



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE Pb (II) EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO UN COMPOSITO RAQUIS DE ZEA MAYS-ALGINATO DE SODIO EN SISTEMAS EN CONTINUO”

TESIS

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

PRESENTA:

DANIELA GUTIÉRREZ LÓPEZ

No. CONTROL: 1028M1306

DIRECTOR:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN (ITT)

CO-DIRECTOR:

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS (ININ)

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca.

Metepec, Méx., 14/junio/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-716/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Estudio de adsorción de Pb (II) en solución acuosa utilizando un composito raquis de *Zea mays*-alginato de sodio en sistemas en continuo", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. DANIELA GUTIÉRREZ LÓPEZ, con número de control 1028M1306 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. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
CO DIRECTOR DE TESIS



DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
REVISORA

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

DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ
BERRIEL
REVISORA

DR. ALFREDO GARCÍA MENDIETA
REVISOR



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





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 07 / agosto / 2019.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-848/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. DANIELA GUTIÉRREZ LÓPEZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E.

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 "Estudio de adsorción de Pb (II) en solución acuosa utilizando un composito raquis de *Zea mays*-alginato de sodio en sistemas en continuo" 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, integrada y ciencia"


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

JLGR/masj



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



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 adsorbente 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 para evaluar la capacidad de adsorción de Pb(II), se realizaron estudios en lotes (cinéticas, isothermas y termodinámica), después, se hicieron estudios en columnas de adsorción variando parámetros como la altura del lecho (H) y la concentración inicial de Pb(II) (mg/L) manteniendo el flujo (Q) constante, por último, se hizo la regeneración del material intercalando ciclos de adsorción y desorción.

El material adsorbente se caracterizó por FTIR para identificar los principales grupos funcionales como los –OH y –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 el cual mostró que el material está constituido principalmente de C y O.

Además se hicieron pruebas de adsorción para determinar el efecto del pH de la solución sobre la remoción de Pb (II) siendo que a pH de 5 se llevó 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 adsorción, se observó que el modelo que mejor ajustó fue el modelo de pseudo segundo 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 adsorción de Pb(II). Por último se estudió la termodinámica del proceso, donde se obtuvo un valor de la entalpía que demuestra que el proceso de adsorción se lleva a cabo

mediante un proceso físico. De acuerdo con la entropía las perlas de AL-RZM pueden regenerarse para ser empleadas nuevamente.

En los estudios de adsorción en continuo se observó un mayor tiempo de servicio de la columna con mayor altura de lecho, lo cual se atribuye al incremento en el número de sitios activos en el lecho debido a la cantidad de material empacado, además, la concentración inicial de Pb (II) tuvo un efecto significativo en las curvas de ruptura, a menor concentración el tiempo de saturación aumenta.

El material pudo ser regenerado por 4 ciclos de adsorción-desorción, sin que este sufriera cambio significativo en su porcentaje de remoción del ion Pb (II).

Contenido	Pág.
1. Fundamentos	9
1.1 Contaminación del agua	9
1.1.1 Contaminación de agua por metales.....	9
1.2 Tecnología para el tratamiento de aguas industriales	12
1.3 Adsorción.....	12
1.3.1 Ventajas y desventajas	13
1.3.2 Factores que influyen en el proceso	14
1.3.3 Sistemas de adsorción.....	15
1.4 Adsorción en columnas de flujo continuo	17
1.4.1 Curva de ruptura.....	19
1.5 Adsorbentes.....	21
1.5.1 Raquis de <i>Zea mays</i>	23
1.6 Soportes de inmovilización	24
1.6.1 Alginato de sodio	25
1.6.2 Proceso de gelificación	26
2. Método.....	27
2.1 Obtención y tratamiento de <i>Zea mays</i>	28
2.2 Síntesis del adsorbente.....	28
2.3 Caracterización de las perlas de raquis de <i>Zea mays</i> alginato.....	28
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	28
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	29
2.3.3 Punto de carga zero (pH-pcz)	29
2.3.4 Cinética de hinchamiento en agua.....	29
2.4 Pruebas de adsorción en lotes.....	30

2.4.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de Pb (II)	30
2.4.2 Cinética de adsorción	30
2.4.3 Isotermas de adsorción.....	32
2.4.4 Parámetros termodinámicos	33
2.5 Pruebas de adsorción en columna de lecho empacado	34
2.5.1 Determinación de parámetros experimentales	35
2.6 Regeneración del material adsorbente.....	36
3. Resultados	37
3.1 Caracterización del raquis de <i>Zea mays</i> en perla de alginato	37
3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	37
3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	39
3.1.3 Punto de carga cero (pH-pcz)	40
3.1.4 Cinética de hinchamiento en agua	42
3.2 Pruebas de adsorción en lotes.....	42
3.2.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de Pb (II)	42
3.2.3 Cinética de adsorción (lotes).....	44
3.2.4 Isotermas de adsorción.....	46
3.2.5 Parámetros termodinámicos	48
3.3 Pruebas de adsorción en columna (curvas de ruptura)	50
4. Regeneración del material adsorbente.....	53
5. Conclusiones	55
Referencias.....	57

AGRADECIMIENTOS

A mis **asesores, Dra. Carmen y Dr. Marcos** por todo el apoyo brindado en la realización del presente trabajo, sin duda cada uno a su manera fueron indispensables.

Gracias por su paciencia.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT** por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado, sin olvidar, el apoyo financiero en el proyecto
254665.

Al **TecNM** por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto 5600.19.P.

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 Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (**ININ**), por las facilidades permitidas para desarrollar presente trabajo, además del apoyo financiero en el proyecto CB-505.

A los **revisores de Tesis** Dr. Alfredo, Dra. Lupita y Dra. Consuelo por sus valiosas observaciones y sugerencias que enriquecieron el contenido y sirvieron de soporte en
esta investigación.

A **mis padres** por todo lo que me han dado y me han enseñado a través de su ejemplo,
sin ustedes nada de esto sería posible.

A ti **mi amor NFA**, sin duda fuiste un pilar importante, gracias por tu motivación además de compartir tu experiencia y conocimientos, Gracias infinitas por tu paciencia

1. Fundamentos

1.1 Contaminación del agua

La contaminación del agua de ríos, lagos y mares, altera el equilibrio de los ecosistemas provocando frecuentemente, fenómenos irreversibles que se reflejan en el deterioro de la calidad de vida. El crecimiento de las actividades industriales ha causado un gran número de problemas ambientales. Por décadas, grandes cantidades de contaminantes han sido descargados en el medio ambiente irresponsablemente entre ellos se encuentran los metales pesados, además, colorantes, compuestos orgánicos como fenoles, pesticidas, detergentes etc. (Abdolali *et al.*, 2014).

Las principales fuentes de contaminación del agua se pueden atribuir a la descarga de residuos industriales sin tratar, al vertido de efluentes industriales, las escorrentías de campos agrícolas y a los lixiviados de rellenos sanitarios. Este problema es grave en los países industrializados, por la cantidad y la diversidad de contaminantes que se generan, en los países en desarrollo el problema es por el costo económico para la aplicación de tecnologías en la depuración y la regeneración de aguas residuales. Se conoce que 70-80% de todas las enfermedades en los países en desarrollo están relacionados con la contaminación del agua, lo cual pone en riesgo la salud humana (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

1.1.1 Contaminación de agua por metales

La contaminación por metales pesados es un tema de actualidad en el campo ambiental y en la salud pública. En las aguas superficiales, los metales pesados existen en forma de coloides, partículas y como fase disuelta, aunque debido a su baja solubilidad estos últimos suelen presentarse en concentraciones muy bajas en forma de ion $Pb(II)$ o como $Pb(OH)$ en los sedimentos en los cuerpos de agua.

En un cuerpo de agua, la toxicidad de metales pesados está en función de su biodisponibilidad, transporte o movilidad, que se encuentra influenciado por los parámetros fisicoquímicos como: pH, temperatura, conductividad y reacciones como: intercambio iónico, adsorción-desorción e hidrólisis (Tenorio, 2006).

La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 menciona que los metales pesados en concentraciones por encima de determinados límites, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. Estos elementos tienen una gravedad específica mayor a 5 g/cm^3 , una forma de nombrar a este grupo es como “elementos tóxicos”. De acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), algunos de los metales tóxicos son: cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, mercurio, titanio y plomo (Reyes *et al.*, 2012).

Una característica de estos elementos es que son tóxicos y el organismo los absorbe con facilidad. La característica que hace que los metales pesados sean peligrosos, es su tendencia a bioacumularse en los seres vivos, que ocurre conforme avanza la cadena alimenticia, los organismos del primer nivel trófico absorben el contaminante del agua, después cada consumidor sucesivo de la cadena alimentaria acumula el metal pesado, de tal manera que se llega a una etapa de biomagnificación (Nebel y Wright, 1999).

1.1.1.1 Plomo

El plomo es un elemento metálico, de color gris-azulado, blando, maleable y dúctil, se encuentra ampliamente distribuido por todo el planeta en forma de cerusita (PbCO_3) y galena (PbS), la cual se utiliza como fuente de obtención del plomo (Baird, 2001; Fellenberg, 2000). En la actualidad el plomo se utiliza en la producción de acumuladores y baterías, pigmentos, insecticidas, explosivos, reactivos químicos, soldaduras, alfarería decorativa.

En los efluentes que son generados por las actividades industriales, el plomo se encuentra en forma de sales de cloruro de plomo (PbCl_2) y nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), principalmente por la industria metalúrgica, minería, manufactura de acumuladores eléctricos y municiones; también se genera por la corrosión de las tuberías galvanizadas, agua de escorrentía en centros urbanos y apilamientos de minerales (ATSDR Plomo, 2015; Qaiser *et al.*, 2007). El plomo puede ocasionar un amplio rango de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición. Altas concentraciones de plomo se han relacionado con bajo peso al nacimiento y desarrollo neurológico anormal. Tiende a acumularse, especialmente en el esqueleto y médula ósea provocando la enfermedad conocida como plumbismo, que engloba trastornos nerviosos, digestivos y renales. Es neurotóxico y causa anomalías de conducta, retrasando el desarrollo mental, los niños son más vulnerables que los adultos a la intoxicación con plomo debido a que pueden estar expuestos desde la etapa intrauterina (Albert y Molina, 2008).

La organización mundial de salud y la legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 establecen un nivel máximo de 0.01 mg/L de plomo en agua para uso y consumo humano, mientras que Estados Unidos establece un valor de 0.015 mg/L, en lo que respecta a la descarga de aguas residuales a bienes nacionales la NOM-001-SEMARNAT-1996, establece un intervalo de 0.2 a 0.5 mg/L (con excepción de riego para uso agrícola con un valor de 5 mg/L), como promedio mensual. Mientras que para la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal es de 1 mg/L como promedio mensual (NOM-002-SEMARNAT-1996). El pH del agua es el factor más importante que afecta a la disolución de plomo, es estable como especie Pb^{2+} en soluciones acuosas a pH menor de 7.0, a un pH mayor se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ que es insoluble (Baird, 2001; Fellenberg, 2000).

1.2 Tecnología para el tratamiento de aguas industriales

Derivado de la creciente contaminación ambiental, se han utilizado varios métodos para la remoción de metales pesados en solución, aunque la mayoría crean generación de lodos, disposición de residuos o son pocos rentables. Dentro de los métodos que son ampliamente utilizados para la remoción de metales disueltos en agua están los métodos fisicoquímicos, sin embargo son costosos y presentan baja eficiencia cuando los metales pesados se encuentran en concentraciones relativamente altas (>10 mg/L), tal es el caso de procesos de intercambio iónico, extracción líquida o electrolítica, electrodiálisis, precipitación química y osmosis inversa (Wang y Chen, 2009).

Por estas razones, surge la necesidad de encontrar alternativas más económicas sobre todo para efluentes con bajas concentraciones de metales pesados, para su investigación y posterior desarrollo, como nuevas tecnologías, limpias y sustentables, apegadas a la normatividad medioambiental. Hasta hace pocas décadas, el proceso de biosorción ha emergido como un tratamiento alternativo para el tratamiento de agua potable y aguas residuales, utilizando materiales adsorbentes orgánicos e inorgánicos, extraídos de residuos naturales e industriales, reutilizables y abundantemente disponibles a bajo costo. Varios adsorbentes han sido examinados para remover diversos tipos de metales entre los cuales se incluyen cáscara de limón, cascará de plátano, cascará de mamey, cáscara de coco, cáscara de naranja, mazorca de maíz entre otros (Bhatnagar *et al.*, 2010).

1.3 Adsorción

El fenómeno de sorción incluye el término de adsorción, absorción y biosorción; la adsorción es un proceso fisicoquímico en el cual la materia es extraída de una fase y concentrada en la superficie de una segunda fase, es propiamente llamado fenómeno de superficie.

La adsorción es un proceso fisicoquímico que consiste en el aumento de la concentración de las moléculas o iones en la superficie de sólidos debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de éstos. Ocurre cuando los iones metálicos se unen por interacciones electrostáticas a los sitios activos que se encuentran en la pared celular de los adsorbentes. Estos sitios sirven como centros activos para la sorción (Muñoz, 2007).

La biosorción principalmente va dirigida a la remoción de metales pesados o especies metaloides en solución utilizando materiales de origen natural, estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza lo que los hace de bajo costo, sin embargo algunos requieren de un tratamiento químico previo para mejorar sus propiedades y en algunos casos su capacidad de remoción.

La sustancia que se adsorbe en la superficie se llama “sorbato” y la fase que lo retiene se denomina “sorbente” la eficiencia del proceso de adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, del adsorbente, y de la concentración del adsorbato (Manahan, 2007).

1.3.1 Ventajas y desventajas

A continuación, se presentan algunas ventajas y desventajas del proceso de biosorción:

Ventajas

- Uso de materiales naturales.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad para tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso.
- Uso de materiales con capacidad de captar diversos metales pesados en solución.
- Requiere bajo capital de inversión y de operación.

Desventajas

- Saturación de los sitios activos en el adsorbente.
- La adsorción es sensible a los cambios de pH.
- Los adsorbentes requieren de un tratamiento químico para mejorar sus propiedades físicas y químicas.

1.3.2 Factores que influyen en el proceso

La adsorción depende de la naturaleza y estructura del adsorbente. Los factores que afectan la remoción de metales pesados son de gran interés y su eficiencia se ve afectada por las características químicas de las soluciones por ejemplo pH, temperatura, cantidad de biosorbente, concentración inicial, así como el tipo de adsorbente a utilizar.

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 este y la capacidad de remoción del ion metálico, ya que la acidez o alcalinidad determina si los iones metálicos se encuentran en solución. Cuando el pH se encuentra fuera del valor óptimo, la eficiencia del adsorbente se reduce, a valores bajos de pH los cationes metálicos y los protones compiten por los mismos sitios de intercambio, dando como resultado una menor remoción del metal (Navarro *et al.*, 2006).

b) Influencia de la temperatura: es uno de los factores que más influye en los procesos de adsorción. Park *et al.* 2010 reportó que el efecto de la temperatura parece no afectar dentro del rango de 20°C a 35°C, es por esto que los procesos de adsorción se llevan a cabo a temperatura ambiente.

c) Cantidad de adsorbente: la eficiencia de adsorción es dependiente de la cantidad de adsorbente, a mayor cantidad se tiene mayor cantidad de grupos funcionales o sitios de adsorción, si se tienen pocos sitios activos puede existir la

saturación de los mismos y no llevar a cabo una remoción completa del metal pesado (Sari y Tuzen, 2008).

d) Concentración del ion metálico: para determinar la eficiencia de un material adsorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal en solución que puede remover, los materiales establecen diferentes equilibrios cuando se ponen en contacto diferentes concentraciones de metal pesado. 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 el proceso de adsorción a bajas y altas concentraciones (Modak y Natarajan, 1995).

1.3.3 Sistemas de adsorción

Para estudiar la adsorción existen dos técnicas fundamentales: los ensayos en lotes y los ensayos en columnas.

Los estudios de adsorción mediante experimentos por lotes (batch) proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbatos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción.

Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la solución que contiene la sustancia que se va a remover (sorbato), manteniéndolo en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

En los ensayos de adsorción en columna (continuos) la solución es bombeada por flujo ascendente (Figura 1.1) o descendente dentro de la columna, que contiene el lecho o empaque elaborado con el material adsorbente estudiado.

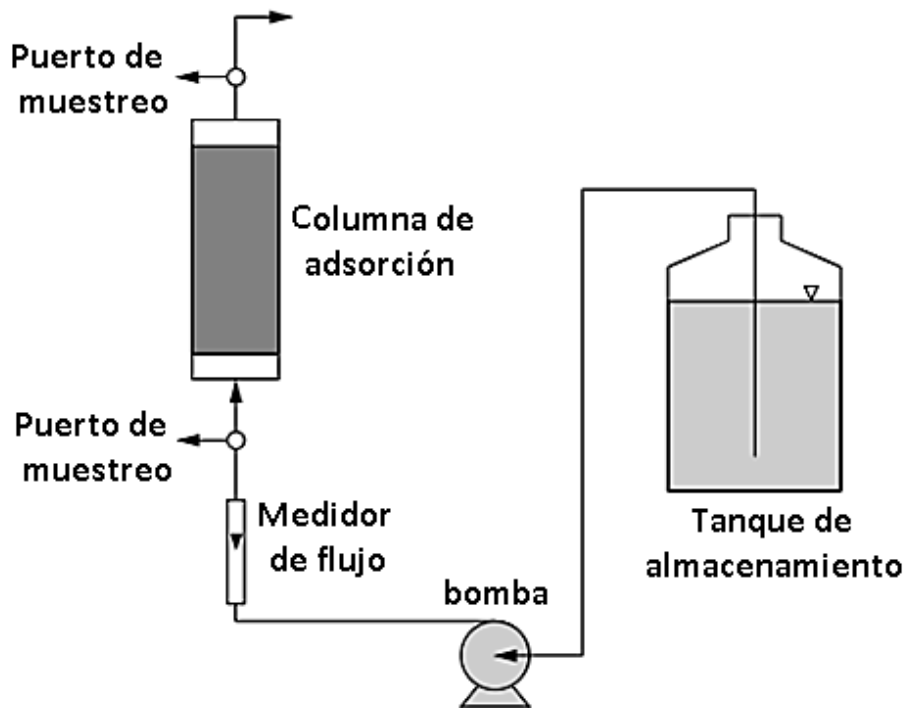


Figura 1.1. Esquema de una columna de lecho empacado por flujo ascendente (Worch, 2012)

La solución pasa a través de la columna, con lo que se produce la acumulación del contaminante en la superficie de las partículas del lecho al paso del tiempo, hasta que este se satura y la concentración con la que el efluente entra es la misma con la que sale (Audiffred, 2013). A diferencia del proceso en batch, que son apropiados para la aplicación de adsorbentes en polvo, las columnas de adsorción son adecuadas para adsorbentes granulares que impida el arrastre del adsorbente con el flujo de salida (Worch, 2012).

El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos de perfil de “concentración de efluente-tiempo”, es decir, lo que se conoce como curva de ruptura.

La columna de lecho fijo a escala de laboratorio es típicamente de vidrio o acero inoxidable. Para evitar los efectos de la pared, que podrían influir en la forma de la

curva de ruptura, la relación entre el diámetro de columna (d_R) y el diámetro de partícula (d_P) no debería ser demasiado baja (se recomienda $d_R: d_P > 10$). En las columnas de lecho fijo a escala de laboratorio, la dirección del flujo típicamente es de flujo ascendente, esto asegura una distribución uniforme y evita la canalización a través del área de sección transversal de la columna (Taty C. *et al.*, 2005).

1.4 Adsorción en columnas de flujo continuo

En la figura 1.1 se presentó un esquema general de una columna empacada con un material adsorbente (lecho) de altura h , a través del cual se hace pasar un fluido que contiene un soluto de concentración inicial (C_0).

La concentración del soluto en solución y en el adsorbente cambia con el tiempo y también con la posición en el lecho fijo conforme se presenta la adsorción. Al inicio del proceso el sólido no tiene soluto; a medida que el fluido entra en contacto con el lecho, se lleva a cabo la mayor parte de la transferencia de masa y por tanto de la adsorción. Cuando el fluido pasa a través del lecho, su concentración va disminuyendo con la distancia hasta valores muy cercanos a cero o cero en el mejor de los casos antes del final del lecho (Audiffred, 2013).

El equilibrio tiene lugar en una zona relativamente amplia del lecho adsorbente, denominada zona de transferencia de masa (MTZ) o zona de adsorción. En la Figura 1.2 se muestra una curva representativa del perfil de concentración de una columna de adsorción, en esta se pueden observar tres zonas diferentes dentro del lecho adsorbente, la primer zona entre la entrada de la columna y la MTZ, el adsorbente ya está cargado con el adsorbato con la cantidad adsorbida, q_0 , que está en equilibrio con la concentración de entrada C_0 , no hay capacidad de adsorción disponible en esta zona, y no tiene lugar la transferencia de masa de la fase líquida a las partículas del material adsorbente. Por lo tanto, la concentración en la fase líquida es constante e igual a C_0 (Worch, 2012).

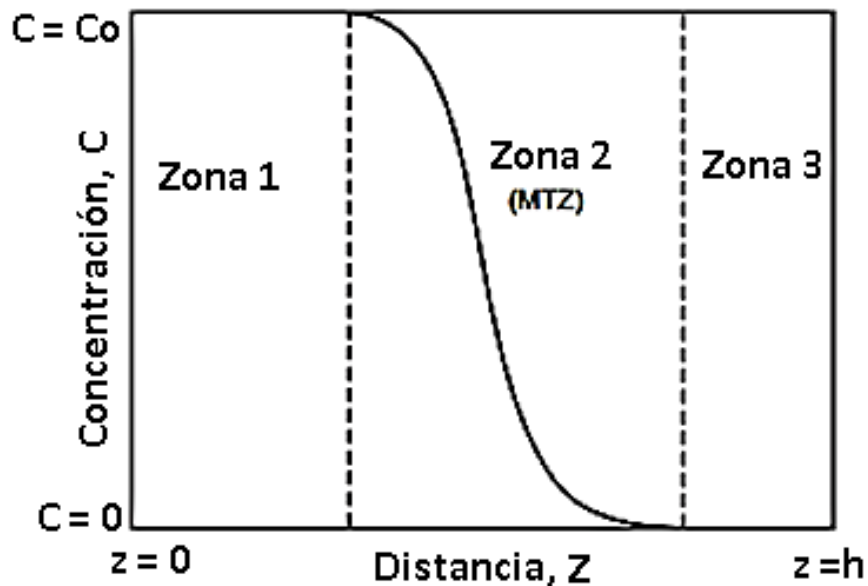


Figura 1.2 Perfil de concentración de una columna de adsorción-de lecho fijo de altura h .

En la segunda zona (MTZ), tiene lugar la transferencia de masa de la fase líquida a la fase sólida. Debido a esto, la concentración en esta zona disminuye de $C=C_0$ a $C=0$, y la cantidad adsorbida aumenta de $q=0$ a $q=q_0(C_0)$. La forma y la longitud de la MTZ dependen de la velocidad de adsorción y la forma de la curva de equilibrio.

En la tercer zona, el adsorbente aún está libre de adsorbato por lo que la concentración del soluto en el líquido que llega a esta zona es $C=0$, por lo tanto, siempre que la MTZ no haya alcanzado la salida de la columna, la concentración de salida seguirá siendo $C=0$.

Una vez que la ZTM empieza a llegar a la salida de la torre, la concentración de salida empieza a elevarse y en un tiempo de ruptura t_b la concentración llega a $C=C_b$, que se denomina punto de ruptura (Audiffred, 2013).

Después del tiempo de ruptura, la concentración en la salida de la columna aumenta debido al progreso de la adsorción en la MTZ y la capacidad del adsorbente disminuye. Si toda la MTZ ha salido de la columna, la concentración de salida es igual a C_0 . En este punto, todas las partículas adsorbentes en el lecho fijo se saturan alcanzándose el equilibrio y no tiene lugar más absorción de adsorbato, en este punto se alcanza el tiempo de saturación, t_s (Worch, 2012).

1.4.1 Curva de ruptura

La curva de concentración frente al tiempo, que es medible en la salida de la columna, se conoce como la curva de ruptura (por sus siglas en inglés BTC). El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de adsorción. La curva de ruptura muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de metal que es posible retener y, usualmente, es expresada en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y entrada de la columna (C/C_0), en función del tiempo o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija (Castellán G, 1988).

La BTC es un espejo de la MTZ y, por lo tanto, se ve afectado por los mismos factores, en particular la velocidad de adsorción y la forma de la curva de equilibrio. La posición de la BTC en el eje del tiempo depende de la velocidad de desplazamiento de la MTZ, que a su vez depende de la velocidad del flujo y, como se mencionó anteriormente, de la intensidad de la adsorción. Para una velocidad de flujo dada, se sostiene que cuanto el soluto es más a fin al material, más tarde se produce el avance de la MTZ (Taty C, 2005). La relación entre el desplazamiento de la MTZ y el desarrollo de la BTC se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3.

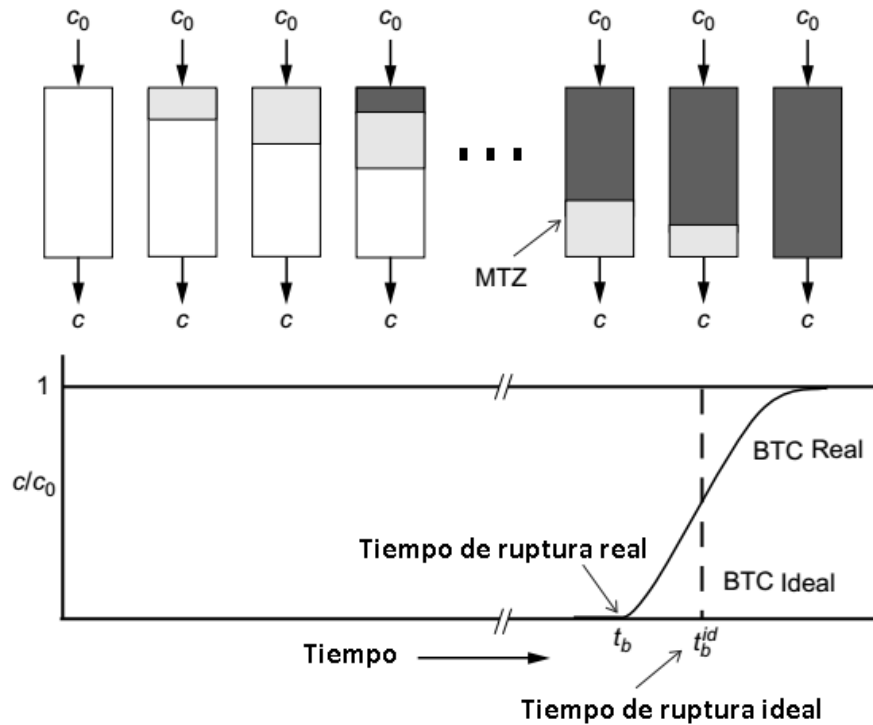


Figura 1.3 Recorrido de la (MTZ) a través del lecho de adsorción y desarrollo de la (BTC)

Los BTC experimentales son necesarios para verificar la aplicabilidad de un modelo de adsorción elegido para un sistema adsorbente/adsorbato y para estimar los coeficientes de transferencia de masa relacionados. El modelo así como los parámetros cinéticos relacionados se pueden usar para predecir el comportamiento de adsorción en una columna de tamaño real (Audiffred, 2013).

La medición de BTC se lleva a cabo tomando muestras en la salida de la columna después de intervalos de tiempo definidos y determinando posteriormente la concentración de adsorbato. Para analizar el BTC experimental o para ajustar los datos experimentales mediante un modelo BTC, se deben conocer varios parámetros del proceso. Los parámetros más importantes, además de la concentración inicial y la velocidad de flujo, son la masa adsorbente, el diámetro medio de la partícula adsorbente, la densidad del adsorbente, la densidad del lecho y la porosidad del lecho (Weber, 2003).

1.5 Adsorbentes

El adsorbente deberá tener buenas propiedades mecánicas, tales como fuerza y resistencia a la abrasión y buenas propiedades cinéticas, también debe ser capaz de permitir la transferencia de las moléculas del soluto de forma rápida hacia los sitios activos de la superficie (Sousa *et al.*, 2009).

Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales, entre ellos, los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado y, más recientemente, los adsorbentes incluyen el uso de residuos agroindustriales, debido principalmente a su bajo costo y alta disponibilidad. Estos materiales han sido utilizados en su forma natural o modificada vía tratamientos físicos y/o químicos con el fin de aumentar su capacidad para adsorber iones de metales pesados (Kunin *et al.*, 2014).

Los subproductos de la agricultura usualmente están compuestos de lignina y celulosa como mayores constituyentes. 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 donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los iones metálicos en solución (Pagnanelli *et al.*, 2013). Diversos son los trabajos en los cuales, se han utilizado materiales de origen agroindustriales para la remoción de metales pesados en solución acuosa.

Guyo *et al.* (2015), realizaron estudios de biosorción de Pb (II) en soluciones acuosas utilizando el rastrojo de maíz como biosorbente, los estudios se llevaron a cabo en un sistema por lotes donde el rastrojo de maíz se modificó con NaOH para mejorar la capacidad de adsorción, la capacidad máxima de adsorción fue de 19.65 mg/g para el rastrojo de maíz sin tratamiento químico y un 27.10 mg/g para el rastrojo de maíz con tratamiento químico.

Abhijit y Silke en el (2014), estudiaron la biosorción de Cd en soluciones acuosas utilizando la cáscara de naranja como biosorbente, los estudios se realizaron en un sistema por lotes. Para mejorar la eficiencia de remoción de Cd, el biosorbente se inmovilizó en perlas de alginato de calcio, obteniendo una capacidad máxima de biosorción de 35 mg/g.

Cardona et al. (2013), estudiaron la biosorción de Pb (II) en soluciones acuosas usando como biosorbente la cáscara de naranja, los estudios se llevaron a cabo en un sistema por lotes, donde se obtuvo una capacidad máxima de biosorción de 9.39 mg/g.

Mahajan y Sud (2013), estudiaron la biosorción de Ni (II) y Cd (II) en soluciones acuosas utilizando la cáscara de cacahuate como biosorbente, 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 inmovilizó en perlas de alginato de calcio y se obtuvieron las capacidades máximas de biosorción de 30.76 mg/g para Ni (II) y 18.16 mg/g para Cu (II).

García y Colín (2010), utilizaron la caña seca del *Zea mays* como biosorbente para la adsorción de Pb (II) en solución acuosa, los experimentos fueron en un sistema por lotes, se encontró que el proceso se ve influenciado con el valor de pH. La capacidad máxima de adsorción fue de 80 mg/g a pH 7.0 durante los primeros 5 minutos de contacto, utilizando una solución de 1.0×10^{-4} M. Para estudios de equilibrio se utilizaron los modelos de Freundlich y Langmuir, siendo el modelo de Freundlich el que describió el comportamiento de sorción de iones Pb (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. Para mejorar la eficiencia de eliminación de Cr total el biosorbente se inmovilizó en perlas de alginato de calcio, los resultados mostraron

que la inmovilización del biosorbente alcanzo porcentajes del 96-97% de remoción.

1.5.1 Raquis de *Zea mays*

El maíz (*Zea mays*) es uno de los granos alimenticios más antiguos que se conocen. Hoy en día el maíz es el segundo cultivo del mundo por su producción después del trigo, por lo que es considerado uno de los tres grandes cereales. Su aprovechamiento involucra granos, tallos, espigas, raíces y olote, utilizados con diversos propósitos, principalmente en la alimentación humana, como planta forrajera para la alimentación de animales, su alta productividad le confiere un tercer uso, en la industria de la transformación, es una materia prima básica con la que se produce almidón, aceite y proteínas, bebidas alcohólicas, edulcorantes alimenticios y desde hace poco utilizado como combustible (Yamatake *et al.*, 2010).

En México es el cultivo agrícola más importante, desde el punto de vista alimentario e industrial, este se produce en dos ciclos productivos: primavera-verano y otoño-invierno, bajo las diversas condiciones agroclimáticas, de humedad, temporal y riego. Los principales estados productores de 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 ocupando el tercer sitio en la zona centro, Chiapas el cuarto y en quinto lugar Michoacán (SAGARPA, 2012). Los residuos agrícolas son sustancias lignocelulósicas que contienen diversos componentes estructurales. Los materiales lignocelulósicos, son biosorbentes con una razonable capacidad de sorción para distintos contaminantes y están ampliamente disponibles en muchos países alrededor del mundo (Bhatnagar y Sillanpää, 2010).

La mayoría de los grupos funcionales involucrados en los procesos de remoción, se encuentran en la pared celular, la estructura del *Zea mays* la constituye la celulosa, hemicelulosa y lignina, la composición y porcentaje de estos polímeros

varía de acuerdo a las especies de plantas, edad y etapa de crecimiento. La proporción en general es de: 35-40% para celulosa, 20-40% hemicelulosa y 15-35% de lignina, para el raquis de *Zea mays* “comúnmente conocido como olote de maíz” es de 45% de celulosa, 35% hemicelulosa y 15% de lignina (Yamatake *et al.*, 2010)

Los materiales lignocelulósicos, particularmente aquellos que contienen celulosa, son adsorbentes con una razonable capacidad de adsorción para distintos contaminantes.

Existen estudios sobre modificaciones a los materiales lignocelulósicos con ácido cítrico, hidróxido de sodio, cloruro de calcio, entre otros, dando lugar a la generación de nuevos centros activos, a fin de incrementar la efectividad de estos para la remoción de metales y otros contaminantes en solución (Abdolali *et al.*, 2014).

1.6 Soportes de inmovilización

Muchos de los materiales estudiados como adsorbentes tienen la desventaja de haber sido probados como polvos, esto hace improbable su uso en una columna de adsorción de manera directa ya que se corre el riesgo de arrastre del material hacia la salida de la columna con el flujo del líquido, por esta razón la búsqueda de un material que sirva de soporte al adsorbente y que además ayude al proceso de adsorción es de suma importancia. Al considerar un soporte para un adsorbente se deberá tener en cuenta sus propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo, su solubilidad, resistencia a ácidos y bases, resistencia mecánica y térmica. Los soportes pueden variar de forma (láminas, tubos, cilindros, esferas), tamaño, propiedades físicas o químicas, encontrándose una gran variedad de compuestos clasificándose en (Arroyo *et al.*, 2000):

Soportes inorgánicos

Naturales: arcillas como la bentonita, piedra pómez, sílice.

Manufacturados: óxidos de metales y vidrio de tamaño de poro controlado, vidrio no poroso, alúmina, cerámicas, gel de sílice.

Soportes orgánicos

Polímeros naturales: celulosa, almidón, dextranos, agarosa, alginatos, quitosano.

Polímeros sintéticos: poliestireno, poliacrilatos, poliacrilamidas, polimetacrilatos.

Aunque no existen materiales que puedan utilizarse como soporte universal, hay algunos principios para su selección, por ejemplo: el material debe estar disponible en abundancia y a un bajo precio, además debe ser capaz de limitar el crecimiento microbiano, ser estable en solución y no debe deteriorarse en las condiciones de uso (Cheetan, 1998).

1.6.1 Alginato de sodio

Los alginatos son los polisacáridos más abundantes presentes en las algas marinas. Comprenden hasta 40% de su peso seco. Es extraído principalmente de tres especies de algas marrones. Estas incluyen *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* y *Macrocystis pyrifera*. Son los componentes estructurales de la pared celular de las algas, cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua (Hernández *et al.*, 2005). Este polímero debe su carácter polianiónico a los grupos carboxilo que aparecen a lo largo de la cadena. El alginato es uno de los polímeros más utilizados como soporte de inmovilización en productos alimenticios y farmacéuticos, los usos del alginato en estos productos se deben a su espesamiento, estabilidad y la formación del gel y la película (Ghasem *et al.*, 2004).

Los alginatos son una familia de polisacáridos lineales no ramificados, conteniendo cantidades variables de ácido 1,4- β -D-mannurónico y de ácido α -L-

gulurónico (Figura 1.4). La composición y extensión de las secuencias y el peso molecular determinan las propiedades físicas de los alginatos (Rodríguez, 2005).

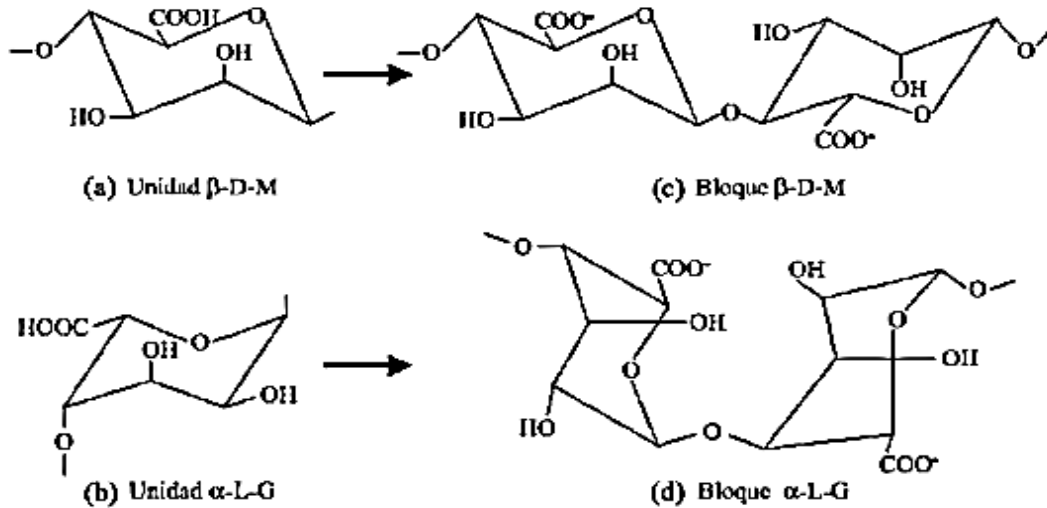


Figura 1.4 Estructura del alginato, a) y b) monosacáridos, ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico, respectivamente c) y d) unidades que se repiten en cadena.

1.6.2 Proceso de gelificación

Cuando a una solución de alginato de sodio de concentración definida se le añade una solución de un metal divalente como el calcio a alta concentración forma un gel insoluble de alginato de calcio. Estos geles son usados en procesos de retención de iones de metales pesados de las aguas residuales, en la inmovilización de microorganismos y enzimas.

Estequiométricamente se requiere de 7.2% de calcio (basado en el peso del alginato de sodio) para una sustitución completa, sin embargo, con sólo 2.2% de calcio se logra la formación del gel (Pedroza *et al.*, 1999). Este polímero debe su carácter polianiónico a los grupos carboxilo que aparecen a lo largo de la cadena. La composición y extensión de las secuencias y el peso molecular determinan las propiedades físicas de los alginatos (Lupo *et al.*, 2012). Al entrar en contacto con los iones calcio, el alginato forma un gel instantáneamente. Los iones se siguen difundiendo en él, logrando que el gel se vaya endureciendo con el tiempo.

2. Método

En el diagrama de la figura 2.1 se muestran las etapas propuestas para llevar a cabo el “estudio de adsorción de Pb (II) en solución acuosa utilizando un composito raquis de *Zea mays*-alginato de sodio en sistemas en continuo”.

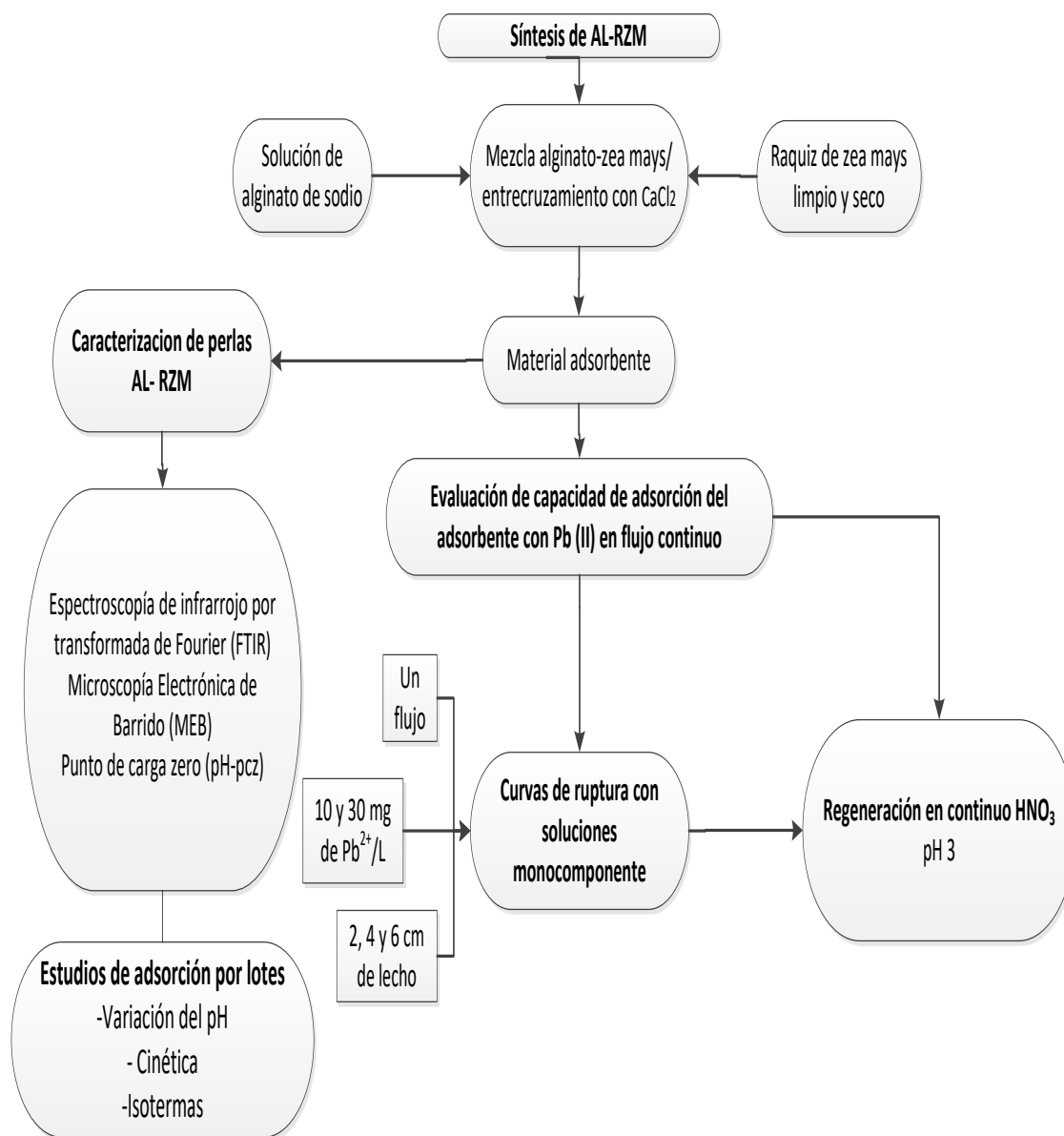


Figura 2.1 Diagrama de la Metodología para el estudio de adsorción de Pb (II)

2.1 Obtención y tratamiento de *Zea mays*

El material se adquirió en Calimaya Estado de México del periodo enero-febrero del año 2018, el cual fue triturado en un molino agrícola.

Las muestras de *Zea mays* fueron lavadas con agua corriente para eliminar cualquier suciedad, después se colocaron en charolas dentro de un secador con recirculación a una temperatura de 40°C por un periodo de tiempo de 72 h. Después del secado, el material se molió utilizando un mortero y se tamizó a un tamaño de malla 100 (0.149 mm).

2.2 Síntesis del adsorbente

Para la síntesis del material adsorbente se prepararon 10 mL de solución de alginato de sodio (AL) al 1%, manteniendo agitación constante a 500 rpm y una temperatura de 65°C durante 24 horas, después se le agregaron 4 gramos del raquis de *Zea mays* tamizado hasta lograr una mezcla homogénea y a través de una punta de 0.2 mm de diámetro se goteó con ayuda de una bomba peristáltica a flujo de 3 mL/min en una solución 0.1M de cloruro de calcio para gelificar y madurar las perlas, manteniendo agitación constante a 300 rpm durante 24 horas. Por último, a las perlas se les realizó un lavado con agua destilada, para eliminar el exceso de CaCl_2 y se secaron en la estufa a 25°C por 48h (Cosme, 2016).

2.3 Caracterización de las perlas de raquis de *Zea mays* alginato

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.

2.3.1 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 (a temperatura de 30°C por 24 horas) y molidas, posteriormente la muestra fue colocada en el equipo ATR para obtener el espectro de infrarrojo.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La estructura del material sintetizado se caracterizó por Microscopia electrónica de barrido (MEB) antes y después de la adsorción de Pb (II) con las perlas de RZM-AL. Para el análisis se utilizó un microscopio electrónico de la Marca JEOL JSM-590-LD de bajo vacío, además se realizó un análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDS) que permitió determinar el porcentaje de los elementos principales en el material sintetizado.

2.3.3 Punto de carga zero (pH-pcz)

Para determinar la distribución de cargas en la superficie de las perlas de AL-RZM 1:4 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 o de HNO_3). Para lo anterior se pesaron 0.05 g de perlas secas, que fueron colocadas en contacto con 10 mL de solución de NaNO_3 0.1M, manteniéndose en agitación continua a una temperatura de 25°C. Finalizado este tiempo se midió el pH final (pH_{fin}) de la solución y se graficó ΔpH ($\text{pH}_{\text{ini}} - \text{pH}_{\text{fin}}$) vs pH_{ini} donde el pH-pcz está definido por la intersección de la curva y el eje de las abscisas (Hernández *et al.*, 2013).

2.3.4 Cinética de hinchamiento en agua

La cinética de hinchamiento de las perlas AL-RZM se estudió mediante la técnica gravimétrica. Se colocaron 0.05 g de perlas secas en contacto con agua destilada, manteniendo agitación constante, por último a diferentes tiempos se removieron las perlas del agua, se secaron con papel absorbente para retirar el exceso de agua en su superficie y posteriormente se pesó en una balanza analítica para determinar la ganancia en peso, una vez registrado el peso se regresó el material adsorbente al recipiente y se repitió el mismo procedimiento, hasta que el peso de

las perlas se mantuvo constante. Se determinó la cantidad de agua absorbida por las perlas, expresada en porcentaje, usando la ecuación 3 (Orozco *et al.*, 2011):

$$\%Hinchamiento = \frac{W - W_0}{W_0} * 100 \quad (3)$$

donde W es el peso de las perlas a diferentes tiempos y W_0 es el peso inicial de las perlas.

2.4 Pruebas de adsorción en lotes

Con las perlas de AL-RZM, se evaluó el proceso de adsorción mediante la determinación del efecto de pH sobre la capacidad de adsorción, las cinéticas para determinar la rapidez del proceso y por último las isothermas, estos estudios se describen a continuación.

2.4.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de Pb (II)

Para determinar el valor de pH óptimo para una mayor capacidad de adsorción se preparó una solución de Pb (II) de 10 mg/L y se realizaron pruebas de adsorción variando el pH de la solución entre 3.0 y 8.0 (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HNO₃), se pusieron en contacto 10 mL de cada solución y 0.05 g de perlas secas AL-RZM 1:4, las muestras se mantuvieron en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente (21°C). Después se determinó la concentración de Pb (II) remanente de la solución por absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 31104, a una longitud de onda (λ) de 216.8 nm.

2.4.2 Cinética de adsorción

Para estudiar la cinética de adsorción se colocaron 0.05 g de perlas AL-RZM, 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, después las muestras se colocaron en agitación a diferentes tiempos 2, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90 y 120 min, a temperaturas de 25, 40 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 adsorción utilizando la ecuación 4 (Athar *et al.*, 2013).

$$q_t = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{w} \quad (4)$$

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 utilizada en gramos (g).

Las concentraciones medidas al final del experimento se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden, este es comúnmente utilizado para sistemas homogéneos que proponen un proceso de adsorción física, descrito por Lagergren (Ecuación 5) (Vilchis, 2013) y pseudo-segundo orden, el cual fue desarrollado por Ho y McKay (1998), en él se sugiere que el mecanismo de remoción es adsorción química, este modelo generalmente se aplica a sistemas donde los sorbentes son heterogéneos, el cuál es descrito por la Ecuación 6 (Pinzón y Vera, 2009).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

donde q_t y q_e son las cantidades de cada ion adsorbido por las perlas respecto al tiempo y en el equilibrio (mg/g) respectivamente, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de adsorción de pseudo-primero y pseudo-segundo orden y t es el tiempo (h).

2.4.3 Isotermas de adsorción

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, después se colocaron en contacto 10 mL de solución de Pb (II) y 0.05 g de perlas secas AL-RZM, las muestras se colocaron en agitación constante por un tiempo de 60 min, a temperaturas de 25, 40 y 50°C. Al finalizar se determinó la concentración de Pb (II) remanente de las soluciones por medio de absorción atómica y se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio, los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich.

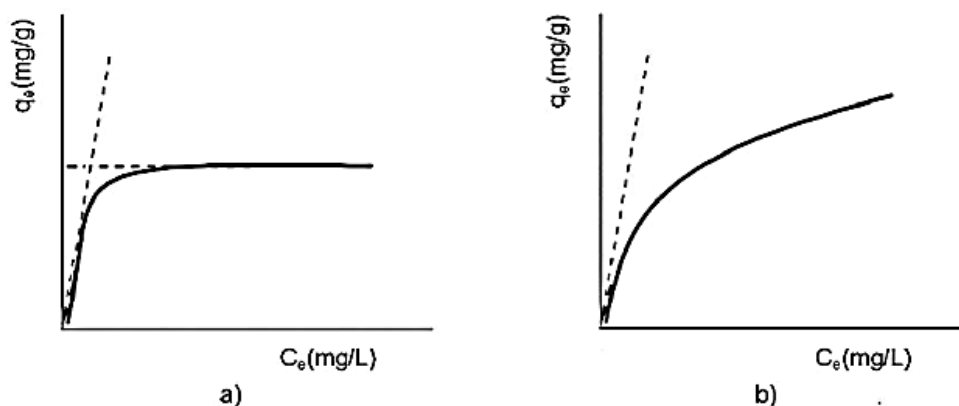


Figura 2.2 Curvas características de las isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich

Los modelos de isoterma permiten definir la capacidad de adsorción de los materiales, es decir relaciona la cantidad de sorbato removida por el adsorbente 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 (Figura 2.2) para describir esta relación entre sorbato y adsorbente (Witek et al., 2011; Yong et al., 2010).

La isoterma de Langmuir (Ecuación 7) tiende a un límite de adsorción, que se puede interpretar como un recubrimiento completo de la superficie del adsorbente por una cantidad máxima de adsorbato (límite de monocapa), este tipo de isoterma está relacionada con superficies homogéneas. Si las superficies son

heterogéneas, las isothermas de adsorción no presentan un límite claro de adsorción en monocapa, se trata de una isoterma de Freundlich (Ecuación 8) (Wang y Chen, 2009).

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (7)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

donde q_{max} y q_e son las capacidades de adsorción máxima y de equilibrio respectivamente (mg/g), C_e es la concentración de sorbato al equilibrio en la solución acuosa (mg/L) y b , K_f y n son constantes.

2.4.4 Parámetros termodinámicos

A partir de los datos de equilibrio obtenidos de las isothermas se determinaron los parámetros termodinámicos; energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS), estos permitieron estimar la factibilidad del proceso, así como el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción (Almeida *et al.*, 2009).

Valores negativos de ΔH indican que se trata de un proceso exotérmico y valores negativos de ΔG muestran que se trata de una adsorción espontánea. De acuerdo a los valores de la entalpía se puede diferenciar entre 2 tipos de adsorción; valores menores a 84 kJ/mol corresponden a la fisisorción, mientras que valores entre 84 y 420 kJ/mol corresponden a la quimisorción (Errais *et al.*, 2011).

Los cambios de entropía ocurren como resultado de dos procesos; un cambio positivo de entropía indica un incremento en el desorden, por ejemplo en la deshidratación del adsorbente y del colorante, y el otro, un cambio negativa de entropía, como la formación de enlaces colorante-adsorbente después de la deshidratación del colorante (Roulia y Vassiliadis, 2008).

Para calcular ΔH y ΔS se utiliza la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 9) (Roulia y Vassiliadis, 2008).

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del material adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de Pb (II) en solución al equilibrio (mg/L) y R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol K) y T es la temperatura (K).

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs se utiliza la ecuación 10 (Chang, 2007).

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (10)$$

2.5 Pruebas de adsorción en columna de lecho empacado

Se realizaron las pruebas de adsorción en continuo en una columna de vidrio de 1 cm de diámetro, acondicionada con un soporte de polipropileno para el adsorbente. Utilizando una bomba peristáltica, se alimentó en flujo ascendente una solución acuosa de Pb (II) con una concentración (C_0) de 10 y 30 mg/L a un flujo (Q) de 3 mL/min con tres alturas de lecho empacado diferentes (H) de 2, 4 y 6 cm, correspondientes a 0.423, 0.847 y 1.27 g de perlas AL-RZM 1:4 en base seca, respectivamente. Los experimentos se realizaron a 25°C y a un pH de solución de 5.

Las muestras fueron tomadas a diferentes tiempos (volúmenes) y se midió la concentración de Pb (II) presente en la solución mediante espectroscopia de absorción atómica.

2.5.1 Determinación de parámetros experimentales

Una de las principales herramientas utilizadas en la investigación del rendimiento de las columnas de adsorción es el cálculo de varios parámetros a partir de curvas de ruptura experimentales (Lodeiro *et al.*, 2006). El tiempo de saturación (t_s) y el volumen de saturación (V_s) corresponden al tiempo en que la concentración del ion metálico a la salida se mantuvo constante a valores cercanos a la C_0 (Morosanu *et al.*, 2017).

Las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente permitieron determinar los parámetros de respuesta dinámicos del proceso de adsorción utilizando el procedimiento desarrollado por Gupta *et al.*, (2010). La cantidad de Pb (II) retenida en el punto de saturación, q_{total} (mg), es igual al área debajo de la gráfica de la concentración de Pb (II) adsorbida, C_{ad} ($C_{ad} = C_0 - \frac{C_t}{C_0}$) (mg/L) contra el tiempo (min) y se calcula a partir de la Ecuación 11, donde las unidades de Q son mL/min.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (11)$$

La capacidad máxima en la columna por unidad de peso seco de perlas (q_s , mg/g) se determinó con la Ecuación 12:

$$q_s = \frac{q_{total}}{m} \quad (12)$$

La cantidad total de iones Pb (II) enviada a la columna (W_{total} , mg) se calcula a partir de la ecuación 13:

$$W_{total} = \frac{C_0 * Q * t_{total}}{1000} \quad (13)$$

El porcentaje de eliminación (R_s , %) de plomo en la columna se calculó de acuerdo con la ecuación 14.

$$R_s = \frac{q_{total}}{W_{total}} * 100 \quad (14)$$

Los parámetros experimentales se calcularon a partir de resultados experimentales obtenidos de las curvas de ruptura.

2.6 Regeneración del material adsorbente

Se llevó a cabo la regeneración del adsorbente durante 5 ciclos de adsorción – desorción en continuo para determinar si el material adsorbente disminuye su capacidad de adsorción o se degradaba. Se preparó un lecho empacado de 1 cm de perlas AL-RZM 1:4, saturado con una solución de 30 mg/L de Pb (II) durante 5 horas, después para la regeneración se utilizó una solución de ácido nítrico con un pH de 3 (0.001 M) la cual se hizo circular por 2.5 horas, tomando muestras cada 10 minutos. Después de cada ciclo las perlas tratadas con la solución ácida se lavaron con agua destilada a un pH de 5 (acorde con el pH de la solución acuosa de Pb (II)) para evitar cambios bruscos en las condiciones de operación de la columna en el siguiente ciclo de saturación y regeneración. La concentración del ion Pb (II) se midió antes y después de saturar el material.

3. Resultados

A continuación se presentan los resultados de los experimentos realizados, referidos a la síntesis, caracterización, pruebas en lotes, continuo y la regeneración del material.

3.1 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.

3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

En la Figura 3.2, se presentan los espectros de FTIR obtenidos el raquis de *Zea mays* sin soporte de alginato (RZM), así como para las perlas de RZM-AL proporción 1:4; antes (AL-RZM) y después de la adsorción de Pb (II) (RZM-AL-Pb²⁺). Para el AL-RZM, a un número de onda de 3324 cm⁻¹ se observa una banda amplia, que indica la vibración de los grupos OH⁻, el pico que se observa a 2924 cm⁻¹ describe vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C-H, representativos de los grupos CH₂, a 1605 cm⁻¹ se encuentra la vibración por alargamiento del grupo carbonilo C=O perteneciente al grupo carboxilo, el pico a 1420 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de estiramiento C-C en el anillo aromático del alginato, a 1244 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 confirma la presencia de grupos hidroxilos presentes en la estructura cíclica y característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el RZM (Tan *et al.*, 2010; Petrović *et al.*, 2016; Guyo *et al.*, 2015).

En el RZM se observa un par de bandas a 2356 cm⁻¹ y 2341 cm⁻¹, producidas por vibraciones P-H (fosfinas), mismas que para las perlas no se encuentran presentes quizá como consecuencia del proceso de síntesis, incluso se observan diferentes desplazamientos entre las perlas RZM-AL y el RZM lo cual denota una

estructura distinta una vez que el RZM es soportado en alginato y es sometido al proceso de maduración y entrecruzamiento con la solución de CaCl_2 .

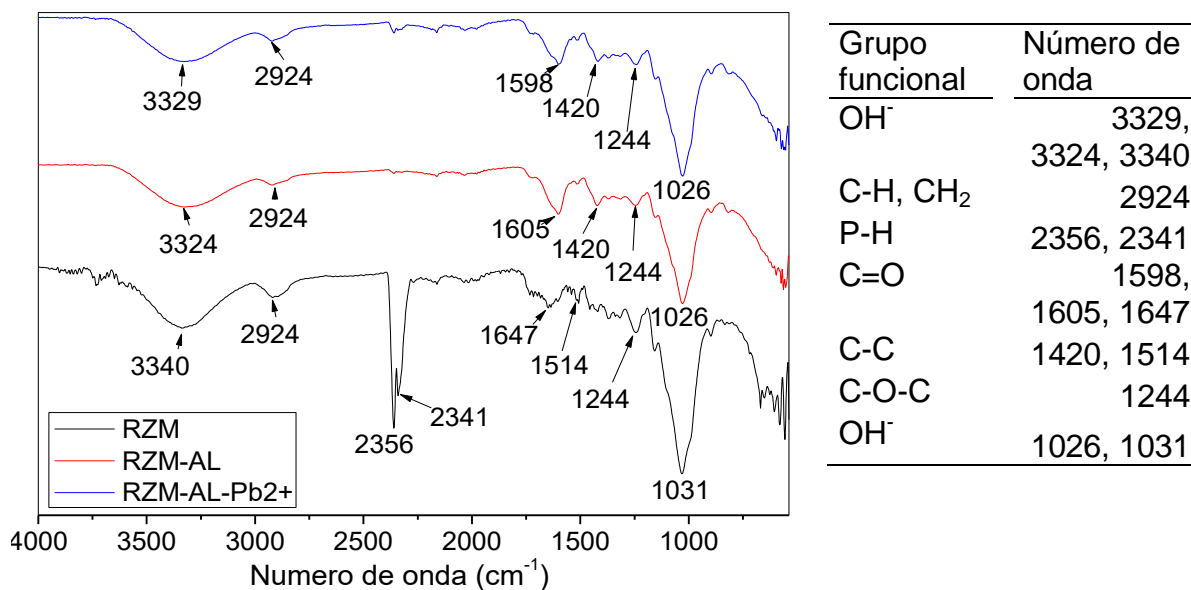


Figura 3.1. Espectro de FTIR de RZM y perla de RZM-AL proporción 1:4 antes y después del proceso de adsorción de Pb^{2+} .

La banda del grupo funcional carboxilo sufrió un desplazamiento debido a la posible formación de un complejo con el $\text{Pb}(\text{II})$ observándose en el espectro para las perlas RZM-AL, la banda de los grupos OH^- sufre un desplazamiento a 3329 cm^{-1} , estos han sido reportados como responsables de la remoción de algunos iones metálicos (El Halah *et al.*, 2018) como el $\text{Pb}(\text{II})$. Otra evidencia de interacción entre los grupos funcionales del RZM-AL y los iones de $\text{Pb}(\text{II})$ es debido a vibraciones asimétricas del grupo C=O que se encuentra a 1605 cm^{-1} el cual se desplazó a 1598 cm^{-1} .

Algunas bandas de absorción coinciden con otros estudios realizados con 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^- , -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).

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una herramienta útil para observar los cambios en la textura de la superficie y la morfología del adsorbente (Yuvaraja *et al.*, 2014; Nembr *et al.*, 2015). Las micrografías obtenidas para las perlas RZM-AL 1:4 se presentan en la figura 3.2.

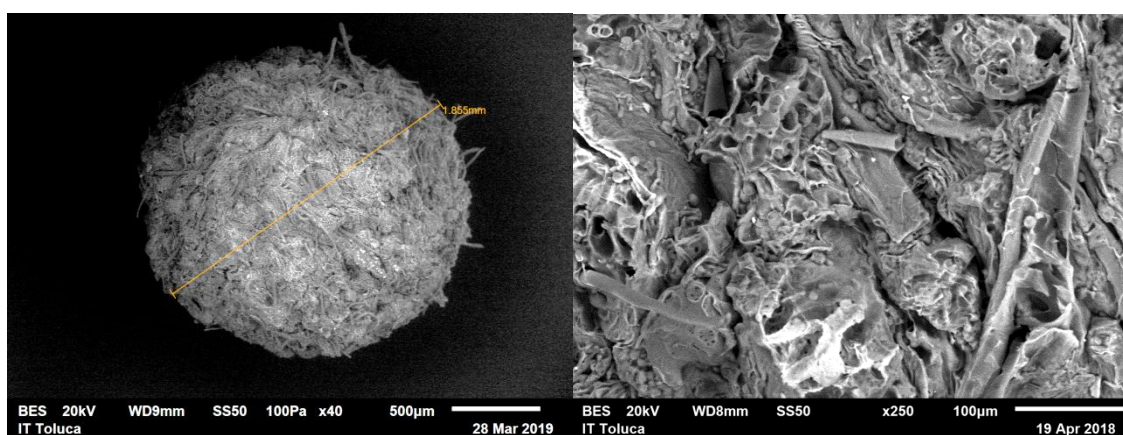


Figura 3.2 Micrografías SEM de RZM-AL

Se midió el diámetro de 10 perlas de RZM-AL, se obtuvo un diámetro promedio de $1.85 \pm 0.2 \text{ mm}$. Además, se observa que la superficie del material exhibió una morfología de superficie rugosa y porosa, estas irregularidades pueden ser favorables para el proceso de adsorción de iones metálicos.

En la Figura 3.3 se muestran los espectros del análisis de EDS para las perlas antes y después de la adsorción, se observa la presencia principalmente de C, O, y Ca antes del proceso de adsorción. Por lo tanto, CaCl_2 fue importante en la formación de la perla (Ren *et al.*, 2016), además se observó la presencia de silicio (Si), la presencia de estos elementos minoritarios son comunes en el *Zea mays*, debido al mecanismo de transporte de nutrientes para el crecimiento de la planta (Juárez, 2014). Después del proceso de adsorción, se observa la presencia de Pb

(II), esto mostró la acumulación de iones metálicos en la superficie del material (Vijayalakshmi *et al.*, 2017).

Este resultado muestra que existe una interacción entre los iones Pb (II) y los sitios activos presentes en las perlas de RZM-AL y por lo tanto tienen el potencial de actuar como buen adsorbente para la eliminación de Pb (II) de solución acuosa.

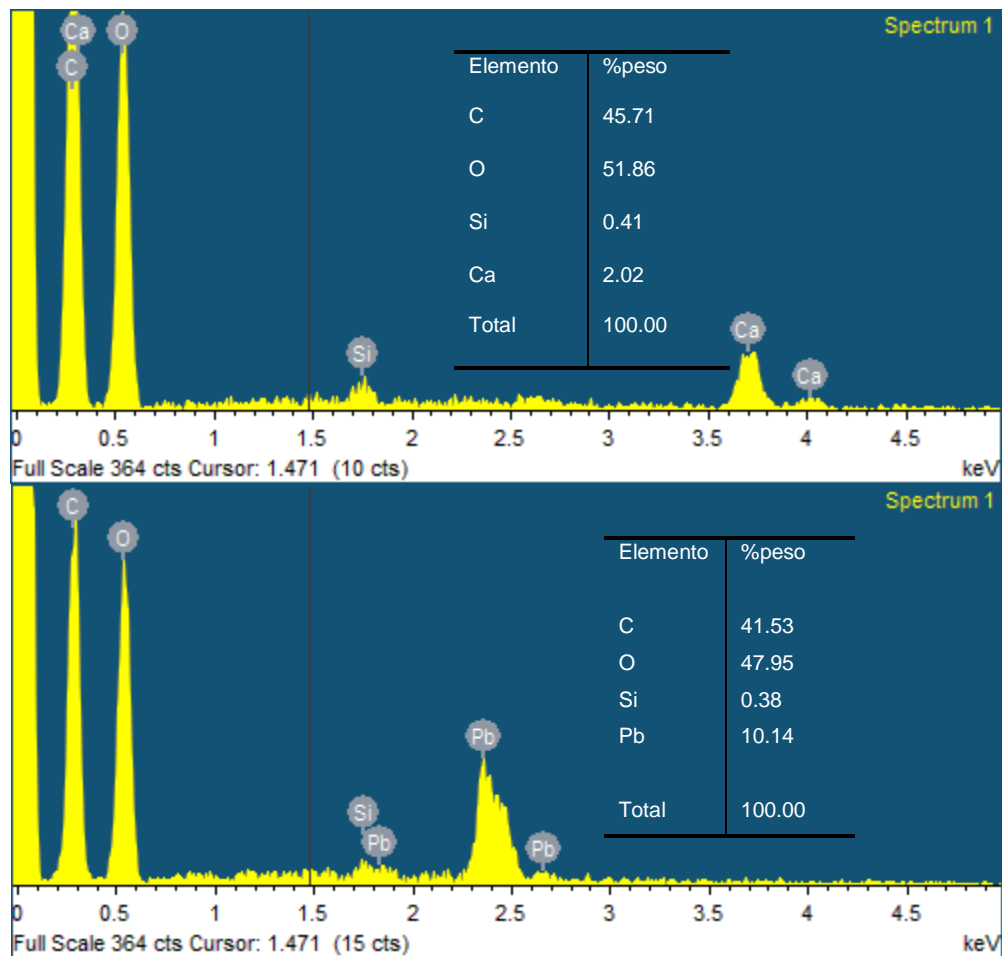


Figura 3.3 Análisis EDS de RZM-AL a) antes y b) después de la adsorción de iones Pb (II)

3.1.3 Punto de carga cero (pH-pcz)

En la Figura 3.4 se muestra un valor de pH de 4.6 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 con carga positiva y negativa es igual. Debajo de este valor de pH la carga superficial de las perlas es positiva y puede adsorber 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).

Además, conocer la carga de un adsorbente es importante para determinar la interacción del adsorbente con el adsorbato y de esta manera entender mejor el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

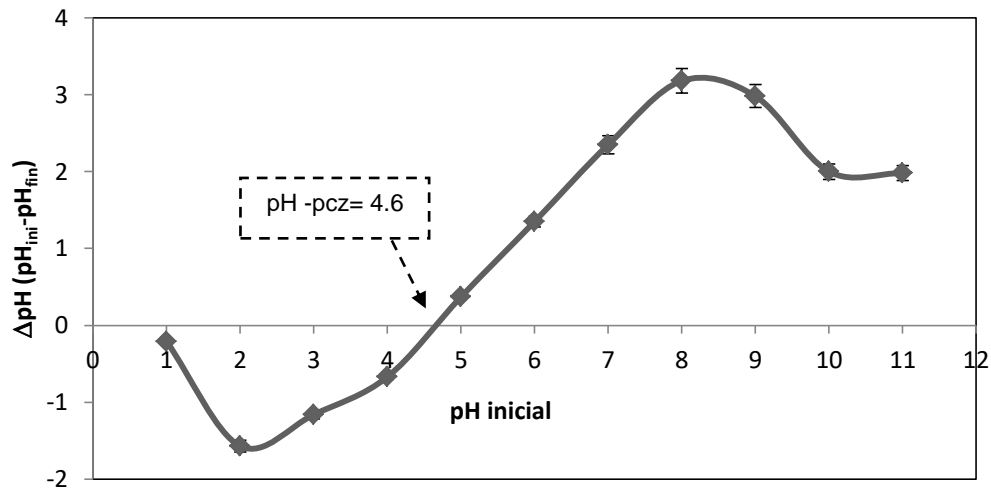


Figura 3.4 Punto de carga zero de la perla de AL-RZM proporción 1:4

Como puede observarse en la Figura 3.4, los puntos correspondientes al $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 1, 9, 10 y 11 no siguen la tendencia de los demás puntos experimentales, dicho efecto puede atribuirse a que en esas condiciones la estructura de las perlas se colapsa dando como resultado un comportamiento diferente (Hernández *et al.*, 2013).

3.1.4 Cinética de hinchamiento en agua

En la figura 3.5 se muestra el hinchamiento de las perlas AL-RZM 1:4 cuando se ponen en contacto con agua, el hinchamiento máximo de las perlas fue de 150% el cual se alcanza a los 35 minutos; se observó que las perlas superan el 50% de su peso a los 5 minutos mientras que a los 10 minutos lo duplican.

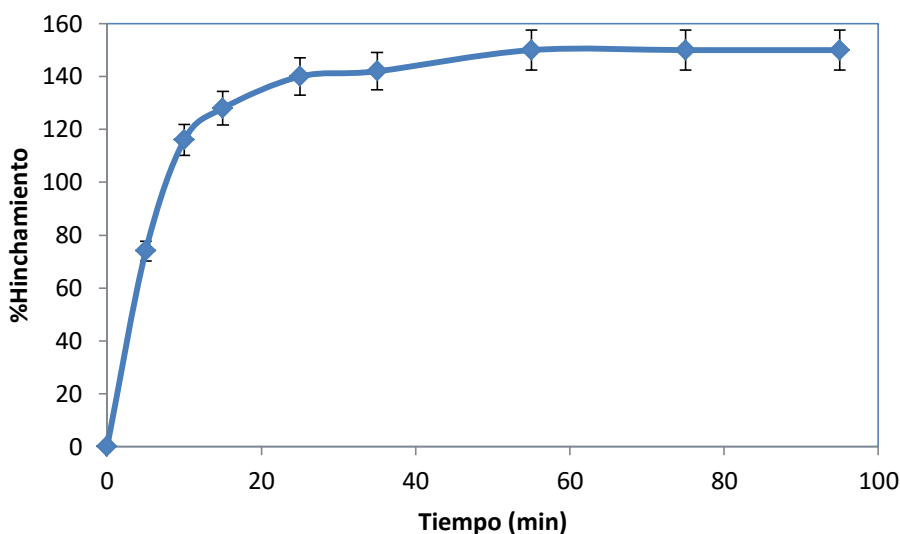


Figura 3.5 Hinchamiento en agua de las perlas AL-RZM

3.2 Pruebas de adsorción en lotes

Con el objetivo de evaluar la adsorción de las perlas RZM-AL, se realizó una prueba de cinética y variación del pH sobre el efecto de la capacidad de adsorción, así como isotermas a tres diferentes temperaturas.

3.2.1 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de Pb (II)

La adsorción de iones metálicos se ve afectada en gran medida por el pH de la solución ya que el pH afecta tanto al adsorbente, como a la especie en la que se encuentra al ion metálico en solución (Makeswari *et al.*, 2016). El pH de la solución influye en las propiedades de los adsorbentes, la disponibilidad de iones metálicos en solución y el número de sitios de unión en el adsorbente (Vijayalakshmi *et al.*, 2017).

El efecto del pH sobre la adsorción de iones Pb (II) se presenta en la Figura 3.6, donde se observa que en un pH de 3 a 6 el porcentaje de remoción es relativamente igual para todos los casos (96.8-98.2%).

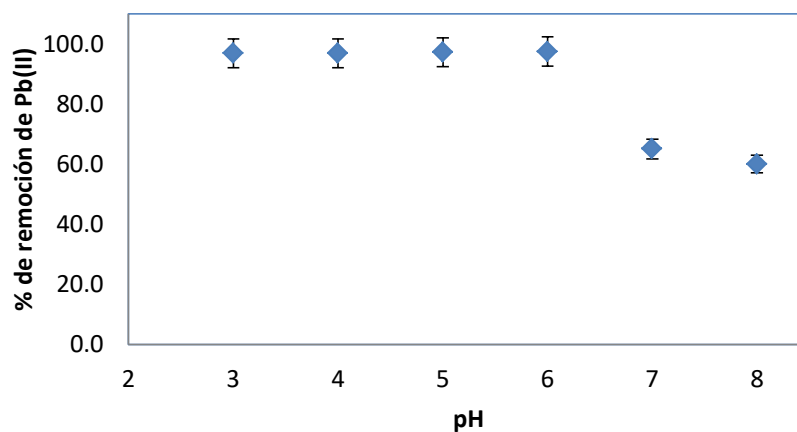


Figura 3.6. Influencia del pH sobre el % de remoción de Pb (II)

A partir de valores de pH de 7 se observó una disminución del porcentaje de remoción en aproximadamente un 50% posiblemente debido a la precipitación del Pb^{2+} en forma de $Pb(OH)_2$, como se puede ver en el diagrama de especies de la Figura 3.7 (García y Colín, 2010)

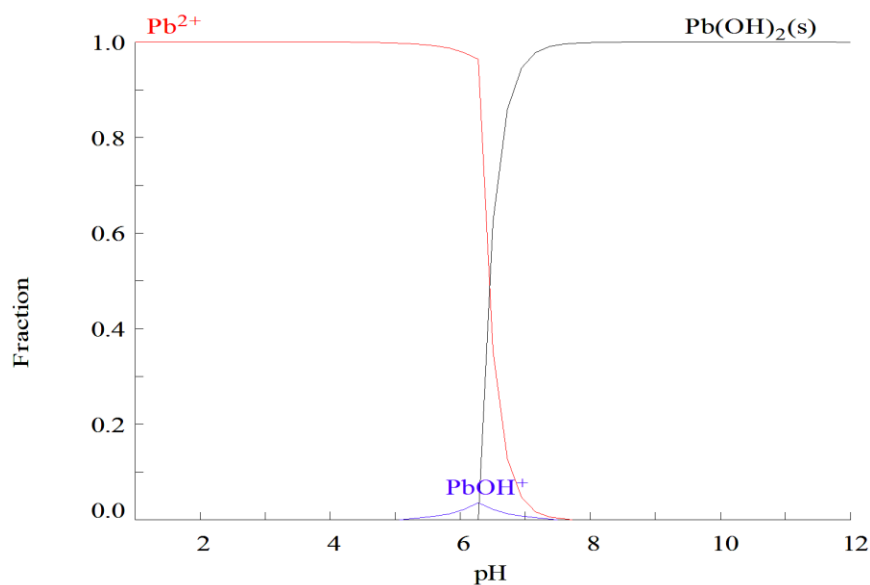


Figura 3.7 Diagrama de especies del Pb (II) a 10 mg/L

3.2.3 Cinética de adsorción (lotes)

La velocidad a la que tiene lugar un proceso de sorción es de importancia práctica y también es útil para el diseño del proceso. Se sabe que hay varias etapas de control de velocidad en el proceso de sorción, que incluyen el transporte del sorbato en la solución a la superficie sorbente, difusión a través de la capa límite que rodea las partículas sorbentes, transporte desde la superficie a los sitios activos interiores y sorción a través de interacciones físicas o enlaces químicos (Nadeem *et al.*, 2015).

Las curvas de cinética (Figura 3.8) a diferentes temperaturas muestran que el proceso de adsorción fue relativamente rápido dentro de los primeros 30 minutos aproximadamente, alcanzando el equilibrio de $q_e=2.04$ mg/g, con mínimas diferencias para las tres temperaturas, se observa en las curvas cinéticas que a 40 °C el equilibrio se alcanza más rápido en comparación con 50 y 25°C, esto concuerda con las constantes de velocidad (K_1 y K_2) mostradas en la tabla 3.1.

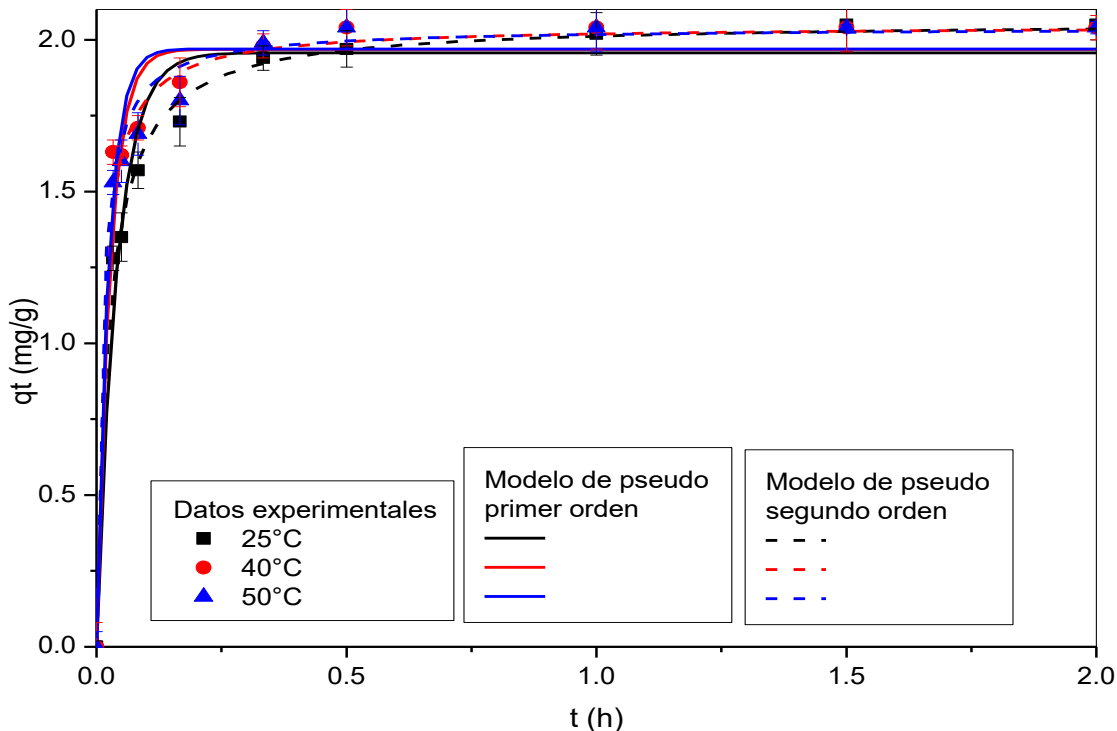


Figura 3.8 Cinéticas de adsorción para Pb (II) con RZM-AL a diferentes temperaturas

Los datos experimentales para la adsorción de Pb (II) en RZM-AL a las diferentes temperaturas se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden, los ajustes se presentan en la figura 3.8, donde los puntos representan los datos experimentales, la línea sólida representa el ajuste al modelo de pseudo primer orden (Lagergren) y la línea punteada representa el ajuste al modelo de pseudo segundo orden (Ho y McKay, 1998).

La tabla 3.1 muestra los parámetros cinéticos obtenidos del análisis de datos experimentales. El modelo de pseudo primer orden mostró valores R^2 ligeramente más bajos en comparación con el modelo de Ho. Además, la capacidad de adsorción de equilibrio (q_e) calculada a partir del modelo de pseudo primer orden no concuerda con la capacidad experimental (q_e exp). Estos resultados indican que la adsorción de Pb (II) en RZM-AL no se ajusta en el modelo de Lagergren. Por el contrario, el valor R^2 para la forma linealizada de la ecuación de Ho y McKay fue en todos los casos superior a 0.99, mostrando una gran afinidad de los datos experimentales para este modelo. Además, el valor de q_e , calculado a partir del modelo de pseudo-segundo orden dio un valor parecido al valor de q_e exp.

Tabla. 3.1 Parámetros cinéticos de la adsorción de Pb (II) en RZM-AL

T(°C)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			q_e exp (mg/g)
	K_1 (1/h)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (mg/g h)	q_e (mg/g)	R^2	
25°C	24.83	1.95	0.964	20.22	2.06	0.995	2.05
40°C	42.00	1.97	0.966	40.31	2.04	0.991	2.04
50°C	37.24	1.97	0.966	41.5	2.04	0.992	2.04

Se observó que la temperatura influyó sobre la velocidad de adsorción, ya que a 40 °C se lleva a cabo este proceso más rápido ($K_2= 44.31$ mg/g h) en comparación con 25 °C, sin embargo esta velocidad disminuye si aumenta la temperatura a 50°C ($K_2= 36.34$ mg/g h), este fenómeno puede ser debido a que con un aumento controlado de temperatura la rapidez de difusión de los iones metálicos sobre la

superficie del adsorbente mejora la interacción con los grupos funcionales, pero un aumento de temperatura por arriba de los 40 °C provoca que el proceso de adsorción pase por un proceso temporal de desestabilización hasta mejorar la interacción de los iones en solución y el sitio activo, logrando alcanzar prácticamente el mismo valor de capacidad de adsorción en el equilibrio.

El modelo pseudo segundo orden también describió la cinética de adsorción de Pb (II) en residuos de té (Amarasinghe y Williams, 2007), corteza de pino (Gundogdu *et al.*, 2009), hojas modificadas de árbol de *Moringa oleifera* (Reddy *et al.*, 2010), cáscara de naranja (Lasheen *et al.*, 2012), *Trifolium resupinatum* (Athar *et al.*, 2013) y cáscaras de maní (Tasar *et al.*, 2014).

3.2.4 Isotermas de adsorción

En la figura 3.9 se muestra las isotermas de adsorción a temperaturas de 25, 40 y 50 °C obtenidas experimentalmente, donde los puntos representan los datos experimentales, en las cuales se observa que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial del metal en solución y con la temperatura.

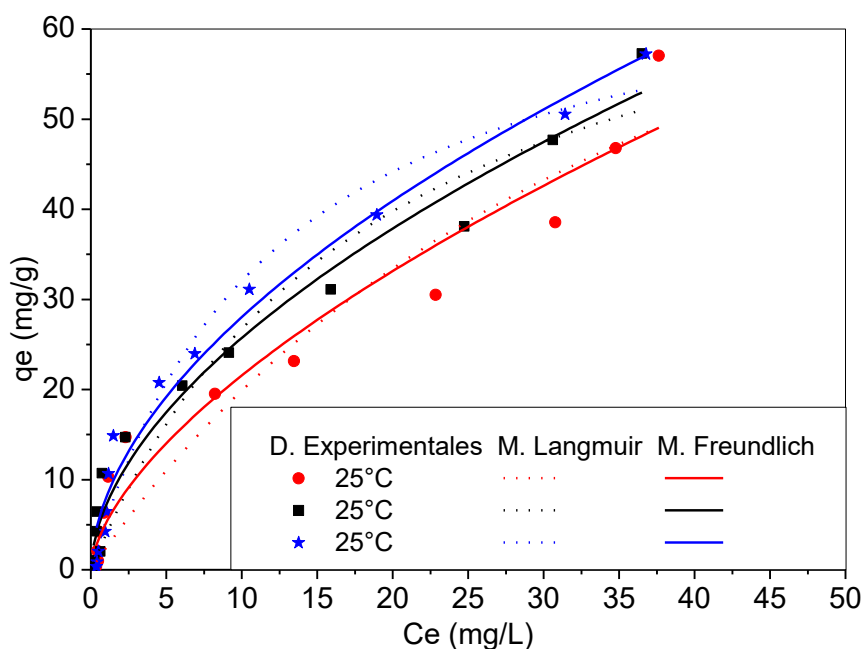


Figura 3.9 Isotermas para la adsorción de Pb (II) en AL-RZM a tres temperaturas

Los datos experimentales en el rango de concentración estudiado para Pb (II) tienen la forma de la isoterma de Freundlich, sin embargo, como comparativo se ajustaron a los de Langmuir y Freundlich, como se observa en la figura 3.9, donde los puntos representan los datos experimentales y la línea sólida y punteada los ajustes a Freundlich y Langmuir, respectivamente, en tres diferentes temperaturas de trabajo 25, 40 y 50°C.

De acuerdo a los coeficientes de correlación para Pb (II) (Tabla 3.2), los datos de equilibrio para las tres temperaturas los describe mejor el modelo de Freundlich al presentar una menor dispersión en los datos y un valor del coeficiente de correlación más cercano a uno. El valor experimental de $q_{\max \text{ exp}}$ leído directamente en las isotermas fue de 58.3, esto para el intervalo de concentración de 2 a 300 mg/L en el que se realizaron los experimentos.

Tabla 3.2 Parámetros de isotermas para la adsorción de Pb (II) en RZM-AL

T(°C)	Langmuir			Freundlich			
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	1/n	R^2
25°C	70.92	0.023	0.91	1.79	1.5	0.66	0.95
40°C	75.99	0.052	0.94	5.16	1.27	0.78	0.97
50°C	77.55	0.082	0.97	7.11	1.39	0.71	0.97

El modelo de Freundlich propone un proceso de adsorción que se presenta en múltiples capas con una superficie heterogénea, además asume que la capacidad de adsorción depende de la concentración del sorbato en solución, por lo que a medida que aumenta, también lo hace la capacidad (Febrianto *et al.*, 2009; Moyo *et al.*, 2013).

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 (Foo y Hameed, 2010; Guyo *et al.*, 2015). El

valor de $1/n$ a partir de los datos experimentales mediante la isoterma de Freundlich fue de 0.66 hasta 0.78 por lo que se puede considerar que la intensidad en la interacción entre el ion metálico (Pb^{2+}) y el sitio activo es adecuada para la remoción del mismo.

De acuerdo con la capacidad máxima de adsorción estimada experimentalmente ($q_{max\ exp} = 58.3\ mg/g$) en el rango de concentración estudiado (2 a 300 mg/L), se observó que las perlas de AL-RZM son comparables con el bagazo de agave tal como se puede ver en la tabla 3.3, sin embargo es menos eficiente que la cáscara de mango soportada en perla de alginato. Las diferencias observadas entre los distintos adsorbentes son producto de la variación en las condiciones experimentales y la naturaleza del adsorbente, tales como pH, concentración de sorbato, cantidad de adsorbente, temperatura y el acondicionamiento de la biomasa, ya que algunas son usadas en su forma natural o modificada por tratamiento químico.

Tabla 3.3. Capacidad máxima de adsorción de Pb(II) en biosorbentes

Material	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	Referencias
Perlas de AL-RZM	58.3	<i>En el presente trabajo</i>
Perlas de corteza de manglar	10.84	Siti Nur <i>et al.</i> , 2015
Perlas de cáscara de mango	232	Nadeem <i>et al.</i> , 2016
Cáscara de coco	2.79-5.91	Bhatnagar <i>et al.</i> , 2010
Cáscara de almendra	8.08	Petrović <i>et al.</i> , 2016
Bagazo de agave	54.29	Petrović <i>et al.</i> , 2016

3.2.5 Parámetros termodinámicos

Los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos de las isotermas asociadas al proceso de biosorción de Pb (II) se muestran en la Tabla 3.4, estos, reflejan la factibilidad y la naturaleza espontánea del proceso; así, el cambio de energía libre (ΔG), el cambio de entalpía (ΔH) y el cambio de entropía (ΔS),

representan un papel importante en la predicción del comportamiento de adsorción debido a relación con la temperatura. Valores negativos de ΔH indican que se trata de un proceso exotérmico y valores positivos hablan de un proceso endotérmico y la tendencia a valores negativos de ΔG muestra que se trata de un proceso de adsorción espontánea. Por otra parte valores de ΔS cercanos a cero indican la reversibilidad del proceso (Flores *et al.*, 2016).

Tabla 3.4 Parámetros termodinámicos de adsorción de Pb (II)

Temperatura (°C)	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
25	-1.6		
40	-2.347	10.625	0.041
50	-2.602		

Se presentó un valor de $\Delta H=10.625$ kJ/mol para las perlas RZM-AL que representa una reacción endotérmica, ΔG presenta una tendencia negativa lo que indica una adsorción espontánea. La magnitud de ΔH está relacionada con el mecanismo de reacción. Si ΔH presenta valores menores a 84 KJ/mol corresponde a un proceso de fisisorción, mientras que valores de entre 84 y 420 kJ/mol corresponde a un proceso de quimisorción (Errais *et al.*, 2011). El valor obtenido de 10.625 KJ/mol indica que el proceso de adsorción predominante es físico, también se observó una $\Delta S=0.041$ kJ/mol, lo cual indica de que el material podría ser regenerado.

3.3 Pruebas de adsorción en columna (curvas de ruptura)

Las curvas de ruptura obtenidas para la remoción de Pb (II) mediante AL-RZM 1:4 se observan en la Figura 3.10. Estas fueron obtenidas para dos concentraciones de solución inicial (C_0) (10 y 30 mg/L), tres alturas de lecho (H) (2, 4 y 6 cm), manteniendo un flujo (Q) constante de 3 mL/min.

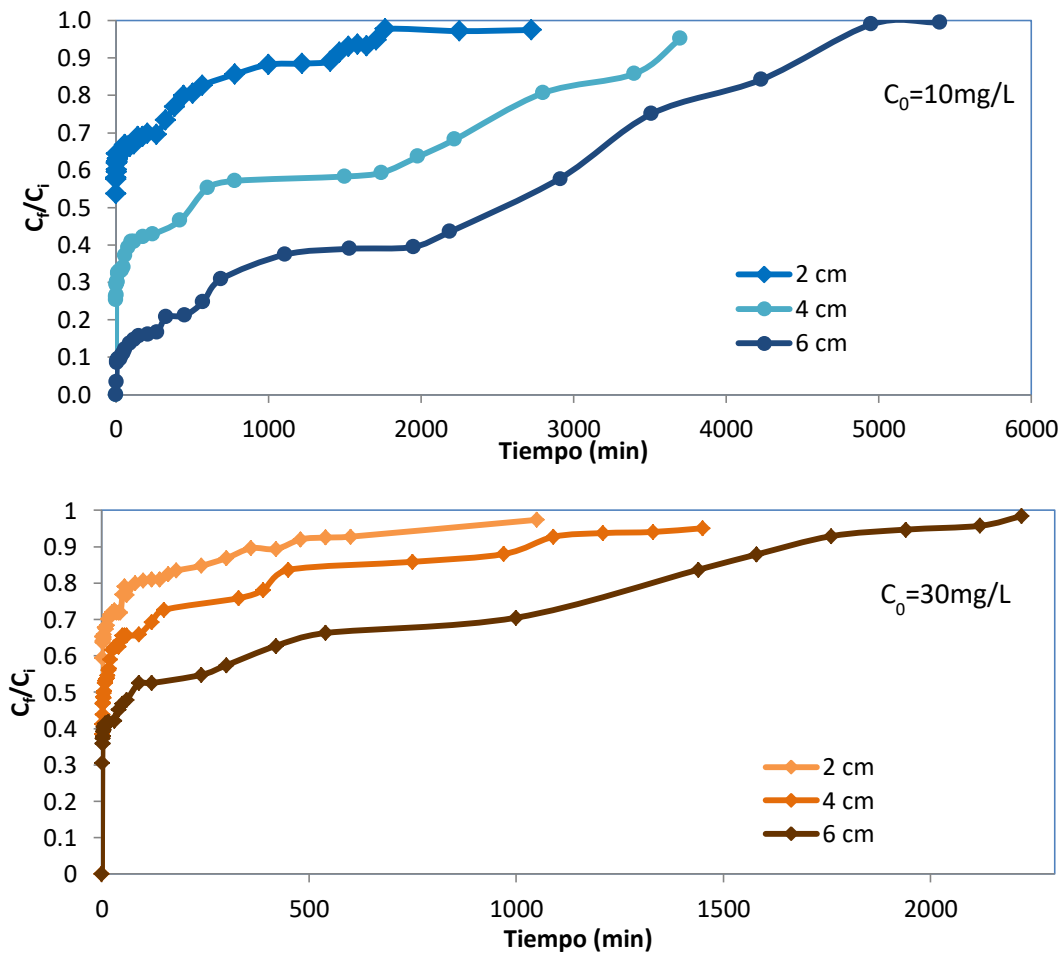


Figura 3.10 Curvas de ruptura para la adsorción de Pb(II)

Se puede observar que en las curvas de ruptura obtenidas para el proceso de adsorción de Pb^{2+} no se vio la forma característica a manera de "S" esto debido a que el rango de concentración y flujo de la solución utilizada fueron relativamente altos, y principalmente debido a que al inicio del proceso la adsorción se lleva a cabo rápidamente como se observó en la constante cinética determinada, sin

embargo en un proceso en continuo no se alcanza la saturación rápidamente, esto quizá como consecuencia de una posible competencia por los sitios activos por parte de los iones metálicos en la disolución de Pb^{2+} y que con el paso del tiempo es posible inicie un proceso de difusión no interna hasta lograr casi la saturación del material adsorbente.

Los parámetros obtenidos a partir de la curva de ruptura son: tiempo de saturación (t_s) al cual se determinó la capacidad de adsorción del material (q_{total}), el tiempo medio de servicio al que se alcanza la mitad de la concentración inicial ($\tau_{0.5}$) a la salida de la columna, la altura de la zona de transferencia al tiempo de saturación (Z_m) y el porcentaje de remoción (R_s) se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Parámetros experimentales de las curvas de ruptura para Pb(II)

Parámetro	Pb(II)					
	v (mL/min) = 3					
C_0 (mg/L)	10			30		
m (g) base seca	0.423	0.846	1.27	0.423	0.846	1.27
H (cm)	2	4	6	2	4	6
A	314.2	1267.0	2250.0	107.88	232.26	541.07
q_{total} (mg/g)	22.28	44.87	57.14	22.95	24.67	38.34
m_{total} (mg)	81.75	111	162	94.5	130.5	199.8
% de remoción	11.53	34.24	41.67	10.27	16.01	24.37
t_{sat} (min)	3706	4290	6115	1308	1564	2491
$\tau_{0.5}$ (min)	0.5	507	2510	0.5	5.86	77.82
Z_m (cm)	1.99	3.52	3.53	1.99	3.98	5.81

En la tabla 3.4 se puede observar un mayor tiempo medio de servicio de la columna a mayor altura de lecho, para el caso de 30 mg/L, el tiempo de saturación se extiende de 1308 a 2491 minutos cuando la altura aumento de 4 a 6 cm, por otro lado, la capacidad de la columna aumenta (q_{total}), esto podría atribuirse al

incremento en el número de sitios activos en el lecho debido a la cantidad de material empacado (Vijayaraghavan *et al.*, 2015 y Mishra *et al.*, 2013).

El cambio la concentración inicial de Pb (II) tuvo un efecto significativo en las curvas de ruptura, como se ilustra en la Figura 3.11, a menor concentración el tiempo de saturación aumenta. Este comportamiento podría explicarse por el hecho de que al tener más iones Pb (II) debido a una concentración más alta, los iones metálicos cubren los sitios de sorción rápida. (Morosanu *et al.*, 2017).

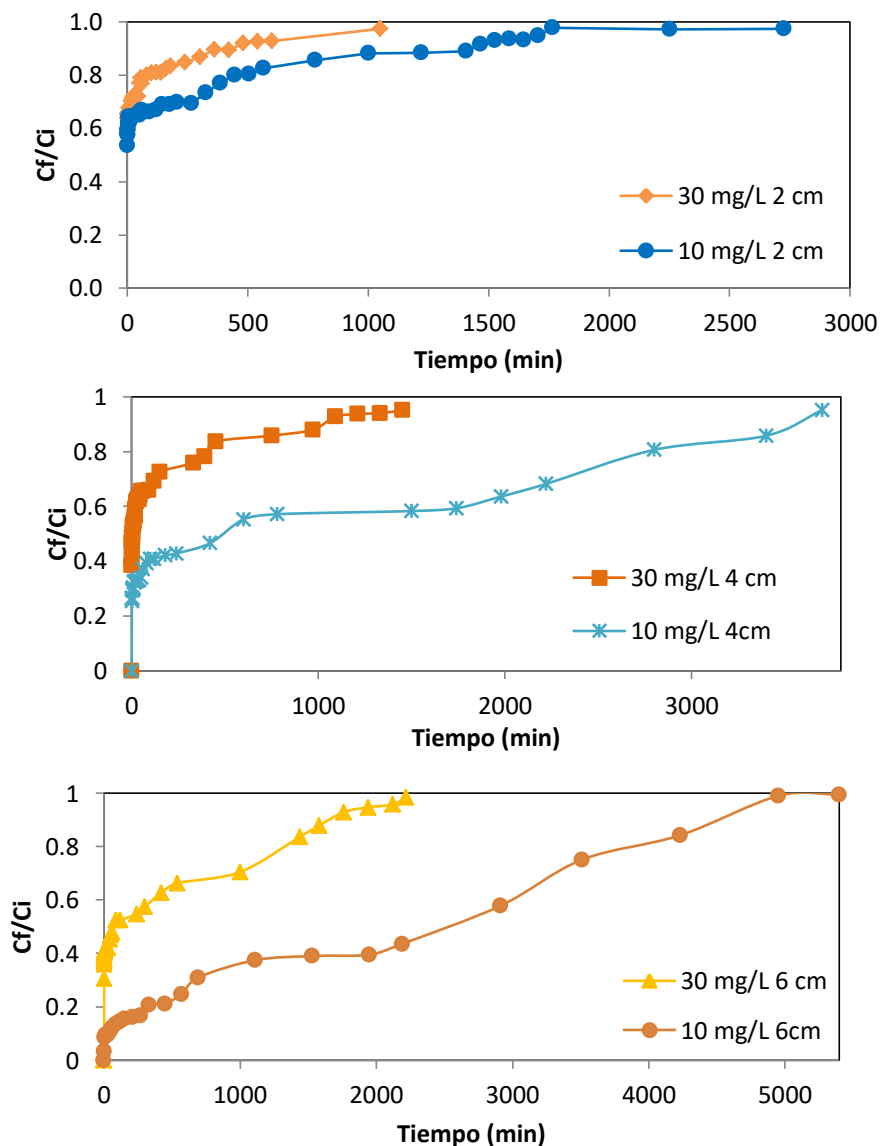


Figura 3.11. Efecto de C_0 sobre las curvas de ruptura para la adsorción de Pb (II)

Los valores de los parámetros experimentales resumidos en la Tabla 3.4 indican que la saturación para una C_0 de 10 mg/L y una H de 2 cm el t_s es de 3706 min, disminuyendo a 1308 cuando la concentración aumentó a 30 mg/L; para una concentración de efluente de Pb (II) menor (10 mg/L) y una H de 4 cm se observó que la saturación estuvo en 4290 min, mientras que para 30 mg/L el t_s estuvo en 1564 min, el mismo comportamiento se observó para la altura de 6 cm.

Un aumento en la concentración de alimentación se asocia con una mayor cantidad de iones metálicos para la misma cantidad de adsorbente y, como resultado, se obtuvo un volumen menor de agua tratada antes de que el lecho de sorción se saturara.

Cabe mencionar que además del método utilizado en el presente trabajo, desarrollado por Gupta *et al.*, (2010) para el cálculo de los parámetros característicos de las curvas de ruptura se probaron los datos con otros modelos, como el de Thomas, Adams Bohart, Yoon-Nelson, BDST, Dosis Respuesta, sin embargo no se logró un buen ajuste de los datos experimentales, como consecuencia de la forma no convencional de la curva de ruptura, razón por la cual no se reportan en el presente trabajo.

4. Regeneración del material adsorbente

Se realizaron cuatro ciclos sucesivos de adsorción-regeneración en los que se pudo apreciar que el adsorbente RZM-AL, mantiene un porcentaje de adsorción similar en cada uno de los cuatro ciclos. Se observó una disminución del 15% para el cuarto ciclo, comparado con el primero.

En la Figura 3.12 se muestra una comparativa del porcentaje de adsorción y desorción en los diferentes ciclos.

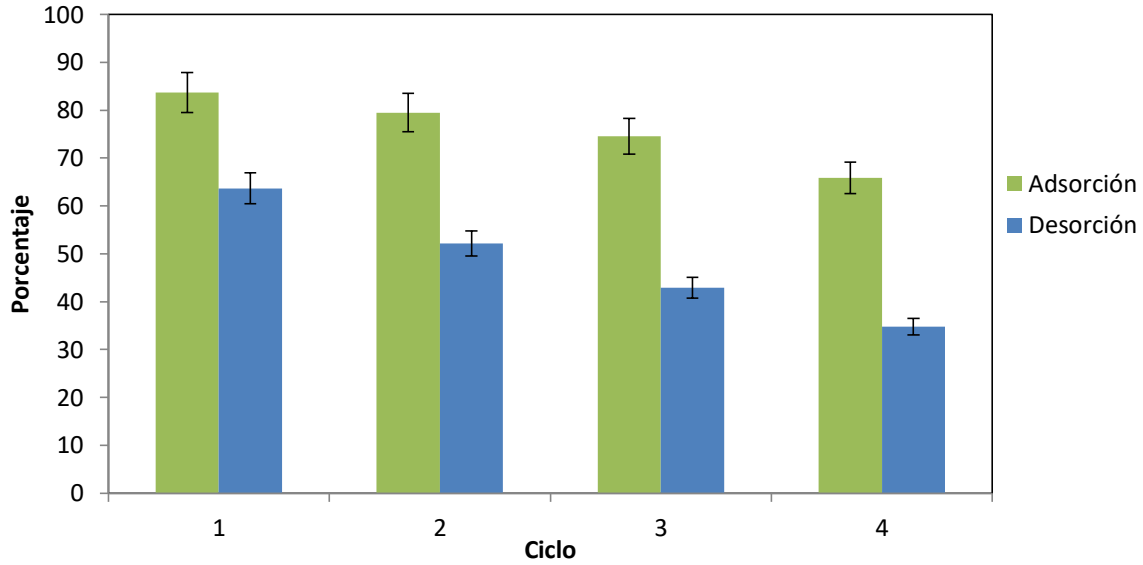


Figura 3.12 Porcentaje de adsorción y desorción en 4 ciclos consecutivos

Por otra parte el porcentaje de desorción, se vio afectado, disminuyendo aproximadamente un 30% para el cuarto ciclo. Ésta disminución de la eficacia de desorción puede deberse a una modificación del adsorbente, debido a un arreglo modificación de los grupos funcionales que los hace más afines al metal, disminuyendo por tanto la capacidad de desorción del ion Pb (II) (Athar *et al.*, 2013).

5. Conclusiones

El pH-pcz resultó de 4.6, 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 remoción de los iones de Pb (II) en solución; las micrografías de las perlas de AL-RZM permitieron observar la porosidad y la superficie rugosa del material.

Las curvas de cinética a diferentes temperaturas muestran que el proceso de adsorción fue relativamente rápido dentro de los primeros 30 minutos aproximadamente, alcanzando el equilibrio de $q_e=2.04$ mg/g, con mínimas diferencias para las tres temperaturas, se observa en las curvas cinéticas que a 40 °C el equilibrio se alcanza más rápido en comparación con 50 y 25°C.

El pH óptimo para la biosorción del Pb (II) fue de 5, ya que a un pH mayor de 6 se precipita en forma de $Pb(OH)_2$.

Las cinéticas de adsorción se ajustaron para el modelo de pseudo segundo orden, además se puede observar que al aumentar la temperatura se alcanza el equilibrio en menor tiempo. Las isotermas estudiadas mostraron que el Pb(II) se ajusta mejor estadísticamente al modelo de Freundlich, para lo cual la superficie del material es heterogénea.

De acuerdo con la capacidad máxima de adsorción estimada a partir de los datos experimentales ($q_{max\ exp} = 58.3$ mg/g) en el rango de concentración estudiado (2 a 300 mg/L), se observó que las perlas de AL-RZM son comparables con el bagazo de, sin embargo, es menos eficiente que la cáscara de mango soportada en perla de alginato.

Se obtuvo un valor de entalpia (ΔH) de 10.62 KJ/mol, quedando en manifiesto que predomina la interacción física del proceso. Por otro lado, respecto al análisis termodinámico se concluyó que el proceso posee una naturaleza espontánea, que es endotérmico.

La concentración inicial de Pb(II) tuvo un efecto significativo en las curvas de ruptura, a menor concentración el tiempo de saturación se produce más tarde.

En los cuatro ciclos sucesivos de adsorción-regeneración que se estudiaron el adsorbente RZM-AL, mantiene un porcentaje de adsorción similar en cada uno de los cuatro ciclos. Por lo tanto, el material puede ser regenerado en el menos 4 ocasiones sin sufrir cambios significativos.

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.

Albert L. y Molina A. (2008). Curso básico de toxicología ambiental en contaminación de ecosistemas. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Editorial Limusa. México. 108, 174-175, 180-181.

Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downsc A.J., Cotteta L. y Mello C.A.D. 2009. "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay". *Journal of Colloid and Interface Science* 332, Pp. 46–53.

Amarasinghe, B.M., Williams, R.A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chem. Eng. J.* 132, 299–309

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*.

Arroyo, M., Sánchez-Montero, J. M., & Sinisterra, J. V. (1999). Thermal stabilization of immobilized lipase B from *Candida antarctica* on different supports: effect of water activity on enzymatic activity in organic media. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(1-2), 3-12.

Athar, M., Farooq, U., Aslam, M., Salman, M., (2013). Adsorption of Pb (II) ions onto biomass from *Trifolium resupinatum*: equilibrium and kinetic studies. *Appl. Water Sci.* 3, 665–672.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2015). Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU. Consultado 23-02-2015 en <http://www.atsdr.gov/>.

Audiffred T. (2013). Adsorción en columnas y lotes,.Tecnológico De Estudios Superiores De Ecatepec, *Revista Universitaria*. Vol. 4, 34-38.

Baird C. (2001). *Química Ambiental*. Editorial Reverte. España. 1ª edición. 406-422.

Bhatnagar A., Vilar J.P., Botelho Cidália M.S., BoaventuraRui A.R. (2010). Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature. *Advances in colloid and Interface Science*.160, 1-15.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- A review. *Journal Chemical Engineering*. 157, 277-296.

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

Castellán, G. W. (1988). *Fisicoquímica*. 2a edición. Ed. Addison Wesley Longman, México.841-846.

Chang Raymond. 2007. *Química*. McGraw Hill Interamericana S.A. de C.V., 9a edición.

Cheetan, P. S. J. 1998. What Makes a good biocatalyst?, *Journal of Biotechnology*. 66. 3-10.

Cosme T. I. (2016), "Biosorción de Pb (II) en muestras acuosas con raquis de *Zea mays*, soportado en alginato de sodio", Tesis de maestría

Errais Emna, Duplay Joelle, Darragi Fadila, M'Rabet Inès, Aubert Amélie, Huber Fabienne y Morvan Gilles. (2011). "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters". *Desalination* 275, Pp. 74–81

El Halah, A., López-Carrasquero, F., & Contreras, J. (2018). Applications of hydrogels in the adsorption of metallic ions. *Ciencia e Ingeniería*, 39(1), 57-69.

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.

Fellenberg G. (2000). *The chemistry of pollution*. New York. Ed. JhonWiley&sons. 3a edición. 82-84.

Foo K.Y., Hameed B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems-A review. *Journal Chemical Engineering*. 156, 2-10.

Flores-Alamo, N., Gomez-Espinosa, R. M., Solache-Ríos, M., García-Rivas, J. L., Zavala-Arce, R. E., & García-Gaitán, B. (2016). Adsorption behaviour of copper onto a novel modified chitosan material: thermodynamic study. *Desalination and Water Treatment*, 57(52), 25080-25088.

García R. y A. Colín-Cruz (2010). "Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge". *Journal of Environmental Management*. 2079-2086.

Ghasem, N., Habibollah Y., Ku Syahidah K. I. (2004). "Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae*". *Bioresource technology*, 2004, vol. 92, no 3, p. 251-260.

Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V.N., Soylak, M., Senturk, H.B., (2009). Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chem. Eng. J.* 153, 62–69.

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, E. M., López, G. Y. R. y García, P. A. (2005), "Evaluación de derivados carboximetilados del alginato de sodio como súper absorbente", *Revista Cubana de Química*. Vol. XVII. 3, 239-240.

Hernández H.K.A, Solache R.M, Díaz N.M.C. (2013) Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process, *Water, Air & Soil Pollution* , 224, 1562–1573.

Ho Y. S. and McKay G. 1998. "A Comparison Of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents". *Trans I. Chem*, Vol. 76. Part B. Pp. 332-339.

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. México, México.

Kunin, R; Tavares, A. y Wilber, G. (2014) New development in the use of ion exchangers and adsorbents as precoatfilter. In: Ion Exchange Technology. D. Naden and M. Streat (eds.), Horwood, Chichester, UK

Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sci.* 14, 202–210.

Lupo, P. B., González, A.C. y Maestro, G. A. (2012). “Microencapsulación con alginato en alimentos”. Técnicas y aplicaciones. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos.*

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.

Makeswari, T. Santhi, P.K. Aswini, (2016). Adsorption of nickel ions by using binary metal oxides from aqueous solution. *Int. J. Adv. Res.* 4, 542–553.

Manahan Stanley E., (2007). *Introducción a la Química Ambiental.* Editorial Reverte. México. 1ª edición. 84-85.

Mishra, V., Balomajumder, C., & Agarwal, V. K. (2013). Adsorption of Cu (II) on the surface of nonconventional biomass: a study on forced convective mass transfer in packed bed column. *Journal of Waste Management,* 2013.

Modak, J. M., & Natarajan, K. A. (1995). Biosorption of metals using nonliving biomass—a review. *Mining, Metallurgy & Exploration,* 12(4), 189-196.

Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., & Tofan, L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New biotechnology*, 39, 110-124.

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.

Muñoz J.C. (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada. Universidad Nacional Mayor de san marcos. Perú. 8-10, *Revista Universitaria*.

Nadeem R, Manzoor Q, Iqbal M, Nisar J. (2015) Biosorption of Pb (II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. *J Ind Eng Chem*; 22–5.

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.

Nebel B. y R. Wright, 1999. *Ciencias ambientales (Ecología y desarrollo sostenible)*. Prentice-Hall Pearson. México, 698 p

Nemr, A.El., Sikaily, A.El., Khaled, A., Abdelwahab, O., (2015). Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. *Arab. J. Chem.* 8, 105–117.

Orozco Guareño E., S.L. Hernández, S. Gómez–Salazar, E. Mendizábal., (2011), Study of acrylic terpolymeric hydrogels swelling in water and aqueous solutions containing lead (II) ions, *Rev. Mex. Ing. Quím* vol.10 no.3 México.

Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F. y Toro, L. (2013). Heavy metals removal by olive pomace: biosorbente characterisation and equilibrium modeling. Chem. Eng. Sci 58 (20), 4709 - 717.

Park D., Yeoung-Sang Y., Park J.M. (2010). "The past, present and future trends of Biosorption". Biotechnology and bioprocess engineering. 15, 86-102.

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.

Pedroza-Islas, R., Vernon-Carter, E. J., Durán-Domínguez, C., Trejo, S., 1999. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation. I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure. Food Research International 32: 367-374.

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.

Qaiser S., Saleemi A.R., Mahmood Ahmad M. (2007). Heavy metal uptake by agro based waste materials. Journal of Biotechnology. 10 (3), 1-12.

Reddy, D.H.K., Harinath, Y., Sessaiah, K., Reddy, A.V.R., (2010). Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. Chem. Eng. J. 162, 626–634.

Ren Huixue, Gao Zhimin, Wu Daoji, Jiahui Jiang, Youmin Sun, Congwei Luo, (2016), Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism, *Carbohydrate Polymers*, 137, 402–409

Reyes, C.R., A. Danen y R. Clive. (2012). “Un sistema de remediación integrando usando Zeolitas sintéticas y naturales para el tratamiento de aguas residuales y sedimentos contaminados.” *Dyna* 78: 125-134.

Rodríguez M. 2005. Caracterización geoquímica por componentes mayores y elementos traza de sedimentos de los ambientes marinos costeros adyacentes a la península de Baja California, Tesis Doctoral, La Paz, Baja California Sur, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. Instituto Politécnico Nacional, México.

Roulia Maria, Vassiliadis Alexandros A. 2008. “Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite”. *Microporous and Mesoporous Materials* 116, Pp. 732–740.

SAGARPA Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo rural, pesca y alimentación-Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2013). Consultado 15-05-2017 en: <http://www.sagarpa.gob.mx/Delegaciones/oaxaca/>

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.

SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, 1996.

SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. *Diario Oficial de la Federación*, 1996.

SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, 1996.

SSA. (1994). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. *Diario Oficial de la Federación*.

Sousa, F. W., Sousa, M. J., Oliveira, I. R., Oliveira, A. G., Cavalcante, R. M., Fachine, P. B. and Nascimento, R. F. (2009). Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from waste water of an electroplating factory. *Journal of Environmental Management*, 90 (11), 3340-3344.

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.

Tasar, S., Kaya, F., Özer, A., (2014). Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1018–1026

Taty Costodes, H. Fauduet, C. Porte, Y. Ho. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinussylvestris sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazardous Mater.*, B123, 135-144.

Tenorio R. G. (2006). "Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna". Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.

Thomas, H.C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J Am. Chem. Soc.* 66: 1664-1666

Vijayalakshmi K., Mahalakshmi D., Srinivasan L., Thandapani G, P.N. Sudha, Jayachandran V., Sukumaran A. (2017). Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 104, 1483–1494

Wang, J., and Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology advances*, 27(2), 195-226.

Weber Walter J. (2003), *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*, Editorial Reverte, España.

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*, Walter de Gruyter GmbH and Co. KG, Berlin/Boston, Dresden University of Technology, Institute of Water Chemistry, Printed in Germany

Yamakake K.T.A., Mapes C., Mera L.M., Serratos A., Bye R. A., (2010). Origen, domesticación y diversificación racial del maíz. *Memorias: La Investigación al Servicio del Campo Mexicano*, Postgrado en Recursos Genéticos y Productividad. Colegio de postgraduados. 1-5.

Yong, L., Xiaomei, S., Buhai, L. (2010). Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydrate Polymers*. 81(2), 335-339.

Yuvaraja, G., Krishnaiah, N., Subbaiah, M.V., Krishnaiah, A., (2014). Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids Surf. B* 114, 75–81.