



SEP

SNEST

TNM

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**  
**Instituto Tecnológico de Toluca**

**“REMOCIÓN DE PLOMO Y CROMO EN  
MUESTRAS ACUOSAS UTILIZANDO  
RAQUIS DE *Zea mays*”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**OLIVIA JUÁREZ ROBLES**  
**No. CONTROL 1228M1094**

**DIRECTORA DE TESIS:  
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN**  
**CODIRECTOR DE TESIS:  
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2014**

"2014, Año de Octavio Paz"

Metepec, Méx., 22/Agosto/2014

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

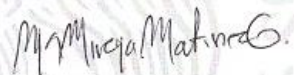
DEPI-395-644/2014

DRA. YESICA I. SAAVEDRA BENÍTEZ  
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "REMOCIÓN DE PLOMO Y CROMO EN MUESTRAS ACUOSAS UTILIZANDO RAQUIS DE *Zea mays*", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. OLIVIA JUÁREZ ROBLES, con número de control 1228M1094 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

  
DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN  
DIRECTORA DE TESIS

  
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS  
CO-DIRECTORA DE TESIS

  
DRA. GRACIELA ZANAZA ORTEGA  
REVISORA

  
DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL  
REVISORA

  
DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA  
REVISORA



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149,  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7206,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



"2014, Año de Octavio Paz"

Metepec, Méx., 25/Agosto/2014

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-648/2014

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. OLIVIA JUÁREZ ROBLES**  
Candidata al Grado de Maestra en Ciencias,  
en Ingeniería Ambiental  
**PRESENTE.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"REMOCIÓN DE PLOMO Y CROMO EN MUESTRAS ACUOSAS UTILIZANDO RAQUIS DE Zea Mays"** la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**

  
**DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENÍTEZ**  
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE TOLUCA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN

YISB/MICM



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149  
Metepec Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



## DEDICATORIA

A mi esposo y a mis hijos  
A mis padres y a mis hermanas

“Nuestra mayor gloria no está en haber caído nunca, sino en levantarnos  
cada vez que caemos”

Oliver Goldsmith

## AGRADECIMIENTOS

Al Dios el amigo que nunca falla

Agradezco por la colaboración en este trabajo:

Al Instituto Tecnológico de Toluca y al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la misma institución por las instalaciones brindadas para la realización de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado.

Al Dirección General de Educación Superior Tecnológica DGEST por los fondos destinados para la investigación con el número de proyecto 4626.12-P.

Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología COMECyT por los apoyos económicos para asistir al congreso y la impresión de tesis.

Al mi Directora de Tesis: Dra. María del Carmen Carreño de León por haberme permitido participar en este proyecto e incorporarme a su grupo de trabajo, por sus sugerencias y observaciones así como las facilidades que me fueron otorgadas.

Al la Dra. María Sonia Mirza Martínez Gallegos, Dra. María del Consuelo Hernández Berriol, Dra. Claudia Rosario Muro Uribe y Dra. Graciela Zarazúa Ortega por su atenta lectura, el aporte de sus conocimientos, experiencias y comentarios que sirvieron de guía en mi labor científica.

Al Dr. José Luz González Chávez de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química UNAM, por su aporte científico y por compartir su entusiasmo por la ciencia.

Al mis amigos y compañeros de generación en especial a Gisela y Juan, por su amistad y ayuda desinteresada.

Al Esthelita, Helen, Prefecto, Vero, Martita, Enrique y Victor por las facilidades que brindaron en este proyecto y a todas aquellas personas que contribuyeron y siempre estuvieron disponibles para brindarme toda su ayuda en esta investigación.

De una manera muy especial a mi esposo **Miguel** y a mis hijos **Eduardo y Karina**, por su amor, entusiasmo, paciencia y comprensión.

A mis padres **Pablo y Margarita** por todo lo que me han dado y me han enseñado a través de su ejemplo, a mis hermanas: **Susi, Lau, Cris, Eli y Beti** por todo su amor y apoyo incondicional y a mis sobrinos: **Sebas, Jimé y Valeria**.

“Únicamente si aprendemos a ver el valor de la naturaleza en sí misma, la naturaleza permitirá que los humanos permanezcamos mucho más tiempo. Debemos aprender a querer y cuidar la naturaleza, si queremos impedir destruirnos a nosotros mismos”

Richard Freiherr von Weizsäcker.

## RESUMEN

La presencia de metales pesados en los sistemas acuáticos se ha convertido en un serio problema ambiental, como resultado de esto, se ha prestado atención a nuevos métodos para la remoción de iones metálicos de aguas contaminadas, tal es el caso de la biosorción, una de las tecnologías emergentes que utiliza desechos materiales naturales para secuestrar metales pesados de aguas residuales industriales.

En esta investigación se evaluó la sorción de plomo y cromo en soluciones acuosas utilizando el residuo agrícola raquis de *Zea mays* (RZM), como biosorbente. Primero se caracterizó por diferentes técnicas, microscopía electrónica de barrido, área específica, análisis termogravimétrico, espectroscopía de infrarrojo y transformadas de Fourier, por los cuales se encontró que es un material cuyas principales características son: mesoporoso, constituido principalmente por C, H y O, con grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, cuya estabilidad es hasta 220°C. Los experimentos de sorción se realizaron mediante procesos por lotes y a temperatura ambiente. El sorbente se puso en contacto con la solución de cromo y plomo por separado en una concentración de 10 mg/L, estudiando los parámetros como el pH, tiempo de contacto, se observó que 30 minutos de tiempo de contacto fueron suficientes a pH de cinco. Se estudió la cinética de sorción y del ajuste de resultados a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión quimisorción, se observó que el modelo que mejor ajustó fue el modelo de pseudo segundo orden para Cromo total y Pb(II). En cuanto a los modelos de isoterma se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich y se observó que el modelo de Freundlich fue la isoterma que mejor ajustó para la sorción de Pb(II) sobre raquis de *Zea mays* mientras que para Cromo total, se observó que el mejor ajuste fue el de Langmuir-Freundlich. Las máximas capacidades de sorción fueron 12.47 mg/g de Pb(II) y 1.12 mg/g de Cr total.

## ABSTRACT

The presence of heavy metals in aquatic systems has become a serious environmental problem; as a result, attention has been paid to new methods for the removal of metal ions from contaminated waters, as in the case of biosorption, one of emerging technologies that use natural materials waste to sequester heavy metals from industrial wastewater.

In this study the sorption of lead and chromium was evaluated in aqueous solutions using agricultural waste rachis of *Zea mays* (RZM), as biosorbent. First was characterized by different techniques, scanning electron microscopy, specific area, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and Fourier transforms, for which he was found to be a whose materials main features are mesoporous, consisting mainly of C, H and O, hydroxyl, carbonyl, carboxyl, a stability of up to 220°C. Sorption experiments were performed by batch process at room temperature. The sorbent was contacted with a solution of chromium and lead separately in a concentration of 10 mg/L, considering the parameters such as pH, contact time, it was observed that 30 minutes contact time were sufficient to pH five. Sorption kinetics and the adjustment of the model results pseudo first order, pseudo second order chemisorption and diffusion was observed that the model fit best was the pseudo second order model for total Chromium and Pb(II) was studied. As models Langmuir isotherm models, and Langmuir-Freundlich Freundlich were used and it was observed that the model of Freundlich isotherm was fit best for sorption of Pb(II) on the raquis of *Zea mays* while for total chromium, found that the best fit was Langmuir-Freundlich. The maximum sorption capacities were 12.47 mg/g of Pb(II) and 1.12 mg/g of total Cr.

## ÍNDICE

|                                                                                   |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>RESUMEN</b>                                                                    | viii |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                   | ix   |
| <b>ÍNDICE</b>                                                                     | x    |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>                                                          | xiii |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b>                                                           | xv   |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                                               | 1    |
| <b>1. FUNDAMENTOS</b>                                                             | 3    |
| 1.1 El agua                                                                       | 3    |
| 1.2 Contaminación del agua                                                        | 4    |
| 1.3 Metales pesados                                                               | 5    |
| 1.4 Contaminación del agua por metales pesados                                    | 6    |
| 1.4.1 Cromo                                                                       | 8    |
| 1.4.1.1) Efectos tóxicos del Cromo                                                | 10   |
| 1.4.1.2) Normatividad                                                             | 11   |
| 1.4.2 Plomo                                                                       | 12   |
| 1.4.2.1) Efectos tóxicos del Plomo                                                | 13   |
| 1.4.2.2) Normatividad                                                             | 14   |
| 1.5 Métodos de remoción convencionales para metales pesados                       | 14   |
| 1.6 Sorción, método para la remoción de cromo y plomo                             | 17   |
| 1.6.1 Biosorción                                                                  | 18   |
| 1.6.2 <i>Zea mays</i>                                                             | 19   |
| 1.6.3 <i>Zea mays</i> utilizado como biosorbente para remoción de metales pesados | 23   |
| 1.7 Modelos de cinética de sorción                                                | 24   |
| 1.7.1 Modelo cinético de pseudo primer orden                                      | 24   |
| 1.7.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden                                     | 25   |
| 1.7.3 Modelo cinético de Elovich                                                  | 26   |
| 1.7.4 Modelo de difusión-quimisorción                                             | 27   |
| 1.8 Modelos de isotermas de sorción para sistemas monocomponentes                 | 28   |

|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.8.1 Modelo de Langmuir                                                                 | 28        |
| 1.8.2 Modelo de Freundlich                                                               | 29        |
| 1.8.3 Modelo de Langmuir-Freundlich                                                      | 30        |
| 1.9 Métodos de caracterización                                                           | 30        |
| 1.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)                                           | 31        |
| 1.9.2 Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)                | 31        |
| 1.9.3 Análisis termogravimétrico (TGA)                                                   | 32        |
| 1.9.4 Área específica, método de Bruner-Emmet-Teller (BET)                               | 32        |
| 1.9.5 Determinación de punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )                  | 33        |
| <b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>                                                             | <b>35</b> |
| 2.1 Obtención del material sorbente raquis de <i>Zea mays</i> (RZM)                      | 36        |
| 2.2 Acondicionamiento del material sorbente                                              | 36        |
| 2.3 Caracterización del sorbente                                                         | 36        |
| 2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS) | 36        |
| 2.3.2 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)                                            | 37        |
| 2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)                                                   | 37        |
| 2.3.4 Área Específica (Método BET)                                                       | 37        |
| 2.3.5 Determinación de punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )                  | 37        |
| 2.4 Pruebas de sorción                                                                   | 38        |
| 2.4.1. Efecto de pH                                                                      | 38        |
| 2.4.2 Cinética de sorción                                                                | 39        |
| 2.4.3 Isotermas de sorción                                                               | 39        |
| 2.4.4 Efecto en función de la masa                                                       | 39        |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>                                                         | <b>41</b> |
| 3.1 Acondicionamiento                                                                    | 41        |
| 3.3 Caracterización del sorbente RZM                                                     | 41        |
| 3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)                                       | 41        |
| 3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)                   | 45        |
| 3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)                                                   | 48        |
| 3.3.4 Área específica (BET)                                                              | 49        |

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.5 Punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )                     | 50 |
| 3.4 Pruebas de sorción                                                     | 51 |
| 3.4.1 Efecto del pH                                                        | 51 |
| 3.4.2 Cinéticas de sorción                                                 | 56 |
| 3.4.3 Ajuste de datos experimentales a los modelos de Isotermas de sorción | 60 |
| 3.4.3 Efecto de la cantidad del sorbente RZM                               | 65 |
| <b>CONCLUSIONES</b>                                                        | 67 |
| <b>RECOMENDACIONES</b>                                                     | 70 |
| <b>REFERENCIAS</b>                                                         | 71 |
| <b>ANEXOS</b>                                                              | 90 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|             |                                                                                        |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1  | Agua en la tierra                                                                      | 3  |
| Figura 1.2  | Diagrama de distribución de especies de Cr(III) en solución acuosa                     | 9  |
| Figura 1.3  | Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) en solución acuosa                      | 10 |
| Figura 1.4  | Diagrama de distribución de especies de Pb(II) en solución acuosa                      | 13 |
| Figura 1.5  | Estructura de lignocelulosa                                                            | 20 |
| Figura 1.6  | Estructura de celulosa                                                                 | 21 |
| Figura 1.7  | Monosacáridos componentes de hemicelulosa                                              | 22 |
| Figura 1.8  | Monómeros de lignina                                                                   | 22 |
| Figura 2.1  | Diagrama de la técnica experimental                                                    | 35 |
| Figura 3.1  | RZM después del acondicionamiento                                                      | 40 |
| Figura 3.2  | Micrografía de RZM previo a ser triturado a) 33X y b) 100X                             | 41 |
| Figura 3.3  | Micrografía de RZM acondicionado. a) 1000X y b) 700X                                   | 41 |
| Figura 3.4  | Micrografía de RZM a) 1000X y b) 500X                                                  | 42 |
| Figura 3.5  | a) Micrografía RZM después de sorción con Pb (II). b) Espectro EDS                     | 43 |
| Figura 3.6  | a) Micrografía RZM después de sorción con Cromo total. b) Espectro EDS                 | 44 |
| Figura 3.7  | Espectro de infrarrojo RZM                                                             | 45 |
| Figura 3.8  | Espectro IR de RZM. a) después Pb(II), b) antes de sorción y c) después de Cromo total | 46 |
| Figura 3.9  | Análisis termogravimétrico de RZM                                                      | 47 |
| Figura 3.10 | Punto de carga zero de RZM                                                             | 50 |
| Figura 3.11 | Prueba de sorción de Cromo total en función de pH con RZM                              | 51 |
| Figura 3.12 | Prueba de sorción de Pb(II) en función de pH con RZM                                   | 53 |

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.13 Sorción de Cromo total en solución acuosa en función del tiempo<br>en contacto con RZM                                         | 55 |
| Figura 3.14 Sorción de Pb(II) en solución acuosa en función del tiempo en<br>contacto con RZM                                              | 56 |
| Figura 3.15 Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden de los datos<br>experimentales para la sorción de: a) Cromo total. b) Pb(II) | 57 |
| Figura 3.16 Ajuste al modelo de difusión-quimisorción para: a) Cromo total y<br>b) Pb(II)                                                  | 58 |
| Figura 3.17 a) Ajuste de Cromo total al modelo Langmuir y b) Ajuste de Pb (II)<br>al modelo de Freundlich                                  | 60 |
| Figura 3.18 Ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich. a) Cromo Total y b) Pb (II)                                                           | 60 |
| Figura 3.19 Efecto de la cantidad de biomasa en la sorción de RZM con Cromo<br>total                                                       | 64 |
| Figura 3.20 Efecto de la cantidad de biomasa en la sorción de RZM con Pb (II)                                                              | 65 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1 Metales vertidos por diferentes tipos de industrias                                                                                                            | 6  |
| Tabla 3.1 Análisis EDS de la muestra RZM                                                                                                                                 | 42 |
| Tabla 3.2 Área específica de diferentes biosorbentes                                                                                                                     | 49 |
| Tabla 3.3 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden<br>y pseudo segundo orden aplicados al proceso de sorción de Cr total y<br>Pb(II) por RZM | 59 |
| Tabla 3.4 Parámetros obtenidos de los modelos isothermas Langmuir, Freundlich<br>y Langmuir-Freundlich                                                                   | 62 |
| Tabla 3.5 Máximas capacidades de remoción de Cromo total en biosorbentes                                                                                                 | 62 |
| Tabla 3.6 Máximas capacidades de remoción de Pb (II) en biosorbentes                                                                                                     | 63 |

## INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural necesario no solo para el desarrollo económico, sino imprescindible para cualquier forma de vida en la naturaleza, sin embargo cada vez es más escaso tanto a nivel superficial como subterráneo. La creciente población, la urbanización no planeada, la rápida industrialización y la utilización desmedida de fuentes naturales han llevado al deterioro de la calidad del agua en muchas partes del mundo (Bhatnagar *et al.*, 2010; Pérez *et al.*, 2010).

Las diversas actividades humanas han alterado la concentración de los metales pesados en el agua, en aguas residuales municipales, industriales y en los escurrimientos de aguas utilizadas en el riego agrícola, lo que es de gran importancia debido al potencial daño a la salud y al medio ambiente (Lugo-Lugo *et al.*, 2012; Pérez *et al.*, 2010).

Entre los metales pesados presentes en el agua se encuentran el cromo y plomo, también considerados como prioritarios por la EPA, debido a su toxicidad a bajas concentraciones; no son biodegradables, son bioacumulables y se biomagnifican. Uno de los problemas más desoladores de estas últimas dos características es que con frecuencia no hay síntomas de advertencia hasta que las concentraciones del contaminante son bastante altas y ya es demasiado tarde (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

Por lo anterior es necesario contar con diferentes métodos de tratamiento de agua con la finalidad de abastecer agua de calidad óptima y dentro de los límites establecidos en la normatividad oficial, entre ellos se encuentran: precipitación, intercambio iónico, osmosis inversa, filtración y más recientemente la biosorción. Este método ha emergido como un proceso que posee ventajas tales como fácil operación, efectivo para recuperar metales, es amigable con el ambiente y además

tiene un valor agregado al utilizar un residuo agrícola (Fu y Wang, 2011). Es así que el principal objetivo en esta investigación fue evaluar la capacidad de sorción de Pb (II) y Cr total en muestras acuosas utilizando olote de maíz (raquis de *Zea mays*). Entre los objetivos específicos se encuentran los siguientes: Acondicionar el biosorbente raquis de *Zea mays*, caracterizarlo a través de microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis semicuantitativo (EDS), espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y área específica (BET). Evaluar el efecto del pH para posteriormente obtener las cinéticas de sorción y ajustar a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión-quimisorción. Obtener las isothermas de sorción y ajustar a los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

De este modo en el capítulo 1 se encuentran los fundamentos teóricos en los que se basa la presente investigación, se presenta la contaminación por metales pesados, límites máximos permisibles por la legislación mexicana, el tratamiento de aguas residuales, los fundamentos teóricos de sorción, así como los modelos matemáticos empleados.

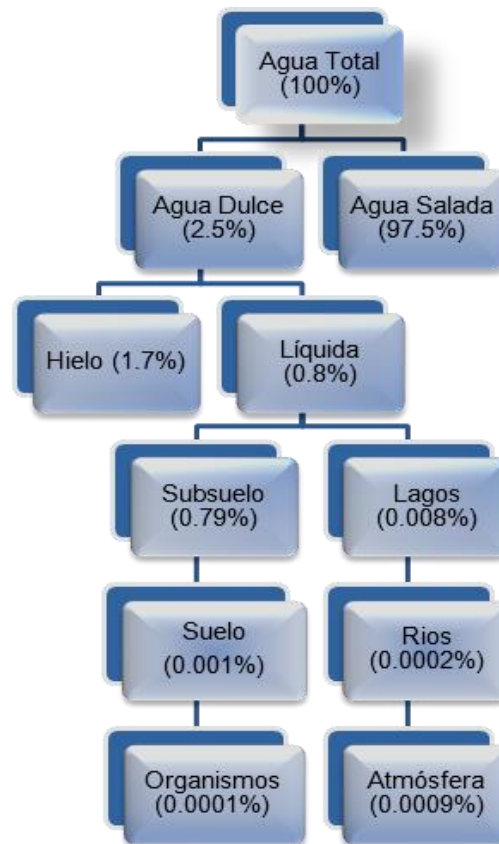
En el capítulo 2 se describen las etapas experimentales de la presente investigación, así como los métodos analíticos e instrumentación utilizada para la caracterización del biosorbente, las condiciones de operación utilizadas para los experimentos de sorción.

En el capítulo 3 se analizan y discuten los resultados obtenidos y finalmente se presentan las conclusiones y las referencias en las que se basó esta investigación.

## 1. FUNDAMENTOS

### 1.1 El agua

El agua es fuente de vida y energía, además de ser el componente fundamental para todas las formas de vida conocidas. El uso del agua es múltiple y variado, en numerosas actividades humanas, alimentación, uso doméstico e higiene, en la agricultura, construcción, transporte, industria química, generación de energía eléctrica etc. El agua cubre el 71% de la superficie del planeta, de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5% (35 millones de kilómetros cúbicos) es agua dulce, como se muestra en la Figura 1.1



(Nixon *et al*, 2004)

Figura 1.1 Agua en la Tierra

De esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano, ya que no siempre es accesible para ser explotada, ya que está almacenada como nieve y hielo en los polos y en las cimas de las montañas; el agua que técnicamente está disponible para consumo humano, se encuentra en lagos, ríos y depósitos subterráneos relativamente profundos, cuya renovación es producto de la infiltración; además una cantidad significativa del resto permanece en lo profundo de la tierra, lo cual dificulta su extracción (Clarke y King, 2004). Actualmente millones de personas en el mundo están sufriendo con el abastecimiento y almacenamiento de agua potable fresca y limpia (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). En 2012 la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) estableció que en México la disponibilidad de agua disminuyó de manera considerable debido al crecimiento de la población y de las actividades económicas, en el lapso comprendido entre los años 1950 y 2010, la disponibilidad se redujo al pasar de 18 000 metros cúbicos a 4 230 metros cúbicos/habitante al año. Los ríos y arroyos de México constituyen una red hidrográfica de 633 mil kilómetros de longitud. Por los cauces de los 50 ríos principales fluye el 87% del escurrimiento superficial de la república y sus cuencas cubren el 65% de la superficie territorial continental del país, por la superficie que abarcan, destacan las cuencas de los ríos Bravo y Balsas, y por su longitud, destacan los ríos Bravo y Grijalva-Usumacinta. Los ríos Lerma, Nazas y Aguanaval pertenecen a la vertiente interior.

## **1.2 Contaminación del agua**

La contaminación del agua de ríos, lagos y mares, altera el equilibrio de los ecosistemas provocando frecuentemente, fenómenos irreversibles que se reflejan en el deterioro de la calidad de vida. El crecimiento en la civilización y actividades industriales han causado un gran número de problemas ambientales. Por décadas, grandes cantidades de contaminantes han sido descargados en el medio ambiente irresponsablemente (Barrera-Díaz *et al.*, 2012). Las principales fuentes de contaminación del agua se pueden atribuir a la descarga de residuos industriales sin

tratar, al vertido de efluentes industriales, las escorrentías de campos agrícolas y a los lixiviados de rellenos sanitarios. Este problema es grave, en los países industrializados, por la cantidad y la diversidad de contaminantes, y en los países en desarrollo, debido a la imposibilidad de hacer frente al costo económico, que suponen las tecnologías para la depuración y la regeneración de aguas residuales. Es bien sabido que 70-80% de todas las enfermedades en los países en desarrollo están relacionados con la contaminación del agua, lo cual pone en riesgo la salud humana (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Lavado *et al.*, 2010).

### **1.3 Metales pesados**

Según la norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996 los metales pesados son aquellos que en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna (Semarnat, 1996). La contaminación por estos es de gran importancia debido al peligro potencial para la salud causado por estos compuestos al medio ambiente (Pérez *et al.*, 2010). Estos elementos tienen una gravedad específica  $> 5 \text{ g/cm}^3$ . Una forma de nombrar a este grupo es como “elementos tóxicos”, los cuales a su vez se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (IINECC), 2012; Manahan, 2007); la toxicidad se debe a que son solubles en agua y por lo tanto el organismo lo absorbe con facilidad, los iones metálicos tóxicos suelen penetrar a la célula a través de los mismos sistemas de captación que utilizan los iones metálicos fisiológicamente importantes como Ca, Mg, Cu y Zn. Dentro de la cadena alimenticia, los organismos fotosintéticos son las principales vías de acceso hacia los animales y el ser humano. Son peligrosos por su tendencia a bioacumularse y biomagnificarse, siendo uno de los aspectos más desoladores en el campo de la salud pública (Amuda *et al.*, 2007; Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Fu y Wang, 2011; Nebel y Wright, 1999).

## 1.4 Contaminación del agua por metales pesados

En un cuerpo de agua, la toxicidad y la bioacumulación de metales pesados está en función de su biodisponibilidad, transporte o movilidad, que se encuentra influenciado por los parámetros fisicoquímicos del cuerpo de agua como: pH, temperatura, conductividad, etc., y reacciones como: intercambio iónico, adsorción-desorción, fotólisis e hidrólisis (Barceló, 2000; Florence, 1977 y 1981). Entre los metales más peligrosos se encuentran el plomo, mercurio, cadmio, estaño, cromo, plomo, níquel esto debido a que son solubles en agua y por lo tanto los organismos los absorben con facilidad (Fellenberg, 2000; Lesmana *et al.*, 2009; Reyes, 2009; Villanueva *et al.*, 1988; Sud *et al.*, 2008). Todos ellos son muy utilizados en una gran variedad de industrias (Tabla 1.1). La industria metálica es responsable de liberar al agua directamente, 41.68 t (toneladas) de Pb, 8.13 t de Cd, 864.25 t de Cr, 45.77 t de Cu, 71.55 t de Ni y 5.09 t de As anualmente (Inglezakis y Pouloupoulos, 2006).

Tabla 1.1 Metales vertidos por diferentes tipos de industria

| Industria                  | Cd | Cr | Pb | Hg | Cu | Ni | Sn | Zn |
|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Papel                      |    | +  | +  | +  | +  | +  |    | +  |
| Petroquímicas              | +  | +  | +  | +  |    |    | +  | +  |
| Colorantes                 | +  | +  | +  | +  |    |    | +  | +  |
| Fertilizantes              | +  | +  | +  | +  | +  | +  |    | +  |
| Refinería petróleo         | +  | +  | +  |    | +  | +  |    | +  |
| Acero                      | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| Metales no ferrosos        |    | +  | +  | +  | +  |    |    | +  |
| Automotriz, aeronáutica    | +  | +  | +  | +  | +  |    | +  | +  |
| Vidrio, cemento, cerámicas |    | +  |    |    |    |    |    |    |
| Textiles                   |    | +  |    |    |    |    |    |    |
| Cuero                      |    | +  |    |    |    |    |    |    |

(Fellenberg, 2000)

En la laguna El Limón, en Reforma, Chiapas, se descarga agua residual industrial, lo cual ha impactado negativamente la calidad de agua de la laguna, provocando la mortandad masiva de peces. Un estudio realizado en el lugar mostró que las

descargas vertidas cumplen con los estándares establecidos en México, sin embargo, en los sedimentos las concentraciones promedio de Zn, Ni, Cr, Cd y Cu rebasaron los límites recomendados en Canadá y Estados Unidos, encontrando un valor de concentración promedio para cromo de 138 mg/kg y de plomo de 30 mg/kg. Otro ejemplo de esta problemática es el Curso Alto del Río Lerma (CARL), que forma parte del sistema hidrológico Lerma-Chapala-Santiago, es una zona industrialmente muy activa con una producción agrícola importante y un acelerado crecimiento urbano e industrial, lo que ha provocado la contaminación de sus cuerpos de agua con aguas residuales y escurrimientos agrícolas. A una gran parte de las aguas residuales industriales generadas se les da un tratamiento antes de ser vertidas al río Lerma, otras no reciben ningún tratamiento, así que este cuerpo se ha convertido en un colector de desechos industriales y domésticos. Debido a la contaminación que presenta, las condiciones de calidad de agua y sedimentos del río se han deteriorado gravemente, provocando a su vez alteración de las cadenas tróficas y la desaparición de peces y otros organismos acuáticos, que sobreviven solo en algunas zonas, un ejemplo de ellos son organismos que son altamente resistentes como el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), algunas especies de nemátodos y plancton, entre otros Gobierno del Estado de México (GEM, 2000). Estudios que se han realizado en el CARL han determinado que las variaciones en los caudales, arrastres fluviales y aportes antropogénicos al río regulan la concentración de metales pesados. Los metales de mayor importancia ecológica y toxicológica en el río son: Cr, Mn, Fe, Zn y Pb ya que superan los valores de referencia a otros ríos del mundo y es considerado el cuerpo de agua más contaminado del país (Tejeda *et al.*, 2010; Zarazúa, 2008). Es por ello, que los metales detectados deben ser removidos de corrientes contaminadas (Witek *et al.*, 2011; Yong *et al.*, 2010) y los efluentes que contienen metales deben ser tratados antes de ser descargados. Esta investigación se centrará solo en cromo (Cr) y plomo (Pb).

### 1.4.1 Cromo

Su nombre proviene de la palabra griega *chromos* que significa color y es llamado así en vista de que sus compuestos tienen colores vivos. Es un elemento metálico escaso, ya que se encuentra presente en la corteza terrestre en un porcentaje de 0.012, la fuente mineral más importante del cromo es la cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), sin embargo, también se encuentra combinado con otros elementos en minerales como la crocoita (Chang y College, 2002; Albert y Molina, 2008).

Generalmente el cromo no permanece en la atmósfera, sino que se deposita en el suelo y el agua; en el suelo la prevalencia es mayor el Cr(III) sobre Cr(VI), ya que este último es muy inestable, el contenido en la superficie de suelos de diferentes países varía y se encuentra entre 20 y 200 mg/kg de peso seco (Cervantes y Moreno, 1999). Entre las fuentes antropogénicas son la industria siderúrgica, galvanotecnia, curtiembres, química, colorantes, pigmentos, plaguicidas y otros usos menores como conservación de madera, cerámica metálica, fotograbado, fabricación de cerillo, explosivos, linóleo, etc. El cromo es usado extensamente en procesos de manufactura, se puede encontrar en numerosos productos de consumo tales como: madera tratada con dicromato de cobre, cuero curtido con sulfato crómico, artículos de cocina de acero inoxidable (ATSDR Cromo, 2008). (Albert y Molina, 2008; Bertagnolli *et al.*, 2014).

Los estados de oxidación más comunes del cromo son  $2^+$ ,  $3^+$  y  $6^+$ , sin embargo, los estados de oxidación encontrados en sistemas ambientales son  $3^+$  y  $6^+$  ya que son los más estables, Figura 1.2 y 1.3 (Chang y College, 2002; Albert y Molina, 2008).

Según el diagrama del sistema Cr(III)-Cr(VI) la formación y estabilidad de las diferentes especies dependen del cambio de pH.

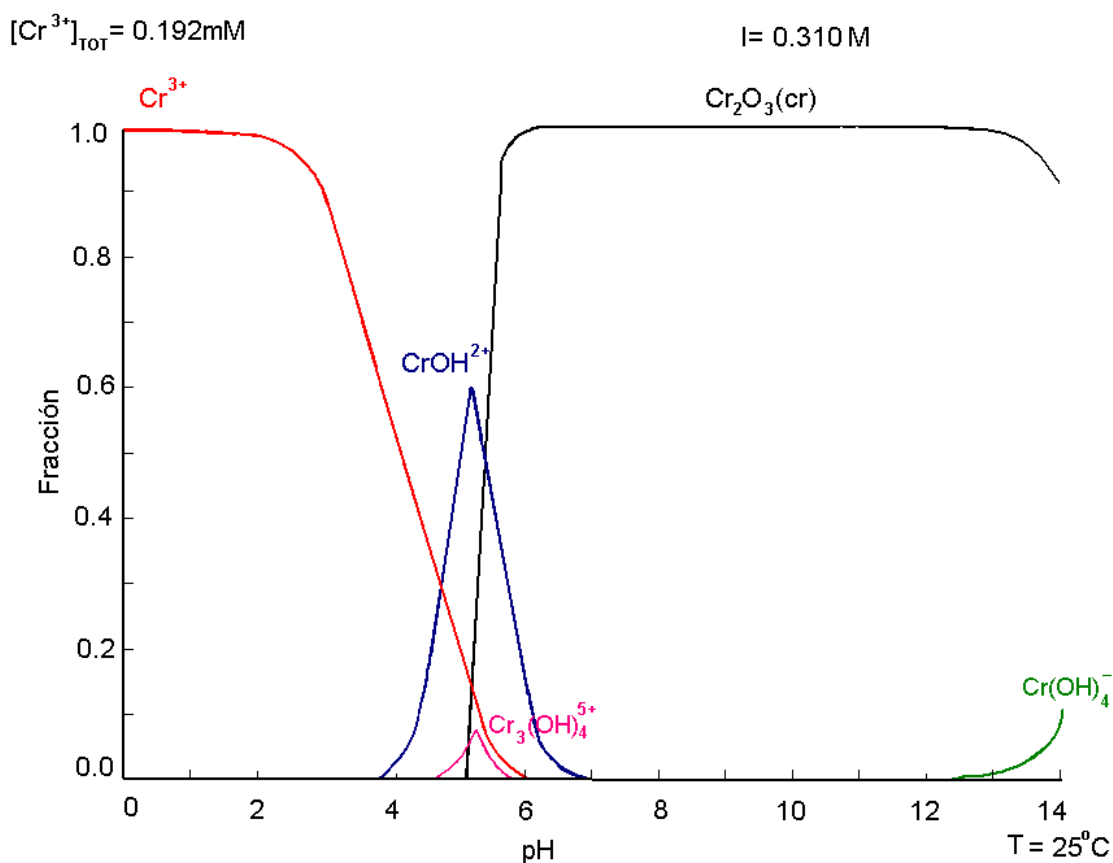


Figura 1.2 Diagrama de distribución de especies de Cr(III) en solución acuosa

A concentraciones menores de 10 mM, el Cr(VI) puede existir como  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Con un pH mayor a 6.5 predomina  $\text{HCrO}_4^-$ . Para el caso de Cr(III), si se incrementa de manera continua el pH se presenta la hidrólisis, encontrando que la respectivas especies de Cr(III) para cada reacción de hidrólisis son:  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . El  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  se encuentra presente entre pH 6.27-6.84. La especie  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  solo se encuentra presente a pH superior a 11.5 (Lugo-Lugo *et al.*, 2012; Stumm y Morgan, 1996).

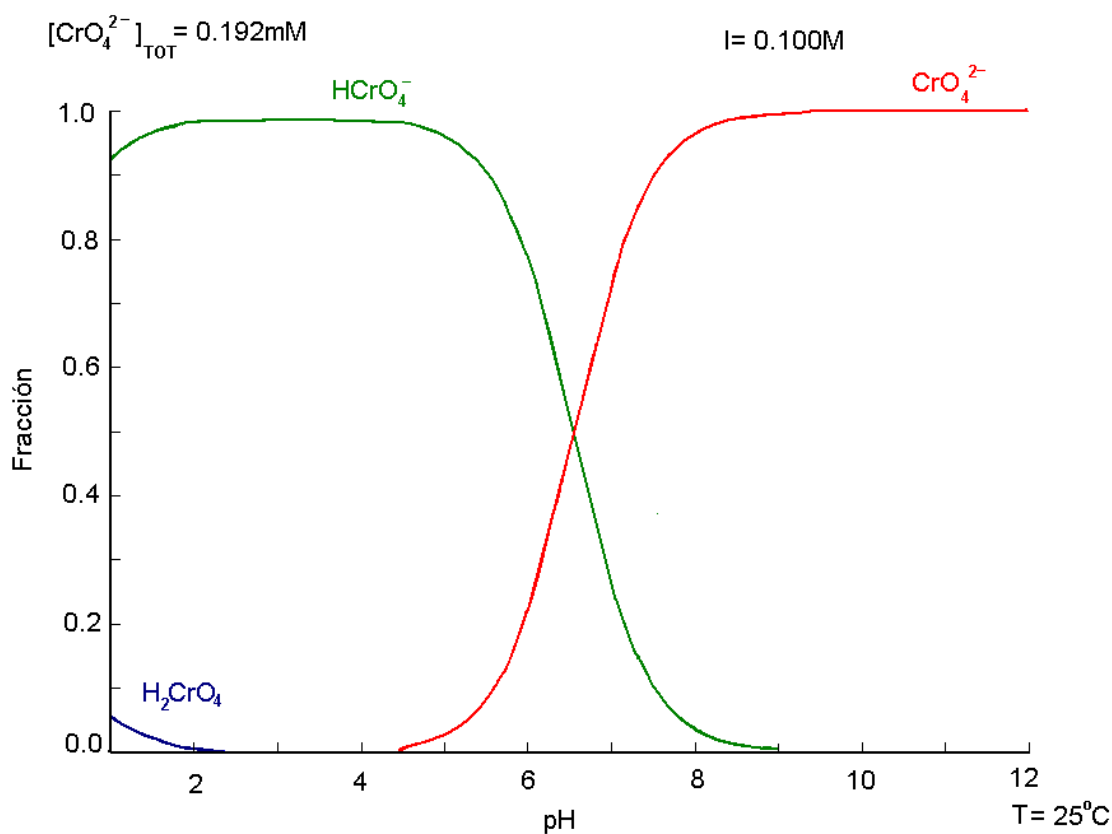


Figura 1.3 Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) en solución acuosa

#### 1.4.1.1) Efectos tóxicos del Cromo

Pequeñas cantidades de Cr(III) son necesarias para mantener buena salud, la cantidad diaria recomendada es de 50-200  $\mu\text{g/día}$ , participa en el metabolismo de lípidos, carbohidratos, así como otras funciones. Algunos de sus complejos participan en la potenciación de la acción de la insulina, por lo que se les ha denominado "factor de tolerancia a la glucosa"; debido a esta relación con la acción de la insulina, impide la formación de coágulos en la sangre y es pieza clave para prevenir los ataques al corazón, la ausencia de cromo provoca una intolerancia a la glucosa, así como disminución de la síntesis proteica por la menor utilización de aminoácidos (Cervantes y Moreno, 1999). Sin embargo a concentraciones por encima de lo necesario los iones de Cr(III) pueden causar perturbaciones estructurales en la

membrana de los eritrocitos (Bertagnolli *et al.*, 2014). El cromo hexavalente Cr (VI) por su parte está dentro de la lista de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) debido a su toxicidad, siendo uno de los contaminantes más críticos ya que se le considera 500 veces más tóxico que Cr(III). Después de la ingestión de agua potable contaminada con Cr(VI) aparece intensa irritación gastrointestinal con náuseas, vómito, diarrea, dolor epigástrico violento, hemorragias gastrointestinales, que en casos graves, puede crear pérdida masiva de fluidos, shock y muerte, en casos crónicos puede causar tumores de estómago, pulmones, riñones e insuficiencia renal crónica. La inhalación crónica produce irritación de la mucosa nasal con úlceras y perforación del tabique nasal, asma, enfisema, bronconeumonía, edema del pulmón, entre otros. Puede, originar necrosis tubular renal, necrosis hepatocelular, trombocitopenia y shock cardiovascular. Es por esto que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) así como el Programa Nacional de Toxicología del departamento de salud de los Estados Unidos en su undécimo informe sobre sustancias carcinogénicas clasifica los compuestos de Cr(VI) como carcinogénicos en seres humanos (ATSDR Cromo, 2008., García-Reyes y Rangel-Mendez, 2010).

#### **1.4.1.2) Normatividad**

Las guías de la OMS, así como la legislación mexicana (NOM-127-SSA1-1994) establecen un nivel máximo recomendable para cromo total de 0.05 mg/L para abastecimiento de agua potable, valor que ha sido adoptado por todos los países (89.47%) a excepción de Estados Unidos quien se encuentra por encima al permitir 0.1 mg/L y Colombia que está por debajo con un nivel máximo 0.01 mg/L. Con respecto a la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece un intervalo de 0.5 a 1 mg/L como promedio mensual y de 0.75 mg/L (como cromo total) y 0.5 mg/L (como cromo hexavalente) en la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de acuerdo con la NOM-002-SEMARNAT-1996.

### 1.4.2 Plomo

El plomo es un elemento metálico, de baja temperatura de fusión, de color gris-azulado, blando, maleable y dúctil, se encuentra ampliamente distribuido por todo el planeta en forma de cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y galena (sulfuro de plomo,  $\text{PbS}$ ), la cual se utiliza como fuente de obtención del plomo (Baird, 2001; Fellenberg, 2000). Sin embargo los niveles de plomo en el ambiente aumentaron más de mil veces durante los tres últimos siglos como consecuencia de la actividad humana. El mayor incremento ocurrió entre los años 1950-2000 debido uso de gasolina con plomo en todo el mundo, alcanzando un máximo a mediados de los 70 sin embargo a principios de los 90 se eliminaron los aditivos ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  y  $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ) de la gasolina, con lo que ha habido una disminución gradual en la atmósfera por estos compuestos, por lo que una buena parte de su presencia en el medio ambiente se debe a su uso histórico en pinturas y gasolinas. En la actualidad, se utiliza en la producción de acumuladores y baterías, pigmentos, insecticidas, explosivos, reactivos químicos, soldaduras, alfarería decorativa vidriada (Baird., 2001; Gupta *et al.*, 2001; Jacques *et al.*, 2007; Mencías y Mayero, 2010; Suwalsky *et al.*, 2008).

En los efluentes que son generados por las actividades industriales, el plomo se encuentra en forma de sales de cloruro de plomo ( $\text{PbCl}_2$ ) y nitrato de plomo ( $\text{PbNO}_3$ ), principalmente metalúrgica, minería, manufactura de acumuladores eléctricos y municiones; también se genera por la corrosión de las tuberías galvanizadas, agua de escorrentía en centros urbanos y apilamientos de minerales. (ATSDR Plomo, 2007; Qaiser *et al.*, 2007). El pH del agua es el factor más importante que afecta a la disolución de plomo, es estable como especie  $2^+$  en soluciones acuosas a pH menor de 7, entre 8-13 se forma  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  insoluble, como se aprecia en la Figura 1.4 (Baird, 2001; Fellenberg, 2000; Fu y Wang, 2011).

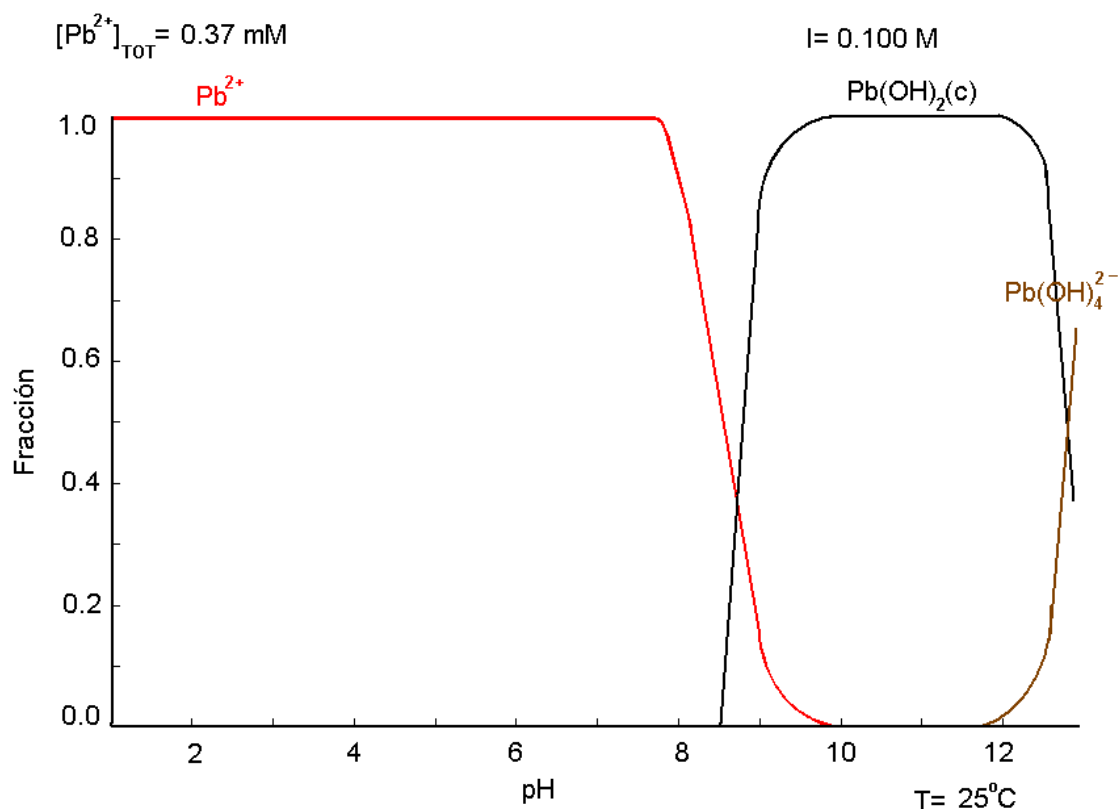


Figura 1.4 Diagrama de distribución de especies de Pb (II) en solución acuosa

#### 1.4.2.1) Efectos tóxicos del Plomo

El plomo es un metal de alta toxicidad para el ser humano y sus efectos son irreversibles. El mecanismo dentro del organismo es análogo al calcio y por interacción con grupos sulfhidrilos inhibe la incorporación de hierro a la protoporfirina IX para formar el grupo hemo, causando anemia y anormalidades en el metabolismo de las porfirinas. El plomo puede resultar en un amplio rango de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición. Altas concentraciones de plomo se han relacionado con bajo peso al nacimiento y desarrollo neurológico anormal. Tiende a acumularse, especialmente en el esqueleto y médula ósea provocando la enfermedad conocida como plumbismo, que engloba trastornos nerviosos, digestivos y renales. Es neurotóxico y causa anormalidades de conducta, retrasando el desarrollo mental. Los niños son más vulnerables que los adultos a la intoxicación

con plomo debido a que pueden estar expuestos desde la etapa intrauterina. Los bebés lo pueden ingerir cuando son amamantados y a través de los alimentos o bebidas contaminadas, lo pueden respirar de la tierra, el polvo o la arena cuando juegan en el suelo. Algunos pueden presentar anemia y dolor abdominal antes del primer ataque de encefalopatía aguda, los síntomas son apatía, vómito, estupor, ataxia, somnolencia, hiperactividad y otros signos neurológicos (Albert y Molina, 2008; ATSDR Plomo, 2007; Sud *et al.*, 2008; Fu y Wang, 2011).

#### **1.4.2.2) Normatividad**

La OMS y la legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 establecen un nivel máximo recomendable de 0.01 mg/L de plomo en agua para uso y consumo humano, mientras que Estados Unidos establece un valor de 0.015 mg/L, en lo que respecta a la descarga de aguas residuales a bienes nacionales la NOM-001-SEMARNAT-1996, establece un intervalo de 0.2 a 0.5 mg/L (con excepción de suelo para uso agrícola con un valor de 5 mg/L) como promedio mensual. Mientras que para la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal es de 1 mg/L como promedio mensual (NOM-002-SEMARNAT-1996). Estas estrictas regulaciones hacen necesario el tratamiento de los efluentes industriales con iones metálicos, a través de diferentes tecnologías antes de ser descargadas, para garantizar la calidad del agua en relación con la salud humana y los ecosistemas acuáticos y terrestres.

### **1.5 Métodos de remoción convencionales para metales pesados**

Existen diferentes métodos para la remoción de metales pesados, sin embargo son extremadamente costosos (intercambio iónico, extracción líquida o electrolítica, electrodiálisis) o técnicamente complicados (precipitación química, ósmosis inversa), utilizando materiales que incluyen materiales de intercambio iónico, filtros de

membrana, carbón activado, resinas quelantes y capas poliméricas porosas etc. (Bhatnagar y Sillanpää, 2010, Yong *et al*, 2010, Fu y Wang, 2011, Singha *et al.*, 2011, Witek *et al.*, 2011).

Algunos métodos para la remoción de metales pesados de aguas residuales industriales son:

- Precipitación química: Es la técnica más común, pero requiere el uso adicional de reactivos químicos que en contacto con los iones metálicos forman precipitados insolubles, los cuales se separan por sedimentación o filtración. El proceso convencional de precipitación química incluye la precipitación de hidróxidos (los agentes químicos usados frecuentemente, carbonato de sodio, óxido de calcio e hidróxido de sodio) y la precipitación de sulfuros (sulfuro de hierro) (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Fu y Wang, 2011).
- Coagulación/Floculación: Es un proceso de tratamiento por el cual, las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas se neutralizan con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración. El tipo, la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia de remoción. Los agentes coagulantes, más utilizados son sulfato férrico y sulfato de aluminio, cloruro férrico (Fu y Wang, 2011; Barrera-Díaz *et al.*, 2012).
- Electrólisis: Se lleva a cabo en una celda electrolítica formada por una solución salina, donde ocurre una migración de los iones metálicos hacia el cátodo, en donde se reducen y depositan, mientras que en el ánodo se lleva a cabo la oxidación de los aditivos orgánicos. Se involucran cantidades relativamente grandes de capital y el abastecimiento de electricidad es costoso (Barrera-Díaz *et al.*, 2012; Heidman y Calmano, 2008).

- Osmosis inversa: Se aplica una presión hidrostática superior a la presión osmótica de la corriente alimentada, de manera que los compuestos son retenidos por la membrana y el agua pasa a través de ésta. Se utiliza una membrana densa (acetato de celulosa o poliamidas aromáticas), cuyo espesor debe ser relativamente elevado para soportar las elevadas presiones a las que es sometida. Los costos de operación más significativos incluyen labores de operación y mantenimiento continuo y reemplazo de la membrana (Shoeman *et al.*, 1992).
- Intercambio iónico: Es un proceso que involucra una reacción química en la que un ión de la solución es intercambiado por otro similarmente cargado y unido a una partícula sólida inmóvil y en donde las reacciones son estequiometrias y reversibles. Cuando la resina se agota se hace necesaria su regeneración y los costos mayoritarios provienen de esta, siendo imprescindible su optimización tanto desde el punto de vista económico como medioambiental (Barrera-Díaz *et al.*, 2012).
- Sorción por carbón activado: Comercialmente se encuentran disponibles en una gran variedad de carbones activados en forma granular y en polvo, de los cuales el granular muestra una mayor capacidad de sorción. Los problemas de esta tecnología son que el carbón se tiene que regenerar primero con una solución caustica, a continuación una regeneración térmica (550°C en aire o 959°C en CO<sub>2</sub>) y finalmente disponer los residuos con altos contenidos en metales, por lo que el proceso es muy caro (Lavado *et al.*, 2010; Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

Los procesos de tratamiento de aguas residuales empleados en la actualidad presentan inconvenientes tales como: fuertes inversiones de equipo, cantidades considerables de reactivos químicos, el problema de generación de lodos que se forman. Con tal situación se han planeado alternativas que sean de menor costo y

aplicables, una de estas técnicas es la sorción, la cual consiste en utilizar materiales que tengan la propiedad de retención metálica, a fin de obtener un material llamado sorbente (Ramalho, 1996).

### **1.6 Sorción, método para la remoción de cromo y plomo**

Los procesos de sorción incluyen: adsorción, absorción, precipitación, intercambio iónico y quelación (Ho *et al.*, 2004; Volesky, 2000; Weber, 1972). Estos procesos implican el contacto de sólidos con líquidos o gases y la transferencia de masa en la dirección del fluido al sólido, explotando la capacidad de ciertos sólidos (sorbentes) para hacer que sustancias específicas de una solución (sorbatos), se concentren en su superficie de manera reversible o irreversible. La adsorción consiste en la acumulación del sorbato proveniente del fluido líquido, en la interfase que forma con la superficie del sorbente sólido, mientras que la absorción existe una penetración física de una fase en la otra; sin embargo es factible que ambos sucedan simultáneamente y en este caso puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, de tal manera que en la presente investigación sólo se abordará el término sorción. (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Crittenden y Trussell, 2005; Meiser y Laidler, 2005; Weber, 1972).

Los procesos de sorción se diferencian entre sí por el tipo de fuerzas impulsoras que generan la transferencia de masa (Treybal, 1993). La sorción física, se produce como resultado de las fuerzas de atracción intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas entre las moléculas del sorbato y los átomos que componen la superficie del sorbente. Las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible. La sorción química involucra una reacción entre el sorbato y el sorbente, las interacciones se llevan a cabo por medio de enlaces químicos, lo que hace que el proceso sea selectivo, es un proceso que depende de la temperatura, por lo que la quimisorción es más fuerte que la sorción

física, por lo tanto es irreversible en la mayoría de los casos (Volesky, 2000). Entre los sorbentes más importantes se encuentran: resinas de intercambio iónico, zeolitas, arcillas, carbones activados y biosorbentes, de éstos últimos, los residuos agrícolas ha cobrado gran importancia y están siendo estudiados como sorbentes potenciales para el secuestro de iones metálicos de soluciones acuosas, debido a que representan una excelente alternativa además de ser amigables con el ambiente (Fu y Wang, 2011; Vijayaraghavan y Yun, 2008; Wang y Chen, 2009).

### **1.6.1 Biosorción**

Se define como el secuestro pasivo de un metal en solución acuosa, por medio de algún tipo de biomasa metabólicamente inactiva o biomasa no viva. Diferentes formas de materiales de plantas no vivas, tales como, cáscara de mamey (Acosta *et al.*, 2012), piel de tomate (Amán *et al.*, 2008), algas (Bertagnolli *et al.*, 2014), cáscara de coco (Bhatnagar *et al.*, 2010), aserrín (Kaczala *et al.*, 2009), cáscaras de huevo (Jai *et al.*, 2007), nopal (Miretzky *et al.*, 2008), corcho (López-Mesas *et al.*, 2011), residuos de naranja (Pérez *et al.*, 2010), residuos de rosas (Iqbal *et al.*, 2013), cáscaras de nuez (Yong *et al.*, 2010) entre otros, han sido investigados como potenciales biosorbentes de metales pesados. Entre las ventajas que ofrece: bajo costo, abundantemente disponibles, alta eficiencia, posibilidad de regeneración, la disminución de químicos o lodos biológicos y la posibilidad de recuperar el metal luego de la adsorción. La biosorción es un fenómeno fisicoquímico que depende de una serie de factores: las características fisicoquímicas del metal de interés, características de la disolución metálica, como el valor del pH, temperatura, la coexistencia de otros iones y las características del biosorbente: resistencia, porosidad, área específica, estructura química, estabilidad química y mecánica (Altun *et al.*, 2009; Bhatnagar *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2010; Pérez *et al.*, 2010; Sud *et al.*, 2008; Ullah *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2009). De modo que el material biosorbente pueda resultar en un producto eficiente y económico., el olote de maíz es un residuo que proviene de la mazorca de maíz que puede ser utilizado por su abundancia en

la región. México es el onceavo consumidor de maíz a nivel mundial con 29.7 millones de toneladas (USDA, 2012) con la consecuente producción de residuos, es ideal pensar en su utilización como sorbente.

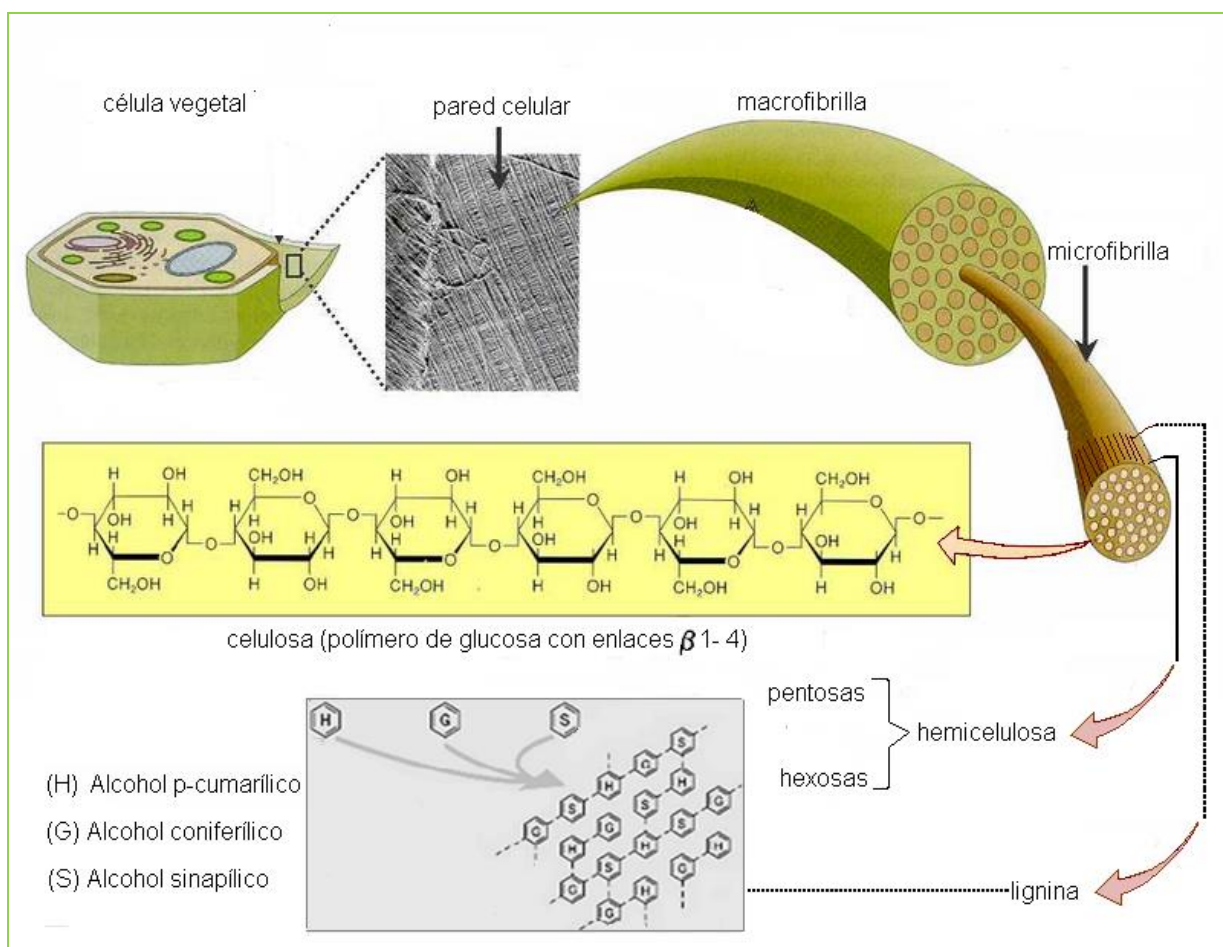
### **1.6.2 *Zea mays***

El maíz (*Zea mays*) es uno de los granos alimenticios más antiguos que se conocen (Paliwal *et al.*, 2001). Hoy en día el maíz es el segundo cultivo del mundo por su producción después del trigo, por lo que es considerado uno de los tres grandes cereales. Su aprovechamiento involucra granos, tallos, espigas, raíces, olote y brácteas, utilizados con diversos propósitos, principalmente en la alimentación humana, como planta forrajera para la alimentación de animales, su alta productividad, le confiere un tercer uso, en la industria de la transformación, es una materia prima básica, con la que se produce almidón, aceite y proteínas, bebidas alcohólicas, edulcorantes alimenticios y desde hace poco combustible. En México, se ha considerado que la principal forma de consumo del maíz, es a través de la tortilla, dónde alrededor de 12.3 millones de toneladas de maíz se consumen en esta forma (SAGARPA Maíz, 2012; Yamatake *et al.*, 2010).

En el contexto internacional México es el noveno país productor mundial y el onceavo país consumidor de maíz, de acuerdo al Departamento de Agricultura de Estados Unidos, en agosto de 2012. En México es el cultivo agrícola más importante, desde el punto de vista alimentario, industrial, político y social. Este se produce en dos ciclos productivos: primavera-verano y otoño-invierno, bajo las más diversas condiciones agroclimáticas, de humedad, temporal y riego. En el periodo de 1996-2006 la producción de maíz fue de 65% con respecto a otros cereales como: sorgo (22%), trigo (11%) y otros (4%), dando un promedio anual de 19.3 millones de toneladas de maíz, que incluye maíz blanco, amarillo y otros, por lo que es posible generar una gran cantidad de productos finales: tortillas, almidones, glucosa, fructosa, dextrosa, aceites, botanas, etanol para bebidas, como insumo en la

producción de biocombustible o forraje para animales. Dentro de los principales estados productores de maíz blanco son: Sinaloa, Michoacán, Chiapas, Guerrero y el Estado de México entre otros (INEGI, 2011; USDA, 2012).

Los residuos agrícolas son sustancias lignocelulósicas que contienen diversos componentes estructurales, como se puede ver en la Figura 1.5 (Cuervo *et al.*, 2009; Dermibas, 2008).



(Cuervo *et al.*, 2009)

Figura 1.5 Estructura de lignocelulosa

Los materiales lignocelulósicos, son biosorbentes con una razonable capacidad de sorción para distintos contaminantes y están ampliamente disponibles en muchos países alrededor del mundo (Bhatnagar y Sillanpää, 2010). La mayoría de los grupos funcionales involucrados en los procesos de remoción, se encuentran en la pared celular, que está constituida por moléculas de celulosa, organizadas en microfibrillas y rodeadas de materiales hemicelulósicos (xilanos, mananos, glucomannanos, galactanos, arabogalactanos, lignina y pectina, junto con menores cantidades de proteína (Dermibas, 2008; Garlock *et al* 2009; Saha *et al.*, 1999; Templeton *et al.*, 2009; Varga *et al.*, 2004).

La celulosa es el polímero más abundante de la naturaleza, componente mayoritario de las paredes celulares de los vegetales, cuya fórmula general empírica es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  en el que  $n$  varía de 1.000 y 5.000, es un homopolímero lineal, formado por unidades de glucosa unidas por enlaces beta glucosídicos  $\beta$ -(1,4) ver la Figura 1.6, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa (Gray *et al.*, 2006; Kontturi, 2005).

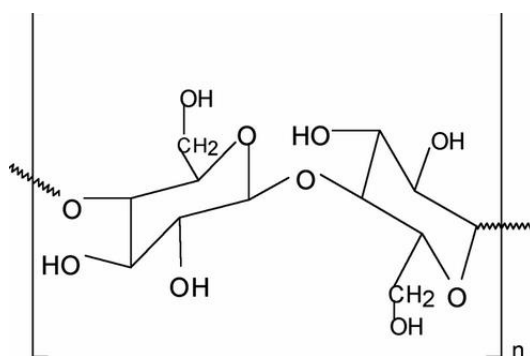


Figura 1.6 Estructura de celulosa

Mientras que la hemicelulosa, es un polisacárido químicamente heterogéneo, constituido por diferentes unidades de monosacáridos como se puede ver en la Figura 1.7, incluyendo pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (glucosa, manosa y galactosa), enlazadas entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras

ramificadas, su papel es suministrar la unión entre la celulosa y la lignina (Saha *et al.*, 2005).

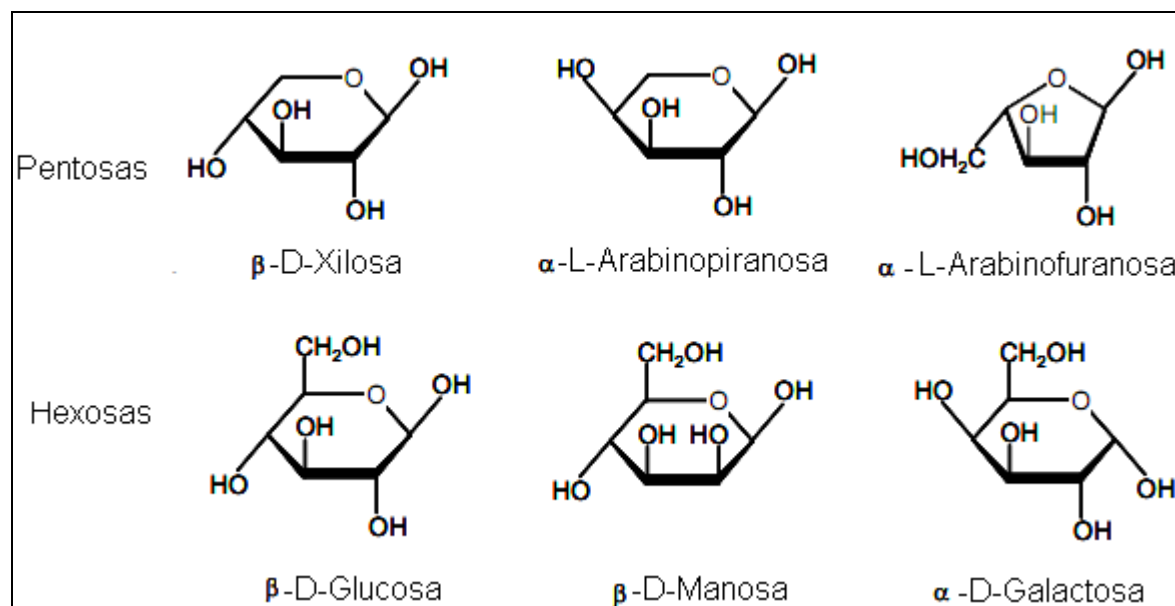


Figura 1.7 Monosacáridos componentes de hemicelulosa

La lignina (Figura 1.8) es la tercera fracción mayoritaria de la biomasa lignocelulósica, se trata de un polímero tridimensional amorfo, muy ramificado. Los monómeros que forman la lignina son los denominados alcoholes cinamílicos.

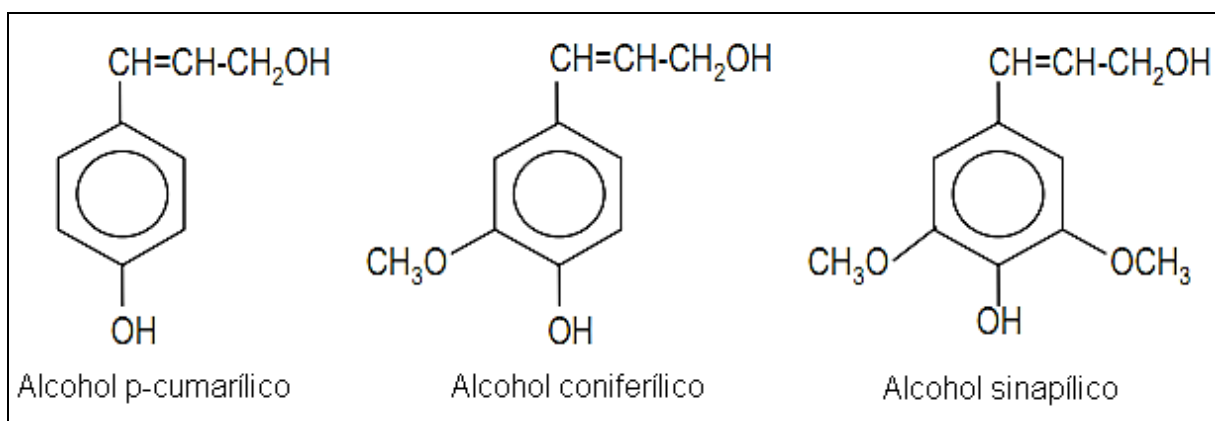


Figura 1.8 Monómeros de lignina

En su matriz contiene una diversidad de grupos funcionales como carbonilos e hidroxilos, los que le otorgan una gran polaridad a la macromolécula. Sus funciones consisten en proporcionar fuerza estructural, y proteger a las plantas de la degradación. La composición y porcentaje de los polímeros celulosa, hemicelulosa y lignina, varía de acuerdo a las especies de plantas, edad y etapa de crecimiento. La proporción en general es de: 35-40% para celulosa, 20-40% hemicelulosa y 15-35% de lignina, para el olote de maíz es de 45% de celulosa, 35% hemicelulosa y 15% de lignina. Los materiales lignocelulósicos, particularmente aquellos que contienen celulosa, son biosorbentes con una razonable capacidad de sorción para distintos contaminantes y están ampliamente disponibles en muchos países alrededor del mundo (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Dermibas, 2009; Kontturi, 2005; Jain *et al.*, 2009; Sud *et al.*, 2008; Ulla *et al.*, 2013).

### **1.6.3 *Zea mays* utilizado como biosorbente para remoción de metales pesados**

Estudios realizados por Singh *et al.*, (2006) con salvado de *Zea mays* como biosorbente para remover Pb (II) de una solución acuosa, encontró que puede ser removido a 20°C el 98.4% a pH 6.5, con una concentración inicial de 100 mg/L. López-Mesas *et al.* (2011) realizaron estudios sobre desechos de dicha biomasa, de los cuales se removió plomo (II) y cadmio (II) de soluciones acuosas, encontrando que la mezcla de metales en solución muestra competencia entre ellos, lo que se atribuyó a la baja atracción de uno de los metales hacia los grupos activos correspondientes del *Zea mays*. Sin embargo, este probó ser un eficiente biomaterial para propósitos de separación de metales pesados. Estudios realizados por Buarsi *et al.* (2012) realizaron estudios utilizando desechos de dicho biosorbente para remover metales como el Zinc (II), en este caso se utilizó ácido fosfórico para ayudar a mejorar su natural capacidad de biosorción, encontrando una capacidad de sorción de 79.21 mg Zn (II) por 1 g de biomasa. En el Estado de México, se han realizado estudios con caña seca, para evaluar las propiedades de biosorción de plomo (II) en soluciones acuosas, encontrándose que se le puede considerar como un material

biosorbente adecuado para la remoción de plomo en solución (Cruz-OlivaresGarcía-Rosales y Colín-Cruz, 2011). En esta investigación, se utilizó raquis de *Zea mays* denominado comúnmente en el Estado de México como “olote”, para la remoción de Pb (II) y Cromo total.

## 1.7 Modelos de cinética de sorción

El estudio cinético del proceso permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. Existen varios tipos de modelos cinéticos para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de sorción, dentro de los más empleados se encuentran el modelo cinético de pseudo primer orden, modelo de pseudo segundo orden y Elovich (Abdelwahab *et al.*, 2014; Ho, 2006a).

### 1.7.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

En el modelo de primer orden, la velocidad de sorción es proporcional a la concentración a sorber y se basa en la suposición de que cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2010; Ho, 2004; Moore, 1986; Smith, 1990). Las constantes de sorción de este modelo se obtienen por medio de la ecuación de Langergren (Ecuación 1.1)

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Dónde:

$q_t$  = Cantidad de sorbato removido en el tiempo  $t$  (mg/g)

$q_e$  = Cantidad de sorbato removido en el equilibrio (mg/g)

$K_L$  = Constante de velocidad de sorción Langergren ( $\text{h}^{-1}$ )

t = tiempo (h)

Después de integrar la ecuación 1.1 y evaluar en las condiciones de frontera  $t=0$  a  $t=t$  y  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$ , se obtiene la forma linealizada. En su forma lineal se expresa en la ecuación 1.2.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_L t}{2.303} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Las constantes  $q_e$  y  $K_L$  se pueden determinar graficando  $\ln(q_e - q_t)$  contra  $t$ . Para ajustar los datos experimentales al modelo de Langergren se debe conocer o proponer un valor aproximado de la capacidad de sorción al equilibrio ( $q_e$ ).

### 1.7.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden fue desarrollado por Ho y Mckay (1999). Además demuestra cómo la velocidad de sorción depende de la capacidad de sorción en equilibrio y no de la concentración del sorbato (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2010; Ho, 2006a; Ho, 2006b), cuyo mecanismo de remoción es atribuido a un fenómeno de sorción química, este modelo generalmente se aplica a sistemas donde los sorbentes son heterogéneos y puede ser descrita como en la ecuación 1.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Dónde:

$K$  = Constante de velocidad de sorción (g/mg h)

$q_e$  = cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  = cantidad de soluto removido en la superficie del sorbente a cualquier tiempo  $t$  (mg/g)

$t$ = tiempo (h)

Después de integrar y linealizar la ecuación cinética queda como en la ecuación 1.4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

Dónde:

$q_e$  = Cantidad de soluto removido en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  = Cantidad de soluto removido en la superficie del sorbente a cualquier tiempo  $t$  (mg/g)

$t$ = tiempo (min)

La capacidad de sorción en el equilibrio  $q_e$  y la constante de velocidad de pseudo-segundo orden  $K$ , pueden ser determinadas experimentalmente graficando  $t/q_t$  contra  $t$ .

### 1.7.3 Modelo cinético de Elovich

La ecuación del modelo de Elovich tiene aplicaciones generales sobre cinéticas de quimisorción y podría cubrir un amplio intervalo de adsorciones lentas, ya que se ha aplicado exitosamente en procesos de sorción de contaminantes en soluciones acuosas (Cortés-Martínez *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2009). El modelo se representa por la ecuación 1.5.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

Dónde:

$\alpha$ = velocidad inicial de sorción (mg/g.h)

$\beta$ = constante de desorción (g/mg)

t= tiempo (h)

q= cantidad de soluto sorbido (mg/g)

En el caso de que  $\alpha\beta t > 1$  y aplicando las condiciones de frontera:  $q = 0$  cuando  $t = 0$  y  $q = q$  cuando  $t = t$ , se simplifica en la ecuación 1.6:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Dónde:

$q_t$  = Cantidad de ión metálico adsorbido en el tiempo t (mg/g)

$\alpha$ = velocidad inicial de sorción (mg/g·h)

$\beta$ = constante de desorción (g/mg)

#### 1.7.4 Modelo de difusión-quimisorción

Es un modelo empírico aplicado a sistemas de sorción donde el metal es removido en un medio heterogéneo y que el control de velocidad de sorción puede estar influenciado por la transferencia de masa. La ecuación en forma lineal se muestra en la ecuación 1.7 (Ho *et al.*, 2000).

$$\frac{t^{0.5}}{q_t} = \frac{1}{q_e} t^{0.5} + \frac{1}{K_{DC}} \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Dónde:

$q_e$  = Capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  = Capacidad de sorción al tiempo t (mg/g)

t = tiempo

$K_{DC}$  = Constante del modelo de sorción (mg/g·t<sup>0.5</sup>)

## 1.8 Modelos de isotermas de sorción para sistemas monocomponentes

Los modelos de isoterma permiten definir la capacidad de sorción de los materiales, es decir relacionar la concentración de sorbato removida por el sorbente y la concentración de sorbato remanente en la solución acuosa, si esta relación es de proporcionalidad directa, se genera un gráfico que se conoce como isoterma lineal, si no es así, existen aproximaciones no lineales para describir esta relación entre sorbato y sorbente (Bhatnagar *et al.*, 2010; Witek *et al.*, 2011; Yong *et al.*, 2010). Algunos modelos de isotermas frecuentemente usados en el análisis de datos experimentales se describen a continuación.

### 1.8.1 Modelo de Langmuir

Modelo de Langmuir supone la sorción de una capa de moléculas de soluto en la superficie del sorbente únicamente, en sitios activos bien definidos, cada sitio puede retener solamente una molécula de sorbato, ya que todos los sitios son energéticamente equivalentes u homogéneos y no hay interacción entre las moléculas retenidas de sorbato (Febrianto *et al.*, 2009; Slejko, 1985).

Este modelo está descrito por la ecuación 1.8:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

La forma lineal de la isoterma de Langmuir, se expresa en la ecuación 1.9:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

Dónde:

$q_e$ = Cantidad del sorbato removido en el equilibrio (mg/g)

$C_e$ = Concentración de sorbato en la solución acuosa en equilibrio (mg/L)

$q_{max}$ = Cantidad de sorbato necesaria para formar una monocapa sobre el adsorbente o la concentración máxima a remover (mg/g).

$b$ = Constante relacionada a la afinidad de los sitios de unión (L/mg)

### 1.8.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es empírico y asume que la concentración de sorbato sobre la superficie del sorbente, se incrementa conforme la concentración inicial de dicho sorbato en solución aumenta también, establece la combinación de sorción química en la capa de sorbato directamente sobre la superficie del sorbente y sorción física en las capas de sorbato sucesivas que ya no tienen contacto con la superficie del sorbente, sino con las moléculas previamente retenidas en superficies heterogéneas (Febrianto *et al.*, 2009; Sari *et al.*, 2008). La forma general se muestra en la ecuación 1.10:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

La forma lineal del modelo de Freundlich puede escribirse como en la ecuación 1.11.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{Ecuación 1.11})$$

Dónde:

$q_e$ = Cantidad de soluto removido por el sorbente en el equilibrio (mg/g)

$C_e$ = Concentración del sorbato en la solución en equilibrio (mg/l)

$K_F$ = Constante de Freundlich relativa a la capacidad de sorción ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg}^{-1})^{1/n}$ )

$n$ = Exponente de Freundlich (adimensional)

$1/n$ = Cociente relacionado a la intensidad de la sorción

### 1.8.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

Consiste en una combinación de los modelos de Langmuir y de Freundlich. La ecuación de Langmuir describe una sorción fuerte sobre superficies homogéneas, por lo que se considera el exponente  $n$  que da la heterogeneidad, y como resultado da la ecuación de Langmuir-Freundlich. Este modelo ha sido usado extensivamente en numerosas investigaciones. La ecuación 1.12 es la que representa a este modelo.

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \quad (\text{Ecuación 1.12})$$

Dónde:

$q_e$  = Cantidad de sorbato por unidad de peso de sorbente en el equilibrio ( $\text{mg/g}$ )

$C_e$  = Concentración de sorbato en solución al equilibrio ( $\text{mg/L}$ )

$K_{LF}$ = Constante relativa a la afinidad ( $\text{mg}^{-1})^{1/n}$ )

$a_{LF}$  = Constantes empíricas (adimensional)

$n$ = exponente de Langmuir-Freundlich (adimensional), cuyo recíproco indica la intensidad de sorción.

### 1.9 Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización de materiales proporcionan una valiosa información acerca de la naturaleza física de las superficies, las estructuras y de su naturaleza química, entre ellos están: microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía

de infrarrojo (FTIR) Análisis Termogravimétrico (TGA) y área específica (BET) (Zvinowanda *et al.*, 2008).

### **1.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta muy importante en la ciencia de materiales, se utiliza para el estudio y caracterización de la materia a escala atómica. Además cuenta con herramientas auxiliares, como es la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés, que brinda información sobre la composición elemental de la muestra en estudio. En el microscopio electrónico se utiliza un haz monoenergético de electrones que se hace incidir sobre una muestra en estudio, la cual se encuentra en una atmósfera controlada de alto vacío, al incidir el haz de electrones al material, estos sufren diferentes mecanismos de interacción existen principalmente dos tipos de electrones: los que emergen de la superficie del material y los que se transmiten a través de él, de ahí que el microscopio electrónico que utiliza la información de los electrones que emergen se llama microscopio electrónico de barrido (MEB) (Albella *et al.*, 1993., Smith y Hashemi, 2006; Yacaman y Reyes, 1995).

### **1.9.2 Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, a través de la radiación infrarroja absorbida por los enlaces de una molécula, lo que ocasiona una modificación en sus niveles energéticos vibracionales, como resultado de la interacción radiación-materia. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. La radiación que no es absorbida es transmitida en dirección a un detector y a una computadora que analiza y determina las frecuencias que si fueron absorbidas, lo cual da como resultado la producción de un patrón vibracional

que caracteriza a la molécula como tal, donde cada trazo, banda o máximo de absorción se asocia a un tipo particular de enlace químico.

Los espectrómetros de transformada de Fourier presentan una relación señal/ruido que supera a la de los instrumentos dispersivos de buena calidad en más de un orden de magnitud. En la mayoría de los casos se pueden obtener buenos espectros en pocos segundos. Estos instrumentos se caracterizan por sus altas resoluciones ( $<0.1\text{ cm}^{-1}$ ), y por la elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias (Rouessac *et al.*, 2003; Skoog *et al.*, 2001).

### **1.9.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se define como una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa, en este la muestra se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica que dan como resultado un termograma o curva termogravimétrica, esta representa la variación de masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica y su fracción de componentes volátiles durante el análisis y del residuo que queda al final del mismo (Manals-Cutiño *et al.*, 2011; Sierra *et al.*, 2010).

### **1.9.4 Área específica, método de Bruner-Emmet-Teller (BET)**

El área específica puede ser definida como aquella extensión del área superficial total, que está disponible para la sorción (Weber y Walter, 1972; Smith, 1990). El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ( $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que

corresponde a una capa monomolecular (Smith, 1990). El método de Brunauer-Emmett-Teller obtiene el área específica a partir de la ecuación 1.13.

$$a_s = \frac{v_m L \sigma}{22.414} \quad (\text{Ecuación 1.13})$$

Dónde:

$a_s$  = área específica

$L$  = número de avogadro

$\sigma$  = es el promedio del área ocupada por cada molécula de gas adsorbido (para el caso del Nitrógeno  $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ )

El material también puede ser influenciado por la distribución de poros. Con el propósito de clasificar el tamaño de poros (diámetro  $d_p$ ) la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) usa la siguiente clasificación: Microporos:  $d_p < 2\text{nm}$ , Mesoporos:  $2\text{nm} < d_p < 50\text{nm}$  y Macroporos:  $d_p > 50\text{nm}$  (Crittenden *et al.*, 2005).

#### 1.9.5 Determinación de punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

La superficie de una partícula presenta cargas positivas y negativas, cuando estas partículas se ponen en contacto con un líquido polar, se origina una diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el líquido. Cuando varía la concentración de ion determinante de potencial varía la adsorción relativa de iones positivos y negativos en la superficie y con ella el potencial superficial. El punto de carga cero es el valor de pH donde las concentraciones negativas ( $[\text{MO}^-]$ ) y positivas ( $[\text{MOH}_2^+]$ ) son iguales, es decir la carga neta superficial es igual a cero. Bajo este pH predominarán las especies protonadas (superficie con carga positiva) y sobre este pH la carga superficial será negativa, de tal manera que si la superficie sólida tiene un potencial electrocinético positivo, acumulará cargas negativas y repelerá los iones positivos y viceversa, si la superficie tiene un potencial negativo, acumulará cargas positivas y

repelerá los iones negativos. Por lo que la naturaleza de las superficies de los sólidos juega un papel crucial en la sorción de las especies iónicas en la interfase sólido/líquido (Gulicovski *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2011; Pansu y Gauheyrou., 2006; Zaini *et al.*, 2009).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 2.1 se muestra el desarrollo experimental en este estudio.

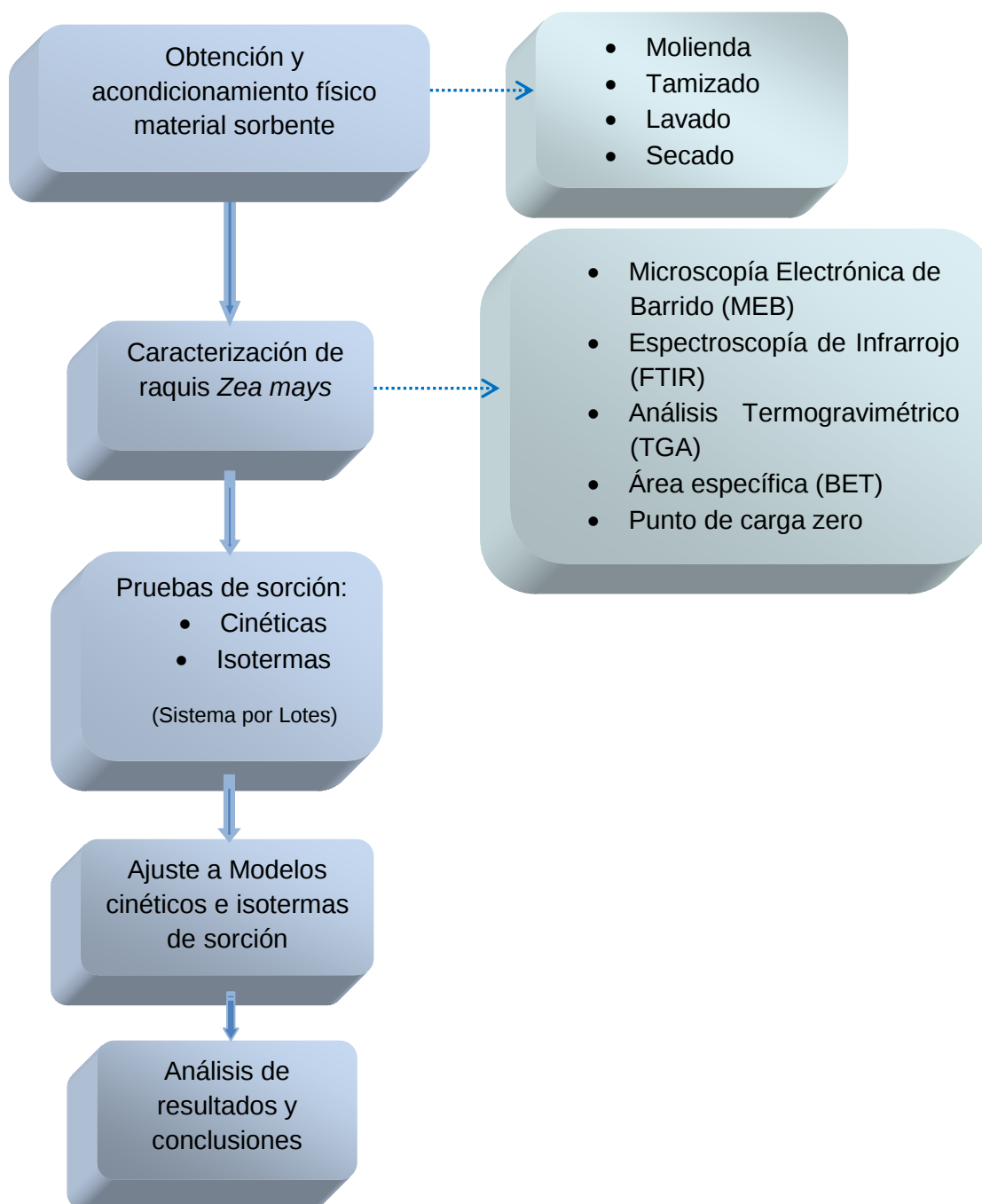


Figura 2.1 Diagrama de la técnica experimental

## **2.1 Obtención del material sorbente raquis de *Zea mays* (RZM)**

El material fue adquirido de una parcela propiedad de un agricultor de Calimaya Estado de México del periodo enero-febrero del año 2012, el cual fue triturado en un molino agrícola propiedad del mismo agricultor.

## **2.2 Acondicionamiento del material sorbente**

Se tamizó en malla 100 (0.149 mm). Se lavó, con agua deionizada con un agitador eléctrico marca Heidolp Tipo RZR1, para remover impurezas adheridas. El procedimiento consistió en poner en contacto por 30 minutos y con agitación mecánica 2000ml de agua deionizada por cada 100 gramos de biomasa, posteriormente se separaron por decantación y se lavó en repetidas ocasiones con agua deionizada, hasta que el agua de lavado resultó incolora. El biosorbente lavado se transfirió a una estufa a 40°C por 72h, para secar y eliminar el exceso de agua. Finalmente el material RZM se colocó en desecador para su posterior caracterización y realización de pruebas de sorción.

## **2.3 Caracterización del sorbente**

Para la caracterización del material así como las pruebas de sorción se emplearon equipos del Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Toluca.

### **2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)**

Mediante esta técnica se analizó la morfología del RZM, para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca: JEOL JSM-6610LV, el cual tiene sonda marca Oxford adaptada para análisis elemental (EDS). Para ello se colocó la muestra

sobre una cinta de carbón, misma que se adhiere a un portamuestras de aluminio. Este estudio se realizó antes y después del proceso de sorción.

### **2.3.2 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)**

Para identificar la presencia de grupos funcionales por su banda de adsorción en el biosorbente, se hicieron 10 barridos, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  en un equipo Marca: Varian, modelo 640 con un dispositivo ATR acoplado.

### **2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Se empleó un analizador termogravimétrico Modelo: LINSEIS1600. Las evaluaciones se realizaron antes de la sorción con un rango de temperatura ambiente hasta 800°C, pesando aproximadamente 10 mg de muestra en un portamuestras de alúmina se llevó a cabo a un flujo de 10°C/min, para determinar el patrón de degradación térmica de RZM.

### **2.3.4 Área Específica (Método BET)**

Para el estudio de área superficial específica y diámetro promedio de poro de RZM. La muestra se desgasificó 200 mg de muestra en un equipo Belprep-flow II a una temperatura de 100°C por 17 h. Posteriormente la celda fue colocada en el equipo BELSORP-MAX, el equipo se operó a 77°K a través de los procesos de adsorción y desorción de gas  $\text{N}_2$  y una presión de 76.8 KPa. Para este estudio se utilizó un equipo marca BELSORP-MAX.

### **2.3.5 Determinación de punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**

Se colocaron por duplicado: 0.10 g de biomasa en contacto con 10 ml de una solución 0.01 M de  $\text{KNO}_3$  a pH iniciales diferentes. El pH de las soluciones se

ajustaron entre 2 y 12, con soluciones 0.1M de HCl o 0.1M NaOH), se agitaron a 50 revoluciones por minuto (RPM) por 72 horas en un agitador rotatorio Glass-Col RD 4512. Al término de este tiempo, las fases se separaron por filtración y se midió el pH final de las soluciones (para lo cual se empleó un potenciómetro HANNA Instrument HI 221).

## **2.4 Pruebas de sorción**

Se evaluó la cinética del proceso de sorción, para determinar la velocidad de sorción del material sorbente, además de las condiciones de equilibrio. Para esto se realizaron los siguientes pasos, que a continuación se describen:

### **2.4.1. Efecto de pH**

Los experimentos se realizaron en un sistema por lotes y por triplicado. Muestras de 100 mg de RZM se pusieron en contacto con 10 ml de una solución 10 mg/L de Pb(II) y cromo total, las cuales previamente se ajustaron a pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 para lo cual se utilizaron soluciones de NaOH 1 N y HCl 1N y para ajuste fino NaOH 0.1N y HCl 0.1N. (Marca Fermont) y un potenciómetro HANNA Instrument HI 221, posteriormente se pusieron en agitación a 50 RPM en un agitador rotatorio Glass-Col RD 4512, durante una hora y a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de agitación se separó la fase sólida de la fase líquida por filtración; la fase líquida se acidificó con HNO<sub>3</sub> 0.1N (preparado a partir de HNO<sub>3</sub> J.T Baker) a pH menor de 2, posteriormente se determinó a través de absorción atómica la concentración remanente de los metales plomo (a 216.8 nm) y cromo (a 357.9 nm), con un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo: 31104.

### **2.4.2 Cinética de sorción**

Muestras de 100 mg de RZM se pusieron en contacto con 10 ml de una solución 10 mg/L de Pb(II) o cromo total, las cuales se ajustaron a pH de 5 con soluciones de NaOH 1 N y HCl 1N y para ajuste fino NaOH 0.1N y HCl 0.1N (Preparación descrita en el inciso 2.4.1) posteriormente se pusieron en agitación a 50 RPM en un agitador rotatorio Glass-Col RD 4512 a los siguientes tiempos: 0, 0.08, 0.16, 0.25, 0.33, 0.5, 0.58, 0.75, 1, 1.5, 2 y 3 h. Una vez terminado el tiempo de agitación se separó la fase sólida de la fase líquida por filtración; la fase líquida se acidificó con HNO<sub>3</sub> 0.1N a pH menor de 2, posteriormente se determinó a través de absorción atómica la concentración remanente de los metales plomo y cromo, a través de un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo: 31104.

### **2.4.3 Isotermas de sorción**

Se prepararon soluciones de Pb(II) y Cromo total, con las siguientes concentraciones: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 mg/L, las cuales se ajustaron a pH de 5, posteriormente se pusieron 10ml de solución con 100 mg de biomasa en agitación durante 30 minutos, a temperatura ambiente y a 50 RPM en un agitador rotatorio Glass-Col RD 4512,. Para el ajuste se utilizaron soluciones de NaOH 1 N y HCl 1N y para ajuste fino con NaOH 0.1N y HCl 0.1N (Preparación descrita en el inciso 2.4.1). Una vez terminado el tiempo de agitación se separó la fase sólida de la fase líquida por filtración; la fase líquida se acidificó con HNO<sub>3</sub> 0.1N, posteriormente se determinó a través de absorción atómica la concentración remanente de los metales plomo y cromo.

### **2.4.4 Efecto en función de la masa**

Los experimentos se realizaron en un sistema por lotes y por triplicado. Se pusieron en contacto 10 ml de una solución 10 mg/L de Pb(II) o cromo total; las cuales se

ajustaron a pH 5 con 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg del material sorbente, posteriormente se pusieron en agitación a 50 RPM, durante 30 minutos y a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de agitación se separó la fase sólida de la fase líquida; la fase líquida se acidificó con HNO<sub>3</sub> 0.1N y posteriormente se determinó a través de absorción atómica la concentración remanente de los metales plomo y cromo. La cantidad de metal plomo o cromo por gramo de muestra q<sub>e</sub> (mg/g) fue calculada usando la ecuación 1.14.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad \text{(Ecuación 1.14)}$$

Dónde:

C<sub>o</sub> y C<sub>e</sub> son la concentración inicial y final del metal (mg/L) en solución respectivamente.

V es el volumen de la solución en ml y W es la masa del sorbente en g.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Acondicionamiento

Del total de 10 kg de raquis se obtuvieron 200 g (malla 100) y 190 g (malla 60) de RZM acondicionado, de estos únicamente se utilizó malla 100 y se almacenó en el desecador. El material obtenido se muestra en la Figura 3.1, el cual fue caracterizado mediante diferentes técnicas.



Figura 3.1 RZM después del acondicionamiento

#### 3.3 Caracterización del sorbente RZM

La caracterización morfológica, química y superficial del material sorbente raquis de *Zea mays* se presenta a continuación:

##### 3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)

**a) Antes del acondicionamiento:** En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de RZM en las cuales se observa la morfología del material antes de ser acondicionado,



a) 33X y b) a100X

**b) Después del acondicionamiento:** En la Figura 3.3 a) y b) se muestran las micrografías de la biomasa después de ser acondicionada a ampliaciones de 1000X y 700X respectivamente, en ellas se observa una morfología similar, una superficie con poros circulares de diferentes diámetros: de 20-30  $\mu\text{m}$  y de 17-19  $\mu\text{m}$  y dentro de estos, otros poros más pequeños de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de diámetro, por otra parte la estructura fibrosa vista antes del acondicionamiento, no se aprecia debido al proceso de molienda, tamizado y lavado.



En la Figura 3.4 a) y b) se muestran micrografías de la biomasa después de ser acondicionada a 1000X y 500X respectivamente, en ambas se observan poros con diámetros similares, en la Figura 3 b) además se observan formas esféricas, asociadas a almidón presente en la biomasa *Zea mays*, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Saha *et al.*, 1999).

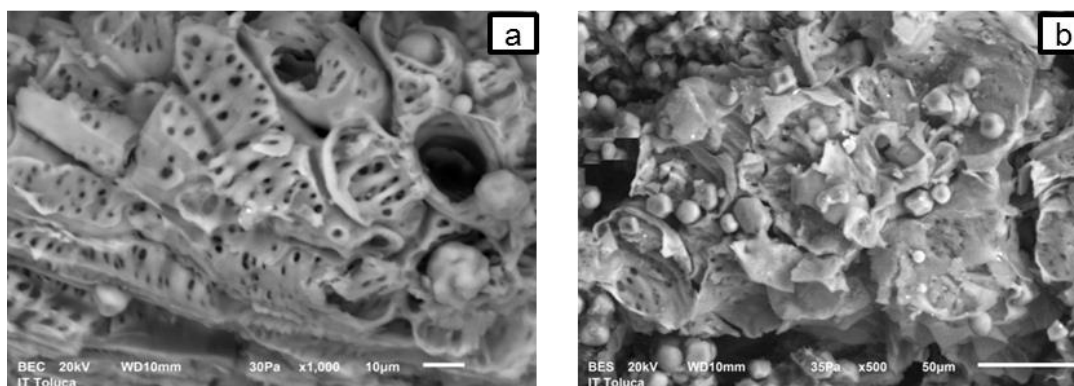


Figura 3.4 Micrografía de RZM a) 1000X y b) 500X

Por lo tanto la principal característica observada en la biomasa es la porosidad y la heterogeneidad. Una vez observada la morfología del material con el fin de identificar su composición elemental se realizó el análisis semicuantitativo (EDS) a través de la determinación del porcentaje promedio en peso (%W) de la composición de RZM ver Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Análisis EDS de la muestra de RZM

| Elemento | W % (Porcentaje en peso) |
|----------|--------------------------|
| C        | 38.61                    |
| O        | 47.67                    |
| Si       | 8.13                     |
| Al       | 2.93                     |
| Ca       | 0.49                     |
| K        | 0.22                     |
| Fe       | 0.08                     |
| Na       | 1.88                     |

Los resultados indicaron que la muestra de RZM está constituida principalmente de carbono (C) y oxígeno (O), y en menor porcentaje silicio (Si), aluminio (Al), sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y hierro (Fe), según la literatura la presencia de estos elementos minoritarios, es común en la biomasa debido al mecanismo de nutrición de las plantas y han sido observado en estudios de sorción sobre residuos de *Pimienta dioica* (Cruz-Olivares *et al.*, 2011), *Citrum limonum sp.* (Millan, 2008), y borlas de maíz (Zvinowanda *et al.*, 2009). Es importante considerar la presencia de estos elementos (Al, Si, Ca, Mg, K y Fe), ya que pueden intervenir en procesos de intercambio iónico (Navarro y Lavarro, 2013; López-Téllez *et al.*, 2012; Lugo-Lugo *et al.*, 2012).

**c) Después de las pruebas de sorción:** En la Figura 3.5 a) se observa la morfología de la superficie después de la sorción de Pb(II). En general, el proceso no afectó la superficie debido a que se continúan observando los poros sobre la superficie, así como los aglomerados esféricos, sin embargo a diferencia del material antes del proceso de sorción, se apreciaron finas partículas brillantes del orden de 4  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ .

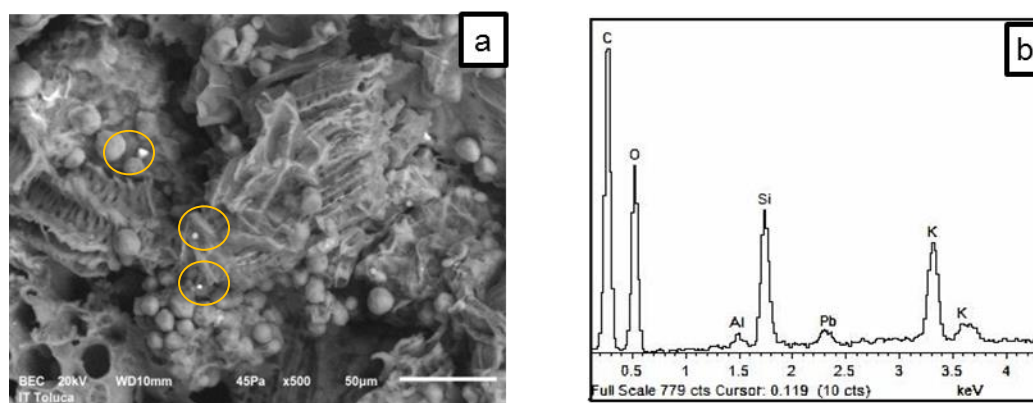


Figura 3.5 a) Micrografía RZM después de sorción con Pb(II). b) Espectro EDS

El espectro del análisis elemental indicó la presencia de: C(51.2%), O(39.96%) mayoritariamente y de Al(0.27%), Si(3.79%), Pb(0.42%) y K(4.41%). Como se puede

apreciar disminuyó el porcentaje en peso de carbono, oxígeno, aluminio y silicio, lo cual sugiere posible intercambio iónico.

En la Figura 3.6 a) se observa la superficie de RZM después del proceso de sorción de Cr total, el cual no afectó la superficie debido a que se continúan observando la porosidad, así como la misma estructura; por otra parte, se apreciaron finas partículas brillantes del orden de  $10\ \mu\text{m}$ , en la Figura 3.6 b) el espectro del análisis elemental indica la presencia de: C(51.34%), O(39.03%), Si(4.86%), Cr(0.53%) y Fe(4.24%). En este caso el porcentaje de carbono y oxígeno incrementaron, silicio y hierro disminuyeron y aluminio desapareció, lo que sugiere posible intercambio iónico con aluminio y silicio y/o posible formación de complejos.

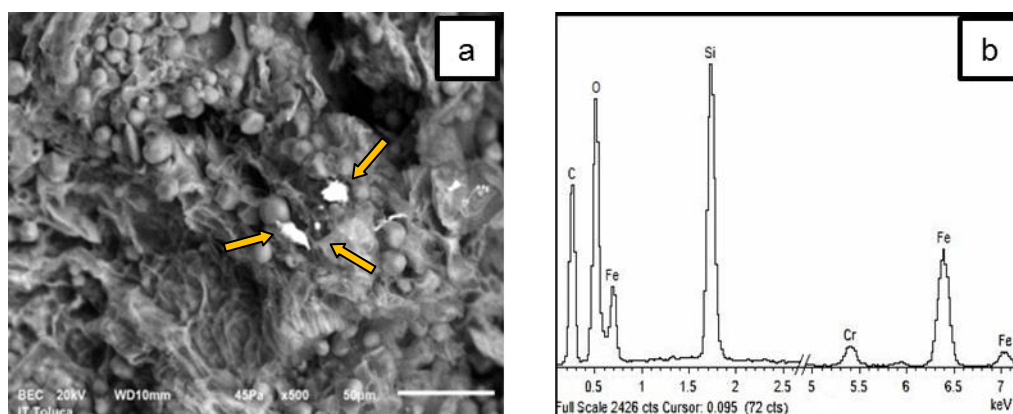


Figura 3.6 a) Micrografía RZM después de sorción con Cromo total, b) Espectro EDS

### 3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

En el espectro FTIR (Figura 3.7) se analizaron las vibraciones características de RZM. En el espectro las bandas más representativas demuestran la presencia de grupos hidroxilo ( $3400\text{--}3200\ \text{cm}^{-1}$ ), esteres ( $1750\text{--}1725\ \text{cm}^{-1}$ ), aminas ( $1680\text{--}1639\ \text{cm}^{-1}$ ) y alcoholes ( $720\text{--}590\ \text{cm}^{-1}$ ). A  $3332\ \text{cm}^{-1}$  se observa una banda amplia, que indica la vibración de alargamiento de grupos  $\text{OH}^-$ , el pico observado a  $1022\ \text{cm}^{-1}$  confirma la presencia del enlace OH en grupos fenólicos, que es característico de la

celulosa, hemicelulosa y lignina. El pico observado a  $2923\text{ cm}^{-1}$  describe vibración de alargamiento del grupo C-H, que corresponde a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  de la celulosa y lignina. A  $2163\text{ cm}^{-1}$  se tiene la presencia del grupo  $\text{C}\equiv\text{C}$ , las vibraciones en  $2022$  y  $1976\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las bandas de sustitución en un anillo aromático, los picos localizados en  $1739$  y  $1643\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración por alargamiento  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxilo y  $\text{C}=\text{C}$  respectivamente, atribuidos a los grupos aromáticos de la lignina; a  $1238\text{ cm}^{-1}$  la vibración de alargamiento del grupo éter (C-O-C) que forman parte de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Smith B, 1999; Zvinowanda *et al.*, 2009; Pérez *et al.*, 2010; García-Rosales y Colín-Cruz, 2010; Krishnapriya y Kandaswamy, 2010).

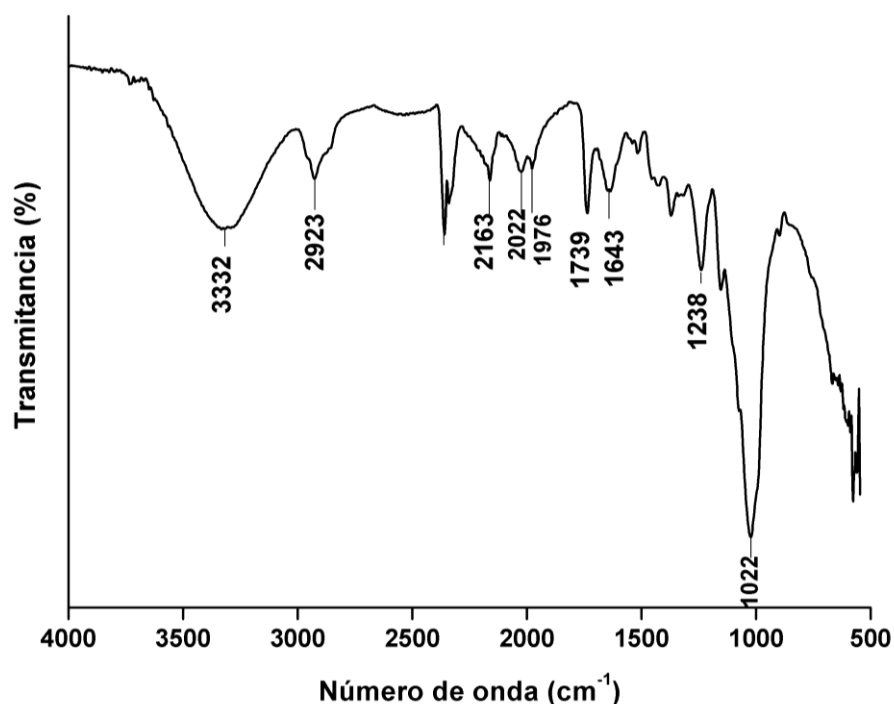


Figura 3.7 Espectro de infrarrojo RZM

Algunas bandas de absorción coinciden con otros estudios realizados anteriormente en borlas de maíz, dichas bandas se localizan a  $3466\text{ cm}^{-1}$ ,  $2921\text{ cm}^{-1}$ ,  $1643\text{ cm}^{-1}$  y  $1036\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los grupos OH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$  y C-O (Zvinowanda *et al.*, 2009), y en estudios de caña de maíz con las bandas de adsorción a  $1730\text{ cm}^{-1}$  atribuida a grupos aromáticos de la lignina y la vibración de

estiramiento de la banda C-O a  $1047\text{ cm}^{-1}$  que sucede en la celulosa (Garg *et al.*, 2008). La mayoría de los biosorbentes debido a su naturaleza, presentan sitios de adsorción, como son grupos amino, carboxilo, hidroxilo, entre otros (Vaughan *et al.*, 2001). En este estudio se observaron principalmente en raquis de *Zea mays* los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y carbonilo (Jain *et al.*, 2009; Zezzi y Teixeira, 2004; Zhang *et al.*, 2005).

Con el fin de determinar los grupos funcionales involucrados en la sorción de metales, se realizó el análisis FTIR sobre la biomasa (Figura 3.8), después de la sorción, el espectro se mostró que los picos observados para la biomasa antes del proceso de sorción se conservan; es decir no existen diferencias significativas, esto debido a la baja concentración utilizada de sorbato (10 mg/L). Estudios similares sobre otras biomásas como la cáscara de tomate natural y modificada utilizada para remover hierro, manganeso y hierro-manganeso (García-Mendieta *et al.*, 2012), no hallaron diferencias significativas.

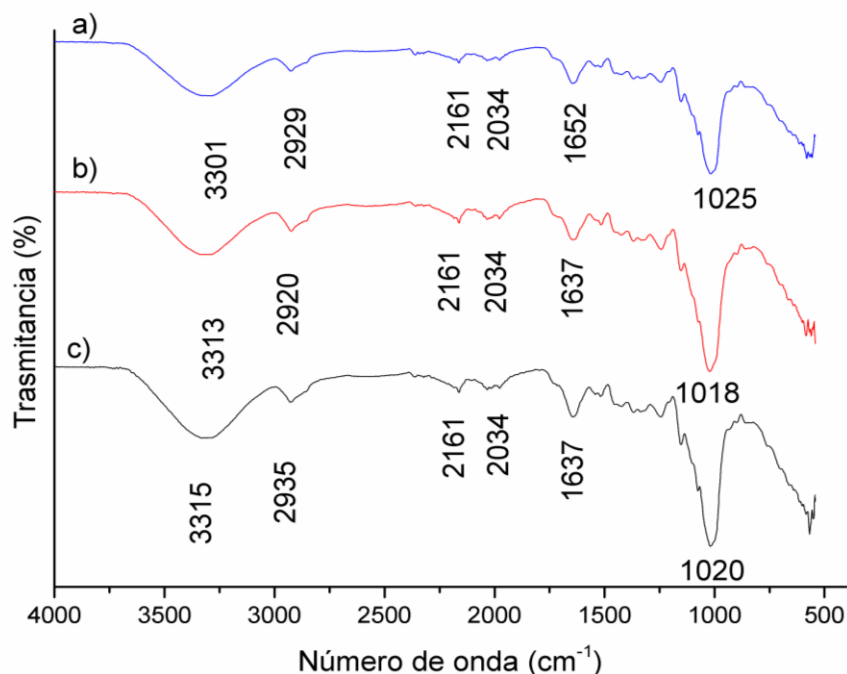


Figura 3.8 Espectro IR de RZM, a) después de Pb(II), b) antes de sorción y c) después de Cr total

### 3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de la Figura 3.9 se realizó en un intervalo de temperatura de 18 a 800°C y mediante el cual es posible observar la primera pérdida de peso equivalente a 7% en el rango de 21-115°C debido a la eliminación de moléculas de agua débilmente enlazadas, es decir en esta etapa el biosorbente es deshidratado. En materiales celulósicos usualmente las reacciones endotérmicas resultan de la generación de gases no combustibles, principalmente vapor de agua, trazas de bióxido de carbono y ácido fórmico y acético (Zvinowanda *et al.*, 2008). La segunda pérdida de peso ocurre de 221 a 310°C caracterizada por una marcada disminución de la biomasa, con un 48% de pérdida, en esta etapa del proceso se desprenden, los compuestos volátiles de bajo peso molecular, que en su mayoría proceden de la hemicelulosa (Li X *et al.*, 2008). La tercera etapa puede deberse a reacciones de ruptura de compuestos de alto peso molecular como la celulosa y la lignina y por arriba de 523°C se obtiene un residuo carbonoso que contiene carbono fijo y cenizas, la pérdida es de 35% (Zezzi y Teixeira, 2004; Tan *et al.*, 2010).

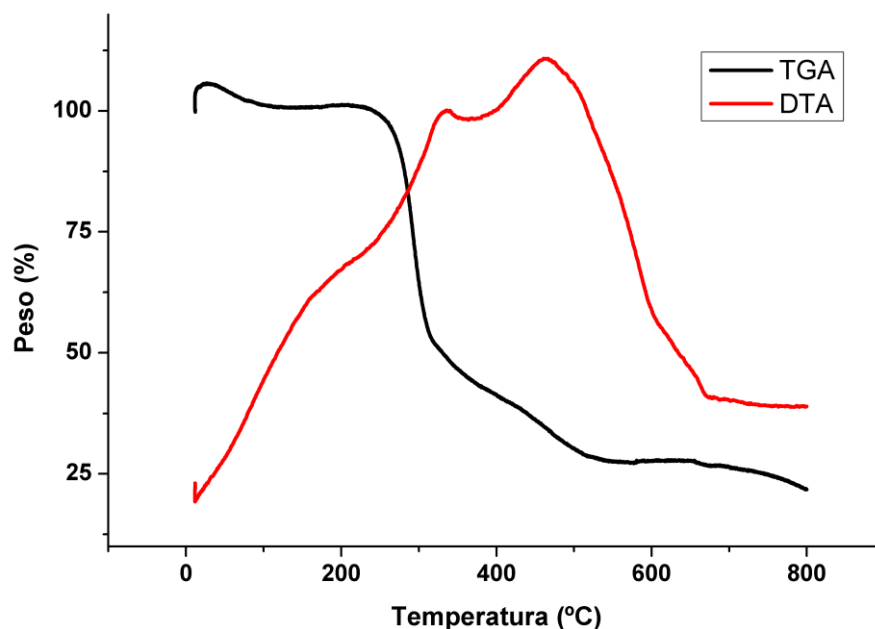


Figura 3.9 Análisis Termogravimétrico de RZM

El exoterma bimodal con picos a 334°C y 464°C observado en el análisis DTA (Figura 3.9) y la meseta entre ambas puede ser atribuido a la mezcla de reacciones. Estas reacciones incluyen pirolisis de varias macromoléculas celulósicas tales como celulosa, pectina y hemicelulosa, las cuales experimentaron pirolisis a estas temperaturas, formando compuestos más estables que son ricos en carbón. El calentamiento a temperaturas superiores a 377°C, estos se carbonizan liberando gases combustibles volátiles y permaneciendo únicamente las cenizas. Por arriba de esta temperatura, el material es degradado. El análisis de datos de TGA para este estudio da un rendimiento en residuo de cenizas de 7%. Se ha reportado que materiales provenientes de la madera celulósica da como resultado de alrededor del 10 %, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este estudio, por lo tanto el material es estable y puede ser utilizado hasta 220°C (Zvinowanda *et al.*, 2008; García-Rosales y Colín Cruz, 2010; García-Mendieta *et al.*, 2012).

#### 3.3.4 Área específica (BET)

Los resultados obtenidos del análisis de área específica del sorbente raquis de *Zea mays* acondicionado son: Área<sub>BET</sub> = 1.4626 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 6.1591 nm. En función del valor de tamaño de poro y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Gregg y Sing, 1982; Gun'ko *et al.*, 2013) se puede establecer que el biosorbente estudiado se encuentra dentro de la clasificación de materiales mesoporosos. Al comparar con otros biosorbentes que se han estudiado, se observa que el valor es aceptable, como se puede apreciar en la Tabla 3.2

La determinación de esta característica es de suma importancia ya que la porosidad permite la difusión de los iones metálicos a través de ella y por lo tanto ofrece una mayor accesibilidad hacia los sitios activos más internos y como consecuencia en la capacidad de sorción del material, sin embargo, no es el único factor que interviene en la sorción, también dependerá de los sitios activos (grupos funcionales), que tenga el material (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2010).

Tabla 3.2 Área específica de diferentes biosorbentes

| SORBENTE                  | ÁREA <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | REFERENCIAS                        |
|---------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|
| Caña de maíz              | 2.3                                        | García-Rosales y Colín Cruz; 2010  |
| Paja de sorgo             | 1.2047                                     | García-Reyes y Rangel-Méndez; 2010 |
| Paja de avena             | 0.9399                                     | García-Reyes y Rangel-Méndez; 2010 |
| Aserrín                   | 0.86                                       | Gupta y Babu; 2009                 |
| Bagazo de agave           | 0.5823                                     | García-Reyes y Rangel-Méndez; 2010 |
| Residuos de té            | 0.39                                       | Malkoc y Nuhoglu; 2007             |
| Raquis de <i>Zea mays</i> | 1.4626                                     | Este estudio                       |

La determinación de esta característica es de suma importancia ya que la porosidad permite la difusión de los iones metálicos a través de ella y por lo tanto ofrece una mayor accesibilidad hacia los sitios activos más internos y como consecuencia en la capacidad de sorción del material, sin embargo, no es el único factor que interviene en la sorción, también dependerá de los sitios activos (grupos funcionales), que tenga el material (García-Reyes y Rangel-Méndez, 2010).

### 3.3.5 Punto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>)

En la Figura 3.10 se presentan los resultados de pH inicial contra  $\Delta$ pH, del material raquis de *Zea mays*. De acuerdo a estos, el pH<sub>pzc</sub> es 4.67, lo que significa que a este valor de pH la carga del material es neutra. Debajo de este valor la carga superficial del material es positiva y puede sorber especies cargadas negativamente y por arriba de pH<sub>pzc</sub>=4.7 la carga superficial del material es negativa por lo tanto puede sorber especies cargadas positivamente. Es así que, los estudios de sorción se realizaron a pH=5, ya que a este pH el material favorece la atracción electrostática de especies catiónicas y por lo tanto la sorción las especies como Pb (II) y Cromo total.

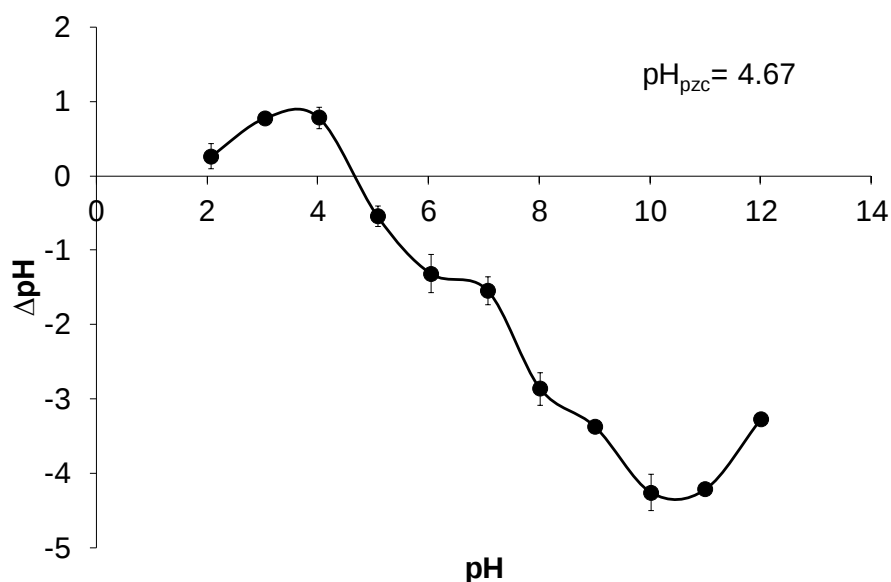


Figura 3.10 Punto de carga zero de RZM

### 3.4 Pruebas de sorción

A continuación se describen los resultados de las pruebas de sorción que se realizaron en esta investigación.

#### 3.4.1 Efecto del pH

Uno de los factores más importantes que afectan la sorción de iones metálicos es el pH de la solución acuosa. Según numerosos autores, el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. La acidez del medio afecta la competencia entre los iones hidrógeno y los iones metálicos con los sitios activos de la superficie del sorbente, a medida que se eleva el pH de la disolución, los grupos funcionales quedan cargados negativamente favoreciendo el proceso de sorción de iones metálicos (Inoue *et al.*, 2010; Jacques *et al.*, 2007; Martín-Lara, 2008; Ullah *et al.*, 2013).

En la Figura 3.11 se puede observar que la cantidad de cromo removida incrementa al aumentar los valores de pH, obteniéndose una máxima capacidad de sorción a partir de pH 5, sin embargo a valores de pH superiores comienza a precipitar en forma de hidróxidos  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_4$ , con lo que estaría frente a dos fenómenos: precipitación y adsorción (Ahmad H. *et al.*, 2010, Pinzón-Bedoya y Vera., 2009).

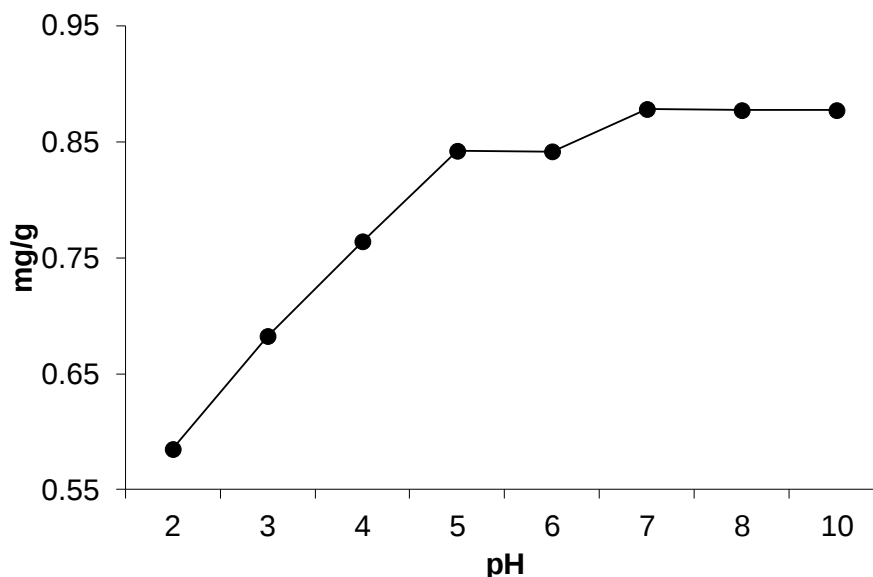
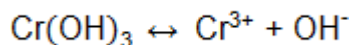


Figura 3.11 Prueba sorción de Cromo total en función de pH con RZM

Por lo que con la finalidad de trabajar únicamente dentro del segundo fenómeno, se realizó el siguiente cálculo, para la determinación del pH al cual empieza a precipitar el cromo:



$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \quad (3.1)$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} \quad (3.2)$$

Disociación del agua:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.3)$$

Despejando  $[\text{OH}^-]$  de  $K_w$ , elevando a la tercera potencia y sustituyendo en  $[\text{Cr}^{3+}]$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^2} \quad (3.4)$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{K_s [\text{H}^+]^3}{K_w^3} \quad (3.5)$$

Aplicando  $-\log$ , a  $[\text{Cr}^{3+}]$ :

$$\text{pCr}^{3+} = \text{pK}_s + 3\text{pH} - 3\text{pK}_w \quad (3.6)$$

Considerando que:

$$\text{pK}_w = 14$$

$$\text{pK}_s = 30.01 \text{ (Metcalf \& Eddy and Brown)}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 10 \text{ mg/L} = 1.92 \times 10^{-4} \text{ moles/L}$$

$$\text{pCr}^{3+} = -\log(1.92 \times 10^{-4}) = 3.7160$$

Al sustituir los valores de  $\text{pK}_w$ ,  $\text{pK}_s$  y  $\text{pCr}^{3+}$  en la ecuación 3.6 se obtiene el pH al cual el cromo precipita:

$$3.7160 = 30.3 + 3\text{pH} - 3(14)$$

$$3.7160 = 30.3 + 3\text{pH} - 42$$

$$\text{pH} = \frac{3.7160 - 30.3 + 42}{3}$$

$$\text{pH} = 5.17$$

Por otra parte en la Figura 3.12 la cantidad de plomo removida incrementa al aumentar los valores de pH, obteniéndose una máxima capacidad de sorción a partir de pH 4

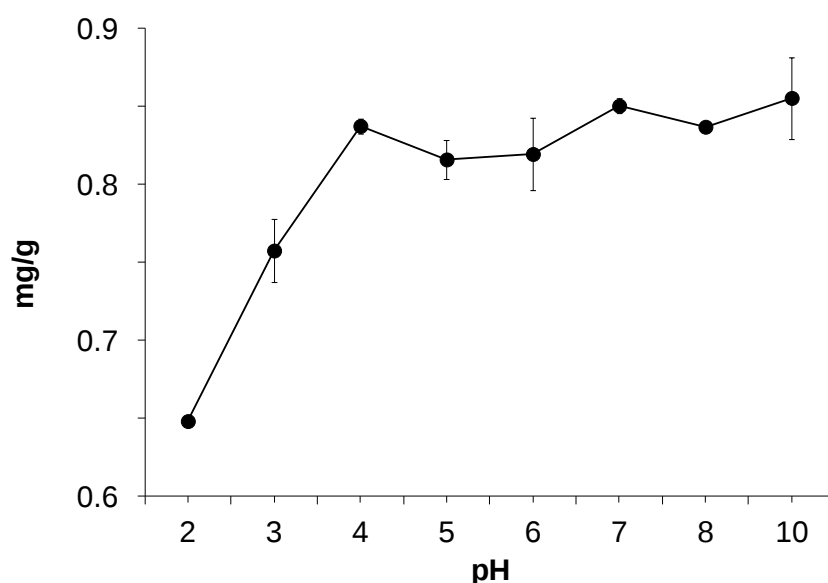
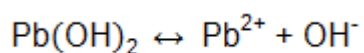


Figura 3.12 Prueba sorción de Pb(II) en función de pH con RZM

Sin embargo a valores de pH superiores a 8.96 comienza a precipitar en forma de hidróxido  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  Tal como se muestra en el siguiente cálculo:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (3.7)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \quad (3.8)$$

Disociación del agua:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.9)$$

Despejando  $[\text{OH}^-]$  de  $K_w$ , elevando al cuadrado y sustituyendo en  $[\text{Pb}^{2+}]$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (3.10)$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s [\text{H}^+]^2}{K_w^2} \quad (3.11)$$

Aplicando  $-\log$ , a  $[\text{Pb}^{2+}]$ :

$$pPb^{2+} = pK_s + 2pH - 2pK_w \quad (3.12)$$

Considerando que:

$$pK_w = 14$$

$$pK_s = 14.4 \text{ (Metcalf \& Eddy and Brown)}$$

$$[Pb^{2+}] = 10 \text{ mg/L} = 4.83 \times 10^{-5} \text{ moles/L}$$

$$pPb^{2+} = -\log(4.83 \times 10^{-5}) = 4.3161$$

Al sustituir los valores de  $pK_w$ ,  $pK_s$  y  $pPb^{2+}$  en la ecuación 3.12 se obtiene el pH al cual el plomo precipita:

$$4.3161 = 14.4 + 2pH - 2(14)$$

$$4.3161 = 14.4 + 2pH - 28$$

$$pH = \frac{4.3161 - 14.4 + 28}{2}$$

$$pH = 8.96$$

A pH mayor a 5 la contribución se debe principalmente a la precipitación de los iones metálicos en forma de hidróxidos insolubles, ya que el fenómeno de interés en esta investigación es la sorción se consideró para los dos metales el valor de pH=5 en las demás pruebas de sorción, pH, cinéticas e isothermas, ya que a este valor de pH se garantiza el predominio de la especie iónica y que están dentro de la máxima capacidad de remoción (Bedoya y Cardona, 2010; Cimino *et al.*, 2000; Jacques *et al.*, 2007; Martín-Lara, 2008; Miretzky *et al.*, 2008). Comparando con otros trabajos de investigación para biomasa no viva, se encontró que este valor es variable, debido a que depende de diferentes factores como el tipo de sorbente, sorbato, así como de sus concentraciones, temperatura, etc. sin embargo la mayoría coincide en que su estudio como punto clave para las pruebas posteriores de sorción.

### 3.4.2 Cinéticas de sorción

En la Figura 3.13 se observa la representación gráfica de los resultados experimentales de la capacidad de sorción ( $q_t$ ) con respecto al tiempo ( $t$ ).

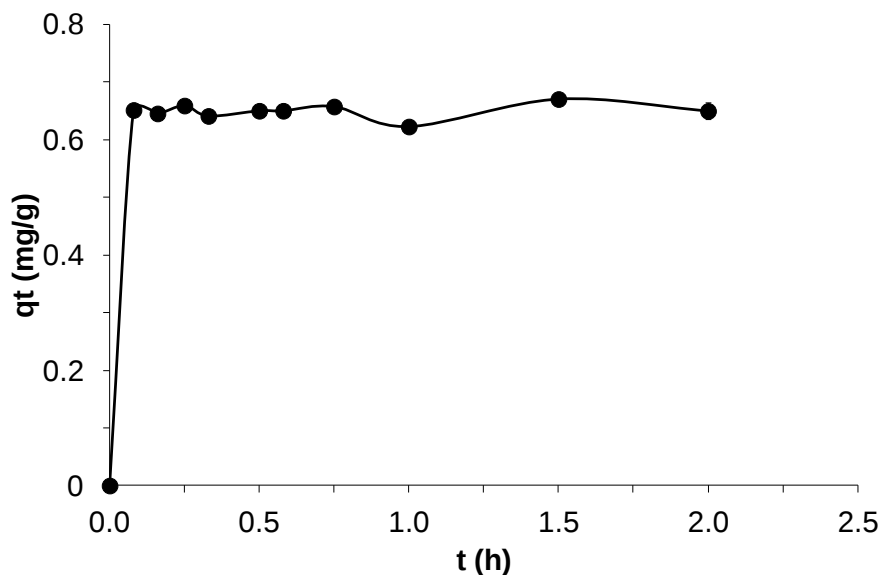


Figura 3.13 Sorción de Cromo total en solución acuosa en función del tiempo de contacto con RZM

Como se puede observar, la cantidad de cromo sorbido incrementa con el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio, este comportamiento sugiere que el mecanismo se llevó a cabo en dos pasos, el primero a los cinco minutos (paso rápido) y el segundo después del cual alcanza el equilibrio, en el cual se estabiliza y se mantiene constante a partir de 20 minutos (paso lento). Por lo que para estudios posteriores se tomó como tiempo de equilibrio 30 minutos. Una vez alcanzado el equilibrio se obtuvo una capacidad de remoción ( $q_e$ ) de 0.69 mg/g (64.8%) para Cr total.

En el caso de plomo, se puede observar en la Figura 3.14 un comportamiento similar, la cantidad de Pb(II) sorbido incrementa con el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio, sigue una tendencia lineal, a partir de cinco minutos y posteriormente

alcanza el equilibrio, se estabiliza y se mantiene constante después de 20 min, una vez alcanzada esta condición se obtiene una capacidad de remoción de 1.108 mg/g (100%).

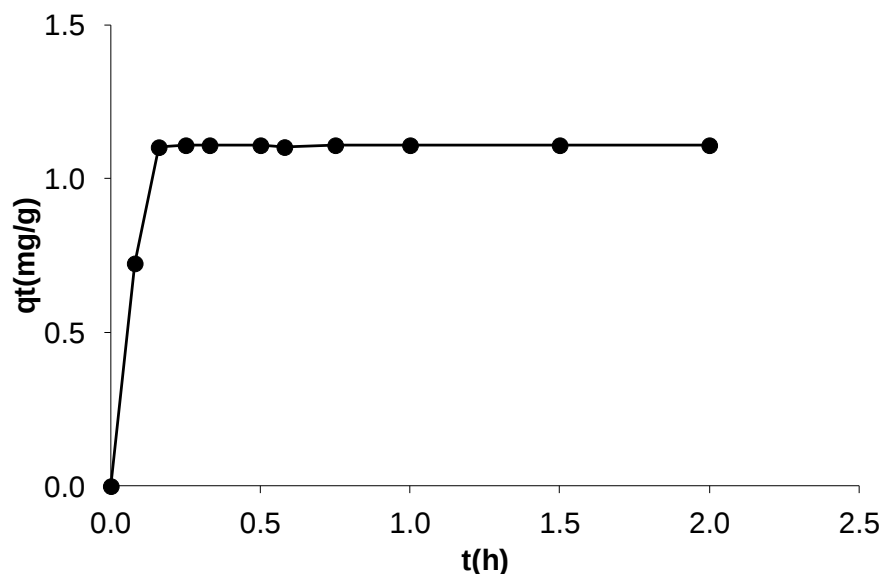


Figura 3.14 Sorción de Pb(II) en solución acuosa en función del tiempo de contacto con RZM

Estos resultados coincidieron con estudios realizados con hojas de *Ficus religiosa* para la remoción de Cr (III) y Pb(II), utilizando 1 g de biomasa en 100 ml de solución de plomo y cromo a un pH de 5.2 para cromo y 5.8 para plomo alcanzando un 80% de remoción en los primeros 15 minutos, alcanzando una concentración constante a los 30 minutos (Quaser *et al.*, 2007). Este comportamiento puede ser debido a espacios intercelulares y posteriormente a la disponibilidad de los grupos funcionales presentes a lo largo de la superficie externa de la biomasa (Iqbal *et al.*, 2013; Zvinowanda *et al.*, 2009).

Los resultados experimentales para la sorción de Cromo total y Pb(II) de las soluciones acuosas por RZM se ajustaron a los modelos cinéticos de: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión-quimisorción.

Para el caso del ajuste al modelo de pseudo primer orden los parámetros se presentan en la Tabla 3.3 en la cual se puede apreciar que el coeficiente de correlación es muy bajo para Cromo total  $R^2 = 0.1049$  y para Pb(II)  $R^2 = 0.5676$ , con lo se puede deducir, que no sigue el modelo cinético de pseudo primer orden. La gráfica se observa en el Anexo I.

La interpretación gráfica de los datos experimentales ajustados al modelo cinético de pseudo-segundo orden se puede observar en la Figura 3.15, en la cual se graficó  $t/qt$  (tiempo entre la capacidad de sorción en el tiempo  $t$ ) contra  $t$ , donde el coeficiente de correlación para Cromo total es de 0.9980 y un valor de capacidad de sorción al equilibrio calculado  $q_e = 0.674$  mg/g, el cual es muy próximo al valor de capacidad de sorción experimental  $q_{e \text{ exp}} = 0.641$ . Para Pb(II) el coeficiente de correlación es de 0.9996 y un valor de capacidad de sorción calculado de  $q_e = 1.115$  muy próximo al valor experimental  $q_{e \text{ exp}} = 1.108$ , por lo que se considera que este modelo puede explicar el comportamiento del proceso de sorción en la cinética que se lleva a cabo, por lo que favorece el proceso de quimisorción.

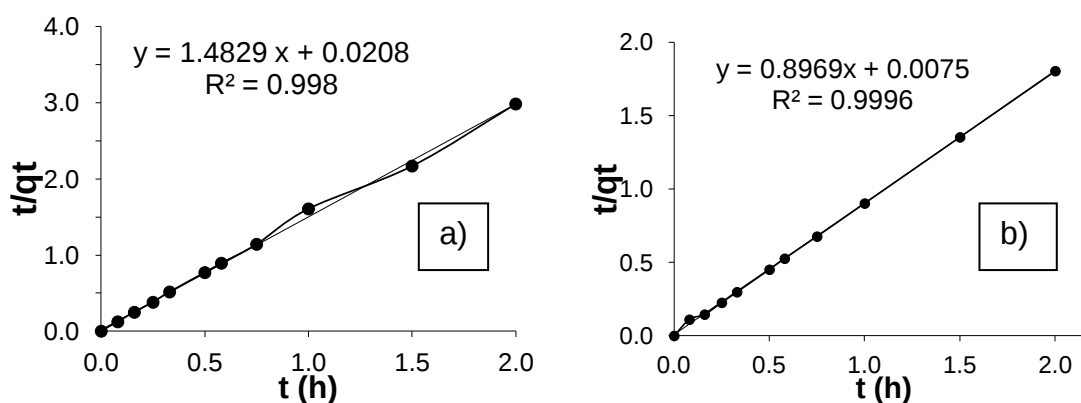


Figura 3.15 Ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden de los datos experimentales para la sorción de a) Cromo total y b) Pb(II)

Un gran número de recientes investigaciones han reportado en la literatura el uso de los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, para predecir el ajuste de sorción, aunque estos modelos no tienen en cuenta las resistencias de transferencia de masa (es decir, la película y mecanismos de reacción) que controlan la ajuste de sorción de metales en cualquiera de los sorbentes. En la Figura 3.16 se muestra el ajuste al modelo de difusión-quimisorción para Cromo total con un coeficiente de 0.9957, con un valor calculado de  $q_e = 0.672$  muy cercano al valor experimental  $q_{e\text{ exp}} = 0.641$ . Por otra parte para Pb(II) se obtuvo un coeficiente de 0.9888, con un valor calculado de la capacidad de sorción al equilibrio  $q_e = 1.151$  también muy próximo al valor experimental  $q_{e\text{ exp}} = 1.108$ .

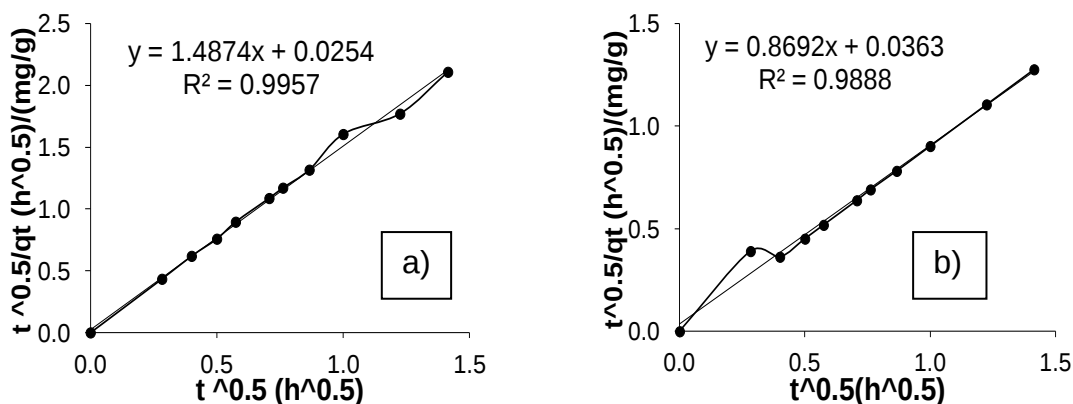


Figura 3.16 Ajuste al modelo cinético de difusión-quimisorción para a) Cromo total y b) Pb(II)

Las constantes cinéticas y coeficientes de correlación de los modelos utilizados se muestran en la Tabla 3.3, de acuerdo a coeficiente de determinación  $R^2$ , se observa que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de pseudo segundo orden, ya que es el que mejor describe el proceso de sorción de Cr total y Pb(II) de soluciones acuosas por raquis de *Zea mays*, de acuerdo con dicho modelo, se puede decir que la sorción comprende mecanismo de quimisorción y la difusión intrapartícula puede estar contribuyendo en este, debido al coeficiente de determinación muy próximo al de pseudo segundo orden y, a que la pendiente cruzó por el origen, tal como lo refiere Ho *et al.*, (2000).

Tabla 3.3 Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden aplicados al proceso de sorción de Cr total y Pb(II) por RZM

| Sorbato  | Cinéticas                   |               | Pseudo primer orden |               |       | Pseudo segundo orden |               |       | Difusión-quimisorción |                               |       |
|----------|-----------------------------|---------------|---------------------|---------------|-------|----------------------|---------------|-------|-----------------------|-------------------------------|-------|
|          | $q_{e \text{ exp}}$<br>mg/g | $C_0$<br>mg/L | K<br>$h^{-1}$       | $q_e$<br>mg/g | $R^2$ | K<br>g/mg·h          | $q_e$<br>mg/g | $R^2$ | $q_e$<br>mg/g         | K<br>mg/(g·t <sup>0.5</sup> ) | $R^2$ |
| Cr total | 0.641                       | 10            | 3.32                | 0.011         | 0.105 | 10.281               | 0.674         | 0.998 | 0.672                 | 39.37                         | 0.996 |
| Pb(II)   | 1.108                       | 10            | 0.70                | 0.323         | 0.568 | 10.356               | 1.115         | 0.999 | 1.151                 | 27.55                         | 0.989 |

En algunas investigaciones, se ha encontrado el mismo comportamiento cinético para algunos biosorbentes, un trabajo realizado por Sari *et al.*, (2009) evaluó la remoción de Pb(II) y Cd(II) de soluciones acuosas utilizando biomasa de un macrohongo (*Amanita rubescens*), alcanzando el equilibrio en 30 minutos y ajustando al modelo de pseudo segundo orden. Venogopal y Mohanty, 2011 removieron Cromo de soluciones acuosas utilizando *Parthenium hysterophorus*, ajustándose también al modelo de pseudo segundo orden. Al remover Pb(II) con caña de maíz como biosorbente, García-Rosales y Colín-Cruz, (2010) encontraron también, que el modelo de pseudo segundo orden ajustó al proceso de sorción.

### 3.4.3 Ajuste de datos experimentales a los modelos de Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción representan la relación entre la cantidad sorbida por unidad de masa del sorbente y la cantidad de soluto remanente en la solución en equilibrio (Cruz-Olivares *et al.*, 2011; Tejeda-Tovar *et al.*, 2014). Para determinar la capacidad de sorción y describir el comportamiento de la sorción de Cromo total y Pb(II) en

RZM, se ajustaron los datos experimentales obtenidos los modelos de sorción: isoterma de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

Las Figuras 3.17 muestran el ajuste de los datos experimentales de sorción de Cromo total y Pb(II) de soluciones acuosas por RZM a los modelos de Langmuir y Freundlich, donde se observa que Cromo total se ajusta al modelo de Langmuir encontrándose un valor de  $R^2=0.988$  y  $q_{\max}=1.12\text{mg/g}$ , en el caso de la sorción de Pb(II) se ajusta al modelo de Freundlich encontrándose una  $R^2=0.9898$  y  $q_{\max}=12.47\text{mg/g}$ .

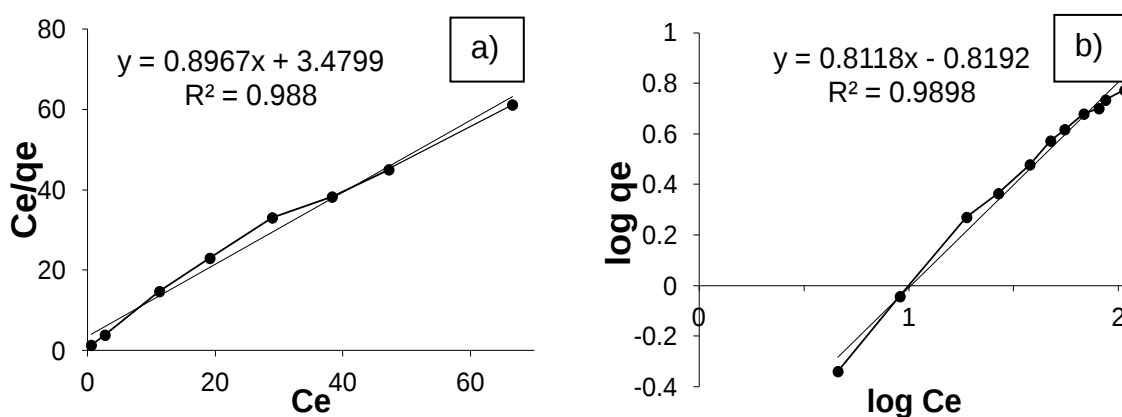


Figura 3.17 a) Ajuste de Cromo total al modelo de Langmuir y b) Ajuste de Pb(II) al modelo de Freundlich

De manera análoga se ajustaron los datos experimentales al modelo Langmuir-Freundlich, para Cromo total se obtuvo un valor de  $R^2=0.9694$ , como se puede ver en la Figura 3.18 y para Pb(II) se obtuvo un valor de  $R^2=0.9569$ .

a)

b)

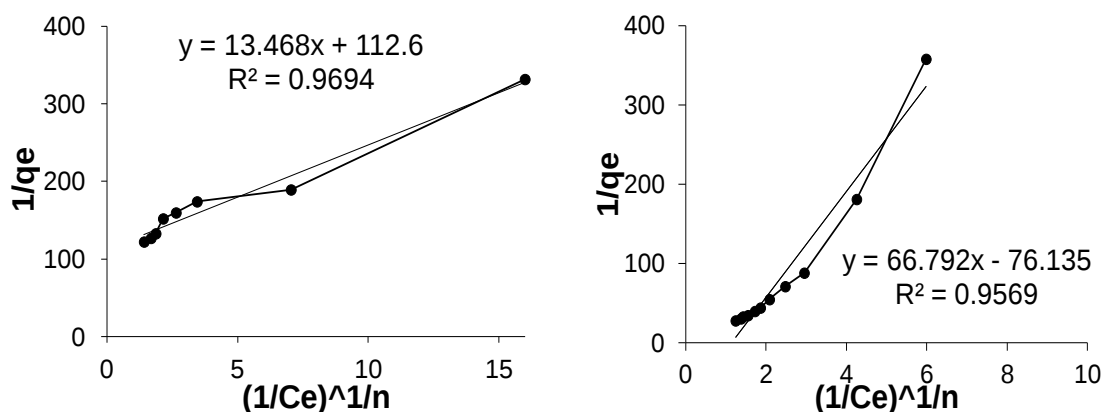


Figura 3.18 Ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich a) Cromo total y b) Pb(II)

En la Tabla 3.3 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los dos modelos de isotermas y al modelo combinado Langmuir-Freundlich. En el caso del ajuste al modelo de Langmuir, los valores de  $q_{\max}$  y  $b$  de Cromo total y Pb(II) fueron calculados de la pendiente y el intercepto de la pendiente en la Figura 3.16. Los bajos valores del parámetro  $b$  (0.26 y  $9E-3$  de Cromo total y Pb(II) respectivamente), indican que el RZM tiene una alta afinidad por dichos metales, las características esenciales del modelo de Langmuir pueden ser explicadas en términos del parámetro de separación adimensional  $RL$ , el cual fue calculado utilizando el parámetro  $b$  en la expresión:  $RL = 1/(1 + bC_0)$ , que expresa que tan favorable es la sorción, si el valor de  $RL$  se encuentra entre 0 y 1 indica que la sorción es favorable. Para el intervalo de concentraciones evaluado (5-100mg/L), se encontró un valor de  $RL$  para cromo, entre 0.03 y 0.435 y para plomo entre 0.52 y 0.95, indicando que la sorción de Cromo total y Pb(II) sobre RZM es favorable. El modelo de Langmuir sugiere que la sorción ocurre en la superficie del sólido que se compone de sitios elementales, cada uno de los cuales puede sorber una molécula de sorbato, es decir sorción en monocapa (Jain *et al.*, 2009; Uluzlu *et al.*, 2008). En el caso de Pb(II) el modelo al que mejor se ajustó fue el de Freundlich con  $R^2=0.999$ , este modelo asume que los sitios de unión más fuertes están ocupados y que la primera fuerza de unión disminuye con un grado creciente de la ocupación del sitio. El modelo de Freundlich propone una sorción en monocapa con energías de distribución heterogénea de los sitios activos con interacciones entre las moléculas

sorbidas, es decir, sorción en multicapas (Iqbal *et al.*, 2013; Uluozlu *et al.*, 2008). Los valores de  $K_F$  es una constante relacionada a la capacidad de sorción, mientras que  $1/n$  está relacionado con la intensidad de sorción, cuanto menor es el valor de  $1/n$  menor es la intensidad de sorción, y viceversa, un valor cercano a la unidad indica una intensidad de sorción favorable. Como se puede apreciar en la Tabla 3.4 los valores de  $1/n$  son de 0.19 para la sorción de Cromo total y para la sorción de Pb(II) de 0.81, por lo que la intensidad de sorción para Pb(II) es favorable y desfavorable para Cromo total.

Tabla 3.4 Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich

| Sorbato  | Isotherma Langmuir |             |       | Isotherma Freundlich |               |       | Langmuir-Freundlich |     |          |       |
|----------|--------------------|-------------|-------|----------------------|---------------|-------|---------------------|-----|----------|-------|
|          | $q_{\max}$<br>mg/g | $b$<br>L/mg | $R^2$ | $1/n$                | $K_F$<br>mg/g | $R^2$ | $K_{LF}$            | $n$ | $a_{LF}$ | $R^2$ |
| Cr total | 1.12               | 0.26        | 0.988 | 0.19                 | 0.49          | 0.943 | 0.86                | 2   | 0.53     | 0.969 |
| Pb(II)   | 12.47              | 9E-03       | 0.983 | 0.81                 | 0.15          | 0.999 | 0.19                | 2   | 8E-03    | 0.957 |

Resultados similares para Pb(II) fueron encontrados por García-Rosales y Colín Cruz, (2010) quienes usaron tallo de maíz y observaron ajuste al modelo Freundlich sobre superficie heterogénea. En el caso de Cromo total, estudios, realizados por Bertagnolli *et al.*, (2014), sobre residuos de *Sargassum filipéndula*, observaron buen ajuste a la isoterma de Langmuir sobre superficie homogénea.

Las máximas capacidades de sorción de Cromo total y Pb(II), obtenidas a partir de la ecuación 1.13, fueron de 12.47 mg/g y 1.12 mg/g, (los cálculos se muestran en el Anexo II las cuales son comparables a otros biosorbentes, algunos de los cuales son mostrados en la Tabla 3.5 y 3.6.

Tabla 3.5 Máximas capacidades de remoción de Cromo total en biosorbentes

| Biomasa                             | $q_{\text{máx}}$ | REFERENCIAS                     |
|-------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Raquis de <i>Zea mays</i>           | 1.12 mg/g        | Este estudio                    |
| Hojas de <i>Ulmus</i>               | 0.9-5 mg/g       | Ullah <i>et al.</i> , 2013      |
| Material lignocelulósico de durazno | 0.16 mg/g        | Ullah <i>et al.</i> , 2013      |
| Hojas <i>Platanus orientalis</i>    | 0.95-5.0 mg/g    | Ullah <i>et al.</i> , 2013      |
| <i>Eichhornia crassipes</i>         | 6.0 mg/g         | Ullah <i>et al.</i> , 2013      |
| Residuos de zanahoria               | 45.1 mg/g        | Nasernejad <i>et al.</i> , 2005 |

Como se puede apreciar RZM, parece ser menos eficiente en la remoción de Cromo total, que los residuos de zanahoria, pero se puede comparar con material lignocelulósico de durazno que presenta menor capacidad de remoción y con hojas de árbol *Platanus oirentalis*.

Tabla 3.6 Máximas capacidades de remoción de Pb(II) en biosorbentes

| Biomasa                         | $q_{\text{máx}}$ | REFERENCIAS                    |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Raquis de <i>Zea mays</i>       | 12.47 mg/g       | Este estudio                   |
| Hojas <i>Ficus religiosa</i>    | 16.95 mg/g       | Qaiser <i>et al.</i> , 2007    |
| Aserrín <i>Pinus silvestris</i> | 9.78 mg/g        | Wan y Hanafiah, 2008           |
| Cáscara de coco                 | 2.79-5.91 mg/g   | Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010 |
| Fruta <i>Yellow passion</i>     | 151.6 mg/g       | Rosângela <i>et al.</i> , 2007 |
| <i>Opuntia streptacantha</i>    | 28.9 mg/g        | Miretzky <i>et al.</i> , 2008  |

Con respecto a la remoción de Pb(II), se observó que RZM es más eficiente que cascara de coco y Aserrín, similar a las hojas de *Ficus religiosa*, sin embargo es menos eficiente que la fruta *Yellow passion* y *Opuntia streptacantha*. Las diferencias observadas entre los distintos biosorbentes son producto de sus características propias, de las variaciones en las condiciones experimentales, tales como pH, concentración de sorbato, cantidad de sorbente, temperatura y al acondicionamiento de la biomasa, ya que algunas son usadas en su forma natural o modificada ya sea por tratamiento térmico o químico. (Bertagnolli *et al.*, 2014; Inoue *et al.*, 2010; Jacques *et al.*, 2007; Qaiser *et al.*, 2007).

### 3.4.3 Efecto de la cantidad del sorbente RZM

La cantidad de biomasa también afecta la biosorción significativamente, como lo muestra la capacidad de biosorción ( $q$ ) la cual decrece al aumentar la biomasa como se observa en la Figura 3.19 y 3.20, para ambos iones Cr total y Pb(II).

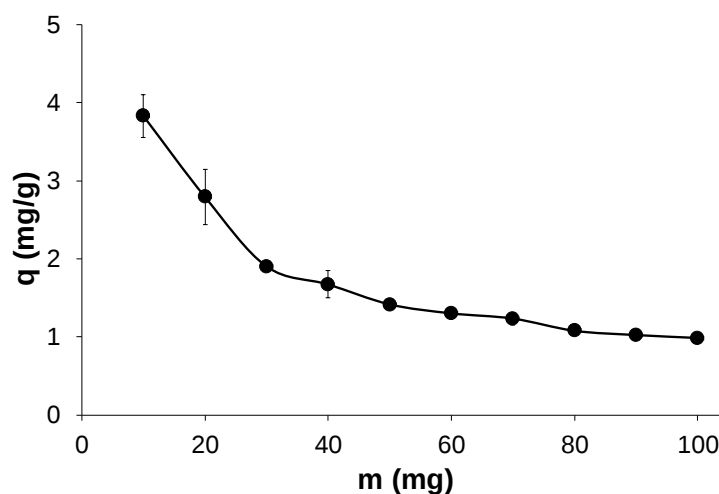


Figura 3.19 Efecto de la cantidad de biomasa en la sorción de RZM con Cromo total

La capacidad de sorción de Cromo total (3.83 mg/g) en raquis de *Zea mays* fue mayor a una cantidad de 0.01g y se observa en la gráfica que la tendencia decrece conforme se va incrementando la cantidad de biomasa hasta llegar a 0.100 g. Resultados similares se obtuvieron al remover Pb(II), la capacidad de sorción (11.71 mg/g) en RZM fue mayor a una cantidad de 0.01g y posteriormente disminuye al incrementar la cantidad de biomasa.

Por lo que la biomasa retiene más Cromo total y Pb(II), con una cantidad de biomasa menor, es decir, a cantidades elevadas de biomasa, se puede dar el efecto “pantalla” debido a la sobreposición o agregación por lo denso de la capa celular, de tal forma que afecta la disponibilidad de los sitios de sorción (Ullah *et al.*, 2013).

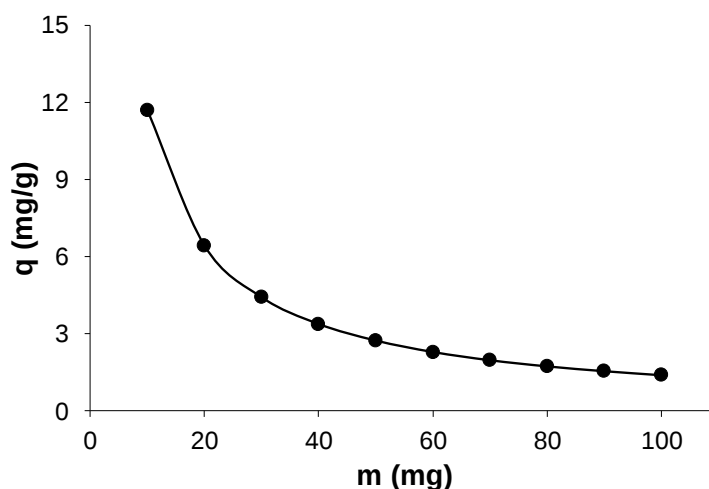


Figura 3.20 Efecto de la cantidad de biomasa en la sorción de RZM con Pb(II)

Se han reportado resultados similares para la sorción del metal cromo para medios acuosos usando residuos o desechos fito-biomasa de *Rosa bourbonia*, biomasa fúngica inmovilizada con *Cunninghamella elegans* (Abdel-Razek, 2011), diferentes especies de *Chlorella* (Kanchana *et al.*, 2011) y biomasa de *T. clypeatus* (Khowala, 2012; Iqbal *et al.*, 2013, Ullah *et al.*, 2013).

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos, se establecen las siguientes conclusiones:

Las micrografías del raquis de *Zea mays* por MEB, mostraron un material con poros de diferentes dimensiones: 20-30 $\mu$ m, 17-19 $\mu$ m y de aproximadamente 2 $\mu$ m, a través del análisis elemental EDS del biosorbente, la composición principal del material, está constituida por C y O, lo que corresponde con la estructura de un material lignocelulósico.

El área específica del sorbente raquis de *Zea mays* es de 1.4626 m<sup>2</sup>/g, con un diámetro de poro promedio de 6.1591nm, por lo que se le clasifica como mesoporoso.

El TGA permitió determinar la estabilidad del biosorbente raquis de *Zea mays*, hasta 110°C pierde agua y la biomasa es térmicamente estable hasta una temperatura de aproximadamente 221°C. Después de esta temperatura el material se degrada rápidamente.

El raquis de *Zea mays* es un material en cuya estructura se encuentran presentes grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, asociados a macromoléculas como celulosa, hemicelulosa y lignina.

El pH óptimo para la adsorción de Pb (II), así como de Cromo total con raquis de *Zea mays* es de cinco, para las condiciones experimentales llevadas a cabo en este estudio.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos a diferentes modelos seleccionados en este trabajo de investigación, indica que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de la sorción de Pb (II) y Cr total sobre raquis de *Zea mays*, lo que favorece el proceso de quimisorción.

El modelo de la isoterma de Langmuir-Freundlich describe adecuadamente el proceso de sorción de Cromo total. Mientras que para el caso del proceso de sorción de Pb(II), el modelo de la isoterma de Freundlich es el que mejor lo describe.

La máxima capacidad de sorción para Pb(II) por raquis de *Zea mays* fue de 12.47 mg/g y para Cromo total fue de 1.12 mg/g. Los estudios de sorción por lo tanto demuestran que es más efectivo en la remoción de Pb(II).



## RECOMENDACIONES

Trabajar el metal cromo de manera específica como Cr(III) y Cr(VI) para obtener la remoción específica para cada especie y cromo total, para de este modo obtener un resultado integral.

Para mejorar las capacidades de remoción obtenidas se propone modificar el material y realizar los correspondientes estudios de sorción.

Realizar estudios acerca de la desorción del contaminante en el raquis de *Zea mays*, para evaluar la capacidad de regeneración y la posible recuperación del metal dentro del mismo proceso.

## REFERENCIAS

- Abbdel-Razek A. (2011). Removal of chromium ions from liquid waste solutions using immobilized *Cunninghamella elegans*. Natural Science. 9(7). 211-218.
- Abdelwahab O; Ossama F., Amin N.K., Mandor H. (2014). Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and actived guava (*Psidium guajava*) leaves. Environmental Progress & Sustainable Energy. 186(1). 1679-1687.
- Acosta I., Sandoval P., Bautista D., Hernández N., Cárdenas J., Martínez V. (2012). Bioadsorción de cromo (IV) por cáscara de mamey (*Mammea americana L.*). Avances en Ciencias e Ingeniería. 3(2). 1-9.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2008). Resúmenes de salud pública. Cromo. Consultado 17-oct-2012 en <http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es/>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2007). Resúmenes de salud pública. Plomo. Consultado 17-oct-2012 en [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs7.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html)
- Ahmad H-B., Mohammad S.H., Masoud S-G., Somayye Z., Esmat H., Horiyye H-B. (2010). Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI). Chemical Engineering Journal 160. 190-198.

- Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T., Serratosa J.M. (1993). Introducción a la Ciencia de los Materiales. Técnicas de preparación y caracterización. Ed. Colegio Superior de Investigaciones Científicas. 1ª edición. 569-571, 581-583.
- Albert L. y Molina A. (2008). Curso Básico de Toxicología Ambiental en contaminación de ecosistemas. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Editorial Limusa. México. 108, 174-175, 180-181.
- Altun R. A., Sari A., Tuzen M. (2009). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. Chemical Engineering Journal. 151(1). 255-261.
- Aman T., Kazi A.A., Sabri M.U., Bano Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 63(1). 116-121.
- Amuda O.S., Giwa A.A., Bello I.A. (2007). Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut Shell carbón. Biochemical Engineering Journal. 36(2). 174-181.
- Arvizu J.L. (2011) El cultivo del maíz, temas selectos. Editorial Mundi-Prensa. 1ª edición. 31-32.
- Ávila P., Zarazúa G., Carapia L., Tejeda S., Barceló-Quintal I., Martínez T. (2011). Concentration of elements in suspected matter discharges to Lerma River, México. Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry. 287. 383-391.

- Ávila-Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G., Barceló-Quintanal I. Díaz-Delgado C. (1999). Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Soil Total Environment*. 234. 185-196.
- Baird C. (2001). *Química Ambiental*. España. Editorial Reverte, S. A., 1ª edición. 406-422.
- Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*. 223. 1-12.
- Bedoya M. y Cardona A. M. (2010). Influencia del pH en la bioadsorción de cromo (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*. 8. 21-31.
- Bertagnolli C., Gurguel Carlos da Silva M., Guibal E. (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipéndula*. *Chemical Engineering Journal*. 237. 362-371.
- Bhatnagar A., Sillanpää M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. *Chemical Engineering Journal* 157. 277-296.
- Bhatnagar A., Vilar J.P., Botelho Cidália M.S., Boaventura Rui A.R. (2010). Coconut-based biosorbents for water treatment-A review of the recent literature. *Advances in colloid and Interface Science*. 160. 1-15.

- Buasri A., Chaikut N., Tapang K., Jaroensin S., Panphrom S. (2012). Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn (II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. APCBEE Procedia. 3. 60-64.
- Cervantes C y Moreno R. (1999). Contaminación ambiental por metales pesados, Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas Universidad Michoacana. Morelia. Michoacán., México-Departamento de Bioquímica, Instituto Nacional de Cardiología. México D.F. 111-115.
- Chang R., College W. (2002). Química. Ed. McGraw-Hill. 7ª edición 877-878.
- Cimino G., Passerini A., Toscano G. (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. Water Research. 34(11). 2955-2962.
- Clark R., King J. (2004). The atlas of water. ISBN 1-884407-133-2. Part 1. 127.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2012). Consultado 09-01-2014 en <http://www.conagua.gob.mx/atlas/presentacion.html>
- Cortés-Martínez, R., Martínez-Miranda. V.; Solache-Rios, M.; García-Sosa, I. (2004). Evaluation of natural and surfactant-modified zeolitas in the removal of cadmium from aqueous solution. Separation Science and Tecnology. 39(11). 2711-2730.
- Crittenden C. J., Trussell R. (2005). Water Treatment Principles and Designs. Editorial Wiley. 2ª edición. 1254-1259.

- Cruz-Olivares J., Pérez-Alonso C., Barrera-Díaz C., Natividad R., Chaparro-Mercado M.C. (2011). Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto *Pimienta dioica*. Chemical Engineering Journal. (166) 814-821.
- Cuervo L., Folch J., Quiroz. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. Bio Tecnología. 13 (3). 11-22
- Cushnie G.C. (1994). Pollution prevention and control technology for plating operations. Editorial National center for manufacturing science, Ann Arbon.
- Dermibas A. (2008). Heavy metal absorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials. 157. 220-229.
- Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Yi-Hsu J., Indraswati N., Ismadji S. (2009). Review Equilibrium and Kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbents. A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials 162. 616-645.
- Fellenberg G. (2000). The chemistry of pollution. New York. Ed. Jhon Wiley & sons. 3ª edición. 82-84.
- Florence M. (1977). Trace metal in fresh water. Water Research 11: 681-687.
- Florence M. (1981). The speciation of trace metals in waters. Talanta Review 29: 345-364.
- Fu F. y Wang Qi (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management 92. 407-418.

- García-Mendieta A., Olguín M.T., Solache-Ríos M. (2012). Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica Lam*) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems. *Desalination*. 284. 167-174.
- García-Reyes R.B., Rangel-Mendez J.R. (2010). Adsorption kinetics of chromium (III) ion on agro-waste materials. *Bioresource Technology*. 101. 8099-8108.
- García-Rosales G. y Colín-Cruz A. (2010). Biosorption of Lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management*. 91. 2079-2086.
- Garg. U., Kaur, M.P., Jawa, G.K., Sud, D., Garg. V.K. (2008). Removal of cadmium (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater* 154. 1149-1157.
- Garlock J.R., Chundawat S. PS., Balan V., Dake E.B. (2009). Optimizing harvest of corn stover fractions based on overall sugar yields following ammonia fiber expansion pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Biotechnology for Biofuels*. 2-29.
- Gobierno del Estado de México (GEM) (2000). Atlas ecológico de la cuenca hidrológica del río Lerma Tomo V. Industrial. Comisión coordinadora para la recuperación ecológica de la Cuenca del río Lerma 353.
- Gulicovski J., Čerović L., Milonjić S. (2008). Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. *Materials and Manufacturing Processes*. 23. 615-619.
- Gun'ko V., Savina I., Mikhlovsky S. (2013). Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*. 187-188. 1-46.

- Gupta V., Gupta M., Sharma S. (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*. 35. 1125-1134.
- Gutiérrez E. (2006). Remoción de Cd-Pb en un sistema acuoso empleando una columna empacada con cenizas provenientes de lodos residuales. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. UAEM.
- Gray A. K., Zhao X., Emptage M. (2006). Bioetanol. *Current Opinion in Chemical Biology*. 10. 141-146.
- Gregg S.J., Sing K. S. (1982). Adsorption surface area and porosity. Editorial Academic Press. 2<sup>a</sup> edición. 111-114.
- Gupta S. y Babu B.V. (2009). Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regenerations studies. *Chemical Engineering Journal*. 150(2). 352-365.
- Heidman I., Calmano W. (2008). Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal Hazardous Mater*. 152. 934-941.
- Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34. 451-465.
- Ho Y.S., NG J.C.Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*. 29 (2). 189-232.
- Ho Y.S. (2004). Citation review of Langergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 59. 171-177.

- Ho Y.S. (2006a). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non- linear methods. *Water Research*. 40. 119-125.
- Ho Y. S. (2006b). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal Hazardous Materials*. B136. 681-689.
- Inglezakis V.J. y Pouloupoulos S.G. (2006). Adsorption, Ion exchange and catalysis design of operations and Environmental Applications. Oxford UK: Elsevier B.V. 23-25.
- Inoue K., Paudyal H., Nakagawa H., Kawakita H., Ohto K. (2010). Selective adsorption of chromium(VI) from zinc(II) and other metal ions using *persimmon* waste gel. *Hydrometallurgy*. 104(2). 123-128.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (INEGI) (2011). Consultado 02-11-2012 en <http://www.inegi.org.mx/sistemas/sisept/default.aspx?t=mam b95&c=8486&e=>
- Instituto Nacional de Ecología y cambio climático (IINECC) (2012). Consultado 15-05-2014 en <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>
- Iqbal J.M., Cecil F., Ahmad K., Iqbal M., Mushtaq M., Naeem M.A. Bokhari T.H. (2013). Kinetic study of Cr(III) and Cr(VI) biosorption using *Rosa damascene* phytomass: a rose waste biomass. *Asian Journal of Chemistry*. 25. 2099-2103.
- Jacques R. A., Lima E.C., Dias S.L., Mazzocato A.C., Pavan F.A. (2007). *Yellow passion-fruit* shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. 57(1). 193-198.

- Jai P.H., Wook J.S., Kyu Y.j., Gil K.B., Mok L.S. (2007). Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal environmental science*. 19. 1436-1441.
- Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. (2009). Chromium (VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials*. 162. 365-372.
- Kaczala F., Marques M., Hogland W. (2009). Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational setting/sedimentation and sorption onto *Pinus silvestris* sawdust. *Bioresource Technology*. 100. 235-243.
- Kanchana S., Jeyanthi J., Dinesh K.R.R. (2011). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of chromium (VI) on to *chorella* species. *European Journal Scientific Research* 63(2) 255-262.
- Khowala L.R.S. (2012). Effect of pretreatment on hexavalent chromium biosorption and multimental biosorption efficiency of *Termitomyces clypeatus* biomass. *International Journal Integrated Science innovation Technology* 1. 7-15.
- Kontturi E.J. (2005). Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces. *Technische Universiteit Eindhoven*. 1-9.
- Krishnapriya K.R y Kandaswamy M. (2010). A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal(II) ion sorption studies. *Carbohydrate Research* 345. 2013-2022.
- Lavado M. C., Sun Kuo M.R., Bendenzú S. (2010). Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con  $H_3PO_4$ . *Rev. Soc. Química de Perú* 76 (2). 165-178.

- Lesmana S.O., Febriana N., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S. (2009). Biochemical Engineering Journal. 44. 19-41.
- Li X., Tang Y., Cao X., Lu D., Luoland F., Sahao W. (2008). Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering aspects 317(1-3). 512-521.
- Lopez-Mesas M., Navarrete E.R., Carrillo F., Palet C. (2011). Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. Chemical. Chemical Engineering journal 174. 9-17
- Lugo-Lugo V., Barrera-Díaz C., Ureña-Nuñez F., Bilyeu B., Linares-Hernández I. (2012). Biosorption of single and binary Cr (III) and Fe (III) system onto pretreated orange peel. Journal of Environmental Management 112. 120-127.
- Ma, W., Zhao N., Yang G., Tian L., Wang R. (2011). Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound. Desalination. 268. 20-26.
- Malkoc E. y Nuhoglu Y. (2007). Potential of tea Factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: thermodynamic and kinetic studies. Separation and Purification Technology. 54(3). 291-298.
- Manahan Stanley E. (2007). Introducción a la Química Ambiental. Madrid España. Ed. Reverté. 84-85.

- Manals-Cutiño E., Penedo-Medina M., Giralt-Ortega G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*. 36-43.
- Martín-Lara M. A. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral. Universidad de Granada.
- Meiser J.H. y Laidler K.J. (2005). *Fisicoquímica*. México. Editorial CECSA. 829-835.
- Mencías R.E. y Mayero F.L.M. (2000). *Manual de Toxicología Básica*. Madrid España. Editorial Diaz de Santos, S.A. 619-648.
- Metcalf and Eddy. (2003). *Wastewater Engineering treatment and reuse*, International U.S.A. Editorial Mc Graw Hill, Inc. 4ª edición. 1138-1162.
- Miretzky P., Muñoz C., Carrillo-Chavez A. (2008). Experimental binding of lead to a low costo in biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*). *Bioresource Technology* 99, 1211-1217.
- Moore, W.J. (1986). *Fisicoquímica Básica*. México. Editorial Prentice-Hall; 284.
- Nasernejad B., Zadeh T.E., Pour B.B., Bygi M.E., Zamani A. (2005). Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*. 40(3). 1319-1322.
- Navarro B. S., Lavarro G.G. (2013). *Química Agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida*. Ed. Mundi-Prensa Libros S. A. 2ª edición. 15-48.

- Nebel B. y Wright R.T. (1999). Ciencias Ambientales Ecología y desarrollo sostenible. Editorial Pearson Prentice Hall. 6ª edición. 348-349.
- Nixon S.C., Hunt D.T.E., Lallana C., Boschet A.F. (2004). Sustainable use of Europe's water. State Prospect and Issues. Environmental Assessment Series, No 7, European Environmental Agency, Copenhagen.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Consultado 02-01-2014 en <http://www.cmp.org/NORMAS/NOM-001-ECOL-1996.pdf>
- Norma Oficial Mexicana (NOM-002-SEMARNAT-1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Consultado 20-11-2012 en <https://www.conagua.gob.mx/conagua07/Noticias/P2.pdf>.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994), Salud Ambiental, agua para uso y consume humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Consultado 20-11-2012 <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>.
- Paliwal R.L., Granados G., Lafitte R., Violic D.A. (2001). Maíz en los Trópicos; Mejoramiento y producción. Colección FAO: producción y protección vegetal. 1-91.
- Pansu M. y Gautheyrou G. (2006). Handbook of Soil Analysis. Editorial Springer. Berlin Heidelberg New York. 645-655.

- Park D., Yeoung-Sang Y., Park J. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15, 86-102.
- Pérez M.A.B., Ortuño J.F., Aguilar M.I., Meseguer V.F., Sáez J., Lloréns M. (2010). Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr (III) ions by orange waste. *Biochemical Engineering Journal*. 53. 2-6.
- Pinzón-Bedoya M.L y Vera V.L.E. (2009). Kinetic modeling bisorption of Cr(III) using orange shell. *Dyna*. 76 (160). 95-106.
- Kaiser S., Saleemi A.R., Mahmood Ahmad M. (2007). Heavy metal uptake by agro based waste materials. *Journal of Biotechnology*. 10 (3). 1-12.
- Ramalho R.S. (1996). Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté S.A.. Barcelona España. 3ª edición. 437-459.
- Rao D.G., Senhikumar R., Byrne J.A., Feroz S. (2013). Wastewater treatment. Advanced Processes and technologies. Editorial CRC Press Taylor & Francis Group LLC. London New York. 1ª edición. 3-9.
- Reyes B. (2009). Biosorption of Chromium (III) by agro-waste materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism and adsorption kinetic experiments, Tesis Doctoral. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. San Luis Potosí S.L.P. 30-35.
- Rouessac F., Rouessac A., Ourisson Guy. (2003). Análisis químico, métodos y técnicas instrumentales modernas. Editorial Mc Graw Hill. Madrid España. 175-195.

- Saha B., Bothast R. J. (1999). Pretreatment and enzymatic saccharification of corn fiber. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 76, 66-77.
- Saha B., Iten L., Cotta M., Wu Y.V. (2005). Dilute acid pretreatment enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Proc. Biochemistry*. 40. 3693-3700.
- Sari A., Mendil D., Tuzen M., Soylak M. (2008). Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendous*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 144. 1-9.
- Sari A. y Tuzen M. (2009). Kinetic and equilibrium studies of Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2). 1004-1011.
- Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo rural, pesca y alimentación-Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SAGARPA-SIAP) (2012). Consultado 15-05-2014 en [http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/estudios\\_economicos/escenariobase/perspectivalp\\_11-20.pdf](http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/estudios_economicos/escenariobase/perspectivalp_11-20.pdf)
- Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut Shell. *Journal of colloid and interface science*. 279 (2). 307-313.
- Sen M. y Dastidar M.G. (2010). Chromium removal using various biosorbents. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 7 (3). 182-190.
- Shoeman J.J., Van Staden J.F., Saayman H.M. (1992). Evaluation of Reverse Osmosis for Electroplating effluent treatment. *Water Science & Technology*. 25(10). 79-93.

- Sierra A.I., Pérez Q. Damián., Gómez R. S., Morante Z. S. (2010). Análisis Instrumental. Algunas herramientas de aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior. Editorial Netbiblio S.L. La Coruña España. 1<sup>a</sup> edición. 200-213.
- Singh K., Talat M., Hasan S. (2006). Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Biosource Technology* 97. 2124-2130.
- Singha B., Kumar Das S. (2011). Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84. 221-232.
- Skoog D., Holler J.F., Nieman T. A. (2001). Principios de Análisis Instrumental. Ed. Mc Graw Hill. 5<sup>a</sup> edición. 435-439, 577-578, 889-890.
- Slejko F. L. (1985). Adsorption Technology: A step-step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker inc. New York and Basel. 23-27.
- Smith B. (1999). Infrared Spectral Interpretation a Systematic Approach. Ed. CRC Press. 1<sup>a</sup> ed. 242-249.
- Smith J.M. (1990). Ingeniería de la Cinética Química. Ed. Continental S.A. de C.V. México. 5<sup>a</sup> edición. 385-397.
- Stumm W., Morgan J. (1996). Aquatic Chemistry. Ed. Wiley Interscience. New York, USA. 3<sup>a</sup> ed. 234-242, 521.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions- A review. *Biosource Technology* 99. 6017-6027.

- Suwalsky M., Castro R., Villena F., Sotomayor C.P. (2008). Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. *Journal of Inorganic biochemistry*. 102(4). 842-849.
- Tan G., Yuan H., Liu Y., Xiao D. (2010). Removal of lead from aqueous solution with native and chemical modified corncobs. *Journal of hazardous materials*. 174(1). 740-745.
- Tejeda-Tovar C., Villabona-Ortíz A., Marimón W. (2014). Biosorción de cromo (VI) en aguas usando material lignocelulósico modificado. *Educación en Ingeniería*. 9 (17) 86-97.
- Tejeda S., Zarazúa G., Avila Pérez P., Carapia Morales L., Martínez T. (2010). Total reflexión X-ray fluorescence determination of elements in water hyacinth from the Lerma River. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65(6). 483-488.
- Treybal R.E. (1993). Operaciones de transferencia de masa. México. Ed. McGraw Hill. 2ª edición. 254-261.
- Ullah I., Nadeem R., Iqbal M., Manzoor Q. (2013). Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecological Engineering* 60(1). 99-107.
- Uluozlu O.D., Sari A., Tuzen M., Soylak M. (2008). Biosorption of Pb(II) and Cr (III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource technology*. 99 (8). 2972-2980.
- United States Department of Agriculture (USDA) (2012). United States Department of Agriculture Series. Consultado 02-11-2012 en <http://www.fas.usda.gov/grain>.

- Varga E., Reczey K., Zacchi G. (2004). Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 113 (1). 509-523.
- Vaughan, T., Seo, C.W. and Marshall, W.E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource technology*. 78(2). 133-139.
- Venugopal V. y Mohanty K. (2011). Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 174(1). 151-158.
- Vijayaraghavan K. y Yun Y-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*. 26(3). 266-291.
- Volensky B. (2000). Biosorption of heavy metal. Ed. CRC<sup>a</sup> press. 1<sup>a</sup> edición. 24-28.
- Wan N.W.S y Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*. 99(10), 3935-3948.
- Wang J. y Chen C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future: Research review paper. *Biotechnology advances*. 27(2). 195-226.
- Weber Jr. y Walter J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Ed. Wiley-Interscience. 1<sup>a</sup> edición. 229-235.
- Witek-Krowiak A., Szafran G., Modelski S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solution onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. 265(1). 126-134.

- Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*. 150(2). 366-373.
- Yacamán M.J. y Reyes G. J. (1995). *Microscopía Electrónica*. Ed. Fondo de Cultura Económica. 1ª edición. 143.
- Yamakake K.T.A., Mapes C., Mera L.M., Serratos A., Bye R. A., (2010). Origen, domesticación y diversificación racial del maíz. *Memorias: La Investigación al Servicio del Campo Mexicano, Postgrado en Recursos Genéticos y Productividad*. Colegio de postgraduados. 1-5.
- Yong L., Xiaomei S., Buhai L. (2010). Adsorption of  $Hg^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydrate Polymers*. 81(2). 335-339.
- Zaini M.A.A., Okayama R., Machida M. (2009). Adsorption of aqueous metal ion on cattle-manure-compost based activated carbons. *Journal of hazardous materials*. 170(2). 1119-1124.
- Zarazúa G., (2008). Evaluación de las contribuciones naturales y antropogénicas de los metales pesados Cr, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb y su distribución en el agua y sedimento en el Curso Alto del río Lerma. Tesis Doctoral. Universidad del Estado de México, México.
- Zezi M.A. y Teixeira C.R. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 54(7). 987-995.

- Zhang L., Zhou D., Guo S. (2005). Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research* 39(16). 3755-3762.
- Zvinowanda C.M., Okonkwo J.O., Agyei N.M., Shabalala P.N. (2008). Physicochemical characterization of maize tassel as an adsorbent. I. Surface texture, microstructure and thermal stability. *Journal of applied polymer science*. 111(4). 1923-1930.
- Zvinowanda C.M., Okonkwo J.O., Shabalala P.N., Agyei N.M. (2009). A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 6(3). 425-434.

## ANEXOS

## ANEXO I

Ajuste al modelo cinético de pseudo-primer orden:

Para aplicar el modelo cinético de pseudo primer orden, se graficó  $\text{Log}(q_e - q_t)$  contra tiempo en minutos como se puede observar en la Figura I. Los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir de la ecuación 1.2 y se muestran en la Tabla 3.3.

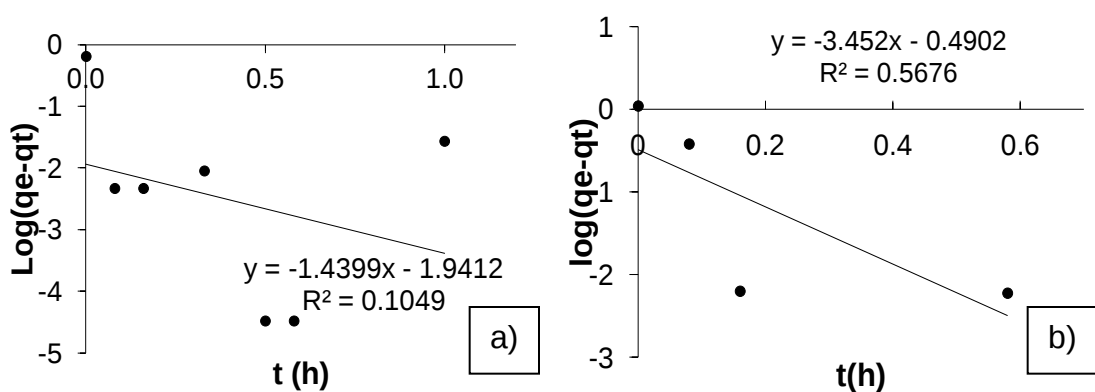


Figura I. Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden de los datos experimentales para la sorción de a) Cromo total y b) Pb(II)

En esta gráfica puede apreciar que los datos experimentales no ajustaron al modelo de pseudo primer orden, lo cual, se concreta en un coeficiente de correlación muy bajo, para Cromo total  $R^2 = 0.1049$  y para Pb(II)  $R^2 = 0.5676$  y por la diferencia entre  $q_e$  calculada y la  $q_{e \text{ exp}}$  experimental, como se puede apreciar en la Tabla 3.3.

## ANEXO II

Cálculo para la obtención de  $q_{\max}$  Cromo total

A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir (ecuación 1.13) se graficó  $C_e/q_e$  contra  $C_e$ , obteniéndose una recta pendiente y el coeficiente  $R^2$ , ecuación II.1, cuya pendiente es  $1/q_{\max}$  mientras que la ordenada al origen es  $1/q_{\max} b$ .

$$y=0.8967+3.4799 \quad R^2=0.988$$

Ecuación II.1

Dónde:

$$m = \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\frac{1}{q_{\max}} = 0.8967$$

$$q_{\max} = \frac{1}{0.8967}$$

$$q_{\max} = 1.115 \text{ mg/g}$$

|                                |
|--------------------------------|
| $q_{\max} = 1.12 \text{ mg/g}$ |
|--------------------------------|

$$3.4799 = \frac{1}{q_{\max} b}$$

$$b = \frac{1}{q_{\max} (3.4799)}$$

$$b = \frac{1}{(1.115)(3.4799)}$$

|              |
|--------------|
| $b = 0.2577$ |
|--------------|

Cálculo para la obtención de  $q_{\max}$  Pb(II)

A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir (ecuación 1.13) se graficó  $C_e/q_e$  contra  $C_e$ , obteniéndose una recta pendiente y el coeficiente  $R^2$ , ecuación II.2, cuya pendiente es  $1/q_{\max}$  mientras que la ordenada al origen es  $1/q_{\max} b$ .

$$y = 0.0802 + 9.193x \quad R^2 = 0.983$$

Ecuación II.2

Dónde:

$$m = \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\frac{1}{q_{\max}} = 0.0802$$

$$q_{\max} = \frac{1}{0.0802}$$

$$q_{\max} = 12.4688 \text{ mg/g}$$

$$q_{\max} = 12.47 \text{ mg/g}$$

$$9.193 = \frac{1}{q_{\max} b}$$

$$b = \frac{1}{q_{\max} (9.193)}$$

$$b = \frac{1}{(12.4688)(9.193)}$$

$$b = 9 \times 10^{-3}$$