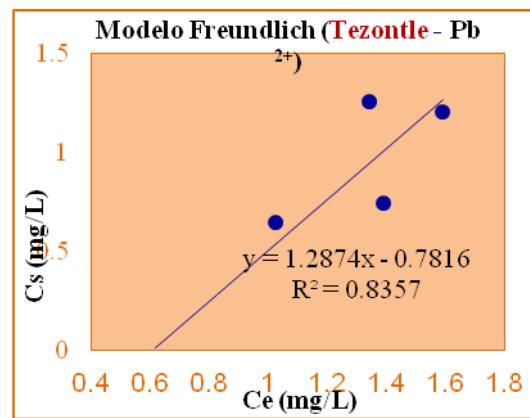
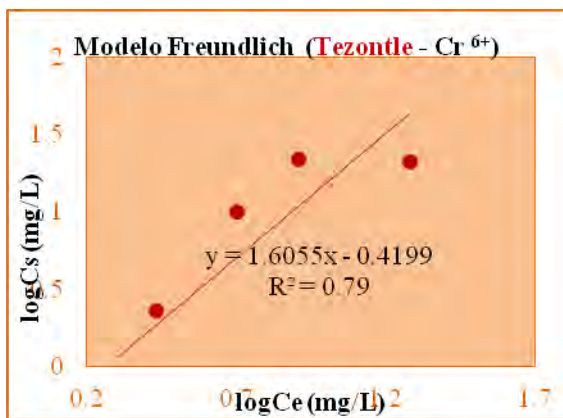


Figura 5.15. Modelo de las isotermas de Freundlich para los iones de cromo (VI) y plomo (II) adsorbidos sobre el tezontle

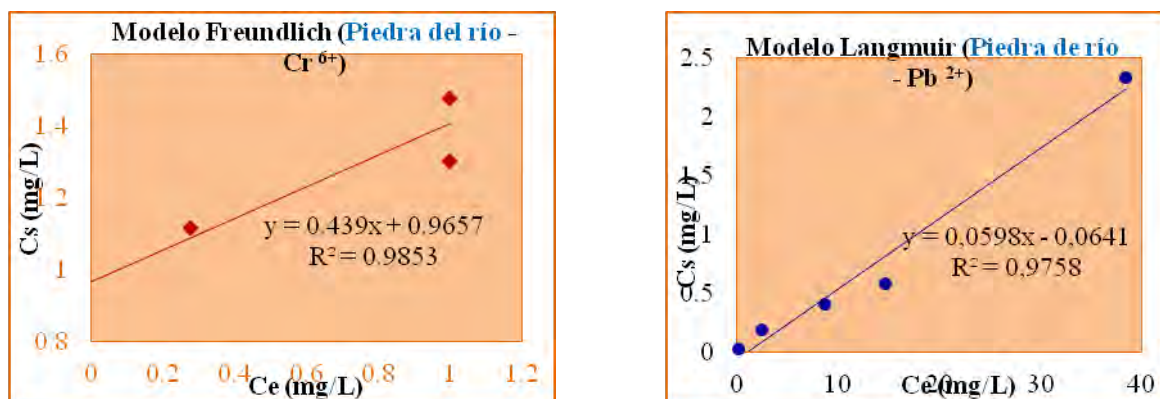


Figura 5.16 Comparación de modelos de adsorción Freundlich y Langmuir

5.5. Comparación de los niveles de adsorción

A continuación se presentan los análisis estadísticos para contrastar la capacidad de adsorción de los dos materiales de empaque utilizados y del tezontle en presencia de plomo (aplicable sólo para el cromo) para conocer si existen diferencias al respecto, independientemente del modelo de adsorción que más haya explicado la tendencia de adsorción.

Acorde con lo anterior, en las **Figuras A.1.1 y A.1.2 del Anexo A.1** se observa que para las adsorciones de cromo y plomo, respectivamente, no existen diferencias significativas ($P > 0.05$) al variar el material de soporte o al tener presencia de plomo en la solución para el caso del cromo.

Así mismo, las **Figuras A.1.3 y A.1.4** muestran la dispersión de los datos para cada caso, pudiéndose observar que a pesar de los diferentes valores promedio, la varianza de los datos fue muy similar tanto para el cromo como para el plomo, dando lugar a la similitud estadística entre los tipos de materiales de empaque.

A pesar de que los resultados estadísticos denotan ausencia de diferencias entre la cantidad de metal pesado susceptible a adsorber ($P > 0.05$), es sumamente importante considerar los modelos de adsorción para predecir o establecer criterios de diseño para la implementación de sistemas de adsorción de metales pesados.

También se han reportado muy altos porcentajes de remoción de iones Cu (II), Cd (II), Co (II), Hg (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) y Zn (II) en agua, sin presentar selectividad (Acevedo y col., 2007; 2009). En estos trabajos se realizó el estudio de las isotermas de Langmuir para los iones observando comportamientos muy diferentes entre los coeficientes calculados para cada ión. Esto implica que el mecanismo de adsorción presente no es el mismo para todos. Se realizó el cálculo de la capacidad de intercambio iónico del tezontle, el cual resultó muy bajo y se plantea que debido a la superficie específica tan baja determinada, el fenómeno de fisorción superficial no es el que se presenta, sino una quimisorción que no es intercambio iónico (Otazo-Sánchez y col., 2011).

En el experimento de Rosales-Landeros, 2014 se llevó a cabo una interacción entre el Cr (VI) y el tezontle de tipo química, que corresponden a silicato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)$ y óxido de calcio - cromo $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, lo que indica una reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Capítulo VI

Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusiones

Con base en los objetivos planteados en el presente proyecto, así como en el análisis de los resultados descritos, se estructuraron las siguientes conclusiones.

La adsorción de plomo en la piedra de río presentó un mejor ajuste utilizando el modelo Langmuir, con una correlación de 0.97, lo que significa que en dicho material de empaque, por solo poseer un espacio en la superficie del adsorbente y no existir una superposición de iones metálicos, el plomo será adsorbido a medida que existan sitios activos y esto ocurre de manera finita.

En los experimentos de adsorción de plomo y cromo en tezontle, el mejor ajuste se encontró aplicando el modelo de Freundlich (a pesar de una mayor porosidad ocluida), concluyéndose que existe un número infinito de sitios disponibles para la adsorción, cuando menos en el orden de las concentraciones empleadas.

Se considera que esto se debió a que la superficie del tezontle es muy heterogénea ya que contiene diversos tipos de sitios activos; sin embargo, la afinidad entre los metales pesados y el medio de empaque es limitada para futuras aplicaciones.

Las pruebas de adsorción implementadas fueron apropiadas para los materiales adsorbentes seleccionados para su estudio y experimentación.

Las pruebas de adsorción implementadas en el presente proyecto fueron apropiadas para los materiales adsorbentes seleccionados, así como el rango de concentraciones utilizadas, ya que en todos los casos, se obtuvo un alto coeficiente de correlación en al menos un modelo de adsorción, destacando que las concentraciones evaluadas se encuentran en el rango de las reportadas para efluentes de industrias propias de la rama.

Con los resultados obtenidos, es posible contribuir a los criterios de diseño de los humedales artificiales implementados para la remoción de metales pesados, ya que estos sistemas utilizan los materiales de empaque evaluados en el presente estudio y cumplen con los requisitos para el tratamiento de aguas residuales convencionales.

A pesar de que los análisis estadísticos revelaron la ausencia de diferencias significativas entre los materiales de empaque evaluados, para la apropiada propuesta de criterios de diseño es benéfico utilizar, según el metal pesado, el material que haya presentado el modelo de adsorción con mayor coeficiente de correlación, ya que la predicción de remoción será más apegada a la realidad.

6.2. Perspectivas

Es importante realizar pruebas microbiológicas para evaluar la adsorción o absorción de metales por parte de la biomasa microbiana (Rathnayake y col., 2009; Salgado-Bernal y col., 2010).

Ante la problemática expuesta, los sistemas de humedales se pueden aplicar para la remoción de metales pesados, debido a los procesos combinados que resultan entre la vegetación, el medio de empaque y las bacterias (Vymazal, 2007).

Aunado a esto, existen trabajos recientes sobre aislamientos bacterianos expuestos a disoluciones con metales pesados (Rathnayake y col., 2009; Salgado-Bernal y col., 2010) que sugieren el uso de bacterias tolerantes a metales pesados para bioaumentar la capacidad de remoción y/o estabilidad de los humedales artificiales en el tratamiento de metales pesados.

En efecto, en estudios realizados por Amábilis-Sosa y col. (2013), se ha demostrado una mayor eficiencia de remoción en sistemas de humedales inoculados que en los no inoculados. Los autores describen el papel que desempeñan las bacterias y la vegetación. Sin embargo, no se encuentra definido a detalle el papel que desempeña el medio de empaque de los sistemas, ya que en un principio no se esperaba encontrar remoción de su parte. Sin embargo, los resultados de Amábilis-Sosa y col. (2013) indican que alrededor de una cuarta parte de la remoción se debió al medio de empaque.

En este sentido, el estudio de la adsorción que exhiben algunos materiales puede ser útil para maximizar la remoción de metales pesados y poder complementar parámetros de diseño de los humedales artificiales para la remoción de estos contaminantes con fundamentos científicos.

ANEXOS

Anexo A.1. Datos experimentales

Análisis estadístico ANDEVA

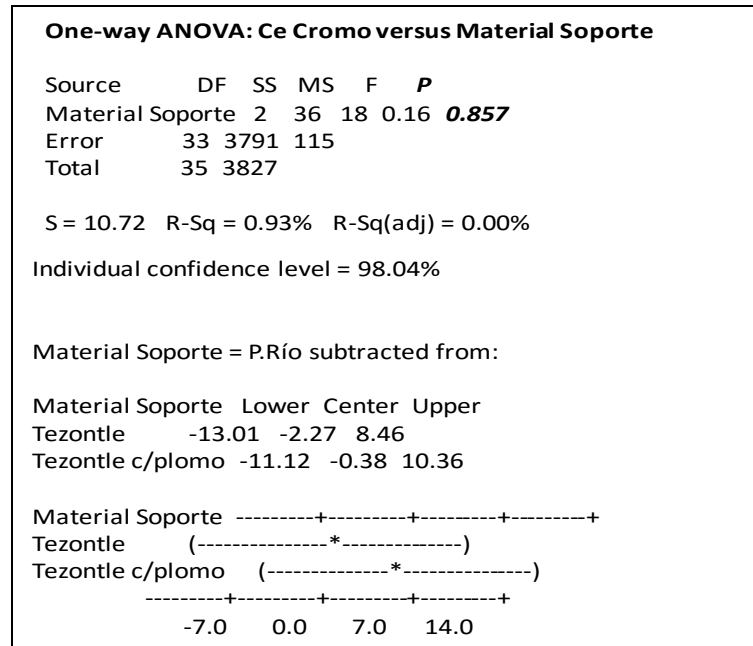


Tabla A.1.1. Datos de análisis de varianza, ANDEVA, para la adsorción de cromo con tres medios de empaque diferentes

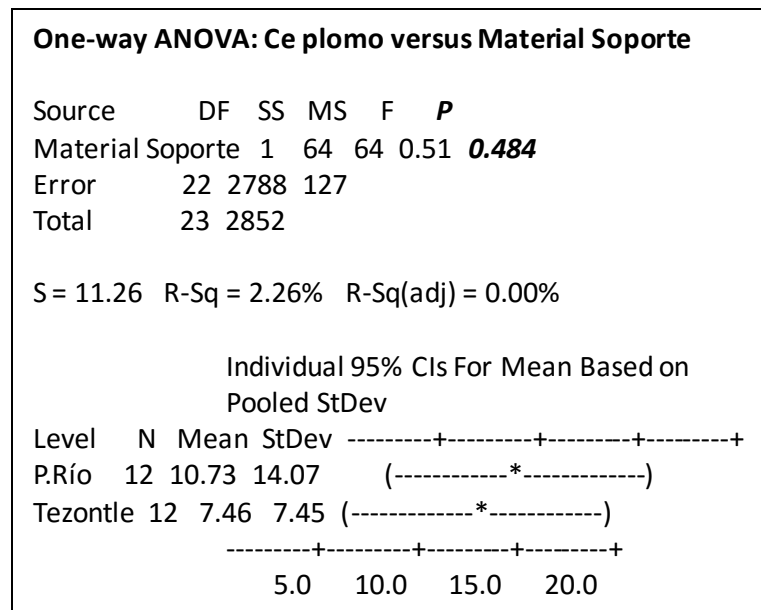


Tabla A.1.2. Datos de análisis de varianza, ANDEVA, para la adsorción de plomo con dos medios de empaque diferentes

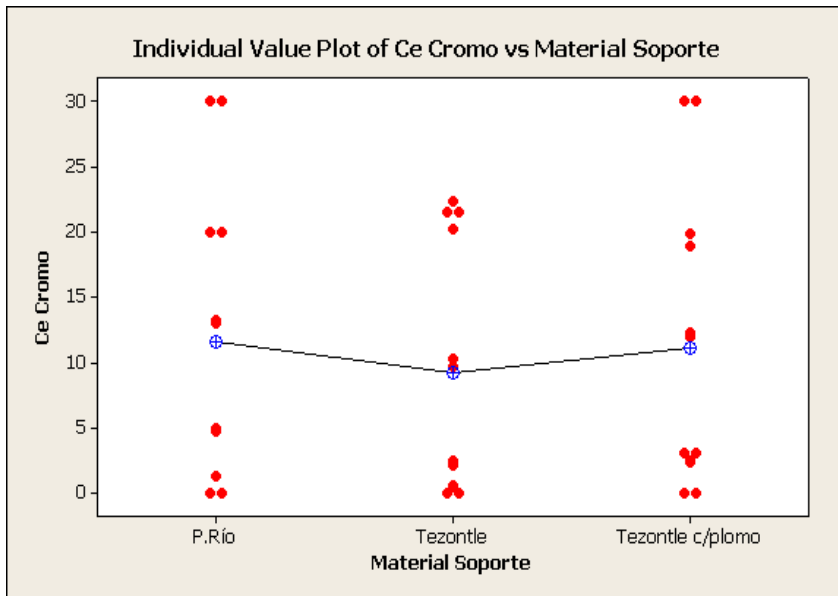


Tabla A.1.3. Gráfica de la cantidad de cromo adsorbida en los diferentes materiales de empaque indicándose promedios y dispersión

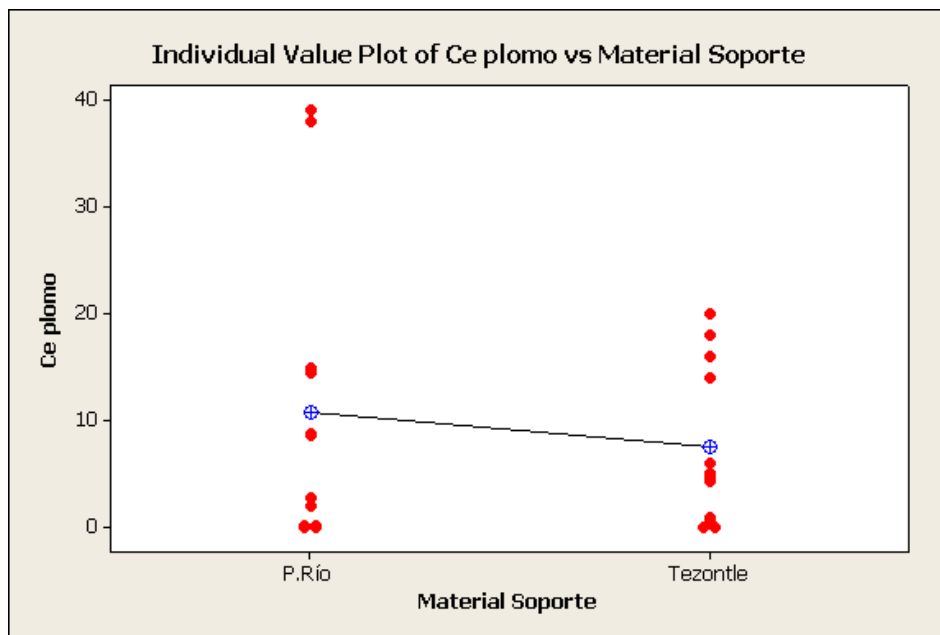


Tabla A.1.4. Gráfica de la cantidad de plomo adsorbida en los diferentes materiales de empaque indicándose promedios y dispersión

Anexo A.2. Acervo fotográfico



Figura A.2.1. Usos constructivos y ornamentales de la piedra de río (parte superior de la figura) y el tezontle (parte inferior de la figura) en México (Fotos de esta investigación)



Figura A.2.2. Materiales de empaque utilizados. En el lado izquierdo tezontle y lado derecho piedra de río. Ambos con el mismo tamaño de partícula graduada.



Figura A.2.3. Muestras para las pruebas de adsorción por lotes. En la fotografía de arriba se muestran los matraces con el tezontle como medio de empaque y en la fotografía de abajo los de guijarros o cantos rodados o piedras de río para el mismo fin

A.3. Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación

A. Cantidad de reactivos necesario para la etapa experimental. Las **Tablas A.3.1** a la **3** muestran el total de reactivos y materiales que se emplearon durante la experimentación, es decir, lo que se convirtió al final en residuos.

Tabla A.3.1. Preparación de agua residual o solución sintética

NH ₄ Cl	0.5702 g
KH ₂ PO ₄	0.1301 g
KH ₂ PO ₄	0.1101 g
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.95 g

Tabla A.3.2. Cantidades utilizadas roca volcánica (tezontle y/o piedra del río) para la etapa experimental por duplicado

Tezontle

1a	127 g	1b	128 g
2a	124 g	2b	124 g
3a	126 g	3b	127 g
4a	131 g	4b	124 g
5a	127 g	5b	132 g
6a	130 g	6b	126 g

Piedra del río

1a	188 g	1b	190 g
2a	189 g	2b	178 g
3a	189 g	3b	183 g
4a	190 g	4b	179 g
5a	188 g	5b	191 g
6a	193 g	6b	194 g

Tabla A.3.3. Preparación: Para las pruebas de adsorción se añadieron 85 mL de agua residual o solución sintética con cantidades conocidas (concentración) de cromo hexavalente y/o plomo para la detección de adsorción de metales pesados

# Matraz	# Matraz	Concentración de cromo hexavalente (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Concentración de Plomo (II)(PbNO ₃)
1a	1b	0	0
2a	2b	0.485 mL	0.85 mL
3a	3b	0.850 mL	2.55 mL
4a	4b	2.55 mL	5.1 mL
5a	5b	5.1 mL	6.8 mL
6a	6b	6.8 mL	9.35 mL

B. En las **Figuras A.3.1 a 4** se presenta la manera en que fueron tratados y enviados a su destino final de los residuos generados en esta investigación.

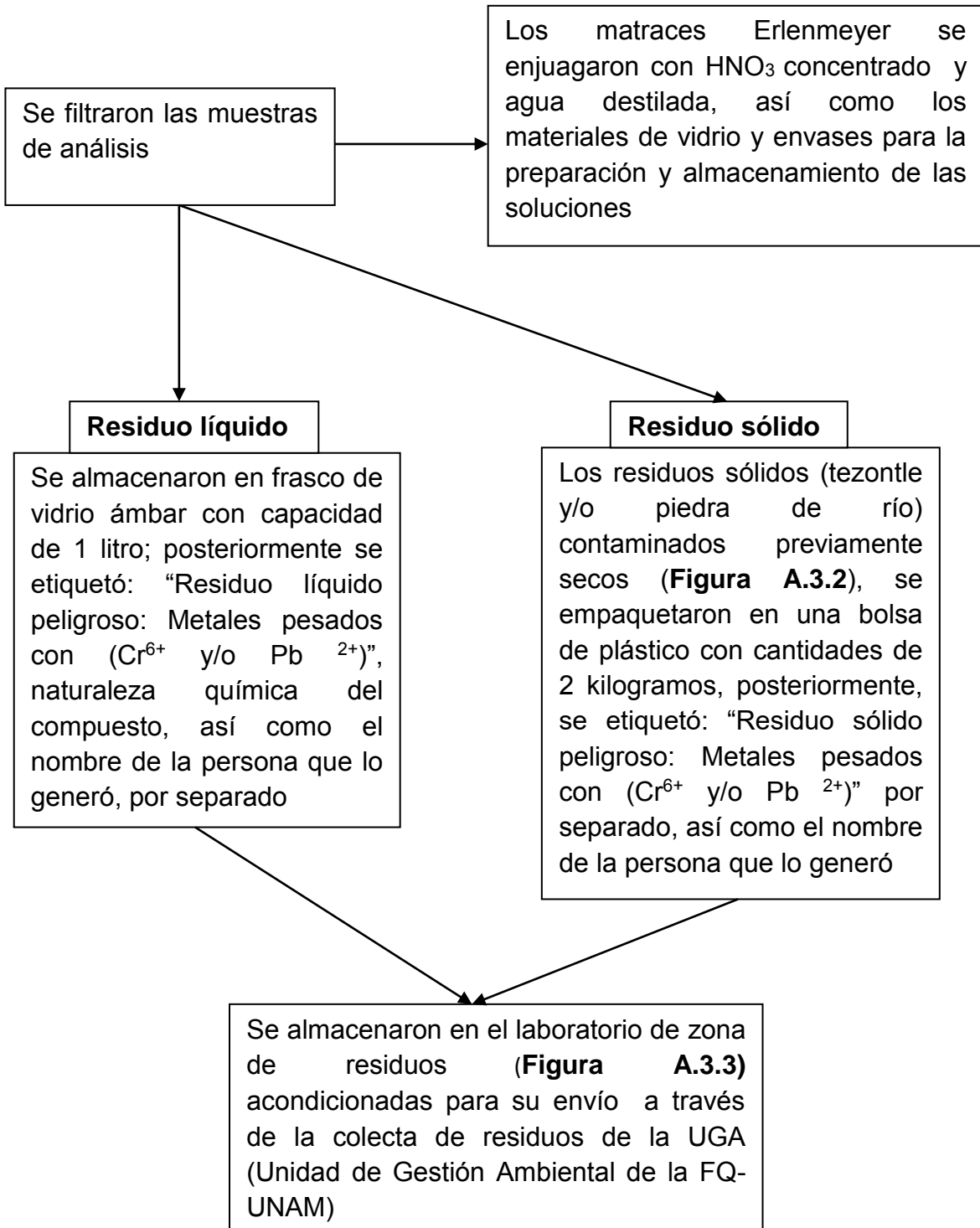


Figura A.3.1. Diagrama de disposición de residuos



Figura A.3.2. Piedra de río contaminada con Cr(VI) y/o Pb(II) seca



Figura A.3.3. Zona de residuos en los Laboratorios 301, 302 y 303

Bibliografía

- Acevedo, A., Gordillo, A., Hernández, J., Ortiz, A., Otazo, E., Prieto, F., Richards, R. 2007. New organo-inorganic materials for water contaminants remediation. **Materials Research Society Spring Meeting Proceedings**. 1007:129-136
- Acevedo A., Gordillo, A., Hernández, J., Ortiz, A., Otazo E., Prieto, F., Richards, R. 2009. Perspectivas Ambientales del uso del tezontle en la descontaminación de iones metálicos en agua. **Estudios Ambientales 2004-2009**. Ed. Universitaria. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 17-20. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.
- Acosta, I., Cárdenas, J., Coronado, E., López, V., Martínez, V. 2010. Remoción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de la cáscara de tamarindo (*Tamarindus indica*). **BioTecnología**. 14(3):11-23. Dirección electrónica: http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2010_3/GALERAS_ART_53FINAL.pdf
- Adebowale, S., Adesola, N.A., Oyebamiji, J. 2006. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. **Int. J. Phys. Sci.** 1:23-26.
- Aguilar-Elguezabal, A., Aguilar-González, M.A., Escalante-García, J.I., Gorokhovskiy, A. 2009. Remoción de plomo en soluciones acuosas por titanato de potasio dopado con sílice. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**. 25(3):125-132.
- Aguilar, M.I., Lloréns, M., Meseguer, V.F., Ortuño, J.F., Pérez-Marín, A.B., Sáez, J. 2009. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. **Chem. Eng. J.** 155(1-2):199-206.
- Akar, T., Akar, S.-T., Incirkus, G., Kaynak, Z., Kavas, E., Tosun, I. 2009. Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. **J. Hazard. Mater.** 171:865-71. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.085.
- Aksoy, N., Aydin, A. 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**. 151:188-194.
- Aksu, Z., Domnez, G. 2002. Removal of chromium from saline wastewater by *Dunaliella* species. **Process Biochem.** 38:751-762.
- Alemayehu, E., Thiele-Bruhn, S., Lennartz, B., 2011. Adsorption behaviour of Cr (VI) onto macro and micro-vesicular volcanic rocks from water. **Separation and Purification Technology**. 78:55-61.
- Amábilis-Sosa, L.E., Siebe, C., Moeller-Chávez, G., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2016. Remoción de mercurio por *Phragmites australis* empleada como barrera biológica en humedales artificiales inoculados con cepas tolerantes a metales pesados. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**. 32(1):47-53.
- Amábilis-Sosa, L.E., Siebe, C., Moeller-Chávez, G., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2015. Accumulation and distribution of lead and chromium in laboratory-scale constructed wetlands inoculated with metal-tolerant bacteria. **International Journal of Phytoremediation**. 17(11):1090-1096
- Amábilis-Sosa, L.E., Jiménez-Guevara, K.V., Ramírez-Burgos, L.I., Siebe-Grabach, C.D., Moeller-Chávez, G.E., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2013. Remoción de metales pesados a través de un humedal artificial inoculado con cepas tolerantes / *Removal of heavy metals through an constructed wetland inoculated -with tolerant strains*. En *Proceedings of the X Latin American Symposium on Analytical Environmental and Sanitary Chemistry / Memorias del X Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria*. Dra.en Ing. Marisela Bernal-González, Profa. Dr.-Ing. María del Carmen Durán-de-Bazúa, Profa. M. en C. Beatriz Espinosa-Aquino, M.en C., Q.A. Rolando Salvador García-Gómez, M. en A. I. QFB Landy Irene Ramírez-Burgos, Dr. Julio Alberto Solís-Fuentes (Eds.). Disco compacto (versión electrónica).

- Pp. 527-536. AMCATH-LIQAYQA, Facultad de Química, UNAM, Instituto de Ciencias, BUAP. ISBN 978-607-7807-11-7. Abril 10-13. Puebla de Zaragoza, Puebla, México.
- Andreu, V., Atria, A.M., Bellú, S., Blanes, P., Frascaroli, M.I., García, S.I., González, J.C., Mangiameli, F., Mogetta, M.H., Salas, J.M., Sala, L.F. 2010. Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. **An. Quím.** 106(2):114-120.
 - Appelo, C.A.J., Postma, D. 1999. A consistent model for surface complexation on birnessite (δ -MnO₂) and its application to a column experiment. **Geochim. Cosmochim. Acta.** 63(19-20):3039-3048.
 - Appelo, C.A.J., Postma, D. 2005. **Geochemistry, groundwater and pollution.** 2ª Ed. 683 págs. CRC Press, Boca Raton, FL, EE.UU.
 - Aranda-García, E., Cristiani-Urbina, E., Cristiani-Urbina, M., Morales-Barrera, L., Netzahuatl-Muñoz, A.R., Pineda-Camacho, G. 2010. Bioreduction of Cr (VI) and chromium biosorption by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl. **J. Biotechnol.** 150:228-228.
 - Arica, M.Y., Bektas, S., Genc, O., Gurisik, E. 2004. Comparison of the heavy metal biosorption capacity of active, heat-inactivated and NaOH-treated *Phanerochaete chrysosporium* biosorbents. **Engineering in Life Sciences.** 4(1):86-89.
 - Arroyave-Londoño, J.F., Florez-García, L.C., Higuera-Cobos, O. F. 2009a. Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros. **Dyna.** 76(160):107-119.
 - Arroyave-Londoño, J.F., Florez-García, L.C., Higuera-Cobos, O.F. 2009b. Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café. **Revista Ingeniería e Investigación.** 29(2):59-64.
 - Athar, M., Farooq, U., Khan, M., Kozinski, J. A. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review. **Bioresource Technology.** 101:5043-53.
 - Babel S., Kurniawan, T. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **J. Hazard. Mater.** 97(1-3):219-243.
 - Bandala, E.R., Cerro-Lopez, M., Kelly-Vargas, K., Reyna-Tellez, S., Sanchez-Salas, J.L. 2012. Biosorption of heavy metals in polluted water using different waste fruit cortex. **Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C.** 37-39: 26-29.
 - Barros, S., Espinoza-Quiñones, F.R., Fiorentin, L.D., Módenes, A.N., Pereira, N.C., Santos, O., Trigueros, D. 2010. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. Reviews. **Journal of Chemical Engineering.** 163(1-2):68-77.
 - Baur, M.E. 2004. Pollution. En **Encyclopedia of Physical Science and Technology.** 3rd Edition, Elsevier, Environmental Science Chapter. University of California Los Angeles, Los Angeles, CA. EE.UU.
 - Belter, A.P., Cussler, E.L., Hu, W.-S. 1988. **Bioseparations: Downstream processing for biotechnology.** Wiley-Interscience Publication. 368 págs. Nueva York, NY. EE.UU.
 - Benavente, M., Betanco, N., Canelo, F., Castro, S., Cerda, R., García, A., López, X. 2013. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando quitosano y quitosano modificado con cobre. **Revista Científica Nexa.** 26(02):56-68.
 - Besoain, E. 1985. **Mineralogía de arcillas del suelo.** IICA .1ª. Ed. San José, Costa Rica.
 - Bozada-Robles, L.M. 2012. **Coatzacoalcos, historia de un ecocidio impune. La Jornada Ecológica.** Diario La Jornada. Suplemento Mensual. Director: Ivan Restrepo. Edición: Laura Angulo. 30 de julio de 2012. Número Especial. Dirección electrónica: <http://www.jornada.unam.mx/2012/07/30/eco-c.html>

- Brady, N., Weil, R. 2008. **The nature and properties of soils**. Pearson Prentice Hall. 14ª edición. 975 p. ISBN 13:978-0-13-513387-3. Nueva York, NY. EE.UU.
- Brown, J., Johnson, P.D., Jefcoat, I.A., Watson, M.A. 2002. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from waste water. **Water Mangement**. 22(5):471-480.
- Bulbulian, S., Durán-Blanco, J.M., Iturbe-García, J.L., López-Muñoz, B.E. 2003. *Sorción de uranio en soluciones acuosas en tres diferentes intercambiadores (tezontle, hidrotalcita y clinoptilolita)*. En **Memorias del Congreso Nacional de Educación Química**. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ, Facultad de Ciencias, UAEM. Carretera México-Toluca Km. 36.5 Salazar, Edo. de México, 05242, Tel.: 015553297200 Ext. 2269, Fax: 015553297301, correo electrónico: belm@nuclear.inin.mx. Septiembre 21-25. Ixtapa, Guerrero, México.
- Bulgariu, D., Bulgariu, L., Macoveanu, M., Malutan, T. 2009. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto lignin. **Adsorption Science and Technology**. 27(4):436-445.
- Burés, S. 1997. **Sustratos**. Ediciones Agrotécnicas. 342 p. Madrid, España.
- Cabrera, L. 2002. **Diccionario de aztequismos**. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibi. Términos nahuas: Luis Reyes-García. Términos latinos (clasificaciones botánicas y zoológicas): Esteban Inciarte. Ed. Colofón S.A. 5ª edición. ISBN 968-867-038-3. México D.F. México.
- Cabrera, R.I. 1999. Propiedades, uso y manejo de sustratos de cultivo para la producción de plantas en maceta. **Revista Chapingo. Serie Horticultura**. 5(1):5-11.
- Campos-García, J., Cervantes, C., Devars, S., Gutiérrez-Corona., Lozano-Talavera, H., Moreno-Sánchez, R., Torres-Guzmán, J.C. 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. Review: **FEMS Microbiology**. 25: 333-347.
- Campos, K., Maldonado, H., Navarro, A., Ramos, K. 2006. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales, cationes divalentes y superficies activas. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. 7(2):113-126.
- Carballo-Suárez, L.M. 2002. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. ISBN: 9587012070, 9789587012071. 433p. Bogotá, Colombia.
- Cartaya, O., Peniche, C., Reynaldo, I. 2008. Cinética de adsorción de iones cobre (II) por una mezcla de oligogalacturónidos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. 9:473-479.
- Cloirec, P.L., Gerente, C., Lee, V.K.C., McKay, G. 2007. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology Rev**. 37:41-127. DOI: 10.1080/10643380600729089
- Cohen, Y. 2001. Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: A review. **Bioresource Technology**. 77:257-274.
- Correa, M. L., Velásquez, J. A., Quintana, G. C. 2012. Uncommon crop residues as Ni (II) and Cd(II) biosorbents. **Ind. Eng. Chem. Res**. 51(38):12456-12462.
- Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D. 1999. Los metales pesados en las aguas (I y II) Acciones químicas. **Revista Ingeniería Química**. 356:213-218.
- Daifullah, A., Girgis, B.S., Gad, H. 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plant. **Materials Letters**. 57:1723-1731.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mereb, M. 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advanced Environmental Research**. 6:533-540.

- Das, N. 2010. Recovery of precious metals through biosorption - A review: ***Hydrometallurgy***. 103(1-4):180-189.
- DiToro, D.M., Horzempa, L.M. 1982 Reversible and resistant components of PCB adsorption - desorption isotherm. ***Environ. Sci. Technol.*** 16(9):594-602.
- DOF. 2009. **DIARIO OFICIAL** (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO.- Se modifica el encabezado de la tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Diario Oficial de la Federación: Jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. México D.F., México.
- DOF. 2011. Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011 Aguas -Determinación de pH – Método potenciométrico. Publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 25 de marzo de 1980. México D.F. México.
- Doran, P.M. 1998. **Principios de ingeniería de los bioprocesos**. Editorial Acribia, 468 págs. Zaragoza, España.
- Dress, R., Wilding, L.P., Smeck, N.E., Senkayi, A.L. 1989. Silica in soils: Quartz and disordered silica polymorphs. En ***Minerals in Soil Environments***. J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds). 2ª ed. S.S.S.A. Book Ser. No. 1 S.S.S.A. Pp. 913- 974. Madison, WI. EEUU.
- Duarte, E., Jaramillo, B.E., Olivero, J. 2009. Remoción de cromo de aguas residuales de curtientes usando quitosano obtenido de desechos de camarón. ***Scientia et Technica***. XV(42):290-295.
- Dubey S. P., Gopal, K. 2007. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. ***J. Hazard. Mater.*** 145(3):465-470.
- Durán, B., Iturbe, J., López, B., Olguín, M. 2009. Uranium sorption on "tezontle" volcanic rock. ***Journal of the Mexican Chemical Society***. 53(4):239-242.
- Elzinga, E.J., Van Grinsven, J.J.M., Swartjes, F.A. 1999. General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. ***European Journal of Soil Science***. 50:139-149.
- EPA. 2000. Manual of constructed wetlands treatment of municipal wastewaters. ***Environmental Protection Agency***. 19 p. Cincinnati, OH. EE.UU.
- Faur-Brasquet, C., Kadirvelu, K., Le Cloirec, P. 2000. Removal of Pb (II), Cu (II) and Ni (II)-by adsorption onto activated carbon cloths. ***Langmuir***. 16:8404-8409.
- Fernández-Ospina, L.M., Martínez Ávila, Ó.M., Ramírez Franco, J.H. 2013. Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. ***Av. Investig. Ing.*** 10(1):42-49.
- Fierro, A., González, M., Montiel, D., Olivares, J., Romualdo, J., Ruiz, D. 2008. Uso de sustratos en contenedores, una práctica común en la horticultura ornamental, es práctica agrícola sostenible. Artículo electrónico. Fecha de consulta: 15 Octubre, 2012. http://www.somas.org.mx/imagenes_somas2/pdfs_libros/agriculturasostenible6/61/47.pdf
- Figueiredo, H., Fonseca, B., Queiroz, A., Rodrigues, J., Tavares, T. 2011. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. ***Geoderma***.164(3-4):232-237.

- Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., Villaescusa, I. 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. **Water Res.** 38(4):992-1002.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. **Journal of the American Chemical Society.** 57:385-479.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metals ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management.** 92:407-418.
- Gandhimathi, R., Mohan, S. 2009. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. **J. Hazard. Mater.** 169(1-3):351-359.
- Garcés-Jaraba, L., Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á. 2015. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. **Tecno.Lógicas.**18(34):109-123. Instituto Tecnológico Metropolitano Medellín, Colombia.
- García-Villegas, V.R., Guzmán-Lezama, E.G., Maldonado-García, H.J., Pumachagua-Huertas, R., Yipmantin-Ojeda, A.G. 2011. Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. **Revista de la Sociedad de Química del Perú.** 77(3):173-181.
- Gómez-Rengifo, V.E., Velásquez-Jiménez, J.A. Quintana-Marín, G.C. 2013. Lignina como adsorbente de metales pesados: Revisión del estado del arte. **Investigaciones Aplicadas.** 7(2):74-85.
- Greenpeace México A.C. 2014. Ríos tóxicos: Lerma y Atoyac. La historia de negligencia continúa. Guevara, S., Arellano, O., Fricke, J. Dirección electrónica: <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Rios%20t%C3%B3xicos%20Lerma%20y%20Atoyac-WEB.pdf>
- Guo, W.S., Hai, F.I., Hossain, M.A., Nghiem, L.D., Ngo, H.N., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. 2014. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. **Bioresource Technology.** 160:79-88.
- Huheey, J.E. 1981. **Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad.** 2ª Ed. Harla, 950 p. México D.F. México.
- Huterwal, G.O. 1988. **Hidroponía.** Editorial Albatros SACI. Buenos Aires, República Argentina.
- Kadleck, R. H., Wallace, S. 2009. **Treatment wetlands.** Second edition. CRC Press. ISBN-13:978-1566705264. 15 p. Boca Ratón, Florida. EE.UU.
- Kilicarslan, S., Lhan, M., Nourbakhsh, S., Ozdag, H. 2004. Removal of chromium, lead and copper from industrial waste by *Staphylococcus saprophyticus*. **Turk. Electron. J. Biotechnol.** 2:50-57.
- Klewer, H., Langhoff, J., Weissenfels, W. 1992. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) by soils particles-influence on biodegradability and biotoxicity. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 36:689-696.
- Kousalya, G.N., Meenakshi, S., Rajiv-Gandhi, M. 2010. Sorption of chromium (VI) using modified forms of chitosan beads. **Int. J. Biol. Macromol.** 47(2):308-15.
- Kwon, J.S., Yun, S.T., Kim, S.O., Mayer, B., Hutcheon I. 2005. Sorption onf Zn (II) in aqueous solutions by scoria. **Chemosphere.** 60:1416-1426.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society.** 40(9):1361-1403.

- Leyva, R. 2010. **Fundamentos de adsorción**. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México, [en línea]. [consultado 29 de junio 2012]. Dirección electrónica:
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/docs/taller08/Presentaciones/4c%20Fundamentos%20de%20Adsorcion%20Roberto%20Leyva.pdf>
- Lia, S.Y., Guo, Y., Li, L. 2006. Study on the process, thermodynamical isotherm and mechanism of Cr (III) uptake by *Spirulina platensis*. **J. Food Eng.** 75:129-136.
- Manahan, S.E. 2007. **Introducción a la química ambiental**. Coed. UNAM-Editorial Reverté. Barcelona-Ciudad de México.
- Manzanares-Acuña, E., Vega-Carrillo, H.R., Salas-Luévano, M.A., Hernández-Dávila, V.M., Letechipía-de León, C., Bañuelos-Valenzuela, R. 2006. Niveles de plomo en la población de alto riesgo y su entorno en San Ignacio, Fresnillo, Zacatecas, México. **Salud Pública Méx.** 48(3):212-219.
- Manzanares-Acuña, E., Vega-Carrillo, H.R., Escobar-León, M.C., Letechipía-de León, C., Guzmán-Enríquez, L.J., Hernández-Dávila, V.M., Salas-Luévano, M.A. 2004. **Evaluación de riesgos ambientales por plomo en la población de Vetagrande, Zacatecas, México**. Reporte final: UaEN/RI-02-PbVG/INE-02/03081204. Pub. Universidad Autónoma de Zacatecas. Febrero de 2005. Dirección electrónica: http://www.inecc.gob.mx/descargas/sqre/inf_vetagrande_final_1004_e_ine_final.pdf.
- Mao, J., Vijayaraghavan, K., Won, S-W., Yun, Y-S. 2009. Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption: A review. **Bioresource Technology.** 100(3):1463-1466.
- Maron, S.H., Prutton, C.F. 2004. **Fundamentos de fisicoquímica**. LIMUSA Noriega Editores. Pp. 822-834. México D.F. México.
- Marshall, W.E., Seo, C.W., Vaughan, T. 2001. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology.** 78:133-139.
- Masters, G.M., Ela, W.P. 2008. **Introduction to environmental engineering and science**. Tercera edición, Prentice Hall. Pp. 47-49. EE.UU.
- Méndez-García, T., Rodríguez-Domínguez, L., Palacios-Mayorga S. 2000. Impacto del riego con aguas contaminadas, evaluado a través de la presencia de metales pesados en suelos. **Terra** 18(4): 277-288.
- Mendoza-Espinosa, L.G., Stephenson, T. 1999. A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment. **Environmental Engineering Science**, 16(3):201-216.
- Mohan, S., Sreelakshmi, G. 2008. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk: A review. **J. Hazard. Mater.** 153:75-82.
- Nava-Ruiz, C., Méndez-Armenta, M. 2011. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). **Arch. Neurocién. (Mex.)** 16(3):140-147.
- Noyola-R., A., Vega-G., E., Ramos-H., J.G., Calderón-M., C. 2000. **Alternativas de tratamiento de aguas residuales**. Tercera edición. Manuales IMTA. México.
- Orozco, R., Marfá, O., Burés, S. 1995. Water status of graded perlites. **ISHS Acta Hort.** 401:137-144.
- Otazo-Sánchez, E.M., Ortiz, P., Richards-Urbe, R.M., Ponce-Lira, B. 2011. Materiales funcionales para la remoción de iones metálicos contaminantes del agua. En **Avances en impacto, tecnología y toxicología ambiental**. C. González-Ramírez (ed.). Pp. 85-118. Editorial Universitaria. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. ISBN 978-607-482-163-5. Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

- Pablo-Ribas, J., Sans-Fonfría, R. 1989. **Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos**. Alfaomega Boixareu Editores Marcombo, S.A. 153 pags. Barcelona, España.
- Pacheco-Tanaka, M.E., Pimentel-Frisancho, J.P., Roque-Villanueva, W.F. 2010. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). **Revista de la Sociedad Química del Perú**, 76(3):279-292.
- Padmesh, T., Sekaran, G., Velan, M., Vijayaraghavan, K. 2006. Application of two and three parameter isotherm models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. **Bioremediation Journal**. 10(1-2):34-44.
- Perry, R.H., Chilton, C.H., Kirkpatrick, S.D. 1973. **Chemical Engineers' Handbook**. Fifth Edition. Section 21. McGraw-Hill. Nueva York, NY. EEUU.
- Pinzón-Bedoya, M.L., Cardona-Tamayo, A.M. 2010. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. **Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas**. 8(1):21-30.
- Pinzón-Bello, J.A., Silva-Giraldo, G.D.1999. Estudio de la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita natural y homoiónica de sodio. **Revista Colombiana de Química**. 28(2):37-47.
- Ramalho, R.S. 2003. **Tratamiento de aguas residuales**. Ed. Reverté S.A. Pp. 586, 591, 605. Barcelona, España.
- Rathnayake, V. N., Megharaj, M., Bolan, N., Naidu R. 2009. Tolerance of heavy metals by gram positive soil bacteria. World Academy of Science, **Engineering and Technology**. 53:1185-1189.
- Raviv, M., Wallach, R., Silber, A., Bar-Tal, A. 2002. **Substrates and their analysis**. Dirección electrónica: <http://www.fao.org/hortivar/scis/doc/publ/8.pdf>
- Rodas-González, M. 2008. **Tectosilicatos: Feldespatos**. Departamento de Cristalografía y Minerología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. España. Dirección electrónica: <https://www.ucm.es/crismine/textos-docentes>.
- Roig-Marino, B. 2006. **Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con cromo**. Universitat Politècnica de Catalunya. Dirección electrónica: <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3153>
- Rosales-Landeros, C. 2014. **Estudio de la remoción de Cr (VI) presente en soluciones acuosas empleando un silicato natural y modificado**. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de Mexico. Toluca, Mex., México.
- Ruiz, V., Tejada, C., Villabona, Á. 2012. Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. **Ingenium**. 6(14):11-21. Dirección electrónica: <http://revistas.usc.edu.co/index.php/Ingenium/article/view/189/174>
- Salgado-Bernal, I., Cruz-Arias, M., Carballo-Valdés, M.E., Martínez-Sardiñas, A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2010. **Interacción de aislados bacterianos rizosféricos con metales de importancia ambiental: futura aplicación en el tratamiento de aguas**. En Sexto Minisimposium Internacional sobre la Remoción de Contaminantes de Aguas, Atmósfera y Suelos. ISBN 978-607-7807-04-9. Pp. 280-291.

- UNAM y AMCATH (Academia Mexicana de Ciencias, Artes, Tecnología y Humanidades, A.C.). 8-11 de septiembre. México D.F. México.
- Sauve, S., Henderson, W., Allen, H.E. 2000. Solid-Solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. ***Environmental Science Technology***. 34:1125-1131.
 - Secretaría de Salud. 2006. Programa de Acción: Protección Contra Riesgos Sanitarios. Sistema Federal de Protección Sanitaria. ISBN 970-721-129-6. 20 pp. México D.F. México.
 - Seng, H., Wang, Y. T. 1994. *Biological reduction of chromium by E. coli*. ***Journal of Environmental Engineering***. 20:560-572.
 - Soto-Esquivel, M.G., Guido-Zárate, A., Guzmán-Aguirre, S., Mejía-Chávez, A.G., García-Gómez, R.S., Huanosta, T., Padrón-López, R.M., Rodríguez-Monroy, J., Mijaylova-Nacheva, P., Buitrón-Méndez, G., Durán-de-Bazúa, C. 2013. Algunos aspectos interesantes de sistemas de humedales a escala de laboratorio y de banco en México. ***Revista Química Central de la Facultad de Ciencias Químicas (Ecuador)***. 3(2):53-65.
 - Srinivasan, A., Viraraghavan, T. 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents. A review. ***Journal of Environmental Management***. 91(10):1915-1929.
 - Steiner, A. 1984. The universal nutrient solution. In: ISOSC Proceedings 6th International Congress on Soilless ***Culture***. Pp. 633-649. The Netherlands.
 - Stone, M., Mudroch A., 1989. The effect of particle size, chemistry and mineralogy of river sediments on phosphate adsorption. ***Environmental Technology Letters***. 10(5):501-510.
 - Tuñón, I. 2009. ***Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea***. Apuntes de Química Física Avanzada. Departamento de Química Física Universitat de València. 32 págs. Dirección electrónica: http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Tema_Interfase2008.pdf
 - Vaca, M., Torres, L.G., Jiménez, B., Monroy, M.M. 1996. ***Aplicación del tezontle al tratamiento terciario de las aguas residuales***. En XXI Congreso ANIAC, Academia Nacional de Ingeniería, A.C. México D.F. México.
 - Vovk, G. 1997. ***Adsorption studies of tin chalcogenides***. A thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Masters of Science, Graduate Department of Chemistry, University of Toronto. Ottawa. Canadá. Página electrónica: <https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/11509/1/mq28761.pdf>.
 - Vymazal J. 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. ***Science of the Total Environment***. 380(13):48-65.
 - Wallach, R., Da Silva, F.F., Chen, Y. 1992. Hydraulic characteristics of tuff (scoria) used as a container medium. ***Journal of America Society Horticultural Science***. 117:415-421.
 - Wankasi, M. 2006. Sorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution by chloride complexation. ***Soil & Sediment Contamination J.*** 11(6):841-859.
 - Warren, L.A. 2005. ***Biofilms and metal geochemistry: The relevance of microorganism induced geochemical transformations***. En SGM Symposium 65: Micro-organisms and Earth systems-Advances in Geomicrobiology. G.M. Gadd, K.T. Semple, H.M. Lappin-Scott (Eds). Pp. 11-28. Cambridge University Press.
 - Wells, F.A. 1978. ***Química inorgánica estructural***. 1ª. Ed. Reverté, 1154p. Barcelona.

- WHO. 2003. Geneva, Switzerland. **Chromium in drinking-water**. Dirección electrónica: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
- Wu, P., Zhou, Y. 2009. Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban storm water using four sorbents: a porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel: A review. **J. Hazard. Mater.** 168(2-3):674-680.
- Xuan, Z., Tang, Y., Li, X., Liu, Y., Luo, F. 2006. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. **Biochemical Engineering Journal.** 31(2):160-164.