



S.E.P.

S.E.S.T.N.M.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“BIOSORCIÓN DE Pb(II) EN MUESTRAS ACUOSAS CON RAQUIS
DE *Zea Mays*, SOPORTADO EN ALGINATO DE SODIO”**

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

PRESENTA:

COSME TORRES ISMAEL

No. CONTROL: 0628M1133

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. NICOLÁS FLORES ALAMO

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2016



Metepec, Méx., 06/diciembre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1889/2016

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ISMAEL COSME TORRES
CANDIDATO AL MAESTRO 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 "Biosorción de Pb(II) en muestras acuosas con raquis de Zea Mays, soportado en alginato de sodio" 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

Educación, Integridad y Ciencia

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

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

JLGR/magj





Metepec, Méx., 05/Diciembre /2016


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1879/2016


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"BIOSORCIÓN DE Pb(II) EN MUESTRAS ACUOSAS CON RAQUIS DE Zea Mays, SOPORTADO EN ALGINATO DE SODIO"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. ISMAEL COSME TORRES, con número de control 0628M1133 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.

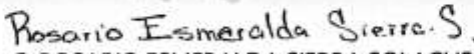
ATENTAMENTE


DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN
DIRECTORA DE TESIS


DR. NICOLÁS FLORES ÁLAMO
CO-DIRECTOR DE TESIS


DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA


DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL
REVISORA


M. en C. ROSARIO ESMERALDA SIERRA SOLACHE
REVISORA



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



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, 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@toluca.tecnm.mx www.toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco por la colaboración en este trabajo:

A **mis padres** por todo lo que me han dado y me han enseñado a través de su ejemplo.

Al **Instituto Tecnológico de Toluca y al Laboratorio de Ingeniería Ambiental** de la misma institución por las instalaciones brindadas para desarrollar presente trabajo de investigación.

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

A mis **Directores de Tesis: Dra. María del Carmen Carrizo de León y Dr. Nicolás Flores Álamo** por haberme permitido participar en este proyecto e incorporarme a su grupo de trabajo, por sus sugerencias y observaciones.

A la **Dra. María del Consuelo Hernández Berriel, Dra. Claudia Rosario Muro Urista y M. en C. Rosario Esmeralda Sierra Solache** por el aporte de sus conocimientos, experiencias y comentarios que sirvieron de soporte en este trabajo de investigación.

RESUMEN

La generación de residuos de tipo agrícola se ha incrementado por la necesidad de abastecer de alimentos a la población, en México, se genera gran cantidad de raquis de *Zea mays* (RZM) comúnmente conocido como olote de maíz, que puede ser utilizado como biosorbente con el fin de remover metales pesados, como Pb(II) en solución acuosa, que al igual que otros metales como el Hg, Cd, Cu provocan contaminación de cuerpos de agua. En este estudio se preparó un composito (perlas) con el RZM soportado en alginato (AL) de sodio en proporciones AL-RZM de 1:2, 1:4, 1:6 y 1:8, para evaluar la capacidad de biosorción de Pb(II). Siendo la proporción 1:4 la que presentó el mayor porcentaje de remoción de Pb(II).

El material biosorbente se caracterizó por FTIR para identificar los principales grupos funcionales como los ^{-}OH y $^{-}\text{COOH}$, los cuales intervienen en la remoción del ion metálico. Se realizó un análisis por MEB para observar la morfología del material así como un análisis EDS lo cual mostró que el material está constituido principalmente de C, H y O. También se realizó un análisis de BET en el cual se encontró que el material es mesoporoso de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la estabilidad térmica de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 resultó ser de 221°C.

Además se hicieron pruebas de biosorción para determinar el efecto del pH de la solución sobre la remoción de Pb(II) siendo que a pH de 5 se llevó a cabo la máxima remoción, se realizaron cinéticas a tres temperaturas, para determinar el tiempo de equilibrio y la influencia de la temperatura sobre la capacidad de biosorción, se observó que el modelo que mejor ajustó fue el modelo de pseudo primer orden. La información referente al equilibrio del proceso fue ajustada a los modelos de Freundlich y Langmuir, el primer modelo fue el que mejor ajustó para la biosorción de Pb(II).

El valor obtenido de la entalpía demuestra que el proceso de biosorción se lleva a cabo mediante un proceso físico. La entropía permitió suponer que las perlas de AL-RZM no tienen buena afinidad a los iones de Pb(II), y debido a esto es posible que el material pueda regenerarse para ser empleado nuevamente. El proceso de biosorción de Pb(II) se llevó a cabo de forma no espontánea, debido a que los valores obtenidos de la energía libre de Gibbs son positivos y justifica porque la biosorción de Pb(II) aumenta ligeramente con la temperatura.

ABSTRAC

The generation of agricultural waste has been increased by the need to supply food to the population. In Mexico, large amounts of rachis *Zea mays* (RZM) commonly known as corn cob are generated, which can be used as biosorbent with In order to remove heavy metals such as Pb(II) in aqueous solution, which, like other metals like Hg, Cd, Cu, causes contamination of bodies of water. In this study a composite (beads) was prepared with RZM supported in sodium alginate (AL) in proportions AL-RZM of 1: 2, 1: 4, 1: 6 and 1: 8, to evaluate the ability of biosorption of Pb (II). The ratio 1: 4 being the one with the highest percentage of removal of Pb(II).

The biosorbent material was characterized by FTIR to identify the main functional groups as the -OH and -COOH , which intervene in the removal of the metal ion. An analysis was made by MEB to observe the morphology of the material as well as an EDS analysis which determines that the material is constituted of C, H and O. A analysis BET was also performed in which the material was found to be mesoporous from according to the classification of the IUPAC, the thermal stability of the beads of AL-RZM ratio 1: 4 result of 221 ° C.

In addition, biosorption tests were carried out to determine the pH effect of the solution on the removal of Pb(II), with the maximum removal being carried out at pH 5, kinetics were performed at three temperatures to determine equilibrium time and Influence of temperature on the biosorption capacity was observed that the model that best fit was the model of pseudo first order. The information concerning the equilibrium of the process was adjusted to the Freundlich and Langmuir models. The Freundlich model was the best fit isotherm for Pb(II) biosorption.

The value obtained from the enthalpy demonstrates that the biosorption process is carried out by a physical process. The entropy allowed us to assume that the beads of AL-RZM do not have good affinity to the ions of Pb(II), and because of this it is possible that the material can be regenerated to be used again. The biosorption process of Pb(II) was carried out in a non-spontaneous manner because the values obtained from Gibbs free energy are positive and justify because the biosorption of Pb(II) increases slightly with temperature.

| | Pág. |
|---|------|
| RESUMEN | iv |
| ABSTRAC | vi |
| ÍNDICE | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| ÍNDICE DE TABLAS | xii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. FUNDAMENTOS | 3 |
| 1.1. Contaminación del agua | 3 |
| 1.2. Contaminación del agua por metales pesados | 4 |
| 1.2.1. Plomo | 6 |
| 1.3. Métodos de remoción para metales | 7 |
| 1.4. Biosorción | 10 |
| 1.4.1. Biosorbentes lignocelulósicos | 12 |
| 1.4.2. Raquis de <i>Zea mays</i> | 14 |
| 1.5. Biosorbentes soportados en alginato | 16 |
| 1.6. Cinética de sorción | 17 |
| 1.6.1. Modelo cinético de pseudo primer orden | 17 |
| 1.6.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden | 18 |
| 1.7. Isoterma de sorción | 18 |
| 1.7.1. Isoterma de Langmuir | 19 |
| 1.7.2. Isoterma de Freundlich | 20 |
| 1.7.3. Isoterma de Dubinin–Radushkevich | 21 |
| 1.8. Parámetros termodinámicos | 22 |
| 1.9. Métodos de caracterización | 23 |
| 1.9.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier | 24 |
| 1.9.2. Área específica método (BET) | 24 |
| 1.9.3. Análisis termogravimétrico (TGA) | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 1.9.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) | 27 |
| 1.9.5. Punto de carga zero (pH-pcz) | 27 |
| 2. METODOLOGÍA | 29 |
| 2.1. Obtención del raquis de <i>Zea mays</i> | 30 |
| 2.2. Acondicionamiento del raquis de <i>Zea mays</i> | 30 |
| 2.3. Soporte del raquis de <i>Zea mays</i> en perla de alginato | 30 |
| 2.4. Efecto de la relación AL-RZM en el porcentaje de remoción de Pb(II) | 31 |
| 2.5. Caracterización del raquis de <i>Zea mays</i> en perla de alginato | 31 |
| 2.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) | 32 |
| 2.5.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) | 32 |
| 2.5.3. Área específica método (BET) | 32 |
| 2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA) | 33 |
| 2.5.5. Prueba de estabilidad en soluciones ácidas y básicas | 33 |
| 2.5.6. Punto de carga zero (pH-pcz) | 33 |
| 2.6. Pruebas de biosorción | 34 |
| 2.6.1. Efecto de pH | 34 |
| 2.6.2. Experimentos cinéticos | 34 |
| 2.6.3. Isoterma de biosorción | 35 |
| 2.7. Parámetros termodinámicos | 35 |
| 3. RESULTADOS | 36 |
| 3.1. Efecto de la relación AL-RZM en el porcentaje de remoción de Pb(II) | 36 |
| 3.2. Caracterización del raquis de <i>Zea mays</i> en perla de alginato | 38 |
| 3.2.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) | 38 |
| 3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) | 40 |
| 3.2.3. Área específica método (BET) | 42 |
| 3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA) | 43 |
| 3.2.5. Prueba de estabilidad en soluciones ácidas y básicas | 45 |
| 3.2.6. Punto de carga zero (pH-pcz) | 46 |
| 3.3. Pruebas de biosorción | 47 |
| 3.3.1. Efecto de pH | 47 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 3.3.2. Experimentos cinéticos | 50 |
| 3.3.3. Isothermas de biosorción | 52 |
| 3.4. Parámetros termodinámicos | 58 |
| 4. CONCLUSIONES | 60 |
| 5. RECOMENDACIONES | 61 |
| 6. REFERENCIAS | 62 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 1.1 Gráficas de isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich | 19 |
| Figura 2.1 Desarrollo experimental de la investigación | 29 |
| Figura 3.1 Porcentaje de remoción de Pb(II) para cada relación de AL-RZM | 36 |
| Figura 3.2 a) Espectro de FTIR de la perla de AL-RZM proporción 1:4 b) Espectro de FTIR de la perla de AL-RZM proporción 1:4 después de la biosorción de Pb(II) | 39 |
| Figura 3.3 Micrografía del RZM acondicionado | 40 |
| Figura 3.4 Micrografía de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 | 41 |
| Figura 3.5 Termograma de la perla de AL-RZM proporción 1:4 | 44 |
| Figura 3.6 Punto de carga zero de la perla de AL-RZM proporción 1:4 | 46 |
| Figura 3.7 Mecanismo de biosorción de iones Pb(II) | 48 |
| Figura 3.8 Efecto del pH sobre la capacidad de biosorción de Pb(II) | 48 |
| Figura 3.9 Diagrama de distribución de especies de Pb(II) para una concentración de 10 mg/L | 49 |
| Figura 3.10 Datos experimentales para las cinéticas de Pb(II) | 50 |
| Figura 3.11 Cinéticas de Pb(II) ajustada al modelo de pseudo primer orden | 51 |
| Figura 3.12 Cinéticas de Pb(II) ajustada al modelo de pseudo segundo orden | 51 |
| Figura 3.13 Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 25°C | 54 |
| Figura 3.14 Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 30°C | 55 |
| Figura 3.15 Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 50°C | 56 |
| Figura 3.16 Perfil de ΔG vs T | 59 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1.1 Metales vertidos por diferentes tipos de industria | 5 |
| Tabla 1.2 Composición química de algunos materiales lignocelulósicos | 14 |
| Tabla 1.3 Taxonomía del <i>Zea mays</i> | 15 |
| Tabla 1.4 Clasificación de los tamaños de los poros | 25 |
| Tabla 3.1 Porcentaje de remoción de Pb(II) con perlas de AL-RZM | 37 |
| Tabla 3.2 Análisis por EDS para el RZM | 41 |
| Tabla 3.3 Análisis EDS de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 | 42 |
| Tabla 3.4 Área específica y diámetro promedio de poro del olote de maíz | 43 |
| Tabla 3.5 Estabilidad de las perlas AL-RZM proporción 1:4 en soluciones ácidas y básicas | 45 |
| Tabla 3.6 Resultados de la capacidad de biosorción a diferentes valores de pH | 47 |
| Tabla 3.7 Parámetros obtenidos de las cinéticas a 25, 30 y 50°C | 52 |
| Tabla 3.8 Datos de equilibrio de las isothermas | 53 |
| Tabla 3.9 Parámetros obtenidos a partir de los ajustes no lineales de las isothermas | 57 |
| Tabla 3.10 Máximas capacidades de biosorción de Pb(II) en biosorbentes | 58 |
| Tabla 3.11 Termodinámica de biosorción de Pb(II) a partir de los datos cinéticos | 59 |

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados presentes en aguas industriales constituyen un problema de gran magnitud en razón de su elevada toxicidad para la salud de los seres humanos y el medio ambiente, debido a que no son eliminados por procesos naturales como los contaminantes de origen orgánico y pueden entrar a las cadenas alimenticias mediante procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación.

En la actualidad, el plomo (Pb) es un metal de gran importancia a nivel industrial ya que se emplea en la fabricación de diversos productos requeridos por la sociedad, sin embargo, este metal es peligroso debido a sus propiedades tóxicas. Si bien se han desarrollado técnicas para el tratamiento de efluentes con metales pesados, los métodos convencionales pueden ser ineficientes o extremadamente costosos, principalmente cuando la concentración del metal se encuentra entre 1-100 mg/L, algunos de ellos generan lodos concentrados difíciles de tratar y disponer, por lo que en los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías en las que destaca la biosorción. Este método ha emergido como un proceso que posee ventajas, tales como, la fácil operación, es efectivo para recuperar metales, es amigable con el ambiente y además tiene un valor agregado al utilizar un residuo agrícola.

La generación de residuos de tipo agrícola se ha incrementado por la necesidad de abastecer de alimentos a la población. En México, se genera gran cantidad de raquis de *Zea mays* (RZM), comúnmente conocido como olote de maíz. Anteriormente, este material se utilizaba como combustible y alimento de ganado por lo que se requiere plantear nuevos tratamientos para su uso. Algunos tipos de biosorbentes deben ser soportados en otros materiales o modificados químicamente para mejorar sus propiedades, debido a esto se han utilizado polímeros naturales o sintéticos para su soporte, mostrando resultados eficaces en la remoción de iones metálicos, sin embargo no ha sido ampliamente investigado para biosorbentes basados en residuos agrícolas. Es así que el principal objetivo en esta investigación fue evaluar la

capacidad de biosorción de Pb(II) en muestras acuosas con raquis de *Zea mays*, soportado en alginato de sodio, ya que este polímero no requiere de condiciones extremas de reacción, es de bajo costo, baja toxicidad y fácil de preparar.

Algunos de los objetivos particulares del presente trabajo fueron: caracterizar las perlas de (AL-RZM) antes y después de las pruebas de biosorción, así como evaluar el efecto de pH en la biosorción de Pb(II), para estudiar el comportamiento cinético se utilizaron los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, además se realizaron experimentos de equilibrio para obtener las isothermas de biosorción así como de parámetros termodinámicos del proceso.

El presente trabajo se divide en tres secciones principales. La primera sección se presentan los fundamentos teóricos en los que se basa la presente investigación, se abordó el problema de contaminación por metales pesados, fundamentos teóricos de biosorción, así como los modelos matemáticos empleados para el análisis de los resultados obtenidos.

En la metodología se describen las etapas experimentales de la presente investigación, así como los métodos analíticos e instrumentales utilizados para la caracterización del biosorbente y las condiciones de operación utilizadas para los experimentos.

En la tercer sección se analizan y discuten los resultados obtenidos, los cuales contemplan; caracterización del material, cinéticas, isothermas y los parámetros termodinámicos del proceso de biosorción.

1. FUNDAMENTOS

El agua es un factor esencial para la supervivencia y bienestar de los seres humanos así como de la conservación de los ecosistemas naturales, además constituye un factor de producción clave en cualquier sistema económico, se trata de un recurso fundamental para la generación de energía eléctrica, el desarrollo de actividades agrícolas, industriales y turísticas. Del agua contenida en el planeta el 97% es salada y no apta para el consumo humano; el 3% restante es agua dulce del cual el 75% se encuentra en forma de hielo en los casquetes polares, 24% está en el subsuelo y únicamente 1% forma los ríos y los lagos. Existen dos fuentes convencionales de abastecimiento de agua para las actividades humanas: la superficial (cuerpos de agua naturales) y la de origen subterráneo; el agua subterránea es muy importante, ya que representa la única fuente de abastecimiento en muchas regiones áridas del planeta que carecen de ríos o lagos (Saldierna-Ramos *et al.*, 2014; Vasanthavigar *et al.*, 2012). Las ventajas del agua subterránea sobre las fuentes de abastecimiento superficial son: menor riesgo de contaminación por actividades del hombre, que presenta mejor calidad debido a procesos de filtración natural en el subsuelo, así como menor riesgo a alteraciones y mayores capacidades de almacenamiento. Sin embargo, como desventajas se tiene la contaminación natural, la vulnerabilidad a procesos de degradación y la salinización en casos de sobreexplotación (Silva-Hidalgo *et al.*, 2013).

1.1. Contaminación del agua

La contaminación del agua consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, haciéndola inadecuada para el consumo humano (Orozco *et al.*, 2003). El crecimiento poblacional y sus actividades, 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. Las principales fuentes

de contaminación se pueden atribuir a la descarga de residuos sólidos industriales sin tratar, al vertido de efluentes industriales, las escorrentías de campos agrícolas y a los lixiviados de rellenos sanitarios. Por otra parte se conoce que entre el 70 y 80% de todas las enfermedades en los países en vías de desarrollo están relacionadas con la contaminación del agua, lo cual pone en riesgo la salud humana (Bhatnagar y Sillanpää, 2010; Bhatnagar *et al.*, 2015).

En las últimas décadas, grandes cantidades de contaminantes han sido descargados al agua irresponsablemente, entre los cuales se encuentran los metales pesados, colorantes, compuestos orgánicos, pesticidas, sustancias húmicas y detergentes (Abdolali *et al.*, 2014). En México el 26% de los ríos, lagos y embalses que monitorea la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) son de buena calidad, en tanto que el 74% restante del agua tiene diferentes grados de contaminación. Entre los casos más emblemáticos de ríos contaminados podemos destacar el Atoyac (Puebla, Tlaxcala y Oaxaca) o el Lerma-Santiago (Estado de México, Guanajuato, Michoacán, Jalisco y Nayarit). Sin embargo, este es un problema generalizado en todo el territorio. En México, los ríos o arroyos son los cuerpos receptores con mayores puntos de descargas de agua residual municipal sin tratamiento. En el año 2010, el 54% de las aguas residuales se arrojaron sin tratamiento a los ríos, mientras que, en el 2012 representaron el 51% (CEMDA, 2006; Hernández, 2014).

1.2. Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que tienen una gravedad específica por arriba de 5 g/cm³ y pueden ser emitidos como contaminantes de manera natural o bien por actividades antropogénicas (Fu y Wang, 2011). La Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) menciona que los metales pesados son aquellos que en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. Una forma de nombrar

a este grupo es como “elementos tóxicos”, los cuales, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), incluyen a los siguientes elementos: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo (INECC, 2009).

En las aguas superficiales, los metales pesados existen en forma de coloides, partículas y como fases disueltas, aunque debido a su baja solubilidad estos últimos pueden presentarse en concentraciones muy bajas. Usualmente no son eliminados por procesos naturales como ocurre con algunos contaminantes orgánicos, éstos ingresan a las cadenas alimenticias a través de procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación. La toxicidad de los metales pesados en un cuerpo de agua depende en gran medida de su biodisponibilidad, transporte o movilidad, que se encuentra influenciado por parámetros fisicoquímicos como: pH, temperatura, conductividad eléctrica; y reacciones como: intercambio iónico, adsorción-desorción, formación de complejos, coagulación, oxidación-reducción, fotólisis e hidrólisis (Zarazúa, 2008). Gautam en el 2014, presentó un resumen (Tabla 1.1) de los sectores industriales que más contribuyen en la contaminación del ambiente por metales.

Tabla 1.1. Metales vertidos por diferentes tipos de industria

| Industria | Cd | Cr | Pb | Hg | Cu | Ni | Zn |
|-----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Fertilizantes | + | + | + | | | | + |
| Baterías | + | | + | + | | + | + |
| Pinturas y pigmentos | | + | + | | | | + |
| Lixiviados de rellenos sanitarios | + | + | + | + | + | + | + |
| Aparatos electrónicos | + | + | + | + | | + | |
| Minería | + | + | + | | + | + | + |
| Lodos residuales | + | + | + | + | + | + | + |
| Aleaciones de acero | | | + | | + | + | + |

1.2.1. Plomo

El plomo (Pb) es un metal gris, blando y maleable, se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de minerales, siendo la forma más común la galena (PbS); también son comunes, aunque en orden decreciente la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄) (Areco, 2011; Azcona-Cruz *et al.*, 2015). México es el quinto mayor productor de Pb a nivel mundial con (una producción de) 220,000 toneladas métricas en el 2013 y con reservas de más de 5.6 millones de toneladas. Tres compañías mineras procesan mineral de Pb en 13 minas que operan en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Guerrero, Hidalgo, San Luís Potosí, Sinaloa, Sonora y Zacatecas. México, con sus grandes depósitos de Pb y el uso extendido de alfarería vidriada, tiene una historia larga y única de exposición al Pb lo cual sigue amenazando la salud de millones que viven en el país. En 1990, México comenzó a eliminar el Pb en la gasolina e introdujo los combustibles libres de Pb. En 1997 la gasolina con Pb se eliminó por completo en México (Caravanos *et al.*, 2014; Azcona-Cruz *et al.*, 2015).

En los efluentes que son generados por las actividades industriales, el Pb se encuentra en forma de sales de cloruro de plomo (PbCl₂) y nitrato de plomo (PbNO₃), provenientes de la industria metalúrgica, minería, manufactura de acumuladores eléctricos y municiones; también se genera por la corrosión de las tuberías galvanizadas (ATSDR Plomo, 2014; Qaiser *et al.*, 2007). El Pb puede ocasionar un amplio rango de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición, ingresa al organismo principalmente por vía respiratoria y gastrointestinal. Una vez en el torrente sanguíneo se acumula en los glóbulos rojos donde interfiere en la síntesis del grupo hemo ocasionando anemia, alteraciones en el sistema nervioso, cardiovascular, reproductivo y renal (Azcona-Cruz *et al.*, 2015; Fontana *et al.*, 2013).

En México se establecieron límites permisibles para la concentración de Pb(II) en agua: la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Legislación Mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 establecen un nivel máximo recomendable de 0.025 mg/L de Pb(II) en agua para uso y consumo humano, mientras que, los Estados Unidos establecen 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 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).

La solubilidad del plomo inorgánico Pb(II) es principalmente controlada por el grado de acidez–basicidad, de modo que en aguas duras y alcalinas se favorece la formación de compuestos metálicos de carbonatos e hidroxilos que tienden a precipitarse y reducir los riesgos de toxicidad; mientras a pH ácidos, las concentraciones de Pb(II) podrían ser superiores a las recomendadas por la OMS (Rentería *et al.*, 2014).

1.3. Métodos de remoción para metales

Existen varios métodos de tratamiento para la eliminación de metales pesados en solución acuosa los cuales incluyen: precipitación química, coagulación, ósmosis inversa, intercambio iónico, filtración por membrana, óxido-reducción, evaporación y electrodiálisis (Abdolali *et al.*, 2014). Sin embargo algunos de estos métodos pueden llegar a ser costosos, implicando altos costos de operación y requerimientos energéticos principalmente cuando los metales se encuentran disueltos en concentraciones de 1-100 mg/L, además de la formación, la disposición y el almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver (Bulut y Tez, 2007; Cardona-Gutiérrez *et*

al., 2013). A continuación se muestran algunas de las ventajas y desventajas que se tiene al utilizar este tipo de métodos.

a) Precipitación química: proceso de tres pasos que consiste en la coagulación, la floculación y la sedimentación (Tejada-Tovar *et al.*, 2014).

Ventajas

- Simplicidad de operación
- Alto nivel de eliminación de metales pesados
- Bajo costo de operación

Desventajas

- No es selectivo
- La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento
- Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente
- Genera lodos con alto costo de tratamiento
- El pH influye en la eficiencia de remoción

b) Ósmosis 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 (Kemmer, 1989).

Ventajas

- Altos niveles de remoción
- Es un proceso fácilmente automatizado
- No hay cambio en la composición química de las aguas residuales
- La recuperación de metales pesados es posible

Desventajas

- Requiere presiones muy altas para su funcionamiento
- Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana
- Alto costo por reemplazar la membrana
- Es necesario separar las partículas insolubles o en suspensión para evitar saturación de las membranas

c) 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 (Barrera-Díaz *et al.*, 2012).

Ventajas

- Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones
- Presenta alta selectividad
- Es posible la recuperación de los metales por electrólisis

Desventajas

- La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina
- La posible competencia entre metales pesados y otros cationes
- Las resinas no son muy tolerantes al cambio en pH
- La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión

d) Electrodialisis: es un proceso de separación de membrana, en el cual, las especies iónicas se separan del agua, los iones son inducidos a moverse por un potencial eléctrico y iónico (Perry *et al.*, 2003; Kemmer, 1989).

Ventajas

- Uso de membranas semipermeables
- Uso principal en la extracción de sales

Desventajas

- Se involucran cantidades relativamente grandes de capital en el abastecimiento de electricidad
- Si se aplica una corriente demasiado grande, se producirá cierta electrólisis (formación de H₂ y O₂) y se reducirá la eficiencia
- Las membranas son altamente selectivas

Derivado de esto surge la necesidad de buscar alternativas económicamente factibles, sobre todo para el tratamiento de efluentes con bajas concentraciones de metales. Uno de los nuevos métodos de tratamiento es el uso de la biosorción, para lo cual muchos materiales de origen biológico han sido estudiados como biosorbentes (Ahalya *et al.*, 2003).

1.4. Biosorción

El término “biosorción” se utiliza para referirse a la captación de metales que puede llevar a cabo una biomasa (viva o muerta). La biosorción a través de biomasa muerta puede ser un proceso físico o químico que consiste en el aumento de la concentración de las moléculas o iones en la superficie de un sólido (Acosta *et al.*, 2012; Cardona *et al.*, 2013).

La biosorción 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 biosorbente. La sustancia sorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece

totalmente sobre la superficie. Si el sólido es muy poroso y la sustancia sorbida lo humedece, ésta puede penetrar en los espacios capilares. La biosorción 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, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la sorción física, el proceso es frecuentemente irreversible (Volesky, 2000).

Los factores que afectan la biosorción de metales pesados son de gran interés ya que la eficiencia es fuertemente influenciada por las características químicas de las soluciones, por ejemplo pH, temperatura, cantidad de biomasa y concentración inicial del metal.

a) Influencia del pH: los metales en solución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la solución. De aquí la fuerte dependencia que existe entre el pH de la solución y la posibilidad de remoción del metal. Los metales son sustancias electropositivas o electronegativas ya que ceden cargas a la superficie del sorbente. La remoción de algunos metales aumenta cuando se incrementa el pH y el óptimo es el que corresponde a la retención máxima del metal para un tiempo determinado, lo cual se facilita en soluciones ácidas. Cuando el pH se incrementa por encima del valor óptimo, la eficiencia del material decrece, a valores bajos de pH los cationes metálicos y los protones compiten por los mismos sitios de intercambio en los sitios activos, dando como resultado una menor remoción del metal (Navarro *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2010).

b) Concentración del metal: los materiales establecen diferentes equilibrios de remoción cuando se ponen en contacto diferentes concentraciones del metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura, son equilibrios isotérmicos, idealmente los modelos teóricos que se utilizan para describir los resultados experimentales

deben ser capaces de predecir los procesos de biosorción a bajas y altas concentraciones (Modak y Natarajan, 1995).

- c) Influencia de la temperatura: en algunos trabajos se reporta que el efecto de la temperatura parece no afectar significativamente dentro del rango de 20 a 35°C, la mayoría de los procesos de biosorción son endotérmicos y mejora la eliminación del sorbato al aumentar la temperatura. Sin embargo, las altas temperaturas pueden también causar daños físicos al material (Park *et al.*, 2010).
- d) Cantidad de biomasa: la eficiencia de la biosorción es altamente dependiente de la biomasa, a mayor cantidad se tiene mayor cantidad de grupos funcionales o sitios de sorción, es por ello que la cantidad de biomasa es muy importante para que se produzca en menos tiempo, pues si se tienen pocos sitios puede existir la saturación de los mismos y no llevar a cabo una remoción de toda la concentración del metal (Sari y Tuzen, 2008).

Entre las ventajas que presenta la biosorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, regeneración de los biosorbentes y posibilidad de recuperación de metales. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método de remoción de metales pesados, se encuentra aún en su etapa de investigación (Tejada-Tovar *et al.*, 2014).

1.4.1. Biosorbentes lignocelulósicos

Los residuos agrícolas son materiales lignocelulósicos con una razonable capacidad de biosorción para distintos contaminantes y están ampliamente disponibles en muchos países alrededor del mundo. La mayoría de los grupos funcionales involucrados en el proceso de biosorción, se encuentran en la pared celular, que está constituida por moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina (Bhatnagar y Sillanpää,

2010; Abdolali *et al.*, 2014). La composición química de algunos materiales lignocelulósicos se presenta en la Tabla 1.2.

- a) La celulosa: es el principal componente estructural de la pared celular de las plantas, otorgando resistencia mecánica y estabilidad química. Es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Cuervo *et al.*, 2009; Álvarez *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2014).

- b) La hemicelulosa: es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. La estructura de la hemicelulosa es amorfa y su papel principal es permitir la unión entre la celulosa y la lignina. La hemicelulosa presente en residuos agrícolas, está constituida principalmente por xilosa, mientras que los residuos forestales presentan en su mayoría manosa (Cuervo *et al.*, 2009; Agbor *et al.*, 2011).

- c) La lignina: es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos (cumarílico, sinapílico y coniferílico), que da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa) y es altamente resistente a la degradación química y biológica. En la lignina se encuentran grupos funcionales tales como: alcoholes, aldehídos, carboxílicos, fenólicos y grupos éter. Estos grupos tienen la capacidad, en cierta medida, de ligar los metales pesados por medio de enlaces coordinados, para formar complejos con los iones metálicos en solución (Cuervo *et al.*, 2009; Pagnanelli *et al.*, 2003).

Tabla 1.2. Composición química de algunos materiales lignocelulósicos

| Tipo | Composición química % | | | | |
|---------------------|-----------------------|---------|--------------|---------|--------|
| | Celulosa | Lignina | Hemicelulosa | Cenizas | Silica |
| Paja de arroz | 25-35 | 10-15 | 20-30 | 15-20 | 9-15 |
| Paja de trigo | 30-35 | 16-21 | 26-32 | 4.5-9 | 3-7 |
| Paja de cebada | 30-35 | 14-15 | 24-29 | 5-7 | 3-6 |
| Bagazo de caña | 32-44 | 19-24 | 25-35 | 1.5-5 | <4 |
| Bambú | 26-43 | 21-31 | 15-26 | 1.7-5 | <1 |
| Mazorca de maíz | 35-45 | 5-15 | 35-45 | 1-2 | <1 |
| Residuos de algodón | 80-95 | - | 5-20 | <1 | - |
| Madera | 40-50 | 25-35 | 25-35 | <1 | - |
| Hueso de aceituna | 30-35 | 20-25 | 20-30 | <1 | 5-9 |
| Cáscara de nuez | 25-35 | 30-40 | 25-30 | - | - |

1.4.2. Raquis de *Zea mays*

Maíz, palabra de origen prehispánico que significa “lo que sustenta la vida”, su nombre científico es *Zea mays* L., la taxonomía del *Zea mays* se presenta en la Tabla 1.3. Este cereal junto con el trigo y el arroz, son los más importantes del mundo, su relevancia se debe a que suministra elementos nutritivos al hombre, además es materia básica para la industria, ya que con él se produce: almidón, aceites, proteínas, bebidas alcohólicas y edulcorantes alimenticios. La calidad del grano de maíz está determinada principalmente por la estructura y composición, que dependen del cultivo así como de las prácticas de manejo, el clima, el suelo y los métodos de cosecha y poscosecha (Benítez, 2006; Robutti, 2011).

Desde la perspectiva productiva, el maíz se ubica como el principal cultivo en comparación con el sorgo, trigo, cebada, arroz y avena; los cereales más cultivados en el territorio mexicano. El maíz se produce en dos ciclos productivos: primavera-verano y otoño-invierno. Los principales Estados productores del maíz son Sinaloa,

considerado el primer productor en la zona norte, el segundo lugar lo ocupa Jalisco en la zona del bajío y el Estado de México el tercer sitio en la zona centro, Chiapas el cuarto y en quinto lugar Michoacán (SAGARPA, 2013).

Tabla 1.3. Taxonomía del *Zea mays*

| Clasificación taxonómica del maíz | |
|-----------------------------------|---------------------|
| Reino | Plantae |
| División | Magnoliophyta |
| Clase | Liliopsida |
| Subclase | Commelinidae |
| Orden | Poales |
| Familia | Poaceae (Gramineae) |
| Subfamilia | Panicoideae |
| Tribu | Andropogoneae |
| Especie | <i>Zea mays</i> |
| Nombre científico | <i>Zea mays</i> L. |

El residuo del desgranado del maíz es el raquis de *Zea mays* (RZM), denominado comúnmente en el Estado de México como “olote de maíz”. De acuerdo a lo reportado por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) en 2010, el olote genera la mayor cantidad de residuos provenientes de la cosecha de maíz en México, alcanzando aproximadamente 25.5 millones de toneladas por año como residuo agrícola. Su composición química en base seca es celulosa 45%, hemicelulosa 35% y lignina 15%. Actualmente en México, el olote se emplea como forraje y como soporte para disminuir la erosión en suelos, ambos procesos tienen bajos rendimientos y poco redituables. Los residuos del maíz también son incinerados o esparcidos en la intemperie, generando contaminación ambiental (Acosta, 2013).

1.5. Biosorbentes soportados en alginato

El alginato es uno de los polímeros naturales más utilizados en la investigación como soporte de materiales, debido a su capacidad como agente estabilizante, gelificante, espesador y formador de películas. El alginato se obtiene de tres tipos de algas marrones, éstas incluyen *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* y *Macrocystis pyrifera*. Los alginatos están constituidos principalmente por cantidades variables de dos tipos de unidades monoméricas, el ácido 1,4- β -D-manurónico y el ácido α -L-gulurónico, lo que permite el alginato formar geles de fuerza y porosidad alta o bien de fuerza media y poros pequeños (Martínez-Trujillo y García-Rivero, 2012; Avendaño-Romero *et al.*, 2013).

Cuando el alginato de sodio es expuesto a iones calcio se forma una red de entrecruzamiento, al entrecruzarse las cadenas del polímero con el cloruro de calcio ocurre una reacción de intercambio iónico, en la que el sodio es remplazado por calcio, dando al gel su consistencia sólida característica. El alginato es uno de los biopolímeros más utilizados en el soporte de biomásas, debido a que en su preparación no se requieren de condiciones de reacción extremas y es de bajo costo. Generalmente se observa un incremento de estabilidad de la biomasa mejorando su resistencia mecánica, haciendo que la estructura adquiera una mayor rigidez y resistencia a las condiciones del proceso de biosorción (Martínez-Trujillo y García-Rivero, 2012).

Abhijit y Silke en 2014, estudiaron la biosorción de Cd(II) en soluciones acuosas utilizando la cáscara de naranja como biosorbente. Para mejorar la eficiencia de remoción del Cd, el biosorbente se soportó en perla de alginato, obteniendo una capacidad máxima de 35 mg/g. Por otra parte Mahajan y Sud en 2013, estudiaron la biosorción de Ni(II) y Cd(II) en soluciones acuosas utilizando la cáscara de cacahuate, los experimentos se realizaron en un sistema por lotes, se encontró que la mezcla de metales en solución acuosa muestra competencia entre ellos, lo que se

atribuyó a la baja biosorción de Cu(II), el biosorbente se soportó en perla de alginato donde se obtuvieron capacidades de 30.76 mg/g para Ni(II) y 18.16 mg/g para Cu(II). Park *et al.*, (2008) utilizaron la cáscara de plátano como biosorbente para la remoción de Cr total en soluciones acuosas, los experimentos se realizaron en un sistema por lotes, el biosorbente se soportó en perla de alginato y los resultados mostraron porcentajes del 96-97% de remoción.

1.6. Cinética de sorción

Las velocidades de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química, por experimentación se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura y la concentración de las especies implicadas. En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo. 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 y el modelo de pseudo segundo orden (Ho, 2006b).

1.6.1. Modelo cinético de pseudo primer orden

Este modelo es aplicado para procesos donde la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del ión en disolución y se basa en la suposición de que cada ión metálico se le asigna un sitio de sorción en el material sorbente (Pinzón-Bedoya y Vera-Villamizar, 2009; Guyo *et al.*, 2015), cuando una cinética de sorción sigue un comportamiento de pseudo primer orden, los datos experimentales se ajustan de acuerdo a la ecuación 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

- q_t cantidad de sorbato removido en el tiempo t (mg/g)
- q_e cantidad de sorbato removido en el equilibrio (mg/g)
- k_1 constante de velocidad de sorción Langergren (min^{-1})
- t tiempo en (min)

1.6.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. Demuestra cómo la velocidad de sorción depende de la capacidad de sorción en equilibrio y no de la concentración del sorbato, cuyo mecanismo de remoción es atribuido a un fenómeno de sorción química, este modelo generalmente se aplica a sistemas donde los sorbentes son heterogéneos (Pinzón-Bedoya y Vera-Villamizar, 2009; García-Reyes y Rangel-Méndez, 2010; Gautam *et al.*, 2014), y puede ser descrito por la ecuación 2.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ecuación 2}$$

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_2 constante de velocidad de sorción (g/mg·min)
- t tiempo en (min)

1.7. Isotherma de sorción

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 (Witek-Krowiak *et al.*, 2011; Yong *et al.*, 2010). Entre los más comunes se encuentran la isoterma de Langmuir y la Isoterma de Freundlich (Ver Figura 1.1). Donde C_e es la concentración en la disolución en el equilibrio y q_e es la cantidad de soluto sorbido por unidad de masa.

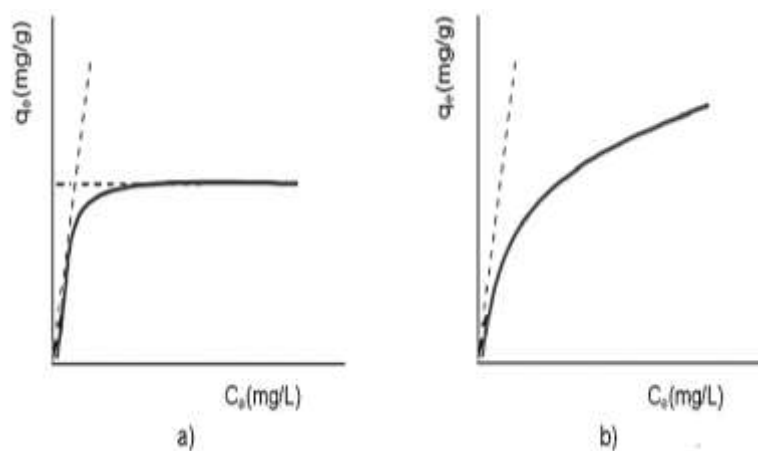


Figura 1.1. Gráficas de isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich

1.7.1. Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir es ampliamente utilizado para describir 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 del sorbato (Febrianto *et al.*, 2009; Moyo *et al.*, 2013). La ecuación del modelo de Langmuir se presenta de acuerdo a la ecuación 3.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación 3}$$

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 sorbente o la concentración máxima a remover (mg/g)

b constante relacionada a la afinidad de los sitios de unión (L/mg)

1.7.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que es capaz de describir la sorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en una amplia variedad de sorbentes con superficies heterogéneas. Este modelo se puede aplicar a la sorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de sorción, además asume que la concentración de sorbato sobre la superficie del sorbente no es constante a diferentes concentraciones (Febrianto *et al.*, 2009; Foo y Hameed, 2010; Guyo *et al.*, 2015). La forma general se presenta de acuerdo a la ecuación 4.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 4}$$

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 (mg/g)

$1/n$ cociente relacionado a la intensidad de la sorción

1.7.3. Isotherma de Dubinin – Radushkevich

Dubinin y Radushkevich proponen una ecuación para el análisis de las isotermas que indicaría si un determinado proceso de sorción ocurre a partir de fenómenos físicos o químicos. Esta ecuación es más general que la presentada por el modelo de Langmuir, ya que no asume una superficie homogénea, un potencial constante de sorción o una ausencia de impedimento estérico entre las partículas que ingresan a la superficie para su sorción y las previamente sorbidas (Areco, 2011). El modelo de Dubinin - Radushkevich se presenta de acuerdo a la ecuación 5.

$$\ln q_{eq} = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

q_{eq} cantidad de metal sorbido por unidad de peso de biomasa (mg/g)

q_m máxima capacidad de sorción (mg/g)

β coeficiente de actividad de sorción (KJ)

ε potencial de Polanyi, que se obtiene de la ecuación 6

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad \text{Ecuación 6}$$

Este modelo asume un volumen fijo de espacio de sorción cercano a la superficie del sorbente y la existencia de un potencial de sorción sobre estos espacios. El espacio de sorción en la vecindad de una superficie sólida está caracterizado por una serie de superficies equipotenciales que tienen el mismo potencial de sorción. Este potencial de sorción es independiente del sorbente y del sorbato. La energía media de sorción para un sorbato determinado requiere de la transferencia de un mol de iones desde el infinito de la solución hacia la superficie de la biomasa y puede ser determinada por la ecuación 7.

$$E = (-2\beta)^{-\frac{1}{2}}$$

Ecuación 7

1.8. Parámetros termodinámicos

La temperatura es un parámetro importante para la sorción de los iones metálicos, lo cual implica el estudio termodinámico de la sorción. Esto está directamente relacionado con la energía cinética de los iones metálicos, por lo tanto se puede tener en cuenta un proceso de difusión. Un aumento o disminución de la velocidad de difusión, puede provocar un cambio en la cantidad de iones metálicos removidos por el sorbente. El cambio en la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de sorción provoca un cambio en los parámetros termodinámicos tales como, energía libre de Gibbs (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS). Estos parámetros contribuyen a entender los mecanismos de sorción (Horsfall y Spiff, 2005; Sawalha *et al.*, 2006).

Desde un punto de vista termodinámico, el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG indica la espontaneidad de una reacción química. Una reacción química ocurre espontáneamente a una determinada temperatura, si el valor de ΔG presenta un valor negativo. Mientras que si el valor de ΔG es positivo, la reacción no se lleva a cabo de forma espontánea. El valor de ΔG puede ser calculado usando la ecuación 8.

$$\Delta G = -RT \ln K_D$$

Ecuación 8

Donde:

ΔG cambio de energía libre estándar

R constante universal de los gases (8.314 kJ/mol*K)

T temperatura en K

K_D constante de equilibrio, que se obtiene de la ecuación 9

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}$$

Ecuación 9

Los valores de ΔH y ΔS pueden ser determinados con la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

ΔS entropía de sorción (J/mol*K)

ΔH entalpía de sorción (kJ/mol*K)

K_D constante de equilibrio que se calcula con la ecuación

T temperatura en K

Una gráfica de $\ln K_D$ vs $1/T$ permite también determinar los parámetros ΔH y ΔS , finalmente:

$$\Delta G = -RT \ln K_D = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 11}$$

Una gráfica de ΔG vs T , también permite determinar ΔH y ΔS . Los parámetros anteriores, proporcionan información sobre el proceso de sorción. La ΔH muestra la ruta de energía en el sistema, donde un valor positivo denota un proceso endotérmico, mientras que un valor negativo indica un proceso exotérmico (Farooq *et al.*, 2010).

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), área específica por el método (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y punto de carga zero (pH-pcz).

1.9.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

La región de infrarrojo está dividida en tres intervalos espectrales: infrarrojo cercano, mediano y lejano la espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier emplea la radiación media dentro de esta radiación existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , y la región dactilar de 1300 cm^{-1} a 670 cm^{-1} . En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa, la posición de los picos en la región dactilar es dependiente de la estructura molecular completa.

Un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier es llamado así, porque en un lugar de dispersar la radiación utiliza un interferómetro del que se obtiene un interferograma por medio de una computadora y utilizando como herramienta las ecuaciones de las transformadas de Fourier, esta radiación es convertida en un espectrograma, donde las bandas presentes en un espectro son de diferente intensidad, pueden ser fuertes, medias o débiles. Cuando se obtiene un espectro siempre se trata de identificar el mayor número de señales; para esta interpretación se auxilia de las tablas de correlación, que en conjunto son una recopilación de frecuencias características de absorción para cada grupo funcional (Wade, 2000; Skoog, 2001).

1.9.2. Área específica método (BET)

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza

física hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física, se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula (Martín, 2004).

El principio de medida del área superficial total de un sólido por fisisorción de un gas, consiste en determinar el número de moléculas de gas requeridas para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de adsorbato. La determinación de la superficie específica de un sorbato, se realiza generalmente mediante la adsorción de N₂ por el método BET que es reconocido mundialmente como estándar, la determinación de la adsorción de N₂ requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas, que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis (Lombardi *et al.*, 2001).

La capacidad de adsorción de los medios porosos, depende fuertemente de su estructura superficial interna, en donde se presentan interacciones entre los compuestos orgánicos volátiles y las paredes del medio. Esta estructura se encuentra conformada por una distribución de poros de distintos tamaños, que son quienes proporcionan las características únicas a cada material (Camargo, 2011). La Tabla 1.4 muestra la clasificación IUPAC de los poros por tamaño.

Tabla 1.4. Clasificación de los tamaños de los poros

| Tipo | Tamaño de poro (nm) |
|------------|---------------------|
| Microporos | Menores a 2 nm |
| Mesoporos | Entre 2nm y 50 nm |
| Macroporos | Mayor a 50 nm |

1.9.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El 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 a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica que da 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).

Los factores que influyen sobre los resultados termogravimétricos son:

- a) Influencia de la velocidad de calentamiento: se ha demostrado que a una temperatura definida la cantidad de sustancia descompuesta de una masa dada es tanto mayor cuando más baja es la velocidad de calentamiento. Por ello cuando dos reacciones transcurren muy próximas pueden separarse utilizando una velocidad de calentamiento más baja.
- b) Influencia de la cantidad de masa: la cantidad de muestra utilizada puede afectar a la curva termogravimétrica de tres formas:
 - Cuando mayor es la cantidad de muestra, mayor será el efecto térmico sobre la temperatura del horno, debido a reacciones exotérmicas o endotérmicas en dicha muestra
 - Una cantidad grande de muestra dificulta la difusión de los gases producidos en la degradación
 - Así mismo, un tamaño de muestra excesivo favorece la distribución no uniforme de la temperatura en la muestra, sobre todo si ésta tiene una baja conductividad térmica. Por todos estos factores es conveniente utilizar pequeñas cantidades de muestra para disminuir errores
- c) Efecto del calor de reacción: El calor de reacción afecta a la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura del horno. Cuando la reacción es

endotérmica la diferencia de temperatura deberá acentuarse, en tanto que si la reacción es exotérmica el calor de reacción tendrá a compensar la diferencia de temperatura entre la muestra y el horno (Molina, 1992).

1.9.4. 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 (Albella *et al.*, 1993; Yacaman y Reyes, 1995).

1.9.5. Punto de carga zero (pH-pcz)

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 ión 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 zero es el valor de pH donde las cargas negativas y positivas son iguales, es decir la carga neta superficial es igual a cero. Bajo este pH predominarán las especies protonadas (superficie con carga positiva) 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; Pansu y Gauheyrou, 2006; Zaini *et al.*, 2009).

2. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental para evaluar la capacidad de biosorción de Pb(II) en muestras acuosas con raquis de *Zea mays* (RZM), soportado en alginato de sodio se realizó de acuerdo al diagrama de flujo de la Figura 2.1.

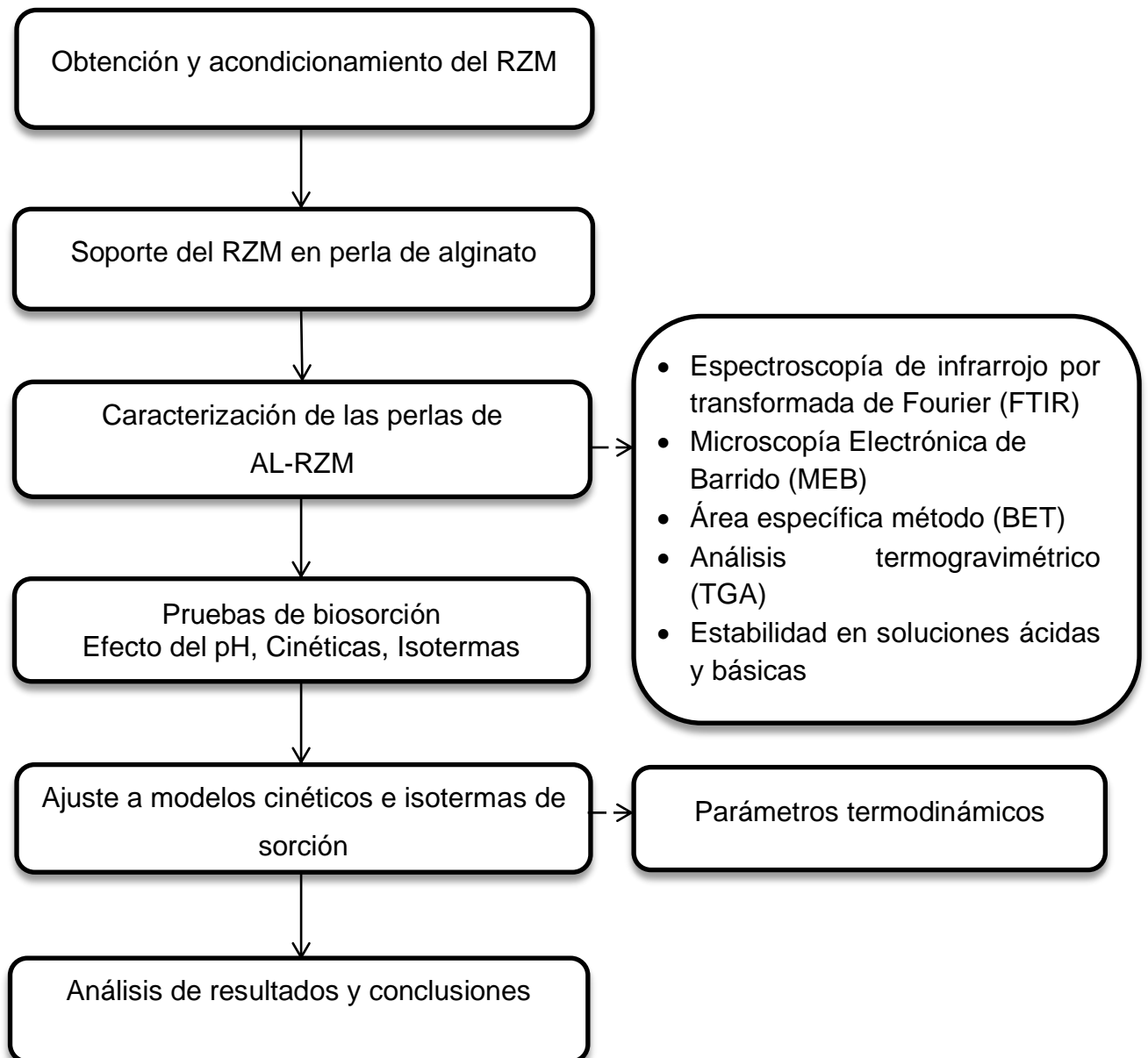


Figura 2.1 Desarrollo experimental de la investigación

2.1. Obtención del raquis de *Zea mays*

El material fue adquirido de una parcela propiedad de un agricultor de Calimaya Estado de México del periodo enero-febrero del año 2015, el cual fue triturado en un molino agrícola propiedad del mismo agricultor.

2.2. Acondicionamiento del raquis de *Zea mays*

El (RZM) se tamizó en malla 100, este material se lavó con agua desionizada para eliminar impurezas adheridas, para esto se colocaron 100 g de biosorbente en 1000 mL de agua desionizada con agitación continua por 30 min, después el RZM se separó por decantación y se lavó en repetidas ocasiones hasta que el agua de lavado resultó incolora. El sólido obtenido se secó en una estufa a 40°C por 72 h. Posterior a este secado, se molió y tamizó nuevamente la biomasa, finalmente fue almacenado en un recipiente libre de humedad.

2.3. Soporte del raquis de *Zea mays* en perla de alginato

Para soportar el RZM en perla de alginato, se preparó una solución de alginato de sodio al 1% (p/v), esta solución se preparó disolviendo 1 g de alginato de sodio en 100 mL de agua desionizada, manteniendo agitación constante a 400 rpm y una temperatura de 65°C durante 4 h (Sillerová *et al.*, 2015). Posteriormente se colocaron diferentes cantidades de RZM acondicionado (2, 4, 6 y 8 g) a la solución de alginato de sodio, para lograr proporciones de alginato-raquis (AL-RZM) de 1:2, 1:4, 1:6 y 1:8. La mezcla resultante se goteó en una solución de CaCl₂ 0.1M para formar perlas de AL-RZM, estas se mantuvieron en agitación constante a 300 rpm durante 24 h, después las perlas fueron filtradas y lavadas con agua desionizada para eliminar el

exceso de CaCl_2 que no reaccionó, finalmente fueron almacenadas en agua desionizada.

2.4. Efecto de la relación AL-RZM en el porcentaje de remoción de Pb(II)

Para determinar qué tipo de perla presentaba el mejor porcentaje de remoción de Pb(II), se preparó una solución de Pb(II) a una concentración de 10 mg/L y se ajustó a un pH de 5, posteriormente se colocaron 0.5 g de perlas húmedas de diferentes proporciones de AL-RZM en 10 mL de solución del ion metálico, las muestras permanecieron en agitación constante por un tiempo de 60 min a temperatura ambiente (21°C). Finalizado el tiempo de agitación, se determinó la concentración de Pb(II) remanente en la solución mediante absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 31104, a una longitud de onda (λ) de 216.8 nm y así determinar el porcentaje de remoción de Pb(II).

Los porcentajes de remoción se calcularon de acuerdo a la ecuación 12. Donde: C_i es la concentración inicial y C_e es la concentración de equilibrio del metal.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} * 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

2.5. Caracterización del raquis de *Zea mays* en perla de alginato

Después de llevar a cabo el efecto de la relación AL-RZM sobre el porcentaje de remoción se determinó que la proporción óptima fueron las perlas de AL-RZM proporción 1:4. La caracterización de las perlas tiene como finalidad conocer su estructura y composición química, para esto se utilizaron las técnicas que se indican a continuación.

2.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Para identificar a los principales grupos funcionales en las perlas de AL-RZM con proporción 1:4, se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), en el intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo marca: Varian, modelo 640 con un dispositivo ATR acoplado. Para este análisis las perlas de AL-RZM fueron secadas y molidas, posteriormente la muestra fue colocada en el dispositivo ATR para obtener el espectro de infrarrojo.

2.5.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para observar la morfología de las perlas de AL-RZM con proporción 1:4, se realizó un análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de bajo vacío en un microscopio electrónico de la Marca JEOL JSM-590-LD, además se realizó un análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDS) que permitió determinar el porcentaje de los elementos principales del material sintetizado.

2.5.3. Área específica método (BET)

Se hizo un análisis del área superficial específica y diámetro promedio de poro mediante el método (BET), las perlas de AL-RZM con proporción 1:4 se colocaron en una celda y ésta fue desgasificada en un equipo Belprep-flow II. Posteriormente la celda fue colocada en el equipo BELSORP-MAX para su análisis a través de los procesos de adsorción y desorción utilizando nitrógeno a una presión de 77.035 KPa y una temperatura de 77°K.

2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la degradación térmica de las perlas de AL-RZM proporción 1:4, se empleó un analizador termogravimétrico Modelo: LINSEIS1600. Las evaluaciones se realizaron antes de la sorción con un rango de temperatura de 20 a 900°C, pesando aproximadamente 10 mg. La muestra se colocó en un portamuestras de alúmina llevándose a cabo un flujo de 10°C/min, para determinar el patrón de degradación térmica de las perlas de AL-RZM.

2.5.5. Prueba de estabilidad en soluciones ácidas y básicas

Se estudió la solubilidad y la degradación de las perlas de AL-RZM cuando estas estuvieron en contacto con soluciones ácidas y básicas, para ello se colocaron en contacto 0.5 g de perlas húmedas con 10 mL de soluciones ácidas de (HCl, HNO₃ y H₂SO₄) a pH de 1, 2 y 3 y soluciones básicas de NaOH a pH de 9 y 10; las muestras se mantuvieron en agitación constante por una hora a temperatura ambiente (21°C), después de manera visual, se determinó si las perlas sufrían algún cambio en alguna de sus propiedades y así descartar su aplicación en ciertos rangos de pH.

2.5.6. Punto de carga zero (pH-pcz)

Para determinar la distribución de cargas en la superficie de las perlas de AL-RZM con respecto al pH, se realizaron experimentos en solución acuosa variando el pH inicial (pH_{ini}) entre 2 y 11 (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HCl). Para lo anterior se pesaron 0.5 g de perlas húmedas (0.025 g base seca), que fueron colocadas en 10 mL de solución de NaNO₃ 0.1M, manteniéndose una agitación constante por una hora a temperatura ambiente (21°C). Finalizado este tiempo se midió el pH final (pH_{fin}) de la solución. Posteriormente se graficó ΔpH (pH_{ini} - pH_{fin}) vs pH_{ini} donde el (pH-pcz) está determinado por la intersección de la curva y el eje de las abscisas.

2.6. Pruebas de biosorción

Con las perlas de AL-RZM proporción 1:4, se evaluó el proceso de biosorción mediante la determinación del efecto de pH sobre la capacidad de biosorción, cinéticas para determinar la rapidez del proceso, isothermas que permitieron establecer el equilibrio del proceso y parámetros termodinámicos, estos estudios se describen a continuación.

2.6.1. Efecto de pH

Se preparó una solución de Pb(II) de 10 mg/L y se realizaron pruebas de biosorción variando el pH de la solución entre 3.0 y 8.0 (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HCl), se pusieron en contacto 10 mL de cada solución y 0.5 g de perlas húmedas (0.025 g base seca) con la proporción de AL-RZM 1:4, las muestras se mantuvieron en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente (21°C). Finalizado este tiempo se determinó la concentración de Pb(II) remanente de la solución por absorción atómica y se calculó la capacidad de biosorción a diferentes valores de pH, así como el pH óptimo al que se obtuvo la mayor capacidad de biosorción.

2.6.2. Experimentos cinéticos

Para estudiar la cinética de biosorción se colocaron 0.5 g de perlas húmedas (0.025 g base seca) con la proporción de AL-RZM 1:4, en 10 mL de una solución con una concentración de 10 mg/L de Pb(II) la cual se ajustó al valor de pH óptimo (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HCl), posteriormente las muestras se colocaron en agitación a diferentes tiempos 2, 3, 5, 10, 20, 30, 60 y 90 min, a temperaturas de 25, 30 y 50°C, finalizado cada tiempo se determinó la concentración de Pb(II) remanente de la solución por medio de absorción atómica y se calculó la capacidad de

biosorción utilizando la ecuación 13, los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{w} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde: C_o es la concentración inicial y C_e es la concentración de Pb(II) (mg/L) a diferentes tiempos, V es el volumen de la solución (L) y w es el peso de las perlas de AL-RZM base seca utilizadas en gramos (g).

2.6.3. Isotherma de biosorción

Los experimentos de equilibrio se realizaron utilizando soluciones con concentraciones de Pb(II) entre 2 y 300 mg/L, las cuales se ajustaron a un pH de 5 (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HCl), posteriormente se colocaron 10 ml de solución de Pb(II) con 0.5 g de perlas húmedas (0.025 g base seca), las muestras se colocaron en agitación por un tiempo de 60 min, a temperaturas de 25, 30 y 50°C, finalizado cada tiempo se determinó la concentración de Pb(II) remanente de la solución por medio de absorción atómica y se calculó la capacidad de biosorción en el equilibrio, los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Lineal.

2.7. Parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros termodinámicos permitieron estimar la factibilidad del proceso de biosorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en el caso de este trabajo se estimaron: el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) y entropía (ΔS).

3. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la investigación, referidos a la caracterización, el análisis de cinéticas, isothermas y parámetros termodinámicos.

3.1. Efecto de la relación AL-RZM en el porcentaje de remoción de Pb(II)

Con las perlas sintetizadas se determinó el porcentaje de remoción de Pb(II) para cada una de las relaciones de AL-RZM de manera independiente, ver Figura 3.1, la mejor relación resultó con las perlas de AL-RZM proporción 1:4.

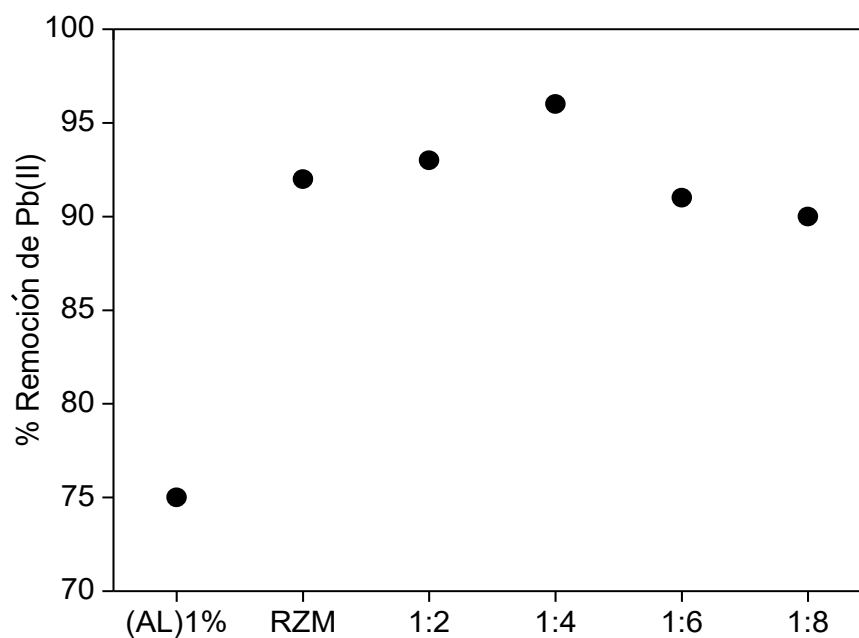


Figura 3.1. Porcentaje de remoción de Pb(II) para cada relación de AL-RZM

En la Tabla 3.1 se presentan los porcentajes obtenidos de la remoción de Pb(II), se puede ver que para las perlas de AL-RZM proporción 1:4 se logró un 96% de remoción de Pb(II), siendo este el porcentaje más alto de remoción alcanzado, por esto se decidió trabajar con esta proporción.

Por otra parte se determinó el porcentaje de remoción de Pb(II) con RZM sin ser soportado, donde se obtuvo un 92%, si bien éste porcentaje de remoción es alto junto con el de las perlas de AL-RZM proporción 1:4, el soporte de alginato es apenas una cuarta parte del material por lo que resalta el uso del RZM, además el soporte permitió darle un mejor manejo al material en los procesos de biosorción, vislumbrando su aplicación en columna en un futuro.

Tabla 3.1. Porcentaje de remoción de Pb(II) con perlas de AL-RZM

| Material | % Remoción |
|---------------------------------|------------|
| Perla de alginato (AL) 1% | 75 |
| Raquis de <i>Zea mays</i> (RZM) | 92 |
| Perla AL-RZM proporción 1:2 | 93 |
| Perla AL-RZM proporción 1:4 | 96 |
| Perla AL-RZM proporción 1:6 | 91 |
| Perla AL-RZM proporción 1:8 | 90 |

La disminución en el porcentaje de remoción con el aumento del RZM soportado en el alginato se produce debido a la acumulación o agregación de sitios activos como resultado de la acumulación de partículas. También puede deberse a que la velocidad de difusión es lenta, cuando existe una mayor cantidad de biomasa (Sadaf y Bhatti, 2014). Esto concuerda con trabajos realizados por Nadeem *et al.*, 2016 en la biosorción de Pb(II) donde utilizan residuos de mango soportados en perla de alginato, el de Juárez 2014 en la biosorción de Pb(II) y Cr(tot) utilizando el raquis de *Zea mays* sin soporte; el de Ullah *et al.*, 2013 donde utilizaron el bagazo de la caña de azúcar en perla de alginato y notaron que la capacidad de biosorción del Cr(III) y Cr(VI) disminuyó conforme se incrementó la cantidad de biomasa soportada. Finalmente, Sadaf y Bhatti en 2014 reportaron el mismo comportamiento en la biosorción del amarillo indigo donde utilizaron la cáscara de cacahuate en perla de alginato como biosorbente.

3.2. Caracterización del raquis de *Zea mays* en perla de alginato

La caracterización morfológica, química y superficial de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 se presenta a continuación.

3.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

El análisis por espectroscopia infrarroja permitió identificar los grupos funcionales involucrados en el proceso de biosorción de Pb(II). En la Figura 3.2, se presentan los espectros de FTIR obtenido para las perlas de AL-RZM proporción 1:4; a) antes y b) después de la biosorción de Pb(II). A un número de onda de 3308 cm^{-1} se observa una banda amplia, que indica la vibración de alargamiento de grupos OH^- , el pico que se observa a 2918 cm^{-1} describe las vibraciones simétricas de los enlaces C-H, que corresponde a los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, a 1598 cm^{-1} se encuentra la vibración por alargamiento del C=O perteneciente al grupo carboxilo, el pico a 1421 cm^{-1} corresponde al C=C que pertenece a los anillos aromáticos de la lignina, a 1245 cm^{-1} corresponde la vibración de alargamiento del grupo éter C-O-C que forman parte de los enlaces glucosídicos, por otra parte el pico que se observa a 1026 cm^{-1} se confirma la presencia de hidroxilos presentes en grupos fenólicos que son característicos en la estructura de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Tan *et al.*, 2010; Petrović *et al.*, 2016; Guyo *et al.*, 2015).

Algunas bandas de absorción coinciden con otros estudios realizados anteriormente en la espiga de maíz, dichas bandas se localizan a 3287 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} , las cuales corresponden a los grupos OH^- , $-\text{CH}$, C=O y C=C (Petrović *et al.*, 2016), y en estudios de raquis de *Zea mays* con las bandas de absorción a 1022 cm^{-1} que son atribuidos a grupos fenólicos y vibraciones simétricas a 1238 cm^{-1} pertenecientes al grupo éter (C-O-C) (Carreño *et al.*, 2016).

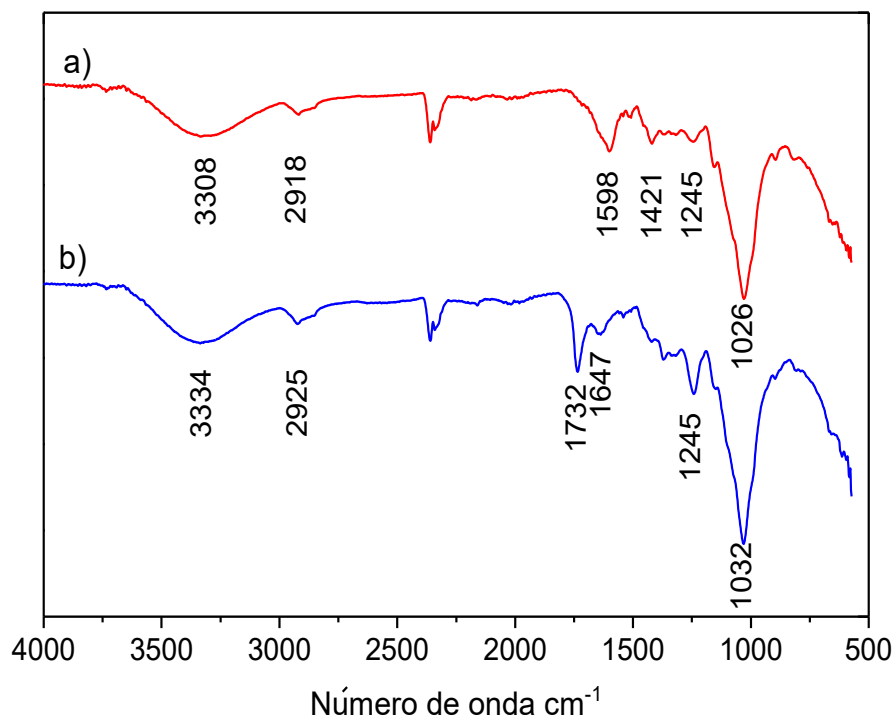


Figura 3.2. a) Espectro de FTIR de la perla de AL-RZM proporción 1:4, b) Espectro de FTIR de la perla de AL-RZM proporción 1:4 después de la biosorción de Pb(II)

Los grupos funcionales involucrados en la biosorción de Pb(II) se identificaron a partir del desplazamiento observado de algunas bandas como se puede ver en la Figura 3.2 (b), estos desplazamientos sugieren la interacción entre los grupos funcionales y los iones metálicos de Pb(II) en solución, la banda de los grupos OH⁻ sufren un desplazamiento a 3334 cm⁻¹ y a 1032 cm⁻¹ respectivamente, los grupos OH⁻ han sido reportados como responsables de la remoción de algunos iones metálicos, incluido el Pb(II). Otra evidencia de interacción entre los grupos funcionales de las perlas de AL-RZM y los iones de Pb(II) es debido a vibraciones asimétricas del grupo C=O que se encuentra a 1598 cm⁻¹ el cual se desplazó a 1647 cm⁻¹ denotando vibraciones simétricas (Razuki, 2013). El pico que se encuentra a 1732 cm⁻¹ se relaciona con los enlaces C=O estos confirman la presencia del grupo funcional carboxilo, el cual ha

sido reportado como ácido débil, y se le ha considerado responsable de llevar a cabo el proceso de biosorción de iones metálicos.

3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.3, se muestra la micrografía del RZM a 250X después de ser acondicionado, se puede observar una morfología irregular, una estructura fibrosa con poros de diferente diámetro, además se observan ciertas formas esféricas de diferentes tamaños asociadas a una posible aglomeración del material de acuerdo a lo reportado por (Goyal y Shalini, 2009).

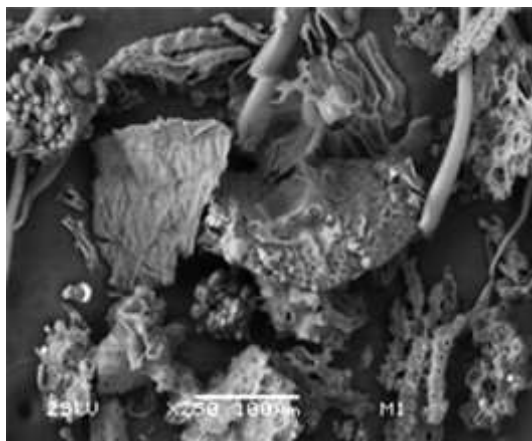


Figura 3.3. Micrografía del RZM acondicionado

Para determinar la composición elemental del RZM se realizó un análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) en el cual se determinó el porcentaje promedio en peso (%w) de la composición del material ver Tabla 3.2. Los resultados indican que el RZM se compone principalmente de carbono (60.08%) y oxígeno (38.85%) característico en materiales orgánicos y en menor porcentaje aluminio (Al), silicio (Si), azufre (S) y calcio (Ca), según varios autores la presencia de estos elementos minoritarios son comunes en el *Zea mays* L., debido al mecanismo de transporte de nutrientes para el crecimiento de la planta (Juárez, 2014).

Tabla 3.2. Análisis por EDS para el RZM

| Elemento | %w |
|----------|-------|
| C | 60.08 |
| O | 38.85 |
| Al | 0.33 |
| Si | 0.19 |
| S | 0.22 |
| Ca | 0.31 |

La Figura 3.4a, muestra el diámetro promedio de las perlas formadas de AL-RZM proporción 1:4 este valor fue de 1.99 mm, en ella se puede observar una forma casi esférica con una superficie rugosa. Por otro lado la Figura 3.4b muestra la superficie externa de las perlas formadas, en ella se observa una superficie heterogénea, con cierta porosidad así como los aglomerados esféricos observados en el acondicionamiento físico. La principal característica de las perlas de AL-RZM es la heterogeneidad y la porosidad, tales características son muy importantes ya que permiten la difusión de los iones de Pb(II) a través del material sorbente.

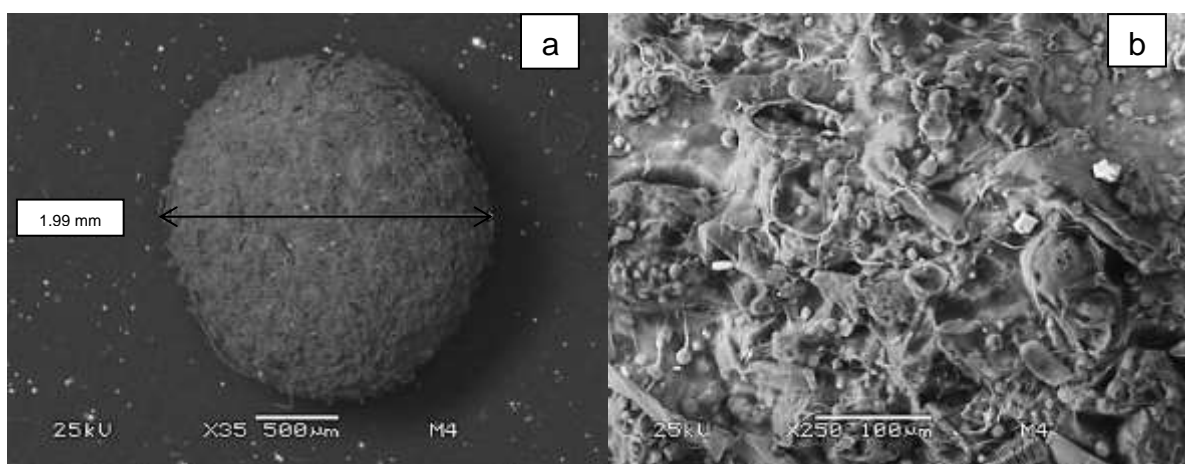


Figura 3.4. Micrografía de las perlas de AL-RZM proporción 1:4

En la Tabla 3.3, se presenta la composición elemental de las perlas de AL-RZM, se observó que el porcentaje de calcio aumentó, esto comparado con el RZM acondicionado posiblemente se deba al uso del cloruro de calcio como entrecruzante ya que los iones calcio forman una red de entrecruzamiento entre las cadenas del alginato para la formación de las perlas. Es importante considerar la presencia de elementos como Al, Si, Ca, ya que pueden intervenir mediante procesos de intercambio iónico en la biosorción del Pb(II) de acuerdo a lo reportado por (Carreño *et al.*, 2016) y (Petrović *et al.*, 2016).

Tabla 3.3. Análisis EDS de las perlas de AL-RZM proporción 1:4

| Elemento | %w |
|----------|-------|
| C | 46.38 |
| O | 43.08 |
| Al | 0.68 |
| Si | 0.85 |
| S | 0.17 |
| Cl | 0.70 |
| Ca | 8.12 |

3.2.3 Área específica método (BET)

El área específica (A_{BET}) determinada por el método (BET) para las perlas de AL-RZM proporción 1:4 fue $=1.19 \text{ m}^2/\text{g}$, y un diámetro promedio de poro de 4.98 nm. De acuerdo al tamaño de poro, la IUPAC permite clasificar a las perlas de AL-RZM como un material mesoporoso. La determinación de esta característica es muy importante ya que los materiales mesoporosos y macroporosos permiten la difusión de los iones metálicos a través de ella y por lo tanto permiten la difusión de los iones hacia los sitios internos del biosorbente. Sin embargo se tiene que tener en cuenta que en el caso de poros con diámetro pequeño y grandes moléculas como sorbatos puede

existir una limitación en la difusión de los contaminantes a través del material, tal exclusión de tamaño se puede encontrar en moléculas orgánicas con un alto peso molecular (Worch, 2012).

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados en la Tabla 3.4, se encontró que el RZM tienen un diámetro promedio de poro de 6.16 nm y un área específica de 1.463 m²/g esta área superficial es ligeramente mayor que la encontrada en las perlas de AL-RZM, a pesar de que se trata de un área superficial pequeña. Para Volesky, 2003, los procesos de biosorción se llevan a cabo principalmente a través de fenómenos de intercambio iónico, el área superficial no es una variable muy importante porque los sitios activos no están distribuidos uniformemente a lo largo de todo el material, principalmente con los de origen natural.

Tabla 3.4. Área específica y diámetro promedio de poro del olote de maíz

| Sorbente | Área superficial A_{BET} (m ² /g) | Diámetro de poro (nm) | Referencia |
|--------------------|--|--------------------------|-------------------------------|
| RZM | 1.463 | 6.16 | Carreño <i>et al.</i> , 2016 |
| Olote de maíz | 2.167 | 8.05 | Jiménez <i>et al.</i> , 2015 |
| Espiga de maíz | 1.357 | 6.50 | Petrović <i>et al.</i> , 2016 |
| Olote de maíz | 2.804 | 32.09 | García <i>et al.</i> , 2015 |
| Perlas de (AL-RZM) | 1.19 | 4.98 | Este estudio |

3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El termograma (Figura 3.5), de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 se realizó en un intervalo de temperatura de 20 a 900°C y mediante el cual es posible observar la primer pérdida de peso equivalente a 11.15% de material en el rango de 23-221°C esto se debe principalmente a la eliminación de moléculas de agua débilmente enlazadas, esta es una etapa de deshidratación. La segunda pérdida de peso ocurre de 221 a 321°C con un 45.17%, en esta etapa se presenta la mayor degradación del

material en ella se desprenden los compuestos volátiles de bajo peso molecular, que en su mayoría proceden de la hemicelulosa, también en esta etapa existe una descomposición del ácido algínico, el residuo formado de esta descomposición es carbonatos de sodio.

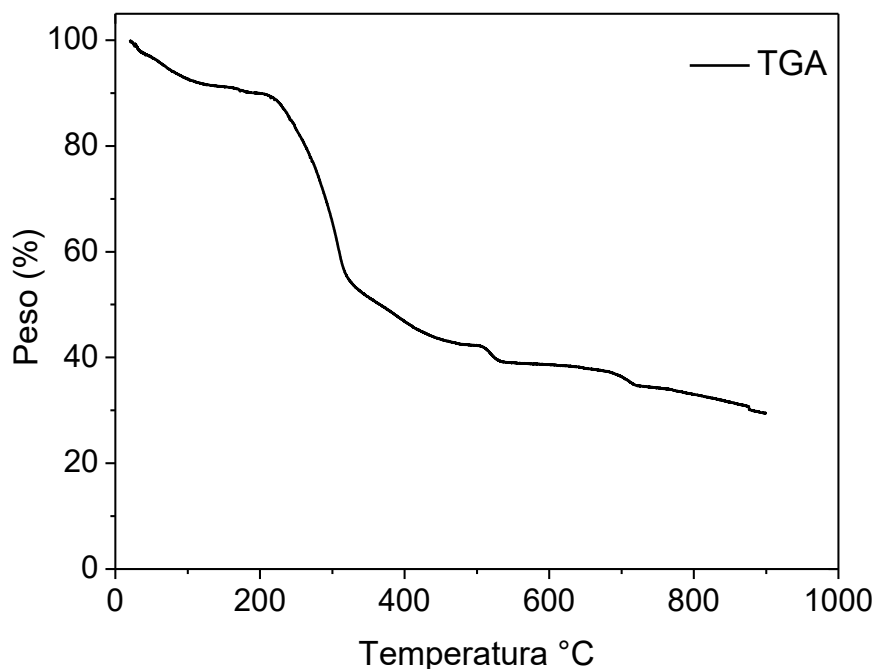


Figura 3.5. Termogrrama de la perla de AL-RZM proporción 1:4

La tercera pérdida de peso ocurre de 321 a 505°C con un 58%, esta etapa de degradación puede deberse a reacciones de ruptura de compuestos de alto peso molecular, como la celulosa y lignina, las cuales experimentaron pirolisis a estas temperaturas, formando compuestos más estables que son ricos en carbón. La cuarta pérdida de peso ocurre de 505 a 533°C con un 65% en esta etapa se obtiene un residuo carbonoso que contienen cenizas. Finalmente en el intervalo de 533-900°C, se tiene una pérdida del 70.5% en peso de las perlas de AL-RZM, permaneciendo únicamente carbono fijo lo que indica que el material es degradado por completo, por lo tanto el material es estable y puede ser utilizado en los procesos de biosorción hasta una temperatura de 221°C (Zvinowanda *et al.*, 2008; Manals-Cutiño *et al.*, 2011; Carreño *et al.*, 2016).

3.2.5. Prueba de estabilidad en soluciones ácidas y básicas

Se observó que las perlas de AL-RZM fueron más estables a valores de pH ácidos ver Tabla 3.5, sin embargo, se notó que a valores de pH básicos la estructura del material se debilitó ocasionando que se fragmentaran, este fenómeno se observó a pH 10 a partir de este valor de pH las perlas sufrieron un hinchamiento debido a un reordenamiento estructural; esto indica que la presencia de Na^+ es responsable del hinchamiento, esto puede ser explicado en base al proceso de intercambio iónico entre los iones Na^+ y Ca^+ dando como resultado la pérdida de la estructura a las perlas de AL-RZM. A un valor de pH 2 y 3, se observó buena estabilidad mecánica de las perlas en la mayoría de los ácidos por lo cual es recomendable el uso a partir de estos valores de pH. A un pH de 1 hubo ligera fragmentación esto debido a la solubilidad que presenta el alginato de sodio en soluciones de pH muy ácidas.

Tabla 3.5. Estabilidad de las perlas AL-RZM proporción 1:4 en soluciones ácidas y básicas

| Acido | pH | Fragmentación |
|--------------------------------|----|---------------|
| HCl | 1 | Ligera |
| | 2 | |
| | 3 | |
| HNO ₃ | 1 | Ligera |
| | 2 | |
| | 3 | |
| H ₂ SO ₄ | 1 | Ligera |
| | 2 | |
| | 3 | |
| Base | pH | Fragmentación |
| NaOH | 9 | Ligera |
| | 10 | ✓ |

3.2.6. Punto de carga zero (pH-pcz)

En la Figura 3.6, se muestra un valor de pH de 6.22 para el punto de carga zero de las perlas de AL-RZM proporción 1:4, lo que significa que a este valor de pH la carga neta total de la superficie es cero, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. Debajo de este valor de pH la carga superficial de las perlas es positiva y puede sorber especies cargadas negativamente, por arriba de este valor la carga superficial del material es negativa, debido a la desprotonación de algunos grupos funcionales tales como los carboxilos y debido a un incremento del número de iones hidroxilos, por lo tanto las perlas pueden sorber especies cargadas positivamente (Amaringo y Hormaza, 2013; Worch, 2012).

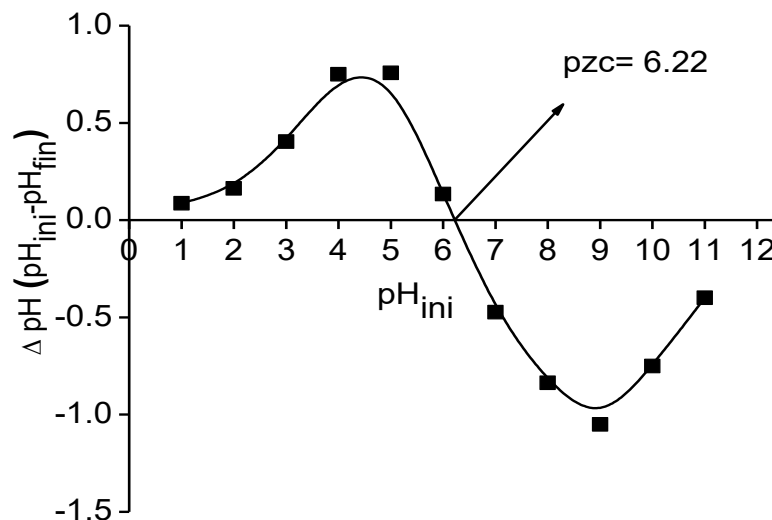


Figura 3.6. Punto de carga zero de la perla de AL-RZM proporción 1:4

El perfil del punto de carga zero también permitió determinar en qué rangos de pH las perlas pueden sufrir cambios en su estructura, esto ocurrió a pH 1 y en el intervalo de 9 a 11, valores de pH donde las perlas de AL-RZM pueden sufrir fragmentación, esto concuerda con los resultados de las pruebas de estabilidad con soluciones ácidas y básicas.

3.3. Pruebas de biosorción

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

3.3.1. Efecto de pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes en la biosorción de iones metálicos. Según Calero *et al.*, 2011, el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución, como en la disponibilidad de los grupos funcionales responsables de la interacción del ión metálico. En la Tabla 3.6, se muestran las capacidades de biosorción (q_e) a diferentes valores de pH.

Tabla 3.6. Resultados de la capacidad de biosorción a diferentes valores de pH

| pH _{ini} | pH _{eq} | q_e (mg/g) | % Remoción |
|-------------------|------------------|--------------|------------|
| 2 | 1.89 | 3.31 | 82.96 |
| 3 | 3.76 | 3.82 | 95.60 |
| 4 | 5.07 | 3.87 | 96.71 |
| 5 | 5.39 | 3.92 | 97.97 |
| 6 | 6.26 | 3.82 | 95.60 |
| 7 | 7.06 | 2.69 | 67.31 |
| 8 | 7.36 | 2.53 | 63.51 |

A un valor de pH 2 la capacidad de biosorción de Pb(II) se ve disminuida comparado con el valor de pH 5, esto podría ser el resultado de la competencia entre los protones formados por el medio ácido y los iones metálicos por los lugares de biosorción, con una aparente preponderancia de los H⁺, lo que limita la aproximación de los iones metálicos como consecuencia de las fuerzas de repulsión (Siti *et al.*, 2015). A medida que se eleva el pH de la solución los grupos funcionales como los

hidroxilo y carboxilo de las perlas de AL-RZM tienden a desprotonarse, favoreciendo su forma aniónica que puede interactuar con los iones de Pb(II) de una manera electrostática o mediante la formación de complejos ver Figura 3.7.

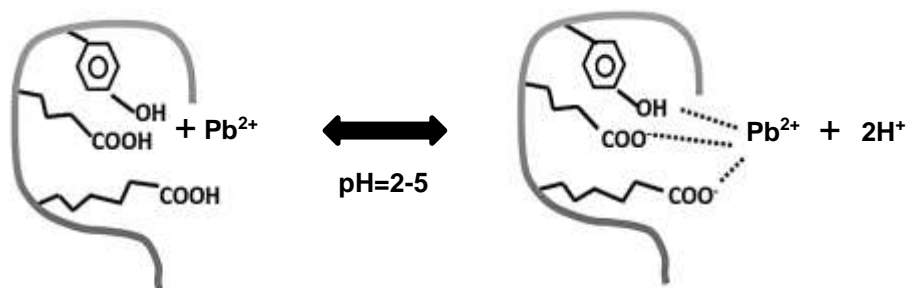


Figura 3.7. Mecanismo de biosorción de iones Pb(II)

En la Figura 3.8, se puede apreciar que el pH óptimo de biosorción fue de 5, a este valor de pH se obtuvo una $q_e = 3.92$ mg/g, mientras que a un pH 7 se observó un decremento en la capacidad de biosorción del metal, lo que está acorde con la precipitación del Pb(II) en forma de $Pb(OH)_2$ por lo que, desde el punto de vista del estudio del proceso de biosorción, habría que trabajar con valores de pH inferiores a 6 ya que para valores de pH superiores se estaría frente a un fenómeno de precipitación del metal (Hernáinz *et al.*, 2008).

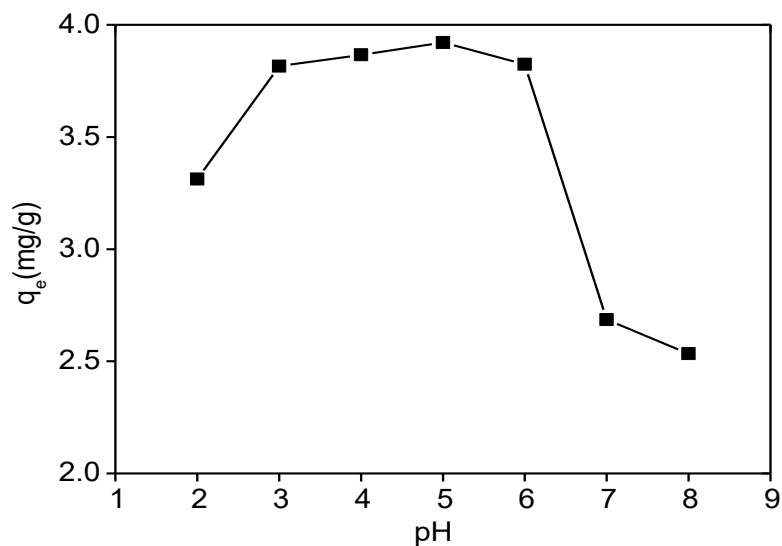


Figura 3.8. Efecto del pH sobre la capacidad de biosorción de Pb(II)

Una manera de comprobar lo que se mencionó anteriormente es realizando el diagrama de distribución de Pb(II) a una concentración de 10 mg/L (la misma que se empleó en el efecto de pH), utilizando el programa Hydra Medusa (Figura 3.9). Este diagrama muestra las principales especies de Pb(II) frente al pH de la disolución. Se observa que el Pb(II) permanece soluble hasta un valor de pH de 6.3. A partir de 6.5 aproximadamente la mitad de la concentración de Pb(II) se encuentra en disolución y la otra mitad ya ha precipitado en forma de Pb(OH)₂, las pruebas de biosorción se realizaron a pH 5, ya que a este valor de pH se garantiza el predominio de la especie iónica.

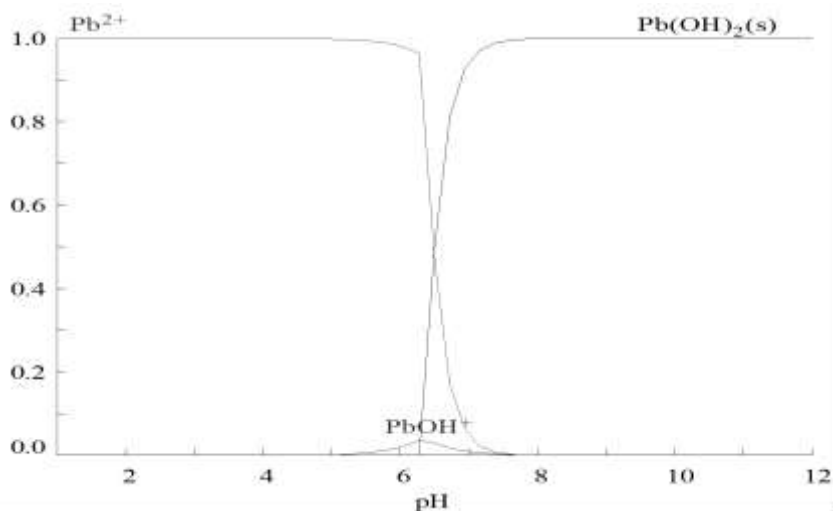


Figura 3.9. Diagrama de distribución de especies de Pb(II) para una concentración de 10 mg/L

Trabajos realizados para la remoción de Pb(II) con materiales lignocelulósicos reportan que los mayores índices de biosorción se obtienen en un rango de pH de 4 a 6, tal es el caso de Siti Nur *et al.*, en 2015, donde se utilizó corteza de manglar soportado en perla de alginato y se obtuvo un 95.53% de remoción de Pb(II) a pH 5. Martín-Lara *et al.*, en 2010, utilizó el bagazo de caña de azúcar en la biosorción de Pb(II) obteniendo un pH óptimo igual a 5, por otra parte estudios de Yadav *et al.* (2014), y Carreño *et al.*, (2016) obtuvieron un pH óptimo de 5 en la biosorción de Pb(II) utilizando semillas de papaya y raquis de *Zea mays* respectivamente.

3.3.2. Experimentos cinéticos

La cinética de biosorción muestra que la cantidad de Pb(II) sorbido por las perlas de (AL-RZM), incrementa con el tiempo de contacto, hasta una capacidad de biosorción en el equilibrio de $q_t=3.63$ mg/g en un tiempo de 60 min y una temperatura de 25°C (Figura 3.10). Para la cinética a 30°C se observó que a los 60 min se logró una $q_t=3.77$ mg/g después de este tiempo no hubo cambio significativo en la capacidad de biosorción, finalmente para la cinética a 50°C se alcanzó el equilibrio a los 20 min con una $q_t=3.92$ mg/g. La capacidad de biosorción aumentó a medida que lo hizo la temperatura en cada cinética por lo que es posible suponer un proceso endotérmico.

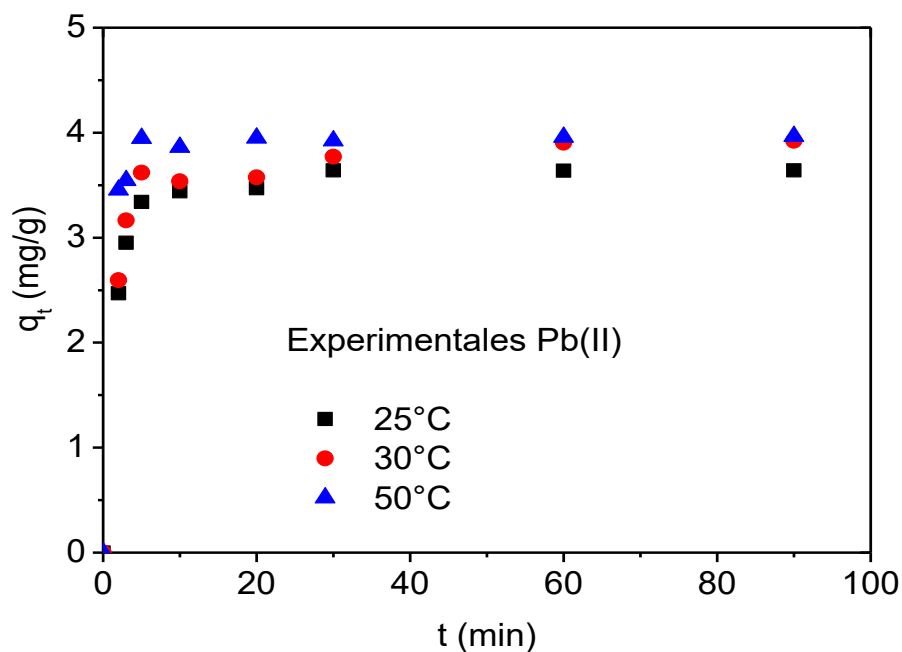


Figura 3.10. Datos experimentales para las cinéticas de Pb(II)

Para analizar el proceso de biosorción en las cinéticas los datos experimentales fueron ajustados al modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. La curva de ajuste de los datos experimentales de las cinéticas se muestra en las Figuras 3.11 y 3.12.

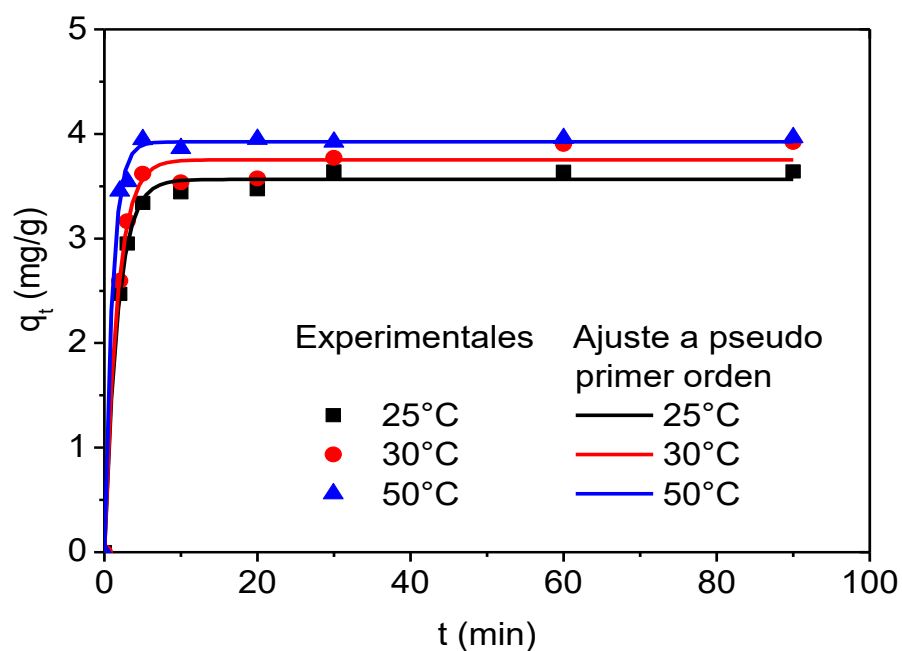


Figura 3.11. Cinéticas de Pb(II) ajustada al modelo de pseudo primer orden

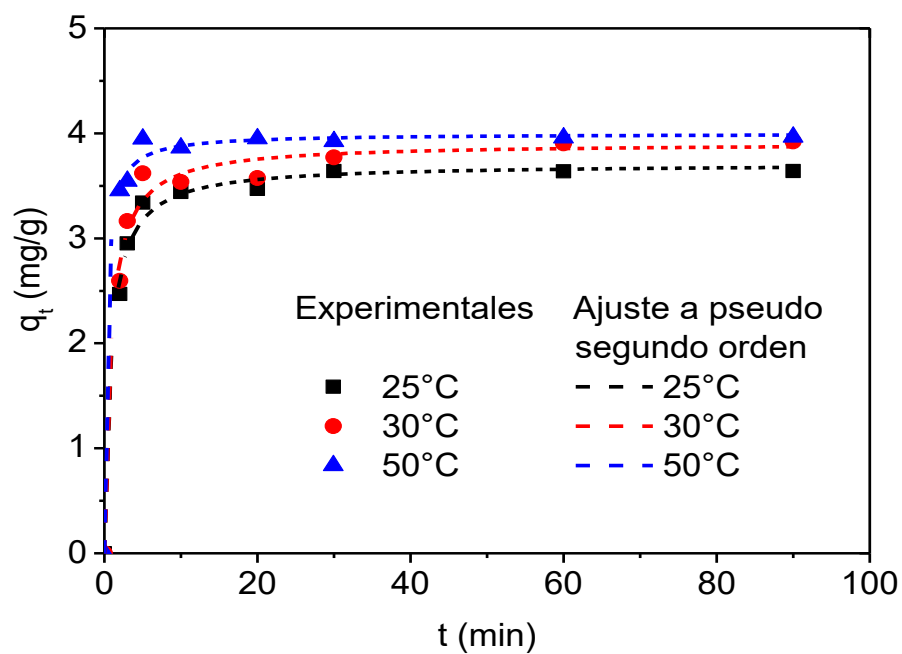


Figura 3.12. Cinética de Pb(II) ajustada al modelo de pseudo segundo orden

En la Tabla 3.7, se muestran los parámetros calculados para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, se observa que ambos modelos describen adecuadamente el comportamiento del proceso de biosorción de Pb(II), ya que el coeficiente de correlación R^2 es similar. Sin embargo se puede observar que las capacidades calculadas con el modelo de pseudo primer orden son similares a las experimentales, por lo que el modelo al cual puede relacionarse, ligeramente mejor el comportamiento del proceso de biosorción es el de pseudo primer orden. Este modelo, implica que la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del soluto a sorber y se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de sorción del material sorbente (Pinzón-Bedoya y Vera-Villamizar, 2009; Guyo *et al.*, 2015).

Tabla 3.7. Parámetros obtenidos de las cinéticas a 25, 30 y 50°C

| Modelo cinético | Parámetro | Temperatura | | |
|----------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 25 °C | 30 °C | 50 °C |
| Pseudo primer orden | q_e (mg/g) | 3.564±0.032 | 3.752±0.059 | 3.924±0.033 |
| | k_1 (min ⁻¹) | 0.583±0.028 | 0.603±0.052 | 0.974±0.072 |
| | R^2 | 0.995 | 0.987 | 0.996 |
| Pseudo segundo orden | q_e (mg/g) | 3.709±0.050 | 3.930±0.079 | 3.996±0.038 |
| | k_2 (g/mg * min) | 0.318±0.038 | 0.311±0.054 | 0.822±0.144 |
| | R^2 | 0.993 | 0.985 | 0.996 |
| | q_{exp} (mg/g) | 3.639 | 3.770 | 3.922 |

3.3.3. Isotermas de biosorción

En la Tabla 3.8, se presentan los resultados experimentales obtenidos de (q_e) para cada (C_e) medida y que se utilizaron para determinar el modelo de equilibrio que mejor describe el comportamiento del proceso de biosorción de Pb(II) a las tres

diferentes temperaturas 25, 30 y 50°C en que se realizaron las pruebas, en la tabla de datos se puede observar que la capacidad de biosorción de Pb(II) aumenta con el incremento de la concentración en equilibrio del metal en la solución.

Tabla 3.8. Datos de equilibrio de las isotermas

| 25°C | | 30°C | | 50°C | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $C_e(mg/L)$ | $q_e(mg/g)$ | $C_e(mg/L)$ | $q_e(mg/g)$ | $C_e(mg/L)$ | $q_e(mg/g)$ |
| 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.74 | 3.71 | 0.29 | 3.86 | 0.09 | 3.96 |
| 0.29 | 7.88 | 0.31 | 7.85 | 0.44 | 7.82 |
| 1.31 | 11.48 | 1.04 | 11.50 | 0.68 | 11.73 |
| 1.86 | 15.25 | 0.83 | 15.60 | 1.16 | 15.54 |
| 2.70 | 18.92 | 2.21 | 18.96 | 1.51 | 19.40 |
| 13.97 | 34.41 | 10.42 | 35.12 | 8.50 | 36.60 |
| 27.92 | 48.83 | 26.89 | 51.40 | 19.18 | 52.33 |
| 51.74 | 59.31 | 39.67 | 61.45 | 31.34 | 67.46 |
| 68.13 | 72.75 | 55.00 | 74.31 | 49.94 | 87.03 |
| 104.86 | 78.06 | 76.33 | 84.38 | 58.61 | 96.55 |

En la Figura 3.13, se presentan los ajustes no lineales de los datos de equilibrio a los modelos de Langmuir y Freundlich cada uno a la temperatura a 25°C, así como el uso de un modelo lineal ($q_e = mC_e$), donde m se puede interpretar como el coeficiente de distribución de los iones Pb(II) entre la solución y el sorbente. Los resultados obtenidos de la isoterma a 25°C fueron los siguientes, para el modelo de Langmuir se obtuvo un coeficiente de determinación R^2 de 0.963 y una $q_e=86.847\pm 7.371$ mg/g, para el modelo de Freundlich se obtuvo una R^2 de 0.988 y una $k_F=11.335\pm 1.107$ mg/g. Los datos experimentales no presentaron un buen ajuste para el modelo lineal con el que se obtuvo una R^2 de 0.866. De acuerdo al coeficiente de determinación el modelo al cual se ajustaron los datos de equilibrio,

fue al de Freundlich, este modelo propone un proceso de sorción en múltiples capas con una superficie heterogénea, además asume que la capacidad de biosorción depende de la concentración del sorbato en solución, por lo que a medida que aumenta, también lo hace la capacidad (Foo y Hameed, 2010; Guyo *et al.*, 2015), estos resultados son válidos en el intervalo de concentración en que se realizaron los experimentos, que fue de 2 a 300 mg/L.

El valor de la constante k_F está relacionada a la capacidad de sorción, mientras que $1/n$ lo está con la intensidad de sorción, un valor cercano a la unidad indica una intensidad de sorción favorable. El valor de $1/n$ a partir de los datos experimentales mediante la isoterma de Freundlich fue de 0.424 por lo que se puede considerar que las interacciones son débiles entre el sorbato y sorbente. En la Tabla 3.9 se presentan los valores de los parámetros obtenidos así como los coeficientes de determinación en cada uno de los ajustes para las isotermas a 30 y 50°C, en esta tabla también se incluye el valor de la energía de biosorción calculada con el modelo de Dubinin-Radushkevich.

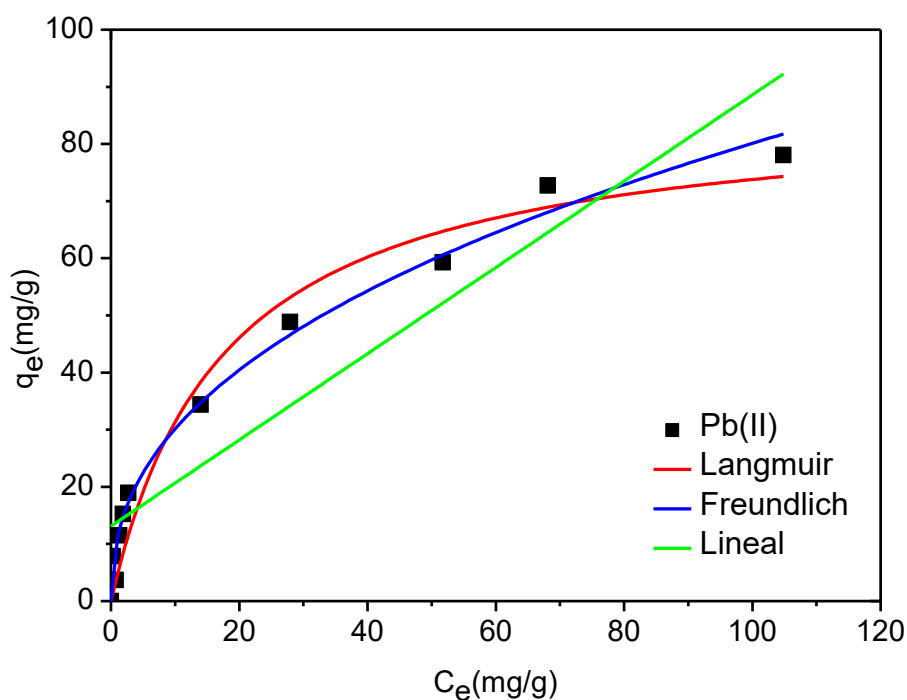


Figura 3.13. Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 25°C

Las Figuras 3.14 y 3.15, muestran el ajuste no lineal de los datos de equilibrio para las isothermas a 30 y 50°C con cada uno de los modelos antes mencionados. Se puede ver que los datos experimentales de cada isoterma se ajustan al modelo de Freundlich obteniéndose un valor de R^2 de 0.995 y una $k_F=12.480\pm 0.809$ mg/g, para la isoterma a 30°C, mientras que para la isoterma a 50°C se obtuvo una R^2 de 0.997, con una $k_F=13.113\pm 0.714$ mg/g.

Los resultados obtenidos son comparables con los ya reportados por otras investigaciones para la biosorción de Pb(II). Carreño *et al.*, en 2016, usaron el raquis de *Zea mays* sin soporte y obtuvieron un ajuste al modelo de Freundlich con una $k_F=0.15$ mg/g. García *et al.*, en 2015, utilizaron olote de maíz en la remoción de Pb(II), siendo el modelo de Freundlich el que mejor describió el proceso de biosorción con una $k_F=3.83$ mg/g.

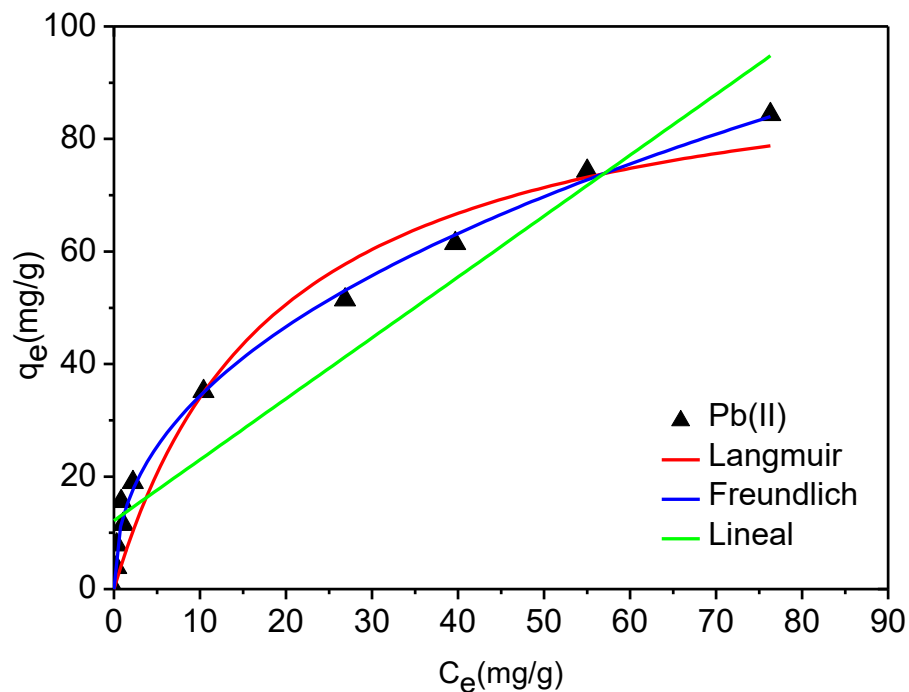


Figura 3.14. Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 30°C

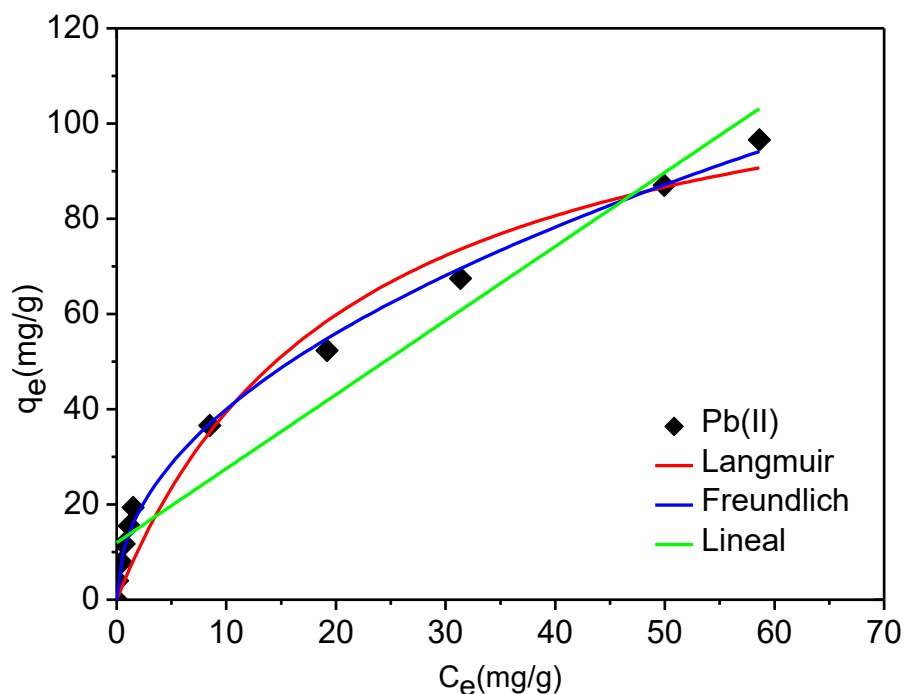


Figura 3.15. Ajuste de la isoterma de biosorción de Pb(II) a 50°C

El modelo de Dubinin-Radushkevich resulta útil para estimar el valor de la energía de biosorción, la cual permite determinar si se trata de un proceso físico o químico. Un valor de energía menor a 8 kJ/mol, indica que la interacción entre el sorbato y el sorbente es débil, típica de un proceso físico, mientras que un valor de energía en el rango de 8-16 kJ/mol indicaría que el mecanismo involucrado es químico. De acuerdo a los valores encontrados por el modelo de Dubinin-Radushkevich, la biosorción de Pb(II) con las perlas de AL-RZM, se puede considerar como un proceso de sorción física. Para los datos de equilibrio a 25°C se obtuvo una energía de biosorción $E=0.129\pm 0.027$ kJ/mol, a 30°C, 0.172 ± 0.040 kJ/mol y para 50°C, 0.186 ± 0.038 kJ/mol. Cabe mencionar que la biosorción física es resultado de las fuerzas de atracción intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas entre las moléculas del sorbato y los átomos de la superficie del sorbente.

Tabla 3.9. Parámetros obtenidos a partir de los ajustes no lineales de las isotermas

| Modelo | Parámetro | Isotherma (°C) | | |
|-------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | | 25 | 30 | 50 |
| Langmuir | q_e (mg/g) | 86.847±7.339 | 98.286±4.273 | 123.734±16.246 |
| | b (L/mg) | 0.056±0.016 | 0.053±0.009 | 0.046±0.015 |
| | R^2 | 0.963 | 0.956 | 0.960 |
| Freundlich | k_F (mg/g) | 11.335±1.107 | 12.480±0.809 | 13.113±0.714 |
| | n | 2.354±0.134 | 2.273±0.088 | 2.065±0.064 |
| | R^2 | 0.988 | 0.995 | 0.997 |
| Lineal | m | 13.104±3.895 | 12.173±3.261 | 11.978±3.085 |
| | R^2 | 0.866 | 0.917 | 0.944 |
| Dubinin Radushkevich | q_e (mg/g) | 71.401±6.577 | 73.170±6.840 | 84.763±7.923 |
| | E (kJ/mol) | 0.129±0.027 | 0.172±0.040 | 0.186±0.038 |

La máxima capacidad de biosorción de Pb (II) con las perlas de AL-RZM, fue de 11.335 mg/g, lo cual es comparable con otros biosorbentes, algunos de los cuales son mostrados en la Tabla 3.10. Se observó que las perlas de AL-RZM son más eficientes que la cáscara de coco y cáscara de almendra, similar a la corteza de manglar soportada en perla de alginato y al raquis de *Zea mays* sin soporte, sin embargo es menos eficiente que la cáscara de mango soportada en perla de alginato y al bagazo de agave. 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 el acondicionamiento de la biomasa, ya que algunas son usadas en su forma natural o modificada por tratamiento químico.

Tabla 3.10. Máximas capacidades de biosorción de Pb(II) en biosorbentes

| Material | Q _{máx} | Referencias |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Perlas de AL-RZM | 11.335 mg/g | Este estudio |
| Perlas de corteza de manglar | 10.84 mg/g | Siti Nur <i>et al.</i> , 2015 |
| Perlas de cáscara de mango | 232 mg/g | Nadeem <i>et al.</i> , 2016 |
| Cáscara de coco | 2.79-5.91 mg/g | Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010 |
| Cáscara de almendra | 8.08 mg/g | Petrović <i>et al.</i> , 2016 |
| Raquis de <i>Zea mays</i> | 12.47 mg/g | Carreño <i>et al.</i> , 2016 |
| Bagazo de agave | 54.29 mg/g | Petrović <i>et al.</i> , 2016 |

3.4. Parámetros termodinámicos

Con los datos obtenidos de los modelos cinéticos se determinaron los parámetros termodinámicos asociados al proceso de biosorción de Pb(II), energía libre de Gibbs (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS). Es importante observar que la entalpía del proceso de biosorción suele ser la prueba principal para distinguir entre un proceso físico o químico. De acuerdo a Eren *et al.*, en 2010, donde menciona que valores de entalpía bajos (5-40 kJ/mol) indican procesos físicos, mientras que valores mayores (40-800 kJ/mol), refieren a procesos químicos. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.11. Con los datos del modelo de pseudo segundo orden se obtuvo una $\Delta H=30.581\pm 6.471$ kJ/mol, esto denota que el proceso predominante es físico y una $\Delta S=0.092\pm 0.021$ kJ/mol, por otra parte el valor positivo de la entalpía muestra que el proceso de biosorción Pb(II) se lleva de una manera endotérmica, el aumento en la capacidad de biosorción con el aumento de la temperatura puede ser controlada por la difusión que se genera en el proceso, es decir, el aumento de la temperatura favorece el transporte del Pb(II) a través de los poros de las perlas de AL-RZM. Por su parte la ΔS permitió predecir la intensidad de los cambios sobre la superficie de las perlas de (AL-RZM) proporción 1:4, ya que se obtuvo un valor positivo y de baja

magnitud con lo que sugiere la posibilidad de reversibilidad en el proceso (Pérez *et al.*, 2011).

Tabla 3.11. Termodinámica de biosorción de Pb(II) a partir de los datos cinéticos

| Temperatura(K) | $\Delta G(kJ/mol)$ | $\Delta H(KJ/mol)$ | $\Delta S(KJ/mol)$ |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 298.15 | 2.838 | | |
| 303.15 | 2.941 | 30.581±6.471 | 0.092±0.021 |
| 323.15 | 0.526 | | |

El proceso de biosorción de Pb(II) se llevó a cabo de forma no espontánea debido a que los valores obtenidos de ΔG son positivos y justifica el porqué la biosorción de Pb(II) aumenta ligeramente con la temperatura Figura 3.16. Los resultados obtenidos son comparables con los ya reportados por Petrović *et al.*, en 2016, donde usaron la espiga del maíz y obtuvieron entalpías de 11.47(KJ/mol) y una $\Delta S = 0.096$ (KJ/mol). Por otra parte Siti Nur *et al.*, en 2015, utilizaron corteza de manglar y obtuvieron una $\Delta S = 0.008$ (KJ/mol). Esta entropía es de baja magnitud por lo que el proceso de biosorción es reversible.

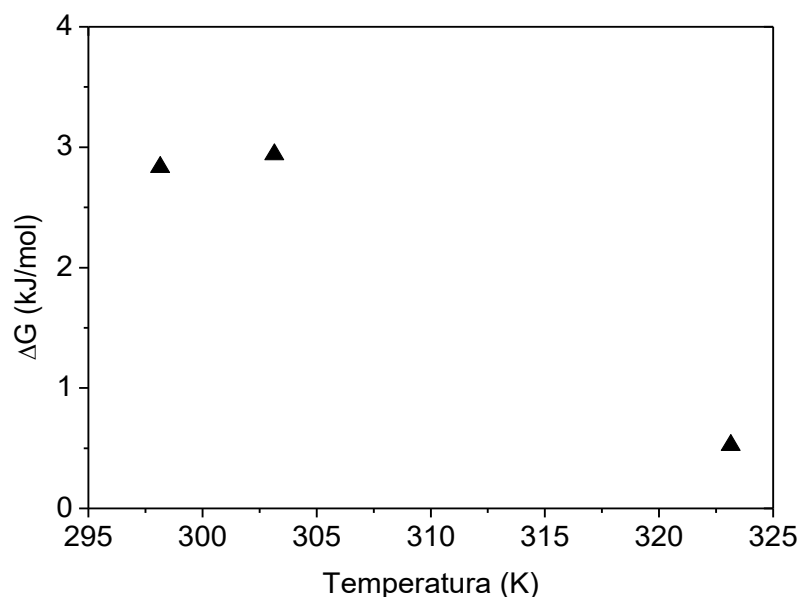


Figura 3.16. Perfil de ΔG vs T

4. CONCLUSIONES

La proporción óptima de AL-RZM resultó de 1:4, obteniéndose un porcentaje de remoción del 96% del Pb(II) en solución; el composito obtenido se clasificó como un material mesoporoso de acuerdo a la clasificación de la IUPAC; el pH óptimo para la biosorción del Pb(II) fue de 5, ya que a un pH mayor de 7 se precipita en forma de Pb(OH)₂; el pH-pcz resultó de 6.23, a este valor de pH la carga de las perlas es neutra, debajo de este pH la carga superficial predominante es positiva y por arriba de este valor es negativa. El análisis por FTIR permitió identificar a los principales grupos funcionales en las perlas de AL-RZM tales como los grupos hidroxilo y carboxilo los cuales son responsables de la interacción con los iones de Pb(II) en solución. La micrografía de las perlas de AL-RZM proporción 1:4 permitió observar la porosidad y la heterogeneidad del material; las cinéticas de biosorción se ajustaron para el modelo de pseudo primer orden lo cual se le atribuye a un proceso físico. El modelo de la isoterma de Freundlich describió adecuadamente el proceso de biosorción de Pb(II).

Finalmente se determinaron los parámetros termodinámicos a partir de la isoterma de Dubinin-Radushkevich donde se obtuvo una energía de biosorción baja lo que indica que el proceso es físico, además se puede observar que al aumentar la temperatura existe un ligero incremento en la capacidad de biosorción. Se obtuvo un valor de entalpia igual a 30.581 ± 6.471 kJ/mol lo cual indica que el proceso es físico y el valor positivo permite que se lleve a cabo un proceso endotérmico por otra parte se determinó la ΔS igual a 0.092 ± 0.02 kJ/mol con un valor positivo y de baja magnitud lo que sugiere la posibilidad de reversibilidad en el proceso.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios acerca de la desorción del contaminante en las perlas de AL-RZM proporción 1:4, para evaluar la capacidad de regeneración y la posible recuperación del metal dentro del mismo proceso.
- Realizar estudios de biosorción a flujo continuo por medio de columnas.
- Utilizar el material en competencia con otros iones para ver si la capacidad de remoción resulta alta como es el caso del Pb(II).
- Realizar el estudio de biosorción utilizando un efluente de origen industrial.

6. REFERENCIAS

- Abdolali A., Guo W.S., Ngo H.H., Chen S.S., Nguyen N.C., Tung K.L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment-A critical review. *Bioresource Technology*. 160, 57-66.
- Abhijit C. y Silke S. (2014). Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. *Journal of Chemical Engineering*. 244, 105-116.
- Acosta Aranda J.A. (2013). Cinética de producción de celulasa y proteasa termoestables sobre olote de maíz por *Rhizomucor pusillos* SOC-4A. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos. México.
- Acosta Rodríguez I., Cárdenas González J.F., Martínez Juárez V.M. (2012). El uso de diferentes biomásas para la eliminación de metales pesados de sitios contaminados. *CONCYTEG*. 7, 911-922.
- Agbor V.B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D.D. (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*. 29, 675-685.
- Ahalya N.; Ramachandra V.; Kanamadi R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 7 (4),71-79.
- Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T., Serratosa J.M. (1993). Introducción a la Ciencia de los Materiales. Técnicas de preparación y caracterización. 1ª edición. Editorial. Colegio Superior de Investigaciones Científicas. 569-571, 581-583.

- Álvarez R.A., Pizarro G.C., Díaz F.M. (2012). Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico. Departamento de energía. Universidad de Oviedo. 1-10.
- Amaringo F.A .y Hormaza A.A. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*.
- Areco M.M. (2011). Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.
- (ATSDR) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2014). Resúmenes de salud pública. Plomo. Consultado 23-02-2015 en https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html.
- Avendaño-Romero G.C., López A., Palou E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*. 7, 87-96.
- Azcona-Cruz MI., Ramírez y Ayala R., Vicente-Flores G. (2015). Efectos tóxicos del plomo. *Rev Esp Méd Quir*. 20, 72-77.
- 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.
- Benítez C. G. (2006). "El maíz: origen, composición química y morfología". Instituto de investigaciones en materiales. UNAM. 7,15-20.

- 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., Sillanpää M., Witek-Krowiak A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification-A review. *Chemical Engineering Journal*. 270, 244-271.
- Bulut Y., Tez Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *J. Environ Sci*. 19, 160-166.
- Calero M., Blázquez G., Dionisio E., Martín-Lara M.A. (2011). Evaluación de la biosorción de cobre con cascara de almendra. *AAFINIDAD LXVIII*. 554, 274-284.
- Camargo D. (2011). Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales. Universidad Nacional de Colombia.
- Caravanos J., Dowling R., Téllez-Rojo M.M., Cantoral A., Kobrosly R., Estrada D., Orjuela M., Gualtero S., Rivera A., Fuller R. (2014). Niveles de plomo en sangre en México y su implicación para la carga pediátrica de la enfermedad. *Annals of Global Health*. 80 (4), e1-e11.
- Cardona Gutiérrez A.F., Cabañas Vargas D.D., Zepeda Pedreguera A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb(II) y Zn(II). *Revista Académica de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*. 17 (1), 1-9.

- Carreño M.C. Solache-Ríos M., Flores-Álamo N., Hernández-Berriel C. Juárez-Robles O. (2016). Biosorption of lead (II) and chromium with Zea mays rachis in aqueous solutions: characterization studies. *Revista AFINIDAD LXXIII*. 574, 1-8.
- (CEMDA) Centro Mexicano de Desarrollo Ambiental (2006). El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. 1ª edición. Editorial. Centro virtual de información del agua. México.. 45-54.
- Cuervo L., Folch J., Quiroz. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Bio Tecnología*. 13, 11-22.
- Eren E., Cubuk O., Ciftci H., Eren B., y Caglar B. (2010). “Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study”. *Desalination*. 252, 88-96.
- Farooq U., Kozinski J.A., Khan A.K., Atha, M., (2010), Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review. *Bioresource Technology*. 101, 5043-5053.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Yi-Hsu J., Indraswati N., Ismadji S. (2009). Equilibrium and Kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbens. *Journal of Hazardous Materials*.162, 616-645.
- Fiol N., Poch J., Villaescusa I. (2006). Grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads for Cr(VI) removal from aqueous solutions. *Environ Chem Lett*. 40, 1013-1028.
- Fontana D., Lascano V.M., Sóla N., Martínez S., Virgolini M., Mazzieri M.R. (2013). Lead poisoning and pharmacological treatment. *Revista de Salud Pública*.1, 49-59.

- Foo K.Y., Hameed B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems-A review. *Journal Chemical Engineering*. 156, 2-10.
- Fu F., Wang Qi. (2011). Removal of Heavy metal ions from wastewaters-A review. *Journal of Environmental Management*. 92, 407-418.
- García A.J. Barranco B.H, Barceló D.I, Salazar M.L, López U.J, Hernández A. (2015). Efecto del tamaño de partícula en la adsorción de Pb (II) utilizando olote de maíz. 2º congreso nacional AMICA.
- Gautam R.K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyaya M.C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 239-259.
- Goyal P., Shalini S. (2009) Characterization of novel Zea mays based biomaterial designed for toxic metals biosorption. *Journal of Hazardous Materials*. 172, 1206-1211.
- Gulicovski J., Čerović L., Milonjić S. (2008). Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. *Materials and Manufacturing Processes*. 23, 615-619.
- Guyo U., Mhonyera J., Moyo M. (2015). Pb (II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover-A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*. 93,192-200.
- Hernández F.B., García G., Calero de Hoces M., Martín-Lara A. (2008). Influencia de algunas variables en la biosorción de plomo con residuos agrícolas. *Revista AFINIDAD LXXIII*. 536: 65.

- Hernández V.I. (2014). La calidad del agua en los ríos de México. Editorial. Red del agua UNAM. México. 3, 7-13.
- Ho Y.S. (2006b). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal Hazardous Materials*. 136, 681-689.
- Horsfall M.J. y Spiff A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (wild cocoyam) biomass. *Elec. J. Biotechnol.* 8, 162-169.
- (INECC) Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (2009). Metales pesados. Consultado 26-03-2016 en <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>.
- Jiménez F.O., Lavado-Meza C; Bendezú-Montes S. (2015). Biosorption of lead Pb (II) from residual waters of mine by corncob (*Zea mays*). *Rev. Soc. Quím. Perú.* 8 (2), 122,134.
- Juárez O. (2014). Remoción de Plomo y Cromo en muestras acuosas utilizando raquis de *Zea mays*. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca. Estado de México, México.
- Kamari A., Ngah, W.W.S. (2009). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H_2SO_4 modified chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73, 257-266.
- Kemmer F.N. (1989). Manual del agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. 1ª edición. Editorial. McGraw-Hill, México.

- Lombardi B., Dapino M.A., Montardit P.R., Torres Sánchez R.M. (2001). Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. Jornadas SAM-CONAMET-AAS. 251-256.
- Mahajan G. y Sud D. (2013). Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 1020-1027.
- Manals-Cutiño E., Penedo-Medina M., Giralt-Ortega G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*. 36-43.
- Martínez-Trujillo M.A., García-Rivero M. (2012). Aplicaciones ambientales de microorganismos inmovilizados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 11,55-73.
- Martín J.M. (2004). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, España.
- Martin-Lara M.A., Rico I.L.R., Vicente I., de la C.A., García G.B., de Hoces M.C., (2010). Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*. 256, 58-63.
- Modak J.M., Natarajan K.A. (1995). "Biosorption of metal using nonliving biomass"- A review. *Minerals and metallurgical processing*.189-196.
- Molina Rubio M.J. (1992). Estudio de la estabilidad térmica del ácido algínico en diferentes atmosferas. Tesis doctoral. Madrid España.

- Moyo M., Chikazaza L., Nyamunda B.C., Guyo U. (2013). Adsorption batch studies on the removal of Pb(II) using maize tassel based activated carbon. *J. Chem.* 1-8.
- Nadeem R., Manzoor Q., Iqbal M., Nisar J. (2016). Biosorption of Pb(II) onto immobilized native *Magnifera indica* waste biomass journal of Industrial and Engineering Chemistry. 35, 185-194.
- Navarro A.E., Ramos R., Cuizano N.A. (2006). Propiedades ácido-básica de lentinus edodes y cinética de biosorción de Cadmio(II). *Revista Latinoamericana de Recurso Naturales.* 2, 47-54.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Consultado 23-02-2015 en http://sma.edomex.gob.mx/aguas_residuales.
- 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 23-02-2015 en http://sma.edomex.gob.mx/aguas_residuales.
- 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 23-02-2015 en <http://www.salud.gob.mx/>.
- Orozco C.B., Pérez A.S., González D.M.N, Rodriguez V., F.J., y Alfayate. B.J.M. (2003). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. Editorial. Thomson, España.

- Pagnanelli F.; Mainelli S. Veglio F. y Toro L. (2003). Heavy metals removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. *Chem. Eng. Sci.* 58 (20), 4709-4717.
- Pansu M. y Gautheyrou G. (2006). *Handbook of Soil Analysis*. Editorial Springer. Berlin Heidelberg New York. 645-655.
- Park D., Lim S.R., Yun Y.S., Park J.M. (2008). Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Journal Bioresource Technology*. 99, 8810-8818.
- Park D., Yeoung-Sang Y., Park J. (2010). "The past, present and future trends of Biosorption". *Biotechnology and bioprocess engineering*. 15, 86-102.
- Pérez N., González J., Delgado L.A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones Ni por parte de ligninas precipitadas del licor negro Kraft. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*31 (2): 168-181.
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. (2003). *Manual del ingeniero químico*. 7ª edición. Editorial. McGraw-Hill, España. Capítulo. 7.
- Petrović M., Šoštarić T., Stojanović M., Milojković J., Mihajlović M., Stanojević M., Stanković Slavka. (2016). Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 58, 407-416.
- Pinzón-Bedoya M.L. y Vera-Villamizar L.E. (2009). Kinetic modeling biosorption of Cr(III) using orange shell. *Dyna*. 76, 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.
- Razuki N.A., Aziz A.W., Satar N.S, Nurul S.A.S, Noor N.MK. (2013) "The Role of BiFeO₃ Nanoceramic Reinforcement for Ionic Conductivity Enhancement of CA:LiCl Polymer Electrolyte". *International Journal of Electroactive Material*, 3(4), 38-45.
- Rentería V.M., Ramírez M.L., Aguilar P.N., Rubio A.H., Pinedo Á.C., Sánchez V., Vélez C. (2014). Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 62, 5-10.
- Robutti J.L. (2011). "Calidad y usos del maíz". Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Buenos aires, Argentina. 100-1004.
- Sadaf S., y Bhatti H.N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of indosol yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45, 541-553.
- Saldierna-Ramos J.J., De la Garza-Requena F.R., Ventura-Houle R., Heyer-Rodríguez L., Salinas-Castillo W. (2014). Agua subterránea: Fuente de vida bajo nuestros pies, y su administración en regiones áridas. Centro Universitario Adolfo López Mateos de la Universidad Autónoma de Tamaulipas, México. 39-43.
- (SAGARPA) Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo rural, pesca y alimentación-Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2010). Consultado 15-05-2015 en: <http://www.sagarpa.gob.mx/desarrolloRural/Documents/esquilmos.pdf>.

- (SAGARPA) Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo rural, pesca y alimentación-Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2013). Consultado 15-05-2015 en: <http://www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/oaxaca/Paginas/Autoconsumo2013.aspx>.
- Sari A. y Tuzen M. (2008). "Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Hazardous Materials*.160, 349-355.
- Sawalha M.F., Peralta-Videa J.R., Romero-González J., Gardea-Torresdey J.L., (2006). Biosorption of Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) Biomass: thermodynamic and isotherm studies. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 100-104.
- Sillerova H., Kamarek M., Liu C., Poch J., Villaescusa I. (2015). Biosorbent encapsulation in calcium alginate: effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 80, 260-270.
- Silva-Hidalgo H., Aldama A.A., Martín-Domínguez I.R., Alarcón-Herrera M.T. (2013). Methodology to determine availability and deficit of surface water in basins: application case for the Mexican norms. *Tecnología y Ciencias del Agua*. 4, 27-50.
- Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. (2014). A reviews on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production. *Renewable and sustainable Energy Reviews*. 32, 713-728.
- Skoog D., Holler J.F., Nieman T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª edición. Editorial. Mc Graw Hill, España. 435-439, 577-578, 889-890.

- Siti N.A.A., Mohd H.S.I., Shamsullzhar S.M.K. (2015). Development of novel adsorbent-mangrove-alginate composite bead (MACB) for removal of Pb(II) from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 50,182-189.
- 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, 740-745.
- Tejeda-Tovar C., Villabona-Ortiz A., Garcés-Jaraba L. (2014). "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico", *Tecnológicas*. 18 (34), 109-123.
- Ullah I., Nadeem R., Iqbal M., Manzoor Q. (2013). Biosorption of Chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. *Ecological Engineering*. 60, 99-107.
- Vasanthavigar M., Srinivasamoorthy K., Prasanna M.V. (2011). Evaluation of groundwater suitability for domestic, irrigational and industrial purposes: a case study from Thirumanimuttar river basin, Tamilnadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184, 405-420.
- Volesky B. (2000). *Biosorption of heavy metal*. 1ª edición. Editorial. CRC press. 24-28.
- Volesky B. (2003). *Sorption and biosorption*. BV-Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada.
- Wade, L. G. (2000). *Química orgánica*. 2ª edición. Editorial. Prentice-Hall, México.

- 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, 126-134.
- Worch E. (2012). *Adsorption Technology in water treatment (fundamentals, processes, and modeling)*. Institute of water chemistry. Dresde Germany.
- Yacamán M.J. y Reyes G. J. (1995). *Microscopía Electrónica*. 1ª edición Editorial. Fondo de Cultura Económica. 143.
- Yadav S.K., Singh D.K., Sinha S. (2014). Chemical carbonization of papaya seed originated charcoals for sorption of Pb(II) from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 9–19.
- Yong L., Xiaomei S., Buhai L. (2010). Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ 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.
- 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.