



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA

**ITM**

**TESIS:**

“Estudio de la adsorción de Ni (II) y Cu (II) por un material organometálico (MOF-Co) en medio acuoso y su efecto sobre el proceso nitrificante”

PARA OPTAR AL GRADO DE:

**Maestro en Ciencias de los Alimentos y Biotecnología**

PRESENTA:

**I.Q. OCEGUERA VARGAS ISMAEL ALBERTO**

ASESOR:

**Dra. Susana Rincón Arriaga**

**Dr. Alejandro Zepeda Pedreguera**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

10 febrero 2020



DEPENDENCIA: DIV. DE EST. DE POSG. E INV.  
No. DE OFICIO: X-025/20  
Mérida, Yucatán, **09/enero/2020**

**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

**C. ISMAEL ALBERTO OCEGUERA VARGAS  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS  
Y BIOTECNOLOGÍA  
PRESENTE.**

De acuerdo al fallo emitido por su directora **Susana Rincón Arriaga**, codirector **Alejandro Zepeda Pedreguera** y la comisión revisora integrada por Denis Israel Magaña Ortíz y Sara Elena Solís Pereira, considerando que cubre los requisitos establecidos en el Reglamento de Titulación de los Institutos Tecnológicos le autorizamos la impresión de su trabajo profesional con la TESIS:

**“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE NI (II) Y CU (II) POR UN MATERIAL ORGANOMETÁLICO (MOF-CO) EN MEDIO ACUOSO Y SU EFECTO SOBRE EL PROCESO NITRIFICANTE.”**

**ATENTAMENTE**  
*Excelencia en Educación Tecnológica*

**DANIEL ARCANGEL LÓPEZ SAURI  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

C.p. Archivo  
DALS/fja

  
S.E.P.  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE MERIDA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



# EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO.

Instituto Tecnológico de Mérida

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

X. 590/19  
Mérida, Yucatán, 19/diciembre/2019

**ASUNTO:** Solicitud de autorización de impresión.

Daniel Arcángel López Sauri  
Jefe de la División de Estudios  
de Posgrado e Investigación  
**PRESENTE**

En virtud de que el C. **Ismael Alberto Ocegüera Vargas**, ha culminado satisfactoriamente la tesis "**Estudio de la adsorción de Ni (II) y Cu (II) por un material organometálico (MOF-Co) en medio acuoso y su efecto sobre el proceso nitrificante.**" Participando exitosamente en el Seminario de Investigación de la misma y cubierto los requisitos necesarios para optar al grado de "Maestro en Ciencias de los Alimentos y Biotecnología" le solicitamos se le otorgue la autorización correspondiente para realizar la impresión de su trabajo final, el cual avala como un producto de calidad la Comisión Revisora conformada por los que a continuación firman.

|                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| DIRECTORA                     | CODIRECTOR                      |
| <br>Susana Rindón Arriaga     | <br>Alejandro Zepeda Pedreguera |
| REVISOR                       | REVISORA                        |
| <br>Denis Israel Magaña Ortiz | <br>Sara Elena Solís Pereira    |

**A T E N T A M E N T E**  
Excelencia en Educación Tecnológica.

Elizabeth de la Cruz Ortiz Vázquez  
Coordinadora de la Maestría en Ciencias  
de los Alimentos y Biotecnología  
C.p. Archivo  
DALS/fja



"SI YO HE VISTO MÁS ALLÁ, ES PORQUE LOGRÉ PARARME SOBRE HOMBROS DE GIGANTES"

"LO QUE SABEMOS ES UNA GOTTA DE AGUA; LO QUE IGNORAMOS ES EL OCÉANO"

**ISAAC NEWTON**

*Dedico esta tesis a mi hijo Santiago,  
él cual me regalo de su tiempo para que yo pudiera estudiar y realizar  
este trabajo. Él fue el motor principal de este esfuerzo y sobre todo  
agradecer por brindarme esa alegría que tiene.*

*A mis papas Alberto y Luz María, ya que con su apoyo y su enseñanza  
de vida pude lograr este trabajo.*

## **Agradecimientos**

*Al consejo de Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.*

*Al CONACyT por el financiamiento del proyecto: ESTUDIO DEL EFECTO FISIOLÓGICO Y MOLECULAR DE NANOCOMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS USADOS COMO MATERIAL ADSORBENTE SOBRE UN CONSORCIO MICROBIANO NITRIFICANTE CB-2016-01, Clave 284140*

*Al Tecnológico de Mérida, por la disposición de las instalaciones.*

*Al posgrado en Ciencias de los Alimentos y Biotecnología por aceptarme y a contribuir mi crecimiento profesional y darme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.*

*A los miembros de mi comité evaluador por sus aportaciones y evaluaciones durante mis estudios.*

*Agradezco especialmente a la Dra. Susana Rincón y a mi co asesor el Dr. Alejandro Zepeda, por tener la confianza y paciencia para poder guiarme durante la elaboración de este trabajo y por tener esa parte humana conmigo.*

*Al laboratorio de Ciencia y Tecnología de Aprovechamiento de Recursos Naturales, por permitirme utilizar materiales he instalaciones para la elaboración de la parte experimental.*

*Al Dr. Gabriel Rafael Hernández Martínez por la asesoría en la redacción y parte experimental de esta tesis.*

*A Roberto†, mi gran hermano de vida, que dios te tenga en su gloria.*

*A mi jefa, amiga, creadora del lado oscuro, Flor Arcega, por el apoyo y darme el impulso de estudiar la maestría.*

*A Eli por ayudarme en la revisión, asesoría y hacerme reaccionar en esos momentos malos.*

*A mis compañeros de generación: Getsemani, Ari, Joel Cutz, por darme la oportunidad de estudiar con ustedes.*

*A los chicos del laboratorio: Henry, Eva, Andrea, Meli, Abraham, Francisco y Paloma por todos esos días compartiendo el mismo espacio y convivencias.*

*A mis amigos y colegas del Laboratorio de Ciencias Ambientales Costeras, en especial a la Dra Elsa Noreña y Yazmín Martínez.*

*A todos mis amigos que me hicieron olvidar el estrés con su compañía y buenos ratos, Azu, Tono, Chucho, Jorge, Gus.*

Parte de este trabajo se presentó en el congreso de AMIDIQ 2019: Academia Mexicana de Investigación y Docencia de Ingeniería Química A.C., realizada en la ciudad de Huatulco, Oaxaca, México, celebrado del 7 al 10 de mayo del 2019, con el nombre “ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE Ni (II) POR UN COMPUESTO ORGANOMETÁLICO MOF-Co “[Co<sub>2</sub>(Btec)(Bipy)(DMF)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>” EN MEDIO ACUOSO”



## ABREVIATURAS

Co<sub>2</sub>(btec)(bipy)(DMF)<sub>2</sub>: bipyridina (bipy) y 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BTEC), N,N-dimetilformamida (DMF), 2-Cobalto

MOF: Metal-organic frameworks.

MOF-Co: Metal-organic frameworks-Cobalto.

IR: Espectroscopía de infrarrojo.

SEM: Microscopio electrónico de barrido.

EDX: Energía dispersa de rayos X.

DQO: Demanda química de Oxígeno.

ATP: Trifosfato de adenosina.

EPT: Elementos potencialmente tóxicos.

AgNPs: Nano partículas de plata.

DBO<sub>5</sub>: Demanda bioquímica de oxígeno.

PTAR: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

TRH: Tiempo de retención hidráulico.

OD: oxígeno disuelto.

OUR: Velocidad de consumo de oxígeno.

K<sub>La</sub>: Coeficiente de transferencia de oxígeno.

## RESUMEN

Las aguas residuales generadas en la industria durante el proceso de elaboración de los diversos productos finales contienen una gran cantidad de contaminantes. Estas aguas tienen como destino final su reinserción al acuífero o a cuerpos de agua, por lo que la alta calidad de éstas es de suma importancia para poder ser reinsertadas al medio sin contaminar, para ello se han utilizado diferentes tecnologías para poder remover, disminuir o inmovilizar el mayor número de contaminantes presentes en las aguas residuales. Dentro de estos contaminantes se encuentran principalmente los metales pesados como el Hg, As, Cu, Pb y Ni entre otros. Esto ha llevado al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la remoción de dichos metales, dentro de estos se encuentran los materiales de adsorción como lo son los MOF's.

Los MOF son materiales de nueva generación capaces de adsorber grandes cantidades de metales pesados debido a sus características como la gran cantidad de sitios activos y su alta porosidad. Es por ello por lo que el presente estudio muestra la ecuación de la adsorción de Cu (II) y Ni (II) en medio acuoso, evidenciando la factibilidad del uso del  $\text{Co}_2(\text{btec})(\text{bipy})(\text{DMF})_2$  (MOF-Co) como material adsorbente en el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. A través de los estudios de IR del MOF-Co se confirmó la obtención del material, la morfología por medio de estudios de SEM y su composición elemental por EDX antes y después de la adsorción. Los cambios durante la síntesis del MOF-Co aumentaron la eficiencia hasta un 30%. Se demostró que la capacidad de adsorción del MOF-Co se llevó a cabo a través del proceso de monocapa de acuerdo al ajuste del modelo de Langmuir, con una capacidad máxima de adsorción de  $1303 \text{ mg g}^{-1}$  para Cu (II) y  $1585 \text{ mg g}^{-1}$  para Ni (II) a una temperatura de  $25^\circ$ ,  $45^\circ\text{C}$  y pH de 6.5 y 7.5, respectivamente, con un tiempo de adsorción de 1 h y la mejor masa de material a utilizar de 6.5 mg para ambos metales. Adicionalmente con el objetivo de conocer si el material utilizado en la remoción de metales no es tóxico a procesos

biológicos se evaluó el efecto inhibitorio del MOF-Co en un consorcio nitrificante utilizando como técnica la respirometría, obteniendo resultados favorables debido a que este material por sí solo no generó ningún efecto y disminuyó el efecto inhibitorio que ocasionó el Ni (II). Esto demuestra el alto potencial del MOF-Co en aplicaciones para la protección del medio ambiente.

## 4.1.1 INDICE

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 4.1.1  | INDICE .....   | 12 |
| 1.     | MARCO TEÓRICO.....   | 1  |
| 1.1.   | LA INDUSTRIA .....   | 1  |
| 1.2.   | METALES PESADOS.....   | 3  |
| 1.3.   | NÍQUEL Y COBRE .....   | 6  |
| 1.4.   | MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE METALES EN AGUAS RESIDUALES .....                                    | 7  |
| 1.5.   | MATERIALES DE ADSORCIÓN.....   | 9  |
| 1.6.   | EFFECTO TÓXICO DE MOF's EN UN PROCESO NITRIFICANTE.....  | 11 |
| 2.     | ANTECEDENTES .....   | 14 |
| 2.1.   | CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS MOF'S .....  | 14 |
| 2.2.   | EFFECTO TÓXICO DE MOF's EN UN PROCESO NITRIFICANTE.....  | 17 |
| 3.     | OBJETIVO GENERAL.....  | 20 |
| 3.1.   | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 20 |
| 4.     | MATERIALES Y MÉTODOS .....   | 21 |
| 4.2    | ADSORCIÓN Y SINTESIS.....  | 21 |
| 4.2.1  | EQUIPOS.....   | 21 |
| 4.2.2  | SÍNTESIS DE MOF-CO.....  | 22 |
| 4.2.3  | EVALUACIÓN DE MASA DE MAYOR CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Cu (II) Y Ni (II) EN UN MEDIO ACUOSO..... | 23 |
| 4.2.4  | DETERMINACIÓN DE CINÉTICA EN LA REMOCIÓN DE Cu (II) Y Ni (II) DEL MEDIO ACUOSO .....           | 24 |
| 4.2.5  | EFFECTO DEL pH EN LA ELIMINACIÓN DE Cu (II) Y Ni (II). .....                                   | 26 |
| 4.2.6  | ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....   | 28 |
| 4.2.7  | MODELO DE LANGMUIR.....  | 28 |
| 4.2.8  | MODELO DE FREUNDLICH.....  | 29 |
| 4.2.9  | EFFECTO DEL MOF-Co A LA EXPOSICIÓN A UN SISTEMA DE NITRIFICACIÓN DE UN MEDIO ACUOSO.....       | 29 |
| 4.2.10 | CONFIGURACIÓN Y OPERACIÓN DEL REACTOR.....   | 29 |
| 4.2.11 | SISTEMA DE MICRORREACTORES.....  | 30 |
| 4.2.12 | EXPERIMENTOS RESPIROMÉTRICOS DE INHIBICIÓN.....  | 31 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 4.2.13 | DETERMINACIÓN DE $K_La$ .....  | 33 |
| 4.2.14 | INTERPRETACIÓN DE DATOS .....  | 33 |
| 5      | RESULTADOS.....  | 34 |
| 5.1    | SÍNTESIS DE MOF-Co.....  | 34 |
| 5.2    | CANTIDAD DE MATERIAL.....  | 35 |
| 5.3    | CINÉTICA .....   | 38 |
| 5.3.1  | CINÉTICA Cu (II).....  | 38 |
| 5.3.2  | CINÉTICA DE Ni (II).....   | 39 |
| 5.3.3  | MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN .....                                 | 41 |
| 5.4    | DETERMINACIÓN DEL pH .....   | 44 |
| 5.4.1  | EFFECTO DE PH PARA Cu (II) Y Ni (II).....                            | 44 |
| 5.5    | ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....   | 46 |
| 5.5.1  | ISOTERMAS DE Cu (II) .....   | 46 |
| 5.5.2  | ISOTERMAS DE Ni (II).....  | 49 |
| 5.6    | CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANTES Y DESPUÉS DE LA<br>ADSORCIÓN..... | 53 |
| 5.6.1  | ANÁLISIS ATR.....  | 53 |
| 5.6.2  | ANÁLISIS EDX Y SEM .....   | 54 |
| 5.6.3  | MOF-Co CON ADSORCIÓN DE Cu (II) .....                                | 55 |
| 5.6.4  | MOF-Co CON ADSORCIÓN DE Ni (II).....                                 | 57 |
| 5.7    | OPERACIÓN DEL REACTOR CONTINUO NITRIFICANTE .....                    | 59 |
| 5.8    | DETERMINACIÓN DEL $K_La$ EN LOS MICROREACTORES.....                  | 60 |
| 5.9    | ESTABLECIMIENTO DEL MÉTODO RESPIROMÉTRICO .....                      | 61 |
| 5.10   | EFFECTO DE METALES PESADOS Cu (II), Ni (II) Y MOF-Co.....            | 63 |
| 5.11   | EFFECTO DE COBRE (II) SOBRE CONSORCIO NITRIFICANTE .....             | 63 |
| 5.12   | EFFECTO DE NÍQUEL (II) SOBRE CONSORCIO NITRIFICANTE.....             | 65 |
| 5.13   | INTERACCIÓN DE MOF-Co Y Ni (II) SOBRE EL CONSORCIO NITRIFICANTE      |    |
|        | 68   |    |
| 6      | CONCLUSIONES.....  | 71 |
| 7      | ANEXOS .....   | 72 |
| 8      | BIBLIOGRAFÍA .....   | 78 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 Diagrama del ciclo del Nitrógeno. ....   | 12 |
| Figura 2 MOF-Co; a) Coordinación de btcc, b) Coordinación alrededor de Co (II).<br>.....  | 17 |
| Figura 3 Diagrama de Pourbaix para Cu <sup>2+</sup> y Ni <sup>2+</sup> a 25°C.....  | 27 |
| Figura 4 (a) MOF-Co y (b) MOF-Co visto por SEM. ....  | 35 |
| Figura 5 Evaluación de cantidad de masa a utilizar para la adsorción de metales<br>Cu (II) y Ni (II).....                       | 36 |
| Figura 6 Cinética de adsorción de Cu (II).....  | 39 |
| Figura 7 Cinética de adsorción para Ni (II).....  | 40 |
| Figura 8 datos experimentales de adsorción Ni (II) (▪), linealizados y su ajuste a un<br>modelo de pseudo-primer-orden (-)..... | 41 |
| Figura 9 Datos experimentales de adsorción Cu (II) (▪), linealizados y su ajuste a<br>un modelo de pseudo-primer-orden (-)..... | 42 |
| Figura 10 Modelo de adsorción para Ni (II), pseudo-segundo-orden .....  | 43 |
| Figura 11 Modelo de adsorción para Cu (II), pseudo-segundo-orden.....   | 43 |
| Figura 12 Efecto de pH en la adsorción de Cu (II) sobre MOF-Co.....   | 45 |
| Figura 13 Efecto de pH en la adsorción de Ni (II) sobre MOF-Co.....   | 45 |
| Figura 14 Isotermas de adsorción de Cu (II). ....   | 47 |
| Figura 15 Modelo de Langmuir de Cu (II).....  | 48 |
| Figura 16 Modelo Freundlich Cu (II).....  | 48 |
| Figura 17 Isotermas de adsorción Ni (II). ....  | 50 |
| Figura 18 Modelo Langmuir Ni (II).....  | 51 |
| Figura 19 Modelo Freundlich Ni (II). ....   | 51 |
| Figura 20 Espectro de ATR de: A) MOF-Co inicial, B) MOF-Co+Cu (II) y C) MOF-<br>Co+Ni (II).....                                 | 53 |
| Figura 21 Fotografía SEM de MOF-Co, Análisis elemental EDX. ....  | 54 |
| Figura 22 Imagen SEM de MOF-Co con adsorción de Cu (II), Análisis elemental<br>EDX.....   | 55 |
| Figura 23 Morfología de MOF-Co+Ni (II) por SEM.....   | 57 |
| Figura 24 Análisis elemental EDX MOF-Co+Ni (II).....  | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 25 Monitoreo de amonio (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> influente y efluente), nitrito (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) y nitrato (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) en el reactor nitrificante durante 50 días..... | 60 |
| Figura 26 Respirograma de evaluación de concentración de biomasa A) 1.8 g SSV L <sup>-1</sup> , B) 1.2 g SSV L <sup>-1</sup> . ....  | 62 |
| Figura 27 Ajuste de modelo Monod y datos experimentales. ....  | 63 |
| Figura 28 Respirograma del efecto de pulsos crecientes de Cu (II) en la oxidación del sustrato NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> por parte del consorcio nitrificante.....  | 64 |
| Figura 29 Efecto del incremento de la concentración de Ni (II) sobre el consumo de oxígeno por el consorcio nitrificante. ....   | 66 |
| Figura 30 Porcentaje de inhibición (%) Vs concentración Ni (II), resultados experimentales (•), Modelo tipo Monod (-). ....  | 67 |
| Figura 31 Consumo de oxígeno por parte del consorcio nitrificante al oxidar NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> en presencia del MOF-Co. ....   | 68 |
| Figura 32 Disminución de inhibición de Ni (II) a diferentes concentraciones de MOF-Co.....   | 70 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1 Valores límites de contaminantes en las descargas de aguas residuales establecidos por la NOM 002-ECOL 1996 ..... | 3  |
| Tabla 2 Estimaciones de concentraciones de metales en descargas de aguas residuales, Cañizares <i>et al</i> 2000. ....    | 5  |
| Tabla 3 Técnicas de remoción de materiales contaminantes disueltos en aguas residuales.....                               | 8  |
| Tabla 4 Ejemplos de algunos materiales usados para la remoción de metales. ...  | 10 |
| Tabla 5 Diferentes tipos de MOF y sus capacidades de adsorción.....   | 15 |
| Tabla 6 Condiciones experimentales para cada conjunto de ensayos respirométricos.....                                     | 32 |
| Tabla 7 Comparación de cantidades de masa utilizada en diferentes estudios. ...   | 37 |
| Tabla 8 Comparación de Capacidades de adsorción de Cu (II) por diferentes materiales.....                                 | 49 |
| Tabla 9 Comparación de Capacidades de adsorción de Ni (II) por diferentes materiales.....                                 | 52 |
| Tabla 10 Tabla de composición elemental de MOF-Co. ....   | 55 |
| Tabla 11 Tabla de composición elemental de MOF-Co + Cu (II). ....   | 56 |
| Tabla 12 Tabla de composición elemental de MOF-Co + Ni (II).....  | 58 |
| Tabla 13 Composición de MOF-Co, MOF-Co+Cu (II) y MOF-Co+NI (II).....  | 59 |
| Tabla 14 Porcentaje de error de diferentes sistemas de reactores. ....  | 61 |



## **1. MARCO TEÓRICO**

En la actualidad, la industria es uno de los motores esenciales para la vida humana debido a que es la fuente que provee insumos en proporción al gran crecimiento de la población a nivel mundial. Las grandes producciones de los diferentes sectores de la industria como el textil, alimentario, el de petróleo y gas, químico, metalúrgico, etc, llegan a generar un gran impacto negativo al ambiente, las diferentes formas de contaminación por la industria pueden ser: 1) Residuos sólidos, ya sean tóxicos, peligrosos y/o radiactivos, 2) Contaminación atmosférica y 3) Aguas residuales (Sans Fonfria y Ribas, 1989).

Los residuos generados por la industria contienen diferentes tipos de contaminantes, como lo pueden ser de naturaleza orgánica, por ejemplo, las grasas, aceites, materia orgánica no-biodegradable, contaminantes patógenos y parasitarios. Por otra parte, están los contaminantes inorgánicos, entre ellos se pueden mencionar cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos, también óxidos de azufre y de nitrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico), metales pesados y metaloides (Hansen, León Zavala, & Brovo Incan, 1995).

### **1.1. LA INDUSTRIA**

El término industria abarca un conjunto de actividades industriales dirigidas al tratamiento, la transformación, la preparación, la conservación y el envasado de productos (Berkowitz). Debido al amplio proceso de elaboración de una gran cantidad de productos, la capacidad de repercutir en el medio ambiente es considerable. Por lo que la industria puede representar una fuente importante de contaminación, y además provee de una gran cantidad de aguas residuales.

La industria genera un efluente de residuos con un contenido extremadamente alto

de materia orgánica soluble e inorgánica. Las pequeñas fábricas estacionales producen cargas de residuos equiparables a las de poblaciones de 15, 000 a 25, 000 habitantes, mientras que las grandes generan cantidades de residuos comparables a lo correspondiente a unas 250, 000 personas (SEMARNAT 2012).

Dependiendo del tipo de proceso específico del que provengan las aguas residuales se pueden encontrar contaminantes como compuestos orgánicos, metales pesados, entre otros; derivados de los insumos, del tratamiento y de todo el proceso de elaboración del producto. Por ejemplo, las aguas de la industria alimentaria y domésticas se distinguen principalmente por sus altas concentraciones en DQO, sólidos disueltos y suspendidos, amoníaco, minerales.

Los metales pesados son constituyentes importantes de muchas descargas de aguas y podemos encontrar una gran variedad importante de ellos, si bien, algunos de estos son necesarios para el desarrollo adecuado de la vida biológica en diferentes especies, un exceso en su concentración puede llegar a ser perjudicial, entre ellos se puede destacar níquel, manganeso, plomo, cromo, cadmio, zinc, cobre, hierro, mercurio, entre otros. Todos ellos se encuentran catalogados como sustancias contaminantes y dañinas a la salud humana por lo que han sido reguladas fijando valores límites de emisiones como la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL- 1996 (Tabla 1).

Tabla 1 Valores límites de contaminantes en las descargas de aguas residuales establecidos por la NOM 002-ECOL 1996

| PARAMETROS                   | LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES |              |
|------------------------------|-----------------------------|--------------|
|                              | Promedio Diario             | Instantáneo  |
| Temperatura (°C)             |                             | 40°C (313 K) |
| PH (unidades de pH)          | 6 a 8                       | 6 a 9        |
| Sólidos Sedimentables (ml/L) | 5                           | 10           |
| Grasas y aceites (mg/L)      | 80                          | 100          |
| Aluminio (mg/L)              | 10                          | 20           |
| Arsénico (mg/L)              | 0.5                         | 1.0          |
| Cadmio (mg/L)                | 0.5                         | 1.0          |
| Cianuros (mg/L)              | 1.0                         | 2.0          |
| Cobre (mg/L)                 | 5                           | 10           |
| Cromo hexavalente (mg/L)     | 0.5                         | 10           |
| Cromo total (mg/L)           | 2.5                         | 9.0          |
| Fluoruros (mg/L)             | 3                           | 6            |
| Mercurio (mg/L)              | 0.01                        | 0.02         |
| Níquel (mg/L)                | 4                           | 8            |
| Plata (mg/L)                 | 1.0                         | 2.0          |
| Plomo (mg/L)                 | 1.0                         | 2.0          |
| Zinc (mg/L)                  | 6                           | 12           |
| Fenoles (mg/L)               | 5                           | 10           |
| Sustancias activas (mg/L)    | 30                          | 60           |

## 1.2. METALES PESADOS

Los metales y metaloides se han clasificado en categorías como metales ligeros, metales pesados, metales tóxicos y oligometales, dependiendo de los diversos criterios físicos y químicos, tales como densidad, peso, número atómico, y grado de toxicidad (Páez-Ozuna, 2014). Los metales pesados son aquellos elementos que presentan un peso específico superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , es decir, tienen una densidad por lo menos 5 veces mayor a la del agua, estos se encuentran dentro de los conocidos como elementos potencialmente tóxicos (EPT) ya que pueden ser nocivos a los seres vivientes en pequeñas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimenticia (EPA 2015). Los principales metales pesados son Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn).

Algunos metales y metaloides son esenciales para el crecimiento de plantas, y estos son denominados micronutrientes y entre ellos tenemos al Cu, Fe, Zn, Mn y Mo; o en nutrición animal tenemos al As, Co, Cr, Ni, Se, Sn y V. Sin embargo, en exceso pueden llegar a ser tóxicos para las plantas, microbios, animales y humanos (Spark, 2005) (Páez-Ozuna, 2014) (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, & Sutton, 2014).

Los efectos que provocan los metales pesados sobre el medio ambiente son posiblemente participar en diversos procesos como incorporación al ciclo de agua y sedimentación, pueden ser bioacumulados y biomagnificados en la cadena alimentaria y mostrarse persistentes durante un largo mecanismo de transporte en el organismo. Estos compuestos interactúan con componentes vitales como proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e interfieren en su funcionamiento causando efectos de salud y fisiológicos lo que puede provocar entre otras cosas inhibición de procesos metabólicos y una disminución de la síntesis del ATP (Wang, *et. al.* 2010).

En los humanos los metales, como cualquier otro grupo de agentes químicos, pueden producir una patología aguda, desarrollada rápidamente tras el contacto con una dosis alta, o crónica por exposición a dosis baja a largo plazo. La toxicidad aguda por metales es poco frecuente. Este tipo de afectación tendrá que ser por grandes concentraciones por ingesta, capaces de producir cuadros clínicos muy graves o fulminantes, con afectación digestiva, cardiovascular, neurológica o hepatorenal. Una situación más frecuente es el cuadro de fiebre de los metales, tras exposición respiratoria en el medio laboral a humos metálicos. Las exposiciones a dosis bajas a largo plazo, procedentes de fuentes alimentarias o ambientales, pueden producir los cuadros típicos de intoxicación crónica (Ferrer, 2003) (Sabath & Robles-Osorio, 2012).

El daño que pueden ocasionar los metales pesados a los seres vivos y al medio ambiente se relaciona con las altas concentraciones presentes y las fuentes de estas. Aportes constantes de estos metales están relacionadas con las aguas

residuales generadas de diversas fuentes. Cañizares en el 2000, realizó una estimación de los metales pesados contenidos en las aguas residuales (Tabla 2) y dentro de los metales pesados reportados en altas cantidades se encontró al níquel y cobre. Si bien estos metales no son altamente tóxicos a bajas concentraciones como el caso de Hg y As, las altas concentraciones de estos en las descargas de aguas pueden representar un alto impacto. Ya que el níquel (Ni), es encontrado en los efluentes de varias industrias, incluyendo recubrimiento de bobinas, fabricación de cobre, fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, procesamiento de hierro y acero, así como la galvanoplastia, donde su concentración pueden alcanzar hasta 2950 mg L<sup>-1</sup> (Çeçen *et al.*, 2010. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005; Olivares-Arias, V. *et. al.* 2015). El cobre es usado en industrias del metal e instalaciones de calcinación, sintetización de minerales metálicos, industria química inorgánica de base o fertilizantes, industria Química Orgánica, plantas de combustión, y usado como conservador de alimentos procesados (Badui S., 2013., Kamunde y Woods, 2004).

Tabla 2 Estimaciones de concentraciones de metales en descargas de aguas residuales, Cañizares *et al* 2000.

| <b>Metal</b> | <b>Aguas residuales<br/>tn/año</b> |
|--------------|------------------------------------|
| As           | 12,842                             |
| Cd           | 24,319                             |
| Cr           | 61,290                             |
| Cu           | 40,905                             |
| Hg           | 498                                |
| Mn           | 134,055                            |
| Ni           | 60,710                             |
| Pb           | 16,470                             |
| Se           | 5,904                              |
| V            | 676                                |
| Zn           | 103,715                            |

### 1.3. NÍQUEL Y COBRE

La mayor parte del níquel comercial se emplea en la industria metalúrgica donde se realizan diferentes aleaciones, una de las principales es el acero inoxidable ya que esta aleación es muy resistente a la corrosión (Lenntech BV). Los accesorios de latón que a menudo están recubiertos con compuestos de cromo-níquel son también una de las principales fuentes de Cu, Pb, Ni y Cr en el agua del grifo. Esta concentración de metales en el agua potable depende de muchos factores tales como el material de la tubería, pH, presencia de cloruro y sulfatos, la temperatura y el tiempo de residencia del agua en las tuberías de distribución de agua (Karim, 2011).

El níquel es un metal esencial en pequeñas cantidades de ingesta, pero cuando es ingerido en altas concentraciones existen grandes posibilidades de generar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, fallos respiratorios, defectos de nacimiento, asma y bronquitis crónica, desordenes del corazón (Hao *et al.* 2012).

El níquel es un elemento plateado, dúctil y maleable, su número atómico es 28, su masa molar es de  $58.69 \text{ g mol}^{-1}$  y su símbolo es Ni, es el quinto elemento más abundante por peso, después del O, Fe, Mn y Si, constituye el 0.008% de la corteza terrestre y el 0.01 de las rocas ígneas. Es un metal de transición con cinco estados de oxidación que puede formar una gran variedad de especies distintas, siendo el estado de oxidación +2 el más abundante. De las especies de níquel, son las inorgánicas las que poseen efectos tóxicos más relevantes (Olivares-Arias, *et al.*, 2015) (Schaumlöffel, 2012).

Por otro lado, el Cobre es un elemento con mayor uso, ya que, por sus características físicas, químicas y mecánicas, se puede combinar para la formación de aleaciones, así como por sus propiedades eléctricas y su abundancia. Su símbolo es Cu y posee un número atómico de 29 (Greenwood y Earnshaw 1997).

Es un elemento esencial para la vida, pues participa de diferentes formas: catalizador enzimático, síntesis de hemoglobina, en proteínas, funciones cerebrales como activador de neurotransmisores antioxidante y formación de anticuerpos, y en grandes concentraciones en el organismo se puede presentar síntomas de hiperactividad, esquizofrenia, hipertensión, hipoglucemia en el embarazo, y cirrosis hepática o biliar, etc.

En el desarrollo de las plantas el cobre produce lesiones en las raíces, inhibe el crecimiento radicular y promueve la formación de raicillas secundarias cortas y de color pardo. También produce clorosis. En algas y hongos previene la germinación de esporas. En peces, los iones de cobre interrumpen la regulación del sodio (Kamunde y Woods, 2004).

#### **1.4. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE METALES EN AGUAS RESIDUALES**

Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o en función del fundamento del tratamiento utilizado (químico, físico o biológico). Una forma de clasificación, tomando en cuenta ambas, puede ser considerar que los contaminantes en el agua pueden estar como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta.

La materia en suspensión y coloidal generalmente requiere de métodos físicos principalmente, como la filtración, la sedimentación y la flotación, en ciertos casos se requiere de agentes químicos como la coagulación-floculación.

La materia disuelta de las aguas residuales puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas

disueltas (salmueras) orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación) hasta extremadamente pequeñas cantidades de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (pesticidas) pero necesaria su eliminación dado su carácter peligroso. (Fernández-Alba, *et al.*, 2006).

El desarrollo de diferentes métodos para el tratamiento de descargas de aguas residuales de la industria ha generado gran preocupación en la comunidad científica debido al impacto ambiental ocasionado por la presencia de sustancias tóxicas en dichas descargas. Estos métodos pueden ser: precipitación, óxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y recuperación por evaporación (Tabla 3). Sin embargo, estos métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver (Sala, *et al.*, 2010) Algunos de estos tratamientos están siendo desplazados por otros más avanzados y emergentes, como son los procesos de oxidación avanzada, las operaciones con membrana y el uso de materiales de adsorción , especialmente en el caso de las aguas industriales.

Tabla 3 Técnicas de remoción de materiales contaminantes disueltos en aguas residuales

| Método        | Técnica   | Ventajas  | Desventajas              |
|---------------|---|-----------|--------------------------|
| Precipitación | Formación de sales insolubles, o la transformación química de un ión en otro con mayor o menor estado de oxidación que provoque la formación de un compuesto insoluble. | Económico | Es móvil el contaminante |
| Procesos      | Generación de reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo, se requiere de un  | Selectivo | Costo                    |



|                    |  |   |  |
|--------------------|--|---|--|
| electroquímicos    | electrolito.<br><br><i>Oxidación</i> (ánodo) compuestos orgánicos<br><br><i>Reducción</i> (cátodo) reducción de metales tóxicos                      |   |  |
| Intercambio Iónico | Mediante Resinas de intercambio  | Selectiva   | Es reversible<br>Bajas concentraciones |
| Adsorción          | Captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido<br><br>Se utilizan materiales como el carbón activado, las zeolitas, arcillas y MOF's | Remoción de una gran variedad de sustancias como metales pesados en todos sus estados de oxidación. |  |

## 1.5. MATERIALES DE ADSORCIÓN

Entre las técnicas más novedosas para la remoción de metales en aguas se encuentra el empleo de materiales porosos inorgánicos como las arcillas, zeolitas y silicatos, ya que tienen una gran importancia porque los poros y cavidades que poseen en sus estructuras permiten la separación o retención de diferentes tipos de moléculas en ellos.

Las diversas aplicaciones de estos materiales pueden ser en los diferentes estados de materia, como los gases y líquidos, también pueden almacenar a estos, y a su vez pueden llevar a cabo retenciones de compuestos, iones o elementos dependiendo de su afinidad. En la Tabla 4 se pueden observar diferentes materiales

utilizados para la remoción de metales pesados, sin embargo, este tipo de materiales presentan una baja capacidad de adsorción, para mejorar esto, recientemente se han desarrollado nuevos materiales denominados “organometálicos” debido a su estructura química, mejor conocidos como MOFs por sus siglas en inglés (metal-organic frameworks), como una nueva e importante clase de materiales porosos.

Los MOF’s son compuestos de coordinación que se forman a partir de la unión de un centro metálico y ligandos orgánicos, para formar estructuras de formas en diferentes dimensiones espaciales. Este tipo de estructuras formadas por los MOF’s ya se conocían desde hace tiempo, pero el mayor interés comenzó a partir de la década de los 90 cuando se realizaron pruebas que demostraron que estos materiales tienen alta capacidad de adsorción de gases como es el caso de un nanomaterial UTSA- 28a-Cu le ha permitido absorber una gran cantidad de CH<sub>4</sub> con una capacidad total de 197.3 cm<sup>3</sup> (STP) g<sup>-1</sup> y de CO<sub>2</sub> de 413 cm<sup>3</sup> (STP) g<sup>-1</sup> (He *et al.* 2013) y son capaces de mantener su estructura y porosidad.

Tabla 4 Ejemplos de algunos materiales usados para la remoción de metales.

| Material                               | Metal            | Capacidad de adsorción (mg g <sup>-1</sup> ) | Referencia                    |
|--|------------------|--|-------------------------------|
| Residuos de té                         | Pb <sup>+2</sup> | 33   | Wan <i>et. al.</i> (2014)     |
|  | Cd <sup>+2</sup> | 17   |                               |
|  | Cu <sup>+2</sup> | 21   |                               |
| Pulpa de manzana modificado con azufre | Pb <sup>+2</sup> | 179  | Chand <i>et. al.</i> (2015)   |
|  | Cd <sup>+2</sup> | 112  |                               |
|  | Ni <sup>+2</sup> | 51   |                               |
| Nanotubos                              | Pb <sup>+2</sup> | 118  | Tofighy <i>et. al.</i> (2011) |
|  | Cd <sup>+2</sup> | 93   |                               |
|  | Co <sup>+2</sup> | 86   |                               |
|  | Zn <sup>+2</sup> | 74.63  |                               |
|  | Cu <sup>+2</sup> | 65   |                               |

A diferencia de otros materiales porosos sintéticos, como por ejemplo las zeolitas, que generalmente se preparan como compuestos de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura; los poros y cavidades de los MOF's están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Estas características son tan importantes que estos materiales MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc. (Briones-Gil, 2015) (Valtierra-Medina, 2004) (Silva-Sánchez, 2014). Existen muchos trabajos dedicados a la remoción de metales pesados por nanomateriales, sin embargo, estos estudios no le dan la importancia al posible efecto que pueden generar estos materiales a los procesos biológicos, como por ejemplo el proceso nitrificante llevado a cabo en el sistema de tratamientos de agua residuales, Hernández *et. al.* 2018, observo que un nanomaterial como lo son las nanopartículas de plata (AgNPs) presentaron un efecto inhibitorio en la respiración endógena fue relativamente alto, con un valor de la IC50 de  $7.12 \pm 0.11 \text{ mg L}^{-1}$ .

## **1.6. EFECTO TÓXICO DE MOF's EN UN PROCESO NITRIFICANTE**

Los compuestos nitrogenados constituyen nutrientes clave para el crecimiento de los seres vivos, así que el nitrógeno puede ser eliminado del agua si es asimilado por microorganismos, Por ello, los procesos biológicos no asimilativos, como la nitrificación y la desnitrificación, han constituido la forma más efectiva, sostenible y económicamente factible de eliminación de nitrógeno de las aguas residuales (Figura 1).

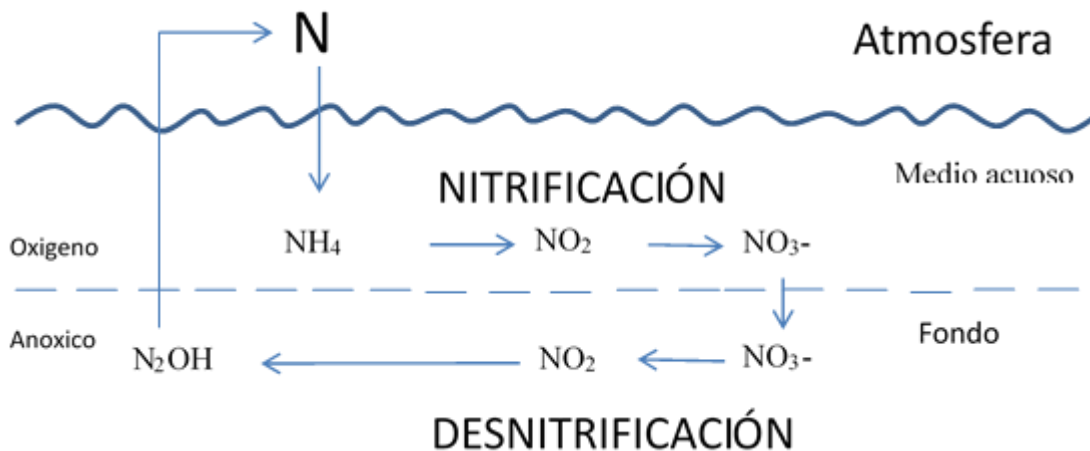


Figura 1 Diagrama del ciclo del Nitrógeno.

La nitrificación es un proceso aerobio realizado por microorganismos Gramnegativos litoautotróficos que pertenecen a la familia Nitrobacteriaceae. En este proceso respiratorio nitrificante participan microorganismos de géneros diferentes, es decir, no se han identificado microorganismos que puedan convertir directamente el amonio a nitrato, esta oxidación del amonio se realiza por bacterias de los géneros Nitrosomonas y Nitrosolobus, entre otros (Cervantes-Carrillo, Pérez, & Gómez, 2000).

Existen dos etapas en este proceso nitrificante: 1) oxidación de amonio a nitrito y 2) oxidación de nitrito a nitrato donde, la enzima amonio mono-oxigenasa (AMO) transforma al amonio en hidroxilamina, que posteriormente se convierte en nitrito, mediante la hidroxilamina óxido reductasa (HAO).

Se pueden encontrar métodos fisicoquímicos y biológicos para la eliminación de nitrógeno del agua. Los primeros, en la mayoría de los casos, no resuelven el problema ya que trasladan el contaminante de un ambiente a otro. Los métodos biológicos, si eliminan al contaminante y, en condiciones idóneas, sus productos finales son CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

Para evaluar el efecto de los metales pesados en un proceso biológico, se han utilizado diferentes herramientas como son la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5) y Microtox, Zahn-Wellens. En ambos métodos se mide el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos. La biomasa utilizada para la prueba de DBO5 procede de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) esta se agrega a la muestra a analizar durante 5 días y en el método de Zahn-Wellens durante 28 días en oxigenación continua, pudiendo controlar en ambas técnicas la temperatura y el pH, sin embargo, el tiempo de espera de resultados es largo. Otro de los inconvenientes es que en una PTAR el tiempo de retención hidráulico (TRH) con frecuencia se establece menor a 40 horas, esto implica que los resultados puedan ser sobreestimados cuando el afluente contiene sustancias tóxicas o inhibitorias, ya que en 5 o 28 días la materia orgánica biodegradable podría ser lentamente asimilada por el lodo activado, mientras que no sería el caso para TRH menor a 40 h, por lo tanto si existe un efecto tóxico o inhibitorio no podría ser visible debido a que la materia sería degradada en el tiempo mayor a 40 h.

Un inconveniente aún más importante que presenta el método Microtox, es que el método recurre a una bacteria *Vibrio fischeri*, esta bacteria es de un ambiente marino y no se aplicaría a las condiciones presentes en una PTAR, ya que son muy diferentes, esta bacteria es muy sensible a los agentes tóxicos presentes en un agua residual, por lo cual también se presentaría un efecto de sobre estimación (Serra *et al.* 2011).

Tomando en cuenta todo lo antes mencionado, estos métodos no son los adecuados para poder trabajar al mismo tiempo con el mismo tipo de bacterias heterogéneas y que aplique en condiciones similares a las de las etapas de oxidación de una PTAR, por ello un método con el cual se pueden establecer dichas condiciones es la respirometría, que consiste en la medición de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) en un sistema biológico bajo condiciones bien definidas y precisas. Este mide la tasa de respiración de acuerdo con la pendiente de descenso de la concentración de OD frente al tiempo, por lo que permite una

determinación directa de la tasa de respiración en condiciones reales, es decir, el método se basa en la medición de la concentración de oxígeno disuelto (OD).

La descripción de este método es la siguiente: Se realiza la inyección de pulsos de sustrato y se evalúa el material de interés, si existe una disminución en la velocidad de consumo de oxígeno (OUR), significa que existe una inhibición en el proceso biológico por lo que el material podría ser tóxico (Ordaz, *et al.*, 2010) (Ramírez, *et al.*, 2013).

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS MOF'S

Como ya se mencionó anteriormente los MOF presentan altas capacidades de adsorción de metales pesados. En la Tabla 5 se puede observar algunos ejemplos de MOF's y sus capacidades de adsorción, en ésta se observa que de manera general todos los materiales reportan una mejor capacidad de adsorción para el  $Pb^{+2}$ . Gil García reportó el material con mejor capacidad de adsorción de  $Pb^{+2}$ , el MOF-Co, con una adsorción de  $769 \text{ mg g}^{-1}$ . Para el caso de  $Cu^{+2}$ , las capacidades de adsorción van de 57 a  $290 \text{ mg g}^{-1}$  y para el caso de  $Ni^{+2}$  Taghizadeh *et al.* 2013 reportó un valor de  $178 \text{ mg g}^{-1}$ . Un mismo material es capaz de adsorber diferentes metales, sin embargo, esta capacidad de adsorción varía de acuerdo con cada metal, por ello es importante evaluar la capacidad de adsorción para cada uno.

En el 2015 Bakhtiari y Azizian sintetizaron el MOF-5 con centro metálico de Zinc y realizando pruebas de adsorción encontraron una capacidad máxima de adsorción de  $290 \text{ mg g}^{-1}$  de  $Cu^{+2}$  donde explicaron que dicha absorción se debe por la superficie heterogénea de MOF-5 ya que contiene diferentes activos sitios, sin embargo, no revelaron información suficiente para explicar el mecanismo de adsorción o interacción entre adsorbente y adsorbido.

Tabla 5 Diferentes tipos de MOF y sus capacidades de adsorción.

| MOF   | Metal            | Capacidad de adsorción (mg g <sup>-1</sup> ) | Referencia                    |
|---|------------------|--|-------------------------------|
| MOF TMU-4   | Pb <sup>+2</sup> | 373  | Tahmasebi <i>et al.</i> 2014  |
|   | Co <sup>+2</sup> | 55   |                               |
|   | Cr <sup>+3</sup> | 127  |                               |
|   | Cu <sup>+2</sup> | 62   |                               |
|   | Cd <sup>+2</sup> | 48   |                               |
| MOF TMH-5   | Pb <sup>+2</sup> | 251  | Tahmasebi <i>et al.</i> 2014  |
|   | Co <sup>+2</sup> | 63   |                               |
|   | Cr <sup>+3</sup> | 123  |                               |
|   | Cu <sup>+2</sup> | 57   |                               |
|   | Cd <sup>+2</sup> | 43   |                               |
| MOF TMH-6   | Pb <sup>+2</sup> | 224  | Tahmasebi <i>et al.</i> 2014  |
|   | Co <sup>+2</sup> | 59   |                               |
|   | Cr <sup>+3</sup> | 118  |                               |
|   | Cu <sup>+2</sup> | 60   |                               |
|   | Cd <sup>+2</sup> | 41   |                               |
| MOF<br>[[Co <sub>2</sub> (TATAB)(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O0.6O]<br>n | Pb <sup>+2</sup> | 0.7  | Abbasi <i>et al.</i> 2015     |
|   | Al <sup>+3</sup> | 0.95   |                               |
|   | Hg <sup>+2</sup> | 0.7  |                               |
|   | Cd <sup>+2</sup> | 0.7  |                               |
|   | Fe <sup>+3</sup> | 1  |                               |
| MOF Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> /partículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -<br>DHz      | Pb <sup>+2</sup> | 213  | Taghizadeh <i>et al.</i> 2013 |
|   | Cd <sup>+2</sup> | 192  |                               |
|   | Ni <sup>+2</sup> | 178  |                               |
|   | Zn <sup>+2</sup> | 160  |                               |
| MOF Zn  | Pb <sup>+2</sup> | 658  | Rivera <i>et al.</i> 2016     |
| Cd-MOF-74   | Cu <sup>+2</sup> | 190  | Zheng <i>et al.</i> 2017      |
| MOF Co  | Pb <sup>+2</sup> | 769  | Gil García, 2017              |
| MOF-5   | Cu <sup>+2</sup> | 290  | Bakhtiari <i>et al.</i> 2015  |

Existen reportes como el de Rivera *et.al.* 2016 donde se indica que pueden existir cambios en la morfología cristalina, el área superficial y el tamaño de poro, en presencia de un 4 % de agua, sin embargo ellos evaluaron la adsorción de Pb (658 mg g<sup>-1</sup>), donde demostraron que el Zn (II) contenido en el material, fue liberado por acción del agua, y estos resultados indican que la incorporación de Pb (II) y la liberación de Zn (II) resultan de un proceso de adsorción en las superficies de MOF y que no se produjo intercambio iónico.

En otros estudios Greathouse y Allendorf 2006, explican que la pérdida de Zn (II) en la estructura de MOF-5 puede deberse a la coordinación del Zn (II) contenido en los complejos de Zn<sub>4</sub>O con los átomos de oxígeno del agua a través de interacciones no unidas (electrostáticas y de Van der Waals), provocando la liberación de ión dicarboxilato de benceno (BDC<sup>-2</sup>) que interactúa directamente con Pb (II), siendo estas razones un inconveniente para ser utilizado como material adsorbente.

Sin embargo, existen otros MOF como el utilizado por Gil Garcia 2017, MOF-Co, con el cual reportó una alta capacidad de adsorción, 769 mg/g para Pb (II) y 120 mg/g para As (III). Gil reportó que este nanomaterial no presentó ningún desprendimiento del centro metálico, que es Cobalto.

Este MOF-Co 2(btec)(bipy)(DMF)<sub>2</sub> fue sintetizado y reportado por Son *et. al.* (2012) en donde los estudios de Espectroscopia Infrarroja mediante la transformada de Fourier (FTIR) y la Difracción de Rayos-X (XRD) demuestran que presenta una estructura con armazón tridimensional (Figura 2), conformado por la parte orgánica de bipyridina (bipy) y 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BTEC) lo que le permite tener canales ocupados por moléculas coordinadas de N,N-dimetilformamida (DMF), además de tener capas en forma de onda, presentado una geometría octaédrica distorsionada presentada por el cobalto (cluster), el cual se encuentra coordinado por 4 átomos de oxígeno del carboxilato de dos moléculas BTEC y a la bipy, estos grupos, amino y carboxilo, han sido reportado en otros estudios como sitios



favorables para la adsorción de metales pesados, por lo cual este MOF-Co es apto para la continuación de más estudios de adsorción de otros metales como el caso de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ .

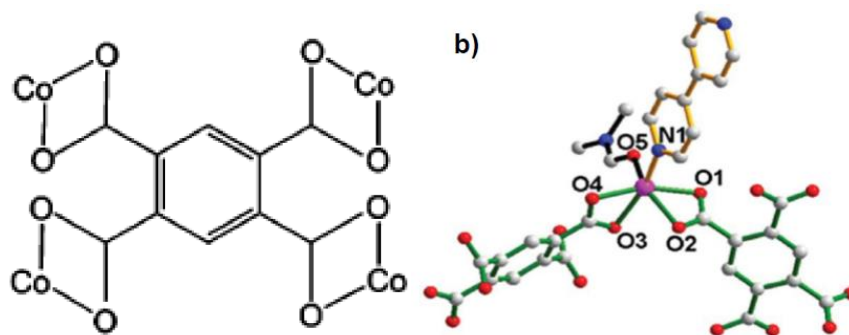


Figura 2. MOF-Co (Son *et. al.* 2012); a) Coordinación de btec, b) Coordinación alrededor de Co (II).

## 2.2. EFECTO TÓXICO DE MOF's EN UN PROCESO NITRIFICANTE

Se ha de evidenciado que tanto metales pesados y algunos nanomateriales tienen efectos inhibitorios y tóxicos sobre sistemas biológicos, con el fin de aplicar los MOFs para la eliminación de metales pesados en aguas residuales y con base en que los estudios en años recientes únicamente se han centrado en evaluar la capacidad adsorbente de los materiales sin hacer énfasis en determinar el efecto inhibitorio de dichos materiales, es importante plantear el estudiar el efecto tóxico o inhibitorio de los MOFs en procesos biológicos.

Por ejemplo, se ha encontrado que el uso de algunos nanomateriales como el MOF Ag-CuTCPP, presenta un efecto antibacteriano y este fue incluso mejor que el de la penicilina ya que el control positivo y la citotoxicidad de los MOF de Ag-CuTCPP fue significativamente mayor (Guo Ximing, *et al.*, 2017). Otro estudio basado en Ag

(MOF) demostró tener excelentes actividades antimicrobianas en Bacterias Gram-negativas, *Escherichia coli* (*E. coli*) y bacterias Gram-positivas, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), su potencia antibacteriana se evaluó mediante el uso de una concentración mínima, ya que la acción de este MOF podría romper la membrana bacteriana dando como resultado la muerte celular. (Liu *et al.* 2017).

Las nanopartículas de plata (AgNP) es otro nanomaterial en el que se ha evaluado su toxicidad, Hernández *et al.*, 2018, expuso AgNP a un consorcio de lodos activados y los resultados indicaron que los AgNP ejercen una inhibición no competitiva. Hernández reportó la concentración que causó un 50% de inhibición (IC50) de la tasa de respiración exógena fue de  $3.32 \pm 0.16 \text{ mg L}^{-1}$ . Aunado a esto, Hernández en el 2018, reporta en otro estudio una inhibición del 67, 57 y 53 % del proceso de oxidación de amonio a nitrito en lodos activados por Ni, Cd y Co respectivamente.

La técnica para evaluar la inhibición utilizada tanto para nanomateriales como para los metales reportada por Hernández y colaboradores fue la microrespirometría. Esta técnica se basa en el consumo de oxígeno de los microorganismos en el proceso de nitrificación, concluyendo, que la microrespirometría es una herramienta de alto rendimiento que permitió caracterizar exhaustivamente sistemas de tratamiento de aguas residuales expuestos a compuestos tóxicos.

El uso de este método puede ayudar a entender de mejor manera los bioprocesos llevados a cabo por los microorganismos. La principal ventaja del método de microrespirometría es que permite realizar simultáneamente ensayos respirométricos, en una gama de 24 condiciones diferentes. Las aplicaciones potenciales de este método son elevadas, por lo cual la microrespirometría podría superar los límites actuales de nuestro conocimiento de los bioprocesos aerobios.

Es por lo que en este estudio no solamente se evaluó la capacidad adsorbente del MOF-Co para Ni (II) y Cu (II) en medio acuoso; sino que se incorporó la evaluación de cómo afectaría dicho material en un sistema nitrificante.

### **3. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la adsorción de Ni (II) y Cu (II) en un material organometálico (MOF-Co) y su posible efecto inhibitorio en un proceso nitrificante mediante estudios de respirometría.

#### **3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Evaluar la capacidad de adsorción del material organometálico (MOF-Co) bajo diferentes concentraciones del material en la adsorción de Ni (II) y Cu (II).
2. Determinar las cinéticas de adsorción del material organometálico (MOF-Co) de Ni (II) y Cu (II) presentes en medio acuoso.
3. Estudiar el efecto del pH en la adsorción de Ni (II) y Cu (II) presentes en medio acuoso.
4. Estudiar el comportamiento de adsorción del MOF-Co a través de las Isotermas Langmuir y Freundlich.
5. Estudiar el efecto inhibitorio del MOF-Co, Ni (II) y Cu (II) sobre un consorcio nitrificante, mediante respirometría.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.2 ADSORCIÓN Y SINTESIS

#### 4.2.1 EQUIPOS

La cuantificación de la concentración de metales en el medio acuoso de los experimentos se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) para el Cobre y Níquel. Se utilizó un Espectroscopio de Absorción Atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 800, con el método de flama, opera con aire como oxidante a un flujo de 10 L/min y acetileno como combustible a un flujo de 2 L min<sup>-1</sup>. Con una longitud de onda para el Cobre de 324 nm y para Níquel de 232nm.

La agitación de las muestras se llevó a cabo en una incubadora de agitación Thermo Scientific MaxQ 4000.

La recuperación del material se empleó una centrifuga Thermo Scientific modelo RC 6+ y membranas de 0.45µm de tamaño de poro.

La medición del pH se utilizó un potenciómetro marca Thermo Orion modelo 410.

La caracterización del material MOF-Co se realizó analizando las muestras antes y después de los experimentos, para las imágenes se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual está equipado con un sistema de rayos X de energía dispersiva (EDX) (Phillips, modelo XL30), esto fue empleado para el análisis elemental del MOF-Co.

La espectroscopia infrarroja mediante la transformada de Fourier (FT-IR) se realizó con un Espectrofotómetro (Varian, modelo 640 IR) utilizando la técnica ATR 4000-500 cm<sup>-1</sup> para obtener los espectros de infrarrojo.

## 4.2.2 SÍNTESIS DE MOF-CO

La síntesis del MOF-Co se realizó a través de la metodología descrita por Song *et al.* 2012, con ligeras modificaciones se llevó a cabo la reacción de la síntesis en un tubo de cristal con presión autógena (SIGMA ALDRICH, USA 35 mL) el cual fue agitado internamente de manera vigorosa y constante a través de una barra magnética de agitación, a una temperatura constante de 90°C, durante 68 h de reacción.

En la síntesis del MOF-Co se utilizaron los siguientes reactivos: 0.094 g de 4, 4' dipirydyl, (marca ALDRICH, pureza 97%), 0.035 g nitrato de cobalto hexahidratado (marca ALDRICH, pureza 98%), 0.153 g ácido bencenotetracarboxílico (marca ALDRICH, pureza 96%), 15 mL de N, N dimetilformamida (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) (DMF), (marca ALDRICH, pureza 99.6%)

La síntesis consistió en disolver cada uno de los reactivos por separado en 5ml de disolvente DMF posteriormente se mezclaron todas las soluciones en el tubo de cristal con presión autógena. El producto obtenido se secó en la estufa durante 30 min a 105°C, posteriormente se lavó colocando el producto en un matraz Erlenmeyer adicionando 20 mL de cloroformo a una agitación constante durante 2 horas, se filtró nuevamente y se volvió a secar en la estufa a 105°C durante 30 min.

Para corroborar que la síntesis fuera correcta se caracterizó con las siguientes técnicas: ATR 4000-500 cm<sup>-1</sup> para obtener los espectros de infrarrojo., Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) equipada con un Sistema de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), y Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X (XPS). El microscopio electrónico de ultra alta definición FESEM también se utilizó para las imágenes. Posterior a la adsorción de Ni (II) y Cu (II) el MOF-Co se caracterizó por estas mismas técnicas antes mencionadas.

### 4.2.3 EVALUACIÓN DE MASA DE MAYOR CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Cu (II) Y Ni (II) EN UN MEDIO ACUOSO

Se preparó una solución patrón de 1000 mg L<sup>-1</sup> a partir de las sales de NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O y CuSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O grado reactivo High Purity. A partir de esta solución patrón se prepararon soluciones de 100mL para cada una de las masas a evaluar con una concentración de 50 mg L<sup>-1</sup>, esto se realizó para cada metal.

Las masas del MOF-Co que se evaluaron fueron cinco: 0.0065, 0.0125, 0.0250, 0.0500, y 0.0750 mg. Las diferentes masas se colocaron en matraces Erlenmeyer de 250 ml, y se adicionó la solución de 50 mg L<sup>-1</sup>, el pH medido fue de 6. Después se colocaron los matraces en una parrilla de agitación a 200 rpm con una temperatura de 25°C durante 4 horas, todo esto se realizó por duplicado.

Al término de las 6 h de exposición, las muestras se trasvasaron a tubos de centrifuga de 50 mL, y se colocaron en la centrifuga a 15 000 rpm durante 15 min a una temperatura de 18°C, para recuperar el MOF-Co con el metal removido del medio acuoso. De la solución, se tomó una alícuota de 15 mL, se filtró con una membrana de tamaño de poro 0.45 µm, y se cuantificó la concentración del metal presente por medio de la técnica de AA-Flama con un equipo AAnalyst 800 Perkin Elmer. El resto de la solución se colocó en una estufa a una temperatura de 105°C hasta lograr su total secado, para evaporar el agua y obtener el MOF-Co no recuperado al momento de centrifugar.

Una vez cuantificada la concentración de cada uno de los metales, se calculó el rendimiento y su eficiencia las cuales se obtiene con ecuación 1 y ecuación 2 respectivamente:

$$Rendimiento = \frac{(C_0 - C)V}{W} \equiv \frac{mg \text{ de material adsorbido}}{g \text{ de MOF utilizado}} \quad \text{Ec. (1)}$$

En donde:

$C_0$  = Concentración inicial del metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C$  = Concentración final del metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  = Volumen utilizado (L)

$W$  = Peso del material adsorbente (g)

$$Eficiencia = \frac{(C_0 - C)}{W} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

#### **4.2.4 DETERMINACIÓN DE CINÉTICA EN LA REMOCIÓN DE Cu (II) Y Ni (II) DEL MEDIO ACUOSO**

Se evaluaron los tiempos de cinética de 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 h, la masa que se ocupó fue con la cual se obtuvo el mayor rendimiento, siendo ésta la de 0.0065 g.

Se siguió la misma metodología de preparación que en la sección 4.1.3, solamente ocupando la masa más eficiente. Y retirando de la agitación un matraz por cada tiempo a evaluar.

Para cuantificar el metal adsorbido en el tiempo a evaluar, las muestras se trasvasaron a tubos de centrífuga de 50 mL, y se colocaron en la centrífuga a 15 000 rpm durante 15 min a una temperatura de 18°C, para recuperar el MOF-Co con el metal removido del medio acuoso. De la solución, se tomó una alícuota de 15 mL, se filtró con una membrana de 0.45µm tamaño de poro, y se cuantificó la concentración del metal presente por medio de la técnica de AA-Flama con un equipo AAnalyst 800 Perkin Elmer, el resto de la solución se colocó en una estufa a una temperatura de 105 °C hasta lograr su total secado, para evaporar el agua y obtener el MOF-Co no recuperado al momento de centrifugar.



Al finalizar el estudio de la cinética se graficaron los modelos cinéticos de pseudo-primer-orden, tiempo contra  $\log(q_e - qt)$  y pseudo-segundo-orden,  $t/qt$  contra tiempo. A través de la ecuación 3 y 4:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \text{Ec. (3)}$$

En donde:

$q_e$  = capacidad de adsorción en el equilibrio (rendimiento)

$C_0$  = Concentración inicial del metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  = Concentración en el equilibrio del metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  = Volumen de la solución (L)

$W$  = Peso del nanomaterial (MOF) (g)

$$qt = \frac{(C_0 - Ct)V}{W} \quad \text{Ec. (4)}$$

En donde:

$qt$  = capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  (rendimiento)

$C_0$  = Concentración inicial del metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_t$  = Concentración del metal en el tiempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  = Volumen de la solución (L)

$W$  = Peso del nano material (MOF-Co) (g).

La forma lineal del pseudo-primer-orden está representada por la ecuación 5:

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{Ec. (5)}$$

Dónde:

$k_1$  = constante de pseudo-primer-orden ( $1 \text{ min}^{-1}$ )

$t$  = tiempo (h)

El análisis de los resultados para el modelo cinético de pseudo-segundo-orden se obtuvo a partir de la forma no lineal que está dada por la siguiente ecuación 6:

$$qt = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. (6)}$$

La ecuación 7 representa la forma linealizada de la ecuación 6:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. (7)}$$

Dónde:

$q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$qt$  = Capacidad de adsorción en el tiempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_2$  = Constante de velocidad

Para obtener la velocidad inicial del metal en el adsorbente se usó la ecuación 8:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Ec. (8)}$$

Dónde:

$h$  = velocidad inicial

$q_e$  = capacidad de adsorción (rendimiento)

#### **4.2.5 EFECTO DEL pH EN LA ELIMINACIÓN DE Cu (II) Y Ni (II).**

Se consideraron las mejores condiciones anteriormente evaluadas en donde se obtuvo la mayor capacidad de adsorción (masa de 0.0065 g y 1 h de exposición), para evaluar el efecto de pH.

La concentración inicial de Cu (II) y Ni (II) en el medio acuoso fue de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para cada uno de ellos. Se evaluaron de forma individual. La temperatura fue de  $25^\circ\text{C}$ , durante este paso las muestras se colocaron en agitación constante de 200 rpm para ajustar el pH en cada solución se utilizó las soluciones de NaOH 0.1 N y HCl



## 4.2.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para poder determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad adsorción en el material MOF-Co, se evaluó diferentes concentraciones de que van de 20 a 200 mg L<sup>-1</sup> de cada uno de los metales, y tres diferentes temperaturas (25, 35 y 45°C) en agitación constante de 200 rpm, todo esto utilizando las mejores condiciones de acuerdo con cada parámetro ya descrito.

La cuantificación de metales en las muestras se utilizó un Espectroscopio de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 800.

Los datos de los resultados obtenidos de las pruebas se analizaron mediante los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich. para poder identificar la interacción de adsorción del metal en el nanomaterial.

## 4.2.7 MODELO DE LANGMUIR

Las ecuaciones utilizadas para el modelo son las siguientes:

La ecuación 9 corresponde a la forma no lineal del modelo:

$$q_e = \frac{q_{max}KL C_e}{1+KL C_e} \quad \text{Ec. (9)}$$

La forma linealizada del modelo de la isoterma de Langmuir se representa de acuerdo con la ecuación 10:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right)C_e + \frac{1}{q_{max}KL} \quad \text{Ec. (10)}$$

Dónde:

$q_{max}$  = Capacidad máxima adsorbente (mg g<sup>-1</sup>)

$q_e$  = Concentración del metal en equilibrio en el adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$  = Constante de adsorción de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$C_e$  = Concentración del metal en el equilibrio en la solución ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Las constantes del modelo de Langmuir, es decir,  $q_{max}$  y  $K_L$ , pueden ser evaluados ya sea por ajuste no lineal de la ecuación o mediante el cálculo de la pendiente y la intersección lineal de los datos experimentales en la cual se grafica  $C_f/q_e$  contra  $C_0$ .

#### **4.2.8 MODELO DE FREUNDLICH**

Las ecuaciones utilizadas para el modelo son las siguientes:

La ecuación 11 corresponde a este modelo, en la cual se obtiene graficando  $\text{Log } C_e$  contra  $\text{Log } q$ :

$$\log q = \log K_f + n \log C_e \quad \text{Ec. (11)}$$

Dónde:

$K_f$  = Constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción.

$n$  = Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción.

#### **4.2.9 EFECTO DEL MOF-Co A LA EXPOSICIÓN A UN SISTEMA DE NITRIFICACIÓN DE UN MEDIO ACUOSO**

#### **4.2.10 CONFIGURACIÓN Y OPERACIÓN DEL REACTOR**

En este proyecto se trabajó con un consorcio nitrificante previamente establecido

en el grupo de trabajo (Laboratorio de biotecnología, Facultad de ingeniería Química, UADY).

Este reactor es operado en régimen continuo con un volumen de trabajo de 5 L, el cual, tiene una eficiencia de degradación de Amonio de 99% con un tiempo de residencia hidráulica de 4 días. El reactor fue alimentado con agua residual sintética (medio A) que contenía ( $\text{g L}^{-1}$ );  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5.89;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 7.12;  $\text{NaCl}$ , 5;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 9;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4.76. La fuente de carbono fue suministrada de forma separada con la finalidad de no precipitar las sales (medio B), con ( $\text{g L}^{-1}$ );  $\text{NaHCO}_3$ , 62.64;  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.2685. Ambos medios fueron alimentados a través de una bomba peristáltica (Masterflex L/S precisión, Cole-Parmer) con un flujo constante de  $0.6 \text{ ml min}^{-1}$  para el medio A y el medio B un flujo de  $23 \text{ ml min}^{-1}$ . El efluente fue evacuado a un sedimentador donde se recirculo el 100% de la biomasa al reactor. El pH se mantuvo a  $8.5 \pm 0.3$  El reactor fue mantenido a temperatura ambiente en un cuarto cerrado ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

#### **4.2.11 SISTEMA DE MICRORREACTORES**

Para realizar los estudios de microrespirometría se utilizó un sistema de 24 microrreactores, con un diámetro de 16 mm y una profundidad de 18 mm cada uno (24 microplate system, PreSens, Applikon, México) previamente descrito por Esquivel-Rios et al. (2014). Cada microrreactor contiene un sensor de oxígeno disuelto precalibrado fluorométricamente (OxoDish, PreSens, México). La adquisición de datos de oxígeno disuelto fue cada 15 segundos a través del software PreSens (SDR-v37). La transferencia de oxígeno en los microrreactores fue lograda por aireación superficial. Para mejorar el mezclado y la transferencia de masa en los microrreactores se adicionó una perla de vidrio (5 mm de diámetro) en cada microrreactor. El sistema de microrreactores fue mantenido a una temperatura fija en un agitador orbital a  $30^\circ\text{C}$  y 150 rpm (Termo scientific, mod. MaxQ 4000).

#### 4.2.12 EXPERIMENTOS RESPIROMÉTRICOS DE INHIBICIÓN

Se utilizó la técnica dinámica de pulsos (Esquivel-Rios *et al.* 2014) para los experimentos de inhibición, la cual consiste en la medición de oxígeno disuelto (OD) después de la adición de una concentración de sustrato conocida. La técnica se describe de la siguiente forma: en cada microrreactor se adicionó 1.3 ml de una concentración conocida de biomasa sin fuente carbono y nitrógeno, posteriormente la placa fue colocada en el sistema de agitación agregando un perla de cristal para favorecer una buena transferencia de oxígeno en el medio, cuando las lecturas de oxígeno fueron estables (estado pseudo-estacionario), se inyectó una concentración conocida de sustrato y/o de Cu (II), Ni (II) y MOF-Co, según fue el experimento a realizar, los microorganismos al consumir el sustrato consumen oxígeno y este se ve reflejado en un decremento en la lectura según sea la concentración del sustrato.

Una vez el sustrato fue consumido, la concentración de oxígeno se recuperó hasta llegar a valores cercanos a la concentración inicial de oxígeno (estado pseudo-estacionario). Al final de cada experimento se determinó el coeficiente de transferencia de oxígeno ( $K_La$ ). Todos los experimentos respirométricos fueron realizados por triplicado incluyendo los experimentos control, es decir, experimentos sin MOF-Co.

El diseño del experimento se observa en la Tabla 6. Esta consistió en 1) Experimentos preliminares, con la finalidad de establecer las condiciones para los experimentos respirométricos posteriores, ya que fue la primera vez en trabajar con microrespirometría con este consorcio nitrificante, las condiciones probadas son: las revoluciones por minuto (RPM) de agitación, la concentración de biomasa y la cantidad de sustrato a utilizar para los siguientes estudios. 2) Efecto de MOF-Co, con el fin de encontrar un posible efecto de la exposición del MOF-Co sobre el consorcio nitrificante, se evaluó diferentes concentraciones del MOF-Co (ver Tabla 5). 3) Evaluación de inhibición de Cu (II) y Ni (II), estos fueron para encontrar la

concentración de inhibición de los metales sobre el consorcio nitrificante. 4) reducción de inhibición de los metales por el MOF-Co, con el fin de poder remover los metales pesados del medio se expuso a diferentes concentraciones de MOF-Co y con esto atenuar la inhibición de los metales pesados.

Tabla 6 Condiciones experimentales para cada conjunto de ensayos respirométricos.

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Experimentos preliminares           | Biomasa (g SSV L <sup>-1</sup> ): 1.2   |
|                                     | Sustrato (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> ): 1, 2, 4, 8, 16 |
| Efecto de MOF-Co                    | Biomasa (g SSV L <sup>-1</sup> ): 1.2   |
|                                     | Sustrato (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> ): 8              |
|                                     | MOF-Co (mg L <sup>-1</sup> ): 1, 2, 3, 15, 30                                 |
| Efecto de Cu (II)                   | Biomasa (g SSV L <sup>-1</sup> ): 1.2   |
|                                     | Sustrato (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> ): 8              |
|                                     | Cu (II) (mg L <sup>-1</sup> ): 10, 15, 30, 50                                 |
| Efecto de Ni (II)                   | Biomasa (g SSV L <sup>-1</sup> ): 1.2   |
|                                     | Sustrato (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> ): 8              |
|                                     | Ni (II) (mg L <sup>-1</sup> ): 1, 2, 5, 7.5, 10, 15                           |
| Efecto de disminución de inhibición | Biomasa (g SSV L <sup>-1</sup> ): 1.2   |
|                                     | Sustrato (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup> ): 8              |
|                                     | Ni (II) (mg L <sup>-1</sup> ): 1, 2, 5, 7.5, 10, 15                           |
|                                     | MOF-Co (mg L <sup>-1</sup> ): 2, 3.5, 15, 30, 50, 100                         |



#### 4.2.13 DETERMINACIÓN DE $K_{La}$

La determinación del coeficiente de transferencia de oxígeno ( $K_{La}$ ) se realizó de la siguiente manera: una vez que la concentración de oxígeno en cada uno de los microrreactores alcanzó un estado pseudo-estacionario, se inyectó un flujo constante de  $N_2$  para desplazar el oxígeno del medio hasta alcanzar una concentración cercana a cero. Una vez alcanzado la concentración cercana a cero, se detuvo el flujo  $N_2$  y se registraron la recuperación de la concentración de OD hasta llegar a la concentración de saturación bajo las condiciones de cada experimento. Los datos de la recuperación de OD resultantes, se utilizaron para determinar el  $K_{La}$  a través de la resolución de la Ecuación 12 por medio del método numérico Euler y el método de optimización de GRG2 no lineal (Microsoft Office 2016).

$$\frac{dO_2}{dt} = k_{La} \cdot (O_{2*} - O_2) \quad \text{Ec. (12)}$$

Dónde:

$O_2$  = Concentración de  $O_2$  al tiempo t.  
de  $O_2$ .

$O_{2*}$  = Concentración de saturación

#### 4.2.14 INTERPRETACIÓN DE DATOS

La velocidad de consumo de oxígeno exógeno ( $OUR_{ex}$ ) fue calculado a partir del balance de masa del oxígeno disuelto (OD) en el sistema de microrreactores. Donde  $K_{La}$ , es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa ( $h^{-1}$ ),  $C$  es la medición de la concentración de OD ( $mg\ O_2\ L^{-1}$ ) en el experimento respirométrico y  $C_b$  es la concentración inicial de la línea base de OD, que corresponde a la concentración

de OD en el estado pseudo-estacionario observado antes de la adición de sustrato (Ordaz *et al.*, 2008., Hernández *et al.*, 2018)

$$\frac{dC}{dt} = KLa \cdot (Cb - C) - OUR_{ex} \quad \text{Ec. (13)}$$

Para obtener el porcentaje de inhibición se obtuvo la velocidad máxima de consumo de oxígeno observada ( $OUR_{exmax}$ ) con y sin adición de MOFs, Ni (II) y Cu (II) con la ecuación 14. Dónde:  $OUR_1$  es la máxima  $OUR_{exmax}$  del proceso de oxidación de amonio por parte del consorcio nitrificante (control) en  $\text{mg O}_2 \text{ Lh}^{-1}$ ,  $OUR_2$  es la máxima  $OUR_{exmax}$  con la adición al sistema de MOF-Co, Ni (II) y Cu (II) según fue los experimentos a realizar en  $\text{mg O}_2 \text{ Lh}^{-1}$

$$(\%)Inhibición = \frac{OUR_1 - OUR_2}{OUR_1} \times 100 \quad \text{Ec. (14)}$$

## 5 RESULTADOS

### 5.1 SÍNTESIS DE MOF-Co

La síntesis de MOF-Co se llevó a cabo a través de lo realizado por Gil 2017, realizando ligeras modificaciones indicadas en la metodología. El compuesto se obtuvo como un sólido morado y se mejoró el rendimiento de un 63.12% a 83% del reportado por Gil, 2017.



Figura 4. MOF-Co obtenido después de la síntesis.

Con el objetivo de confirmar la estructura del material se llevó a cabo su caracterización por las técnicas de SEM-EDX y ATR (descritas en la sección 5.6). El espectro obtenido por ATR (sección 5.6.1) permitió confirmar que el MOF-Co es similar al reportado por Song *et. al.* (2012) de acuerdo con las señales características de  $3440$  y  $2972\text{ cm}^{-1}$  (N-H y C-H),  $1646$ - $1557$  y  $1412$ - $1368\text{ cm}^{-1}$  (grupo carboxilato), estas señales dependen de los sitios de unión.

Una vez caracterizado el MOF-Co se realizaron los estudios de adsorción de Ni (II) y Cu (II) para obtener la capacidad máxima de adsorción.

## 5.2 CANTIDAD DE MATERIAL

Para llevar a cabo los estudios de adsorción de Cu (II) y Ni (II) se determinó la cantidad mínima necesaria de MOF-Co. Para ambos metales el mejor rendimiento se obtuvo con una masa de  $6.5\text{ mg}$ , por lo tanto, esta fue es la masa ideal para continuar con los siguientes análisis. El rendimiento para cada metal fue de  $104.98\text{ mg g}^{-1}$  MOF para el Cu (II) y de  $110.28\text{ mg g}^{-1}$  MOF para el Ni (II)

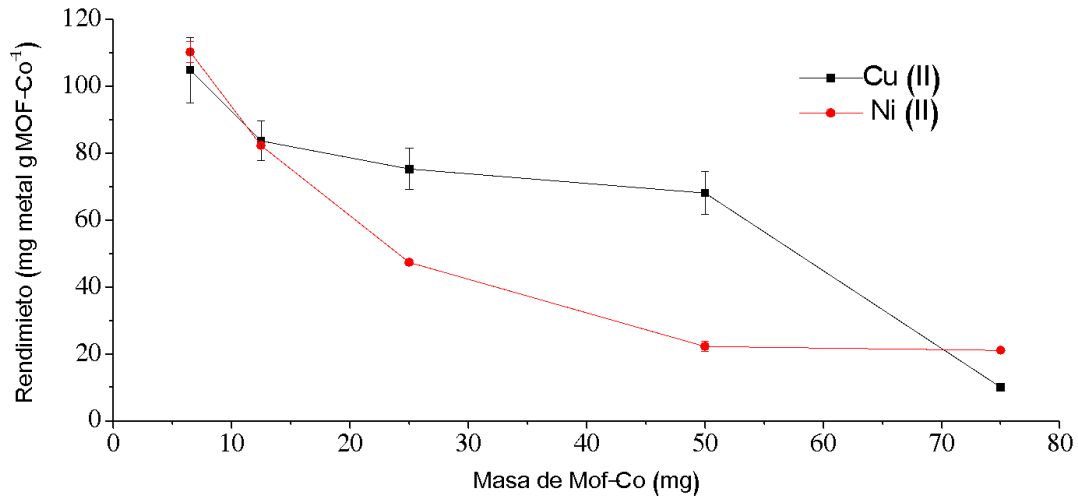


Figura 5. Evaluación de cantidad de masa a utilizar para la adsorción de metales Cu (II) y Ni (II).

Como se muestra en la Figura 5 los rendimientos de la adsorción son inversamente proporcionales a la masa de MOF-Co, ya que a mayor masa menor capacidad de adsorción. Carriazo *et al.* 2011 explica que este comportamiento puede ser asociado a un incremento en las dificultades de transporte de las partículas del metal, ya que a pesar de que exista un aumento de sitios activos de adsorción, este tipo de materiales forman conglomerados en un medio acuoso lo que limita la capacidad de adsorción del material.

Tabla 7 Comparación de cantidades de masa utilizada en diferentes estudios.

| Material   | Masa          | Metal                                    | Referencia                      |
|--|---------------|--|---------------------------------|
| Sílices mesoporosas funcionalizadas con amino (AFMS)   | 1000 mg       | Pb (II) y Cu (II)                        | (Hao <i>et al.</i> 2012)        |
| MOF<br>Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> /partículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -DHZ                              | 10, 20, 30 mg | Pb (II) Cd (II) Ni (II) Zn (II)          | Taghizadeh <i>et al.</i> (2013) |
| MOF<br>[[Co <sub>2</sub> (TATAB)(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>0.60</sub> ] <sub>n</sub> | 200 mg        | Pb (II) Fe (II) Cd (II) Hg (II) Al (III) | Abbasi <i>et al.</i> (2015)     |
| Pre-carbonizado (PSP)  | 100 mg        | Ni (II) y Cu (II)                        | (Autié-pérez 2015)              |
| MOF-Co   | 6.5 mg        | Cu (II) y Ni (II)                        | Este estudio                    |

En la Tabla 7 se muestra una comparación de la masa utilizada en diferentes estudios de adsorción para diferentes metales con diferentes materiales. De manera general podemos observar que los materiales que requieren menos masa para remover un metal son los MOF, inclusive se usan masas de 10 a 100 veces menores, en comparación como materiales como sílices.

Bakhtiari y Azizian 2015 reportaron que utilizaron para adsorber Cu (II) con MOF-5 una masa de 4 mg con un rendimiento de 290 mg de Cu (II) g<sup>-1</sup>, el MOF-5 es un material con centro metálico de Zinc. Para el caso de Ni (II), una masa de 20 mg con un rendimiento de 178 fue reportado por Taghizadeh *et al.* 2013, también utilizó un MOF.

Tanto Bakhtiari, Azizian y Taghizadeh concuerdan con que la superficie heterogénea de estos materiales contiene diferentes sitios activos para adsorción por lo tanto logran una gran capacidad de adsorción aunada a la elevada área superficial y porosidad de los MOFs. Estas características representan una gran

capacidad de saturación del material.

## **5.3 CINÉTICA**

La cinética se realizó para determinar el tiempo de exposición mínimo para alcanzar la mayor capacidad de adsorción del Cu (II) y Ni (II) en el material MOF-Co.

### **5.3.1 CINÉTICA Cu (II)**

El estudio cinético de la adsorción del Cu (II) con MOF-Co, se realizó bajo las siguientes condiciones de pH 6, T=25°C y en un intervalo de 0 a 4 h, la masa utilizada de MOF-Co fue de 6.5 mg debido a que con ella se obtuvo el mayor rendimiento como se observó en la primera etapa del estudio.

Como resultado de la cinética de Cu (II) (Figura 6) se observó que al exponer el MOF-Co a la solución del metal, durante la primera hora presentó la mayor capacidad de adsorción, posteriormente esta capacidad empieza a disminuir hasta que se logra el equilibrio en las 4 horas de exposición. Sin embargo, a su vez presentó una ligera disminución de adsorción del metal, esto no es adecuado, por lo cual, el mejor tiempo de adsorción fue de una hora, este tiempo se consideró para los siguientes estudios. El mayor rendimiento alcanzado fue de 102.8 mg g<sup>-1</sup>.

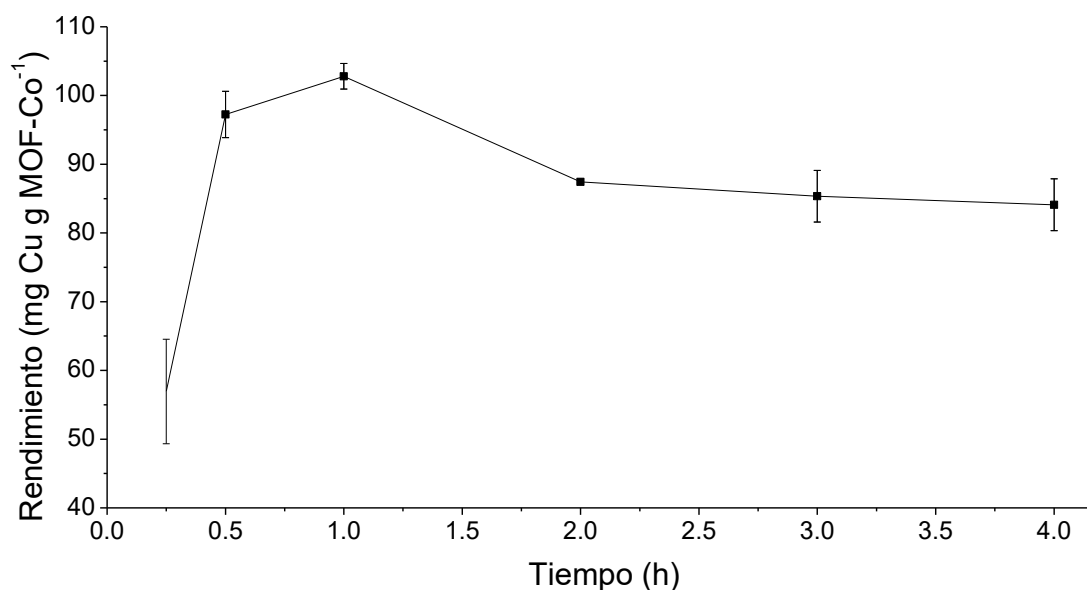


Figura 6 Cinética de adsorción de Cu (II)

En comparación con otros estudios nos encontramos que este material MOF-Co presenta un mejor tiempo y rendimiento en su capacidad de adsorción de Cu (II) que otros estudios. Por ejemplo, el MOF TMU-4, MOF TMU-5 y MOF TMU-6 reportados por Tahmasebi *et al.* 2015, presentan su mejor rendimiento en 2 horas con rendimientos de 62.57 mg y 60 mg de Cu (II) por g de MOF-Co<sup>-1</sup>.

### 5.3.2 CINÉTICA DE Ni (II)

El comportamiento de Ni (II) lo podemos observar en la Figura 7, donde se observa que el mayor rendimiento ocurrió en la primera hora, el cual fue de 127.62 mg de Ni (II) por g de MOF-Co. En la gráfica se puede observar como el rendimiento incremento durante la primera hora de exposición hasta llegar a un equilibrio durante las siguientes 3 horas. Por lo que el tiempo que se utilizó para continuar los estudios fue de 1h.

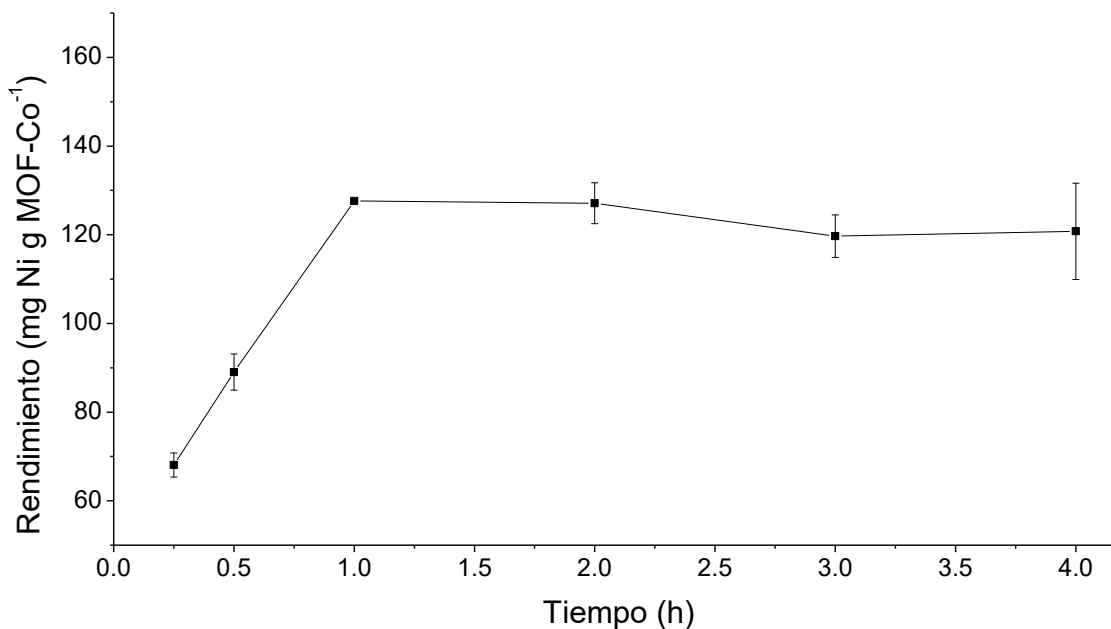


Figura 7 Cinética de adsorción para Ni (II).

En comparación con otros estudios, el rendimiento fue menor que lo reportado por Taghizadeh en el 2013 y Aden 2017. Taghizadeh reportó un rendimiento de 178 mg de Ni (II) por g de MOF-Cu en un tiempo de 1h y Aden de 256 mg de Ni (II) con SiO<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>H+Cm-Cs en 0.5 h.

La cinética mostró que, en los metales de estudio el mejor rendimiento del MOF-Co ocurrió durante la primera hora de exposición. Gil en el 2017 para este mismo material tiempos de 4 h para la remoción de Pb y 0.5 h para la de As. Estas diferencias con los metales reportados por Gil, y las similitudes encontradas entre Ni y Cu pueden ser asociadas al radio atómico de cada metal (Cu (II) = 0.69 Å, Ni (II) = 0.78 Å, As=0.47 Å y Pb=1.20 Å), el cual que permite que a menor tamaño la interacción entre MOF-Co y metal exista una rápida difusión y accesibilidad a los sitios de unión en el material como lo menciona Tahmasebi *et al.* 2015.



### 5.3.3 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

Con la finalidad de conocer el tipo de interacción de adsorción del MOF-Co con Cu (II) y Ni (II) se realizaron ajustes a diferentes modelos cinéticos de adsorción previamente reportados en la literatura (Matus *et al.* 1970).

En la Figura 8 y 9, se observa la aplicación del modelo de pseudo-primer orden (Ecuación 3) a los resultados obtenidos experimentalmente. Donde se observa la capacidad máxima de adsorción ( $q_e$ ) contra el tiempo de exposición. A partir de estos resultados se determinó un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.73 y 0.015 para el Ni (II) y Cu (II), respectivamente.

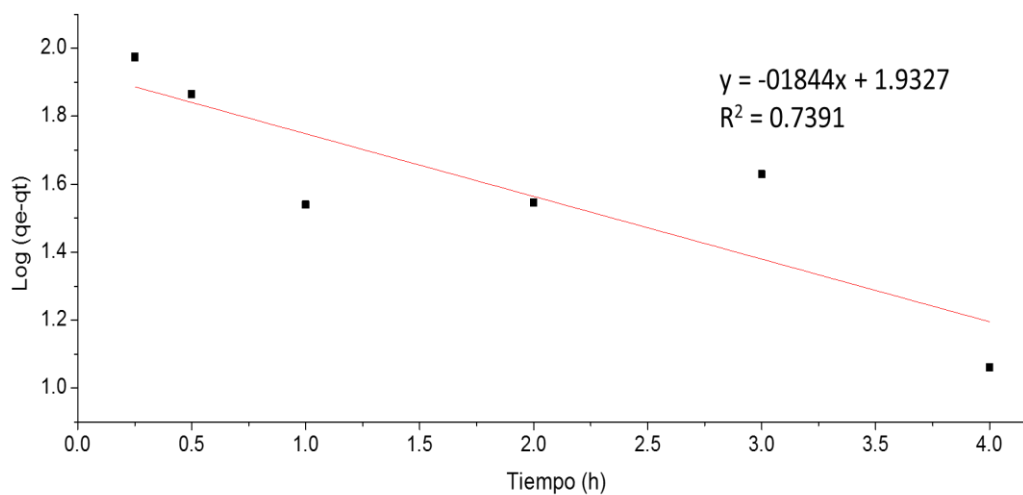


Figura 8 Datos experimentales de adsorción Ni (II) (▪), linealizados y su ajuste a un modelo de pseudo-primer-orden (-).

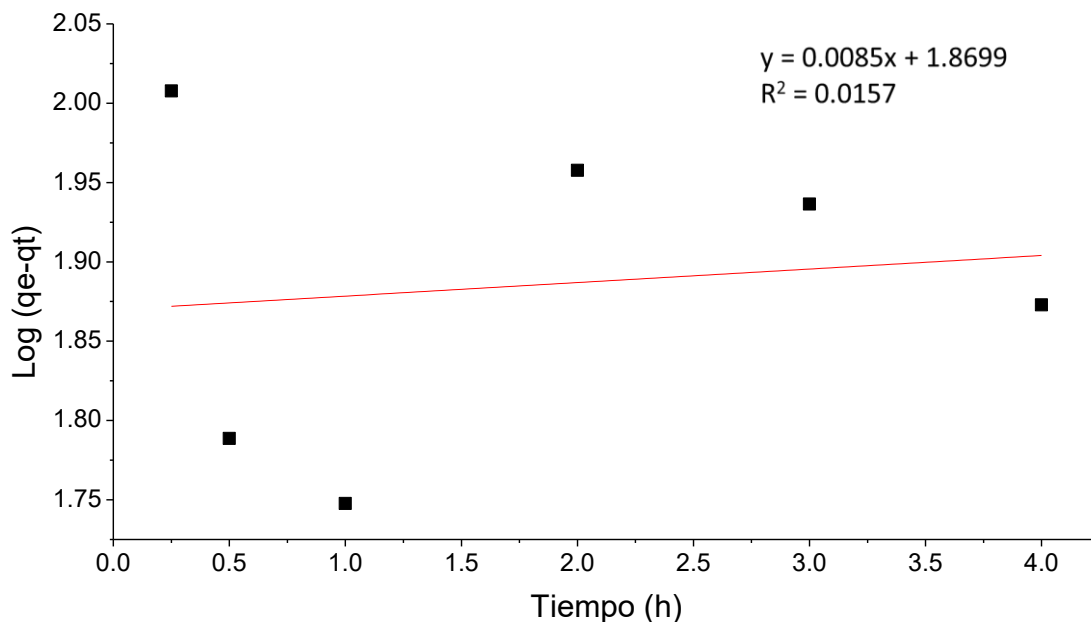


Figura 9 Datos experimentales de adsorción Cu (II) (▪), linealizados y su ajuste a un modelo de pseudo-primer-orden (-).

En la Figura 10 y 11, se observa la representación del tiempo entre la capacidad máxima de adsorción ( $t/q_t$ ) contra el tiempo de exposición, es decir, se aplicó el modelo de pseudo-segundo orden (Ecuación 4). A partir de estos resultados se determinó un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.97 para ambos metales, Ni (II) y Cu (II), por lo tanto, se puede concluir que el comportamiento de la adsorción de Ni (II) y Cu (II) se apegó al modelo de pseudo-segundo orden.

Este modelo indica que la adsorción se llevó a cabo mediante una quimisorción o adsorción química, la cual menciona que involucra fuerzas de valencia (de atracción) a través del intercambio o donación de electrones entre el adsorbente y el sorbato como fuerzas covalentes y el intercambio de iones, en monocapa sobre la superficie del adsorbente (Ho *et al.* 2000).

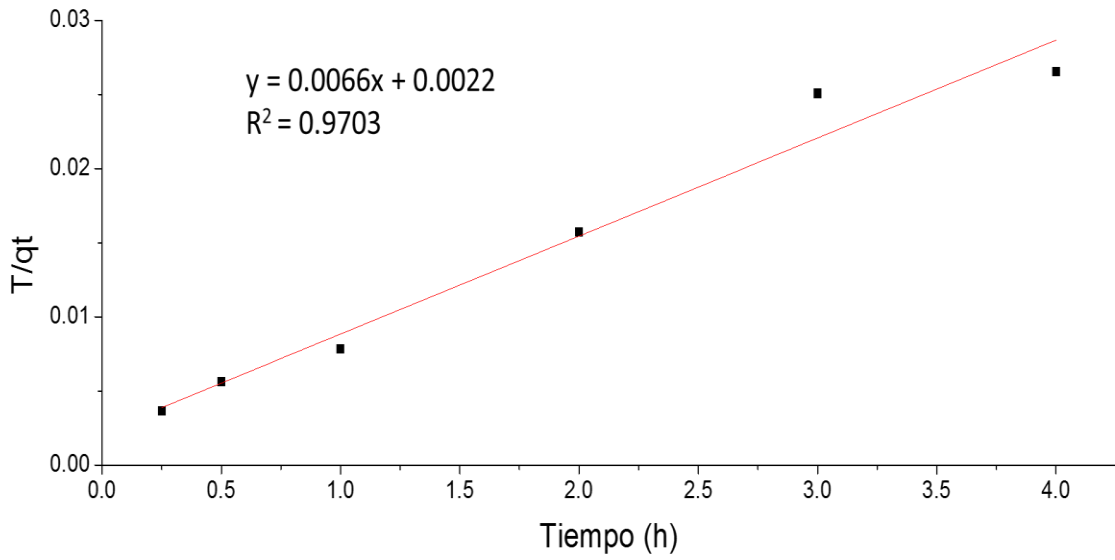


Figura 10 Modelo de adsorción para Ni (II), pseudo-segundo-orden

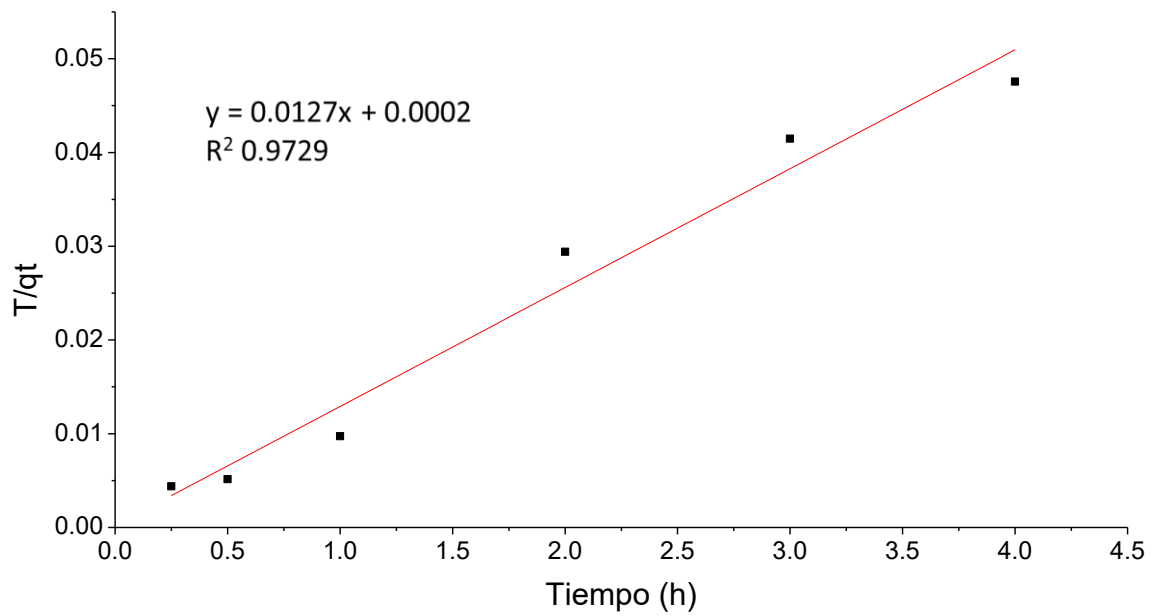


Figura 11 Modelo de adsorción para Cu (II), pseudo-segundo-orden

## 5.4 DETERMINACIÓN DEL pH

Esta prueba se realizó siguiendo la metodología antes descrita y teniendo las mejores condiciones obtenidas hasta el momento, la masa con el mejor rendimiento obtenido la cual fue 6.5 mg y el tiempo de 1 h tanto para Cu (II) y Ni (II).

### 5.4.1 EFECTO DE PH PARA Cu (II) Y Ni (II)

La evaluación de la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción del MOF-Co realizada desde pH=3 hasta pH=7.5 se observa en las Figura 12 y 13. El menor rendimiento para ambos metales se observa a pH ácido (17.11 mg g<sup>-1</sup> para Cu y 41.15 mg g<sup>-1</sup> para Ni). Esto puede ser debido a que a valores bajos de pH se reduce el número de sitios activos disponibles en el material, sitios donde se pueden establecer las interacciones con los iones metálicos, lo cual ocurre porque se establece una competencia entre protones H<sup>+</sup> y cationes metálicos, por tal motivo disminuye la adsorción como efecto de la repulsión electrostática de los sitios activos protonados en el adsorbente, los cuales se cargan positivamente.(Taghizadeh *et al.* 2013)(Pena *et al.* 2006).

Por otro lado, al aumentar el pH la carga de la superficie del material se vuelve negativa, de tal manera que se pueden establecer interacciones electrostáticas favorables para la adsorción de cationes metálicos (Ke *et al.* 2011). Esto concuerda con los resultados encontrados para Cu (II) un máximo rendimiento de 191.23 mg g<sup>-1</sup> a pH 6.5 y para Ni (II) con un rendimiento de 304.2 mg g<sup>-1</sup> a pH 7.5.

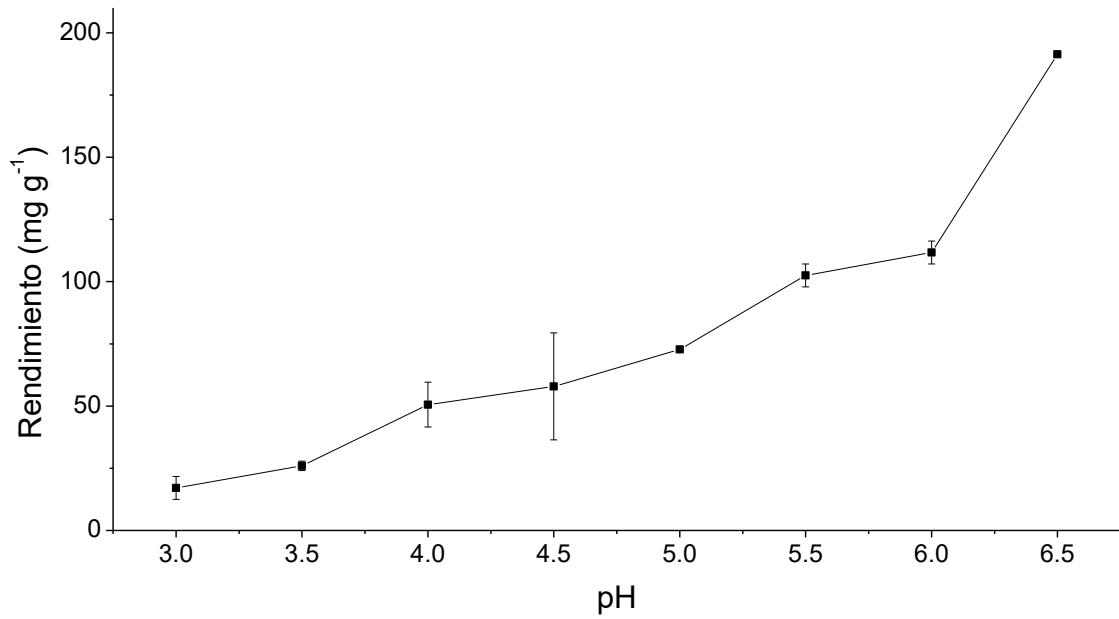


Figura 12 Efecto de pH en la adsorción de Cu (II) sobre MOF-Co

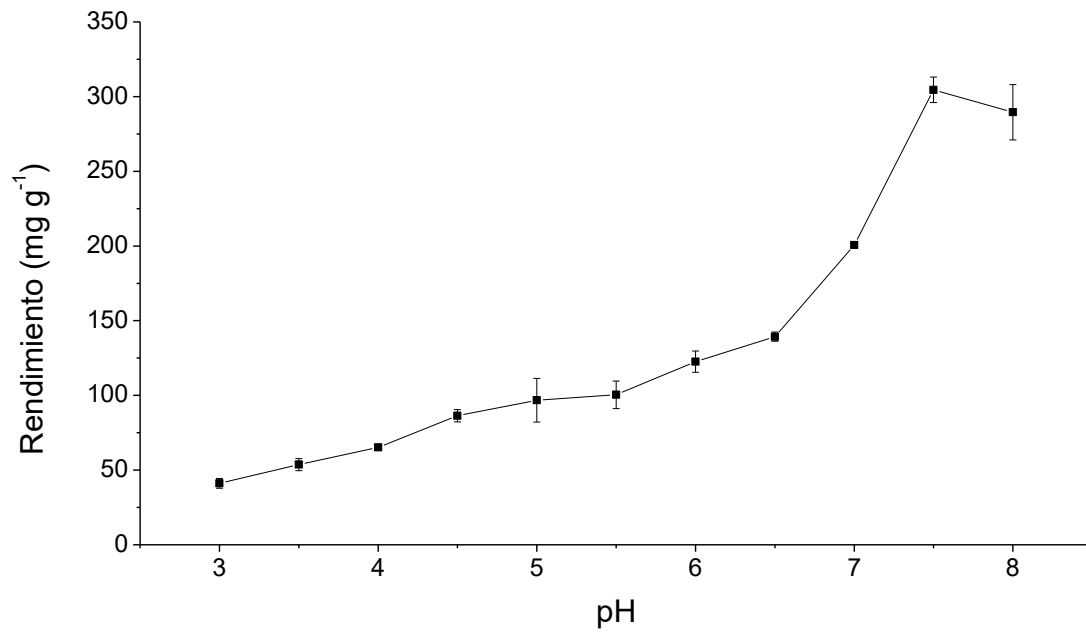


Figura 13 Efecto de pH en la adsorción de Ni (II) sobre MOF-Co

## 5.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La temperatura es una variable determinante para los estudios de adsorción ya que esta prueba nos puede describir la naturaleza de la interacción entre el sorbato y el adsorbente obteniendo la máxima capacidad de adsorción del MOF-Co.

Como se describió en la metodología los estudios fueron realizados a 25, 35 y 45 °C empleando las mejores condiciones obtenidas en las pruebas anteriores, 0.0065 g de MOF-Co, 1 h para el Cu (II) y Ni (II) como tiempo de reacción, pH de 6.5 y 7.5 respectivamente.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción se produce en un lugar específico y de forma homogénea el cual fue descrito en muchos estudios como un proceso de adsorción en una sola capa. Langmuir asume que los solutos tienen una superficie extraordinaria que tienen una alta probabilidad de ser adsorbidos y las moléculas alrededor de las moléculas adsorbidas tienen gran probabilidad de ser desorbidas. En el equilibrio el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas al mismo tiempo. La probabilidad de la interacción entre la superficie adsorbente y el soluto adsorbido son relativamente fuertes. En el modelo se supone que el adsorbato forma una capa mono molecular sobre la superficie, todos los sitios de la superficie son equivalentes, no hay interacción entre las partículas y las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

El modelo de Freundlich es aplicable a superficies heterogéneas, es decir, en procesos de adsorción de multicapa, las características cualitativas de las isotermas de adsorción de diversos materiales son muy similares. De hecho, los resultados de la adsorción de diversos solutos se ajustan muy bien a la isoterma de Freundlich.

### 5.5.1 ISOTERMAS DE Cu (II)

En la Figura 14 podemos observar los resultados de las isotermas a 25, 35 y 45°C,

el comportamiento del rendimiento para las tres temperaturas fue similar, observando una tendencia creciente, la cual incrementó de manera proporcional a la concentración del metal. Obteniendo el mayor rendimiento ( $1303.09 \text{ mg g}^{-1}$ ) a  $25^\circ$ ; mientras que la temperatura de  $35^\circ$  y  $45^\circ$  obtienen un menor rendimiento de  $1124.77$  y  $1206.76 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente.

Este material podría ser aplicado en el tratamiento de aguas residuales donde la temperatura idónea de dichos sistemas es  $25^\circ\text{C}$ .

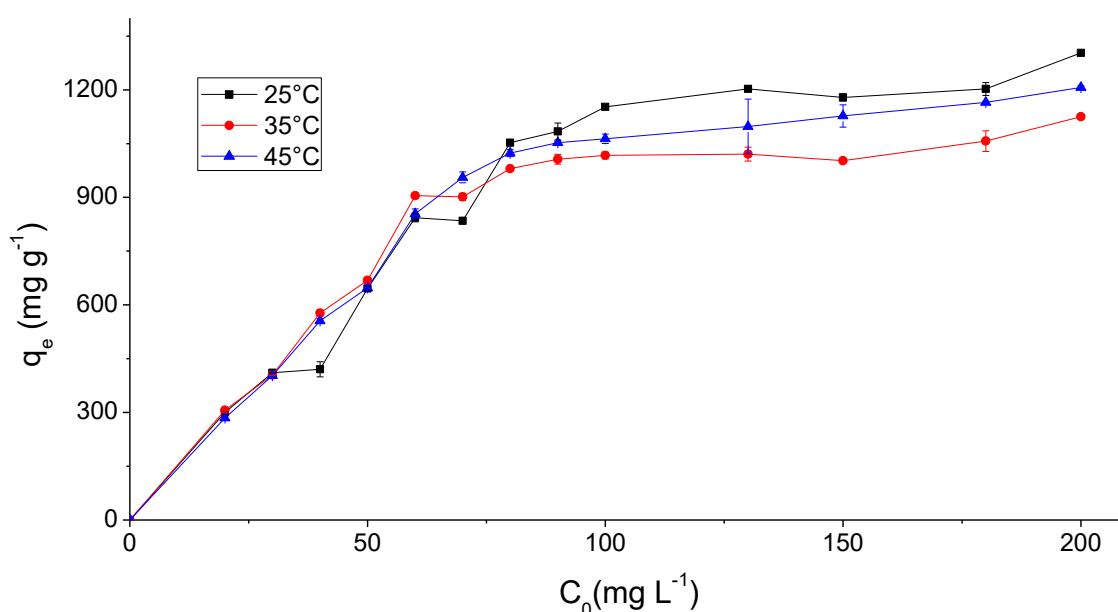


Figura 14 Isotermas de adsorción de Cu (II).

Para poder atribuir como se lleva a cabo la adsorción y la mayor capacidad de adsorción, se aplicaron los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, estos resultados se apegaron más al modelo de Langmuir (Figura 15) con una  $R^2= 0.9857$ ,  $0.9925$  y  $0.9943$  a  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  y  $45^\circ\text{C}$  respectivamente, de acuerdo al modelo se asume que la adsorción ocurre en monocapa, donde se tiene una superficie con un número finito de sitio activos. Según dicho modelo la máxima capacidad de adsorción para el Cu (II) sería de  $1428.57 \text{ mg g}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , lo que puede explicar que los datos experimentales se apegan a dicho modelo ( $1303.09 \text{ mg g}^{-1}$  a  $25^\circ$ ).

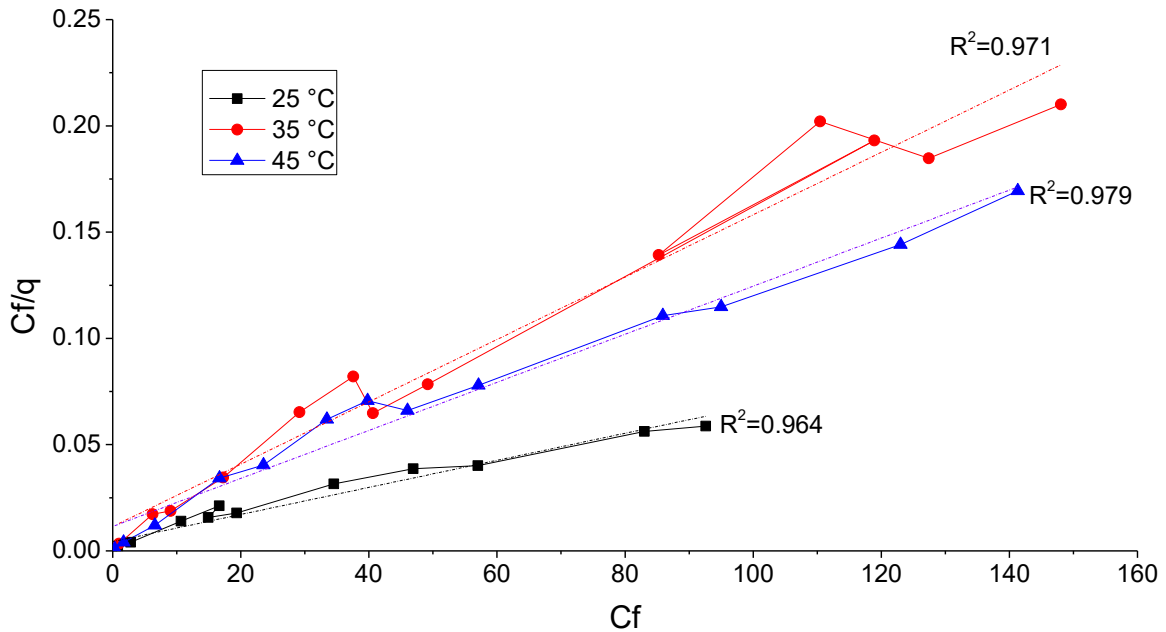


Figura 15 Modelo de Langmuir de Cu (II).

Para el modelo de Freundlich (Figura 16) se obtuvo un valor de  $R^2 = 0.862$ ,  $0.882$  y  $0.811$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  y  $45^\circ\text{C}$  respectivamente. Estas correlaciones representan valores bajos para poder considerar que el comportamiento experimental se apega a dicho modelo.

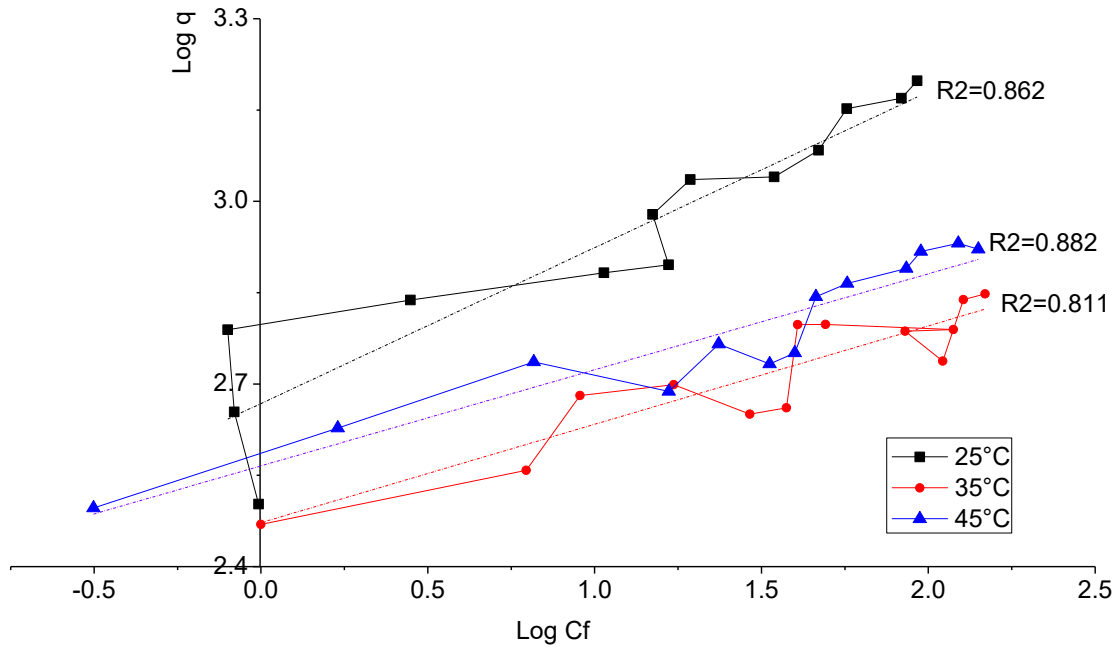


Figura 16 Modelo Freundlich Cu (II).



Tabla 8 Comparación de Capacidades de adsorción de Cu (II) por diferentes materiales.

| Material  | Capacidad mg g <sup>-1</sup> | Referencia                       |
|-----------|------------------------------|----------------------------------|
| MOF TMU-4 | 62                           | Tahmasebi, <i>et. al.</i> , 2014 |
| MOF TMU-5 | 57                           | Tahmasebi, <i>et. al.</i> , 2014 |
| MOF TMH-6 | 60                           | Tahmasebi, <i>et. al.</i> , 2014 |
| MOF-5     | 290                          | Bakhtiari <i>et. al.</i> , 2015  |
| MOF- Co   | 1577.5                       | Este estudio                     |

Por los resultados obtenidos podemos concluir que el MOF-Co presenta una mayor adsorción para cobre 5.4 veces más que lo reportado en otros trabajos como el MOF-5.

### 5.5.2 ISOTERMAS DE Ni (II)

El Ni presentó un comportamiento similar al Cu, al aumentar la concentración de Cu el rendimiento también aumentó, como se observa en la figura 17. En cuanto a la temperatura podemos observar que la temperatura de 35°C es la de menor capacidad de adsorción, mientras que en las otras dos temperaturas evaluadas 25° y 45° presentan un comportamiento similar. La mayor capacidad de remoción fue a 45° con un rendimiento de 1585.05 mg g<sup>-1</sup>.

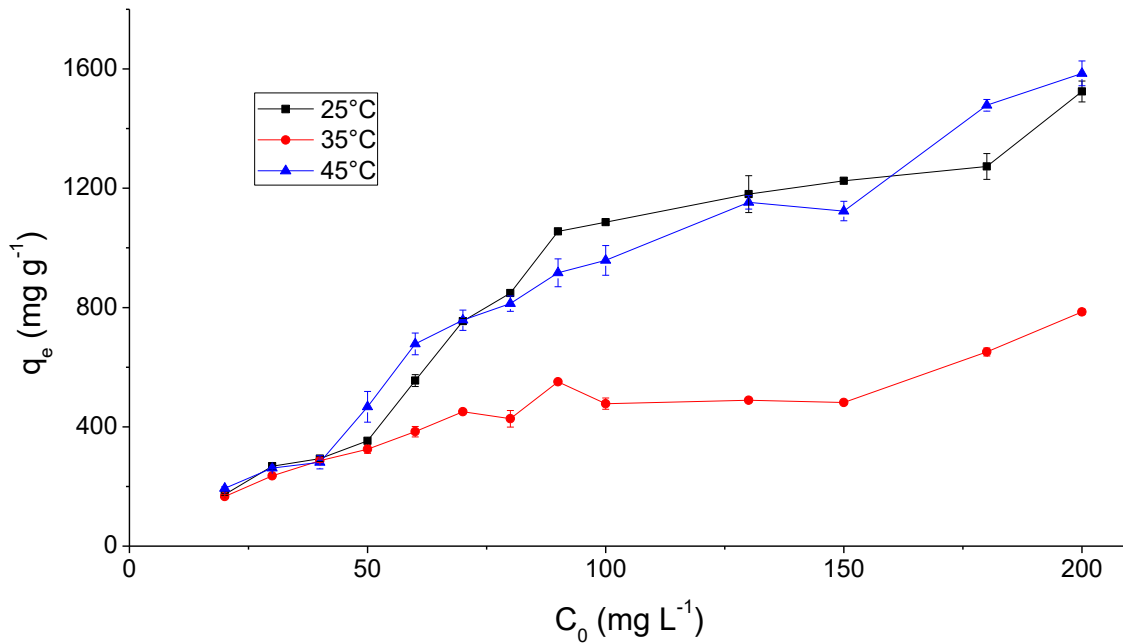


Figura 17 Isothermas de adsorción Ni (II).

El ajuste de los datos de las isothermas de adsorción de Ni (II) a los modelos matemáticos de Langmuir (Figura 18) y Freundlich (Figura 19), presentan un mejor apego al modelo de Langmuir con las siguientes  $R^2= 0.972$  a 25°, 0.904 a 35° y finalmente 0.901 a 45°

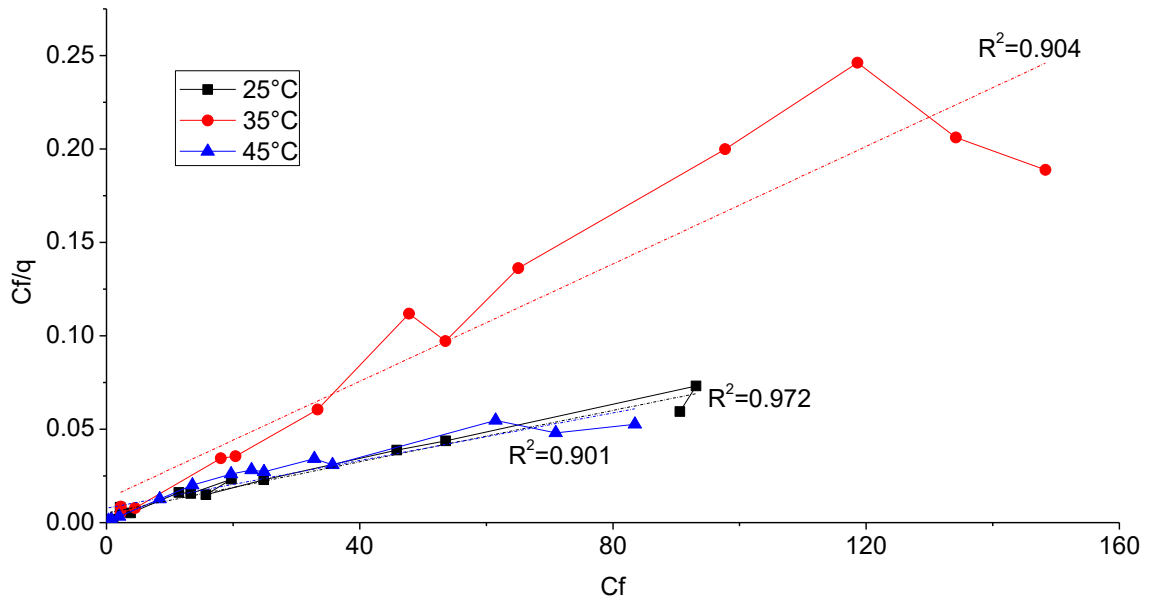


Figura 18 Modelo Langmuir Ni (II).

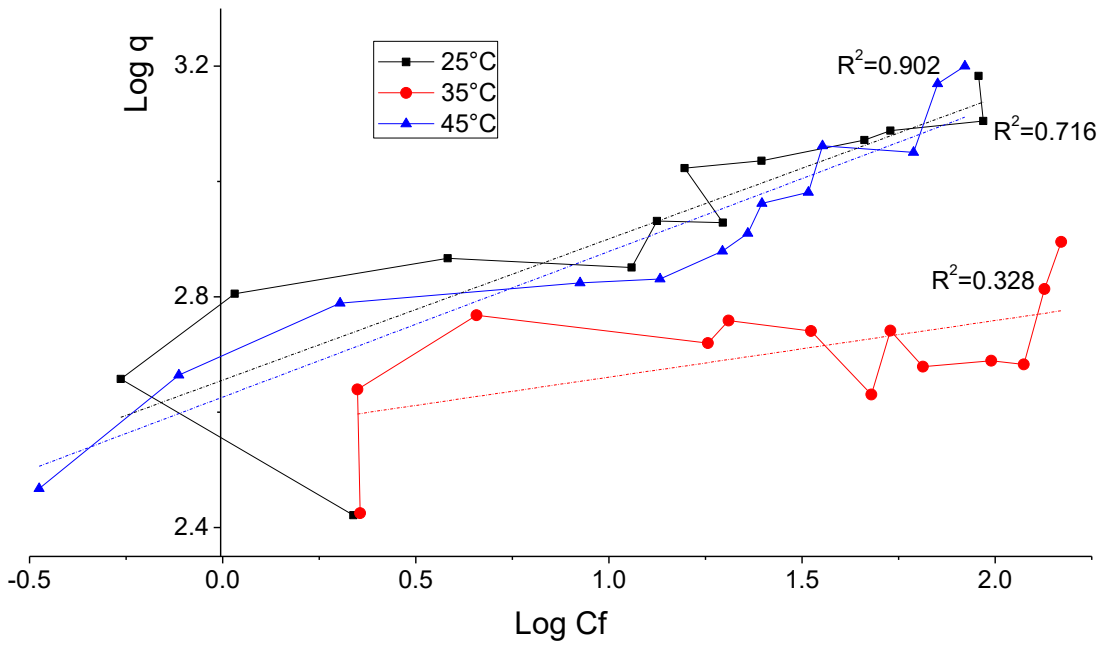


Figura 19 Modelo Freundlich Ni (II).

Tabla 9. Comparación de Capacidades de adsorción de Ni (II) por diferentes materiales.

| Adsorbente   | Capacidad mg g <sup>-1</sup> | Referencia              |
|--|------------------------------|-------------------------|
| MOF Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> /partículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -DHZ | 178                          | Taghizadeh et. al. 2013 |
| SiO <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> H+CM-Cs   | 256                          | Abbasi et. al. 2015     |
| Pulpa de manzana modificado con azufre   | 51                           | Chand et. al. 2015      |
| Carbón semilla de palma  | 98.58                        | A. Blanco-Flores, 2015  |
| MOF-Co   | 1585                         | En este estudio         |

La capacidad de adsorción del MOF-Co para Ni (II) comparada con otros materiales fue 6 veces más (1585.05 mg g<sup>-1</sup>) como se observa en la tabla 6. El MOF-DHz (Taghizadeh *et al.* 2013) se reportó un rendimiento de 178 mg g<sup>-1</sup> y para el material SiO<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>H+CM-Cs se reportó un rendimiento de 256 mg g<sup>-1</sup> (Abbasi 2015).

La capacidad de adsorción de Cu (II) y Ni (II) en el MOF-Co es mucho mayor a la de los materiales comparados, una de las posibles causas es a que el MOF-Co contiene una estructura flexible y es altamente porosa lo que permite que los iones metálicos tengan un gran acceso a los sitios activos del material por lo tanto se puede llegar a la conclusión que este MOF-Co es un excelente material para la remoción de metales pesados.

Esta alta capacidad de remoción que presenta el MOF-Co para diferentes metales, está relacionada al comportamiento de una adsorción en monocapa de iones metálicos sobre la superficie del adsorbente como lo describió Ho *et.al.* 2000 donde es importante resaltar los siguientes puntos:

La velocidad de la reacción de pseudo-segundo orden puede depender de la cantidad de ion de metal en la superficie del adsorbente y de la cantidad de ion de metal absorbido en equilibrio, como se observa en las isotermas de adsorción.

El equilibrio de adsorción está en función de: la temperatura, la concentración inicial de iones metálicos, la dosis del adsorbente y la naturaleza de la interacción del adsorbente, como se ha comprobado en este estudio.

## 5.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ANTES Y DESPUÉS DE LA ADSORCIÓN

La síntesis del MOF-Co y la adsorción de los metales se confirmaron mediante las técnicas de Espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) equipada con un Sistema de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).

### 5.6.1 ANÁLISIS ATR

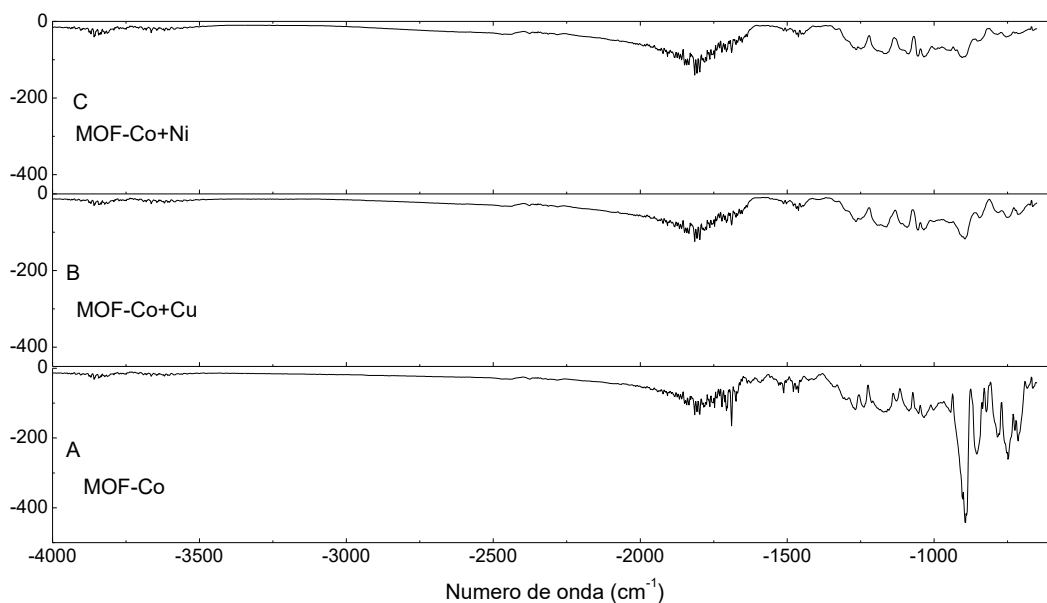


Figura 20 Espectro de ATR de: A) MOF-Co inicial, B) MOF-Co+Cu (II) y C) MOF-Co+Ni (II).

La caracterización del material, a través del análisis por ATR permitió identificar las

señales características en  $2972$  y  $3440\text{ cm}^{-1}$  para N-H y C-H respectivamente donde se observaron débilmente, así como las señales  $1646-1557$  y  $1412-1368\text{ cm}^{-1}$  del grupo carboxilato y la diferencia de estas señales las dará el sitio de la unión de estos carboxilatos, reportadas por Song *et. al.* 2012, para el compuesto B. El pico de  $806$  está relacionado con las vibraciones de estiramiento de los grupos C-C y las vibraciones de deformación fuera del plano de los grupos C-H en el anillo de benceno (Fu *et al.* 2010). El pico  $850$  indica la presencia del Co-O., lo que confirma la presencia de los grupos funcionales del MOF-Co (Figura 20 A).

Posterior a la adsorción de Cu (II) y Ni (II), se aprecian los estudios de ATR en la Figura 20 B y C, los demuestran cómo se modificó los sitios de los carboxilos (señales  $1646-1557$  y  $1412-1368\text{ cm}^{-1}$ ), donde estos desaparecen casi por completo, lo que indica que estos sitios fueron ocupados posiblemente por los metales Cu (II) y Ni (II).

## 5.6.2 ANÁLISIS EDX Y SEM

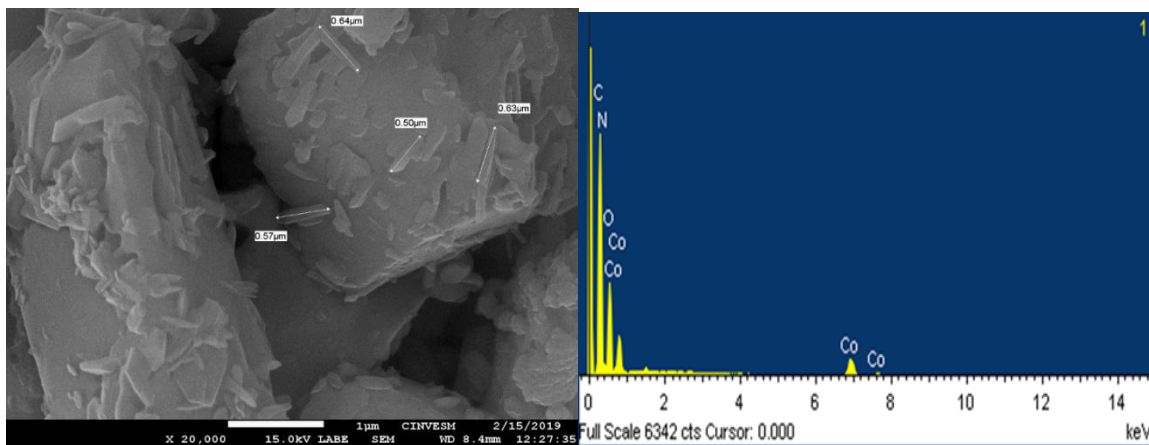


Figura 21 Fotografía SEM de MOF-Co, Análisis elemental EDX.

Los resultados de SEM muestran el material MOF-Co con aspecto cristalino predominando en forma de pequeños cristales largos y homogéneas de superficie lisa (Figura 21) los tamaños de las partículas varían de  $5.57$  hasta  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  según lo

observado. Los estudios de EDX muestran la composición estos se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 10 Tabla de composición elemental de MOF-Co.

| MOF-Co   |         |          |
|----------|---------|----------|
| Elemento | Weight% | Atomic % |
| C        | 46.53   | 57.8     |
| N        | 10.82   | 11.52    |
| O        | 29.27   | 27.29    |
| Co       | 13.39   | 3.39     |
| Total    | 100.00  |          |

Estos resultados concuerdan con lo reportado por Gil 2017, en el cual su estructura está conformada por el cluster también de cobalto, como en el caso del MOF-Co.

### 5.6.3 MOF-Co CON ADSORCIÓN DE Cu (II)

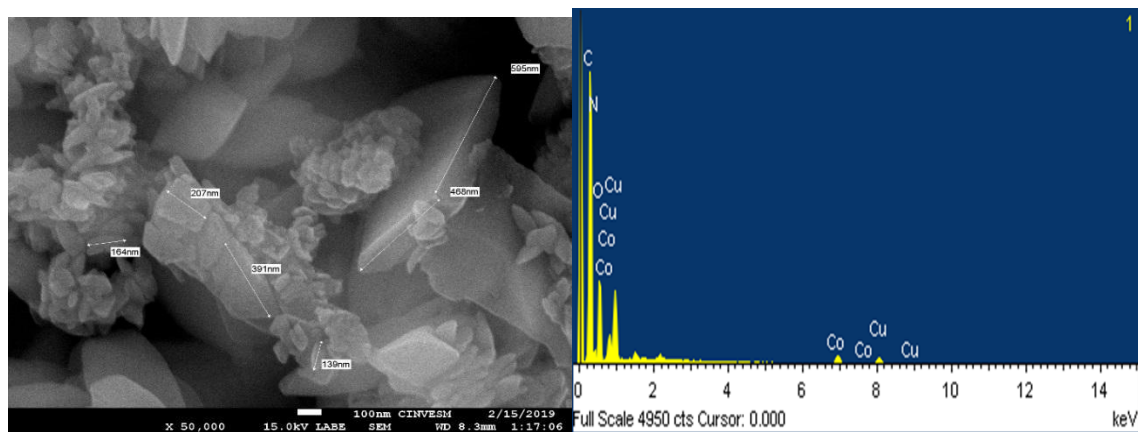


Figura 22 Imagen SEM de MOF-Co con adsorción de Cu (II), Análisis elemental EDX.

La Figura 22 muestra el cambio de morfología del MOF-Co por medio del microscopio a 50000X después de la adsorción de Cu (II), el material cambió completamente, a formar hojuelas gruesas y semejando a semillas de melón, conservando la superficie lisa, característica de estos materiales. Los tamaños de los cristales son de 596 a 164 nm son más pequeñas en comparación al material sin adsorción.

Los resultados de EDX nos indican la presencia de Cu (II) en el material (Figura 22), lo que nos indica la incorporación del ion metal en el material (pico 8° eKV). Y en la tabla 11 se observa la composición porcentual del MOF-Co + Cu (II).

Tabla 11 Tabla de composición elemental de MOF-Co + Cu (II).

| MOF-Co + Cu (II) |         |          |
|------------------|---------|----------|
| Elemento         | Weight% | Atomic % |
| C                | 50.86   | 62.07    |
| N                | 11.26   | 11.78    |
| O                | 25.28   | 23.16    |
| Co               | 4.68    | 1.16     |
| Cu               | 7.92    | 1.83     |
| Total            | 100.00  |          |



## 5.6.4 MOF-Co CON ADSORCIÓN DE Ni (II)

Figura 23 Morfología de MOF-Co+Ni (II) por SEM.

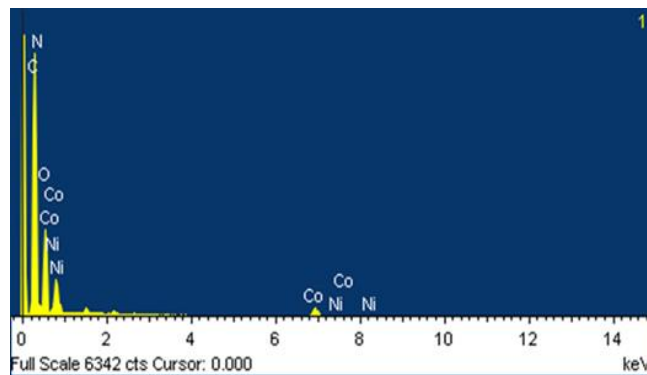
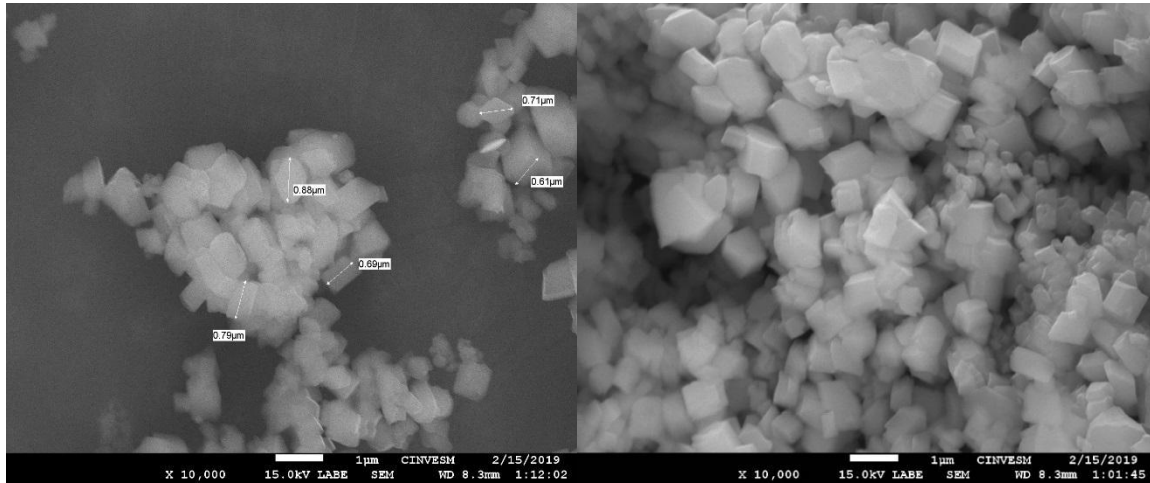


Figura 24 Análisis elemental EDX MOF-Co+Ni (II).

Para el caso de MOF+Ni (II) se puede ver un cambio en la morfología (Figura 23) donde se ve estructuras en forma de cubica definida, el tamaño de estos cubos va de 610 a 1280 nm estos tamaños son más regulares que lo visto por el MOF-Co y el MOF-Co+Ni (II). El análisis por EDX nos indica la presencia de Ni (II) en el material esto se puede observar en la Figura 26 en el pico 7.4° (Figura 24) y la composición en la tabla 12.

Tabla 12 Tabla de composición elemental de MOF-Co + Ni (II).

| MOF-Co + Ni (II) |         |          |
|------------------|---------|----------|
| Elemento         | Weight% | Atomic % |
| C                | 49.43   | 58.58    |
| N                | 11.85   | 12.05    |
| O                | 30.87   | 27.47    |
| Co               | 6.73    | 1.63     |
| Ni               | 1.11    | 0.27     |
| Total            | 100.00  |          |

La concentración de Co en el compuesto antes y después de la adsorción disminuyó para ambos metales (Tabla 13). La concentración inicial de Co en el material fue de 13.39% masa. En el caso de la adsorción del Cu dicho porcentaje disminuyó a 4.68% y en la adsorción del Ni a 6.7%. Esta pérdida de Co en el material puede estar asociada a una coordinación con el Cu (II) y Ni (II) de la disolución a la que se expuso el material, la cual sucede a través de las interacciones de Van Der Waals por cambios de fuerzas electrostáticas que ocurren en presencia de agua (Hasan y Jhung 2015) como lo reporta Rivera 2016 para el caso del MOF-5. Esto se corroboró cuantificando el Co disuelto en el medio acuoso de los experimentos la cual fue un promedio de 5.6 mg L<sup>-1</sup> lo que corresponde a la masa de Co desprendida por el material al medio acuoso.

Tabla 13 Composición de MOF-Co, MOF-Co+Cu (II) y MOF-Co+Ni (II).

| Material            | Weight% | Atomic % |
|---------------------|---------|----------|
| MOF-Co              | 13.39   | 3.39     |
| MOF-Co + Cu<br>(II) | 4.68    | 1.16     |
| MOF-Co + Ni<br>(II) | 6.73    | 1.63     |

## 5.7 OPERACIÓN DEL REACTOR CONTINUO NITRIFICANTE

El seguimiento del reactor, previo a los experimentos de respirometría, se realizó durante 50 días a través de la cuantificación de la concentración de  $N-NH_4^+$  influente y la concentración de  $N-NH_4^+$  efluente. Estas concentraciones se mantuvieron en  $770.88 \pm 43.5$  y  $0.011 \pm 0.02$  mg  $L^{-1}$  respectivamente, con un rendimiento de oxidación de amonio de 99.99%

La concentración de nitrito promedio fue  $0.228 \pm 0.15$  en el reactor, lo cual nos indica que no hay acumulación de este. En la Figura 25 se puede observar que todas las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato se mantuvieron estables durante el tiempo de monitoreo. Estos resultados nos indican una tendencia de estabilidad en el reactor después de este monitoreo se procedió a utilizar el consorcio nitrificante para los experimentos de inhibición por metales pesados.

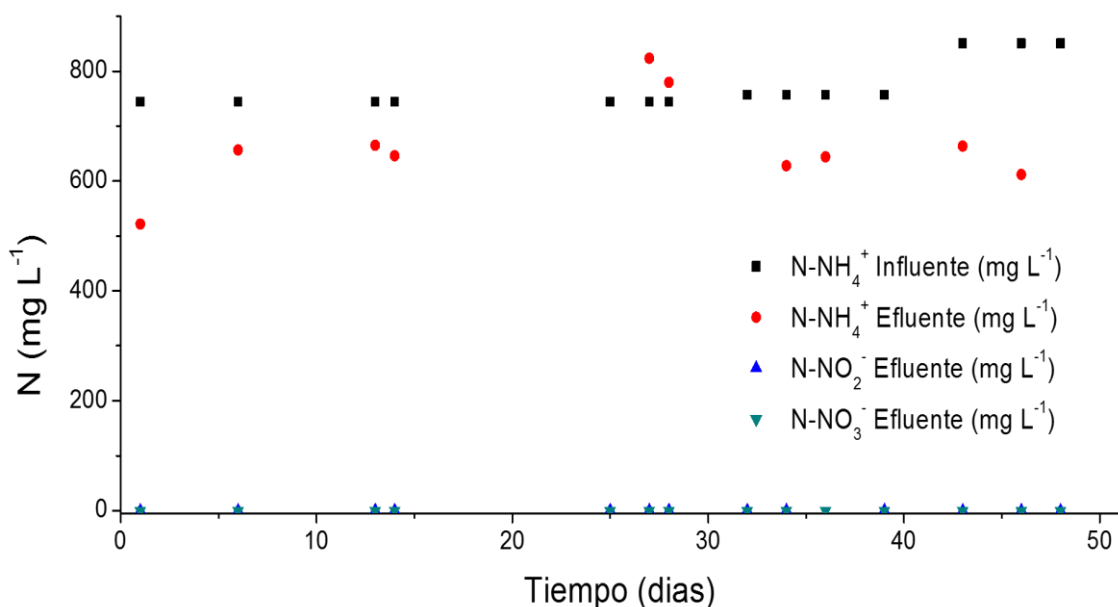


Figura 25 Monitoreo de amonio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> influente y efluente), nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en el reactor nitrificante durante 50 días.

## 5.8 DETERMINACIÓN DEL K<sub>La</sub> EN LOS MICROREACTORES

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa (K<sub>La</sub>) se determinó para evaluar el efecto del MOF-Co y los metales Cu (II) y Ni (II) sobre el consorcio nitrificante, y así descartar una posible interferencia, en los 24 microreactores con los sensores de oxígeno. El valor promedio obtenido del K<sub>La</sub> fue de 14.09 h<sup>-1</sup>, el cual encuentra dentro del intervalo de los valores reportados de K<sub>La</sub> obtenidos en sistemas de microrreactores (1.3 a 40 h<sup>-1</sup>) (G.T. John *et al.* 2003., M. van Leeuwen *et al.* 2009). El porcentaje de error encontrado entre los 24 microreactores fue de 0.55%, comparado con los reportados en la literatura (Tabla 14) Estos resultados nos indican que las posibles interacciones de todas las variables utilizadas para poder calcular el K<sub>La</sub> no afectan a este sistema.

Tabla 14 Porcentaje de error de diferentes sistemas de reactores.

| # Experimentos(n) | % Error | Fuente                            |
|-------------------|---------|-----------------------------------|
| 6                 | 0,6     | Vanrolleghem, <i>et.al.</i> 1993  |
| 3                 | 1       | Ordaz, <i>et.al.</i> 2011         |
| 5                 | 2.2     | Esquivel Rios, <i>et.al.</i> 2014 |
| 24                | 0.55    | Este estudio                      |

## 5.9 ESTABLECIMIENTO DEL MÉTODO RESPIROMÉTRICO

Con la finalidad de obtener perfiles de OD bien definidos y poder estimar los parámetros cinéticos de la nitrificación se probaron dos concentraciones de biomasa del consorcio nitrificante.

En la Figura 26 A la concentración de biomasa evaluada fue de 1.8 g SSV L<sup>-1</sup>. El consumo de oxígeno fue mayor a mayores concentraciones de sustrato, además el oxígeno fue consumido en su totalidad por la alta concentración de biomasa, lo que no es adecuado para el estudio, ya que la inhibición en este caso podría asociarse a la falta de oxígeno.

En la Figura B (Figura 26) se observa la evaluación de una menor concentración de biomasa (1.2 g SSV L<sup>-1</sup>) con las mismas concentraciones de sustrato que en la Fig.26 A. Con la disminución en la concentración de la biomasa existió una disminución en el consumo de oxígeno, por lo tanto, no habrá una ausencia de oxígeno por consumo de la biomasa y el consorcio nitrificante dependerá del oxígeno que esté disuelto para la oxidación de amonio.

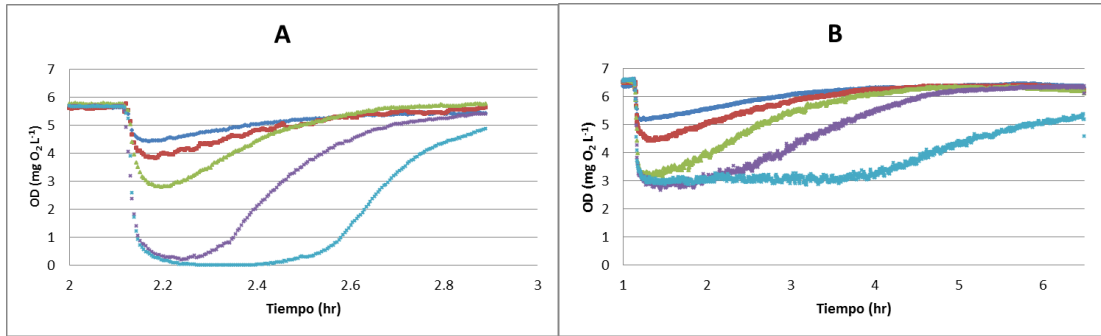


Figura 26 Respirograma de evaluación de concentración de biomasa A) 1.8 g SSV L<sup>-1</sup>, B) 1.2 g SSV L<sup>-1</sup>.

A partir de los datos mostrados en la Figura 26 B se determinaron las OUR máximas observadas ( $OUR_{obs}$ ) de cada una de las concentraciones de sustrato probadas. Posteriormente se observa de forma gráfica (Figura 27) un ejemplo de la modelación de las  $OUR_{obs}$  obtenidas después de la adición de seis concentraciones diferentes de  $N-NH_4^+$  donde se observa un comportamiento de consumo de oxígeno en forma asintótica. Estos valores de  $OUR_{obs}$  fueron ajustados a un modelo de Monod el cual presentó una  $R^2 = 0.97$  este valor de  $R^2$  nos indica que el modelo se ajustó bien a los datos experimentales. De este ajuste paramétrico se estimaron los valores de velocidad de consumo de oxígeno ( $OUR_{max}$ ) y la constante de afinidad por el sustrato ( $K_S$ ) con un valor promedio de  $66.62 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y  $2.45 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ , respectivamente.

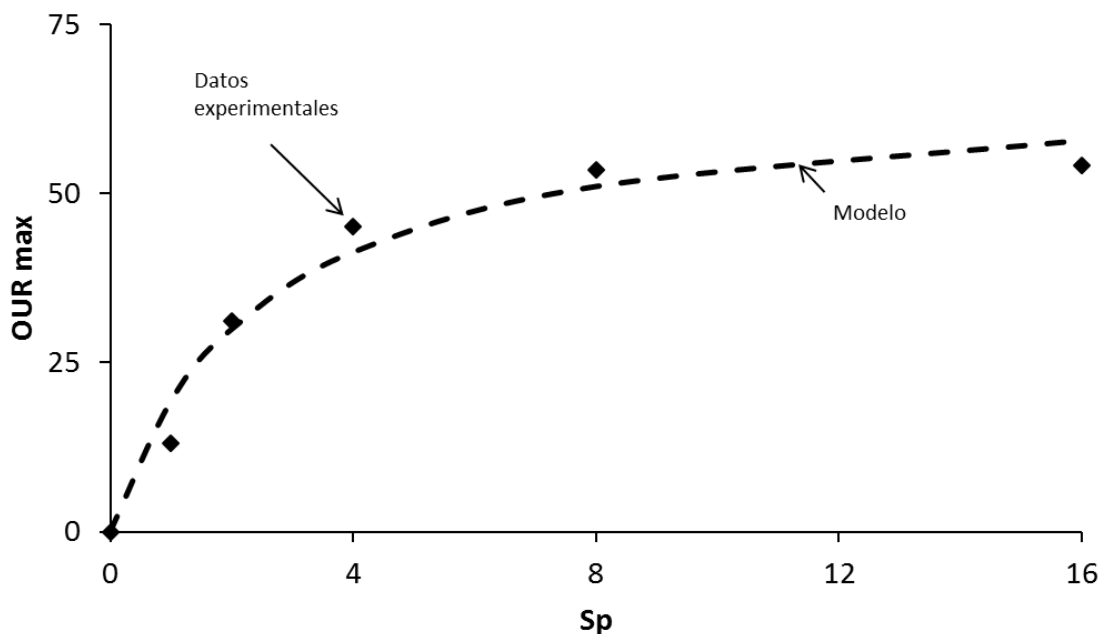


Figura 27 Ajuste de modelo Monod y datos experimentales.

## 5.10 EFECTO DE METALES PESADOS Cu (II), Ni (II) Y MOF-Co

### 5.11 EFECTO DE COBRE (II) SOBRE CONSORCIO NITRIFICANTE

La evaluación de diferentes concentraciones de Cu (II) ( $10\text{-}50\text{ mg L}^{-1}$ ) sobre el consorcio nitrificante resultó favorable como se puede observar gráficamente en la Figura 28, ya que existió un aumento en la velocidad de consumo de oxígeno ( $\text{OUR}_{\text{maxobs}}$ ) de  $20.77 \pm 0.4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  del control ( $\text{Cu (II)} = 0 \text{ mgL}^{-1}$ ) a un  $\text{OUR}_{\text{maxobs}}$  con un valor promedio de  $64.6 \pm 0.35 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  que corresponde a la concentración de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  de Cu (II). Este aumento representó un 200% en la velocidad de consumo de oxígeno.

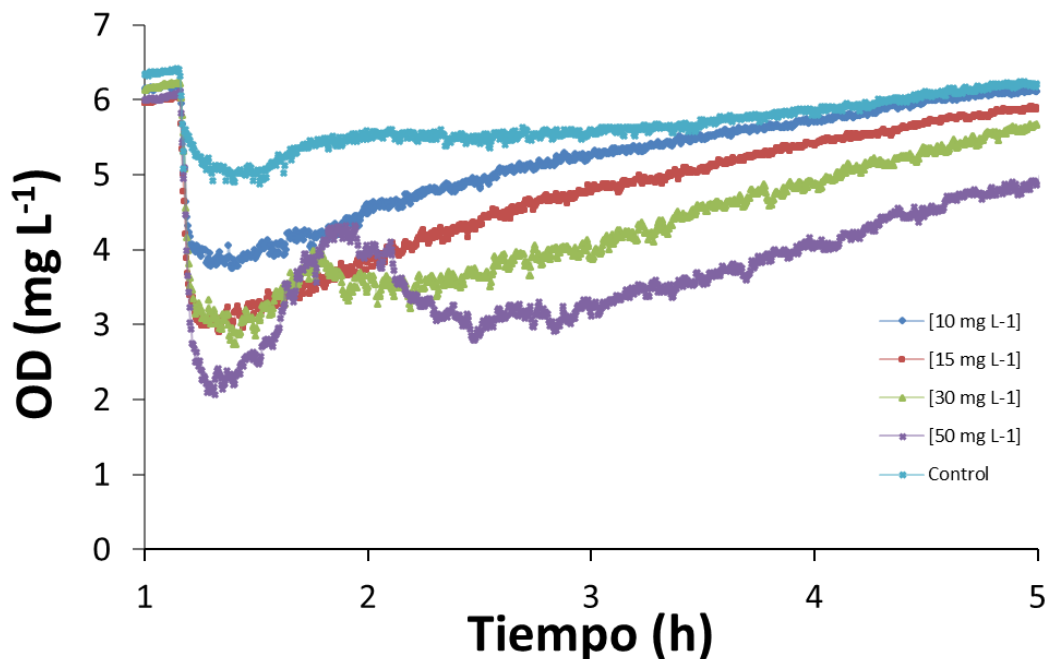


Figura 28 Respirograma del efecto de pulsos crecientes de Cu (II) en la oxidación del sustrato  $\text{NH}_4^+$  por parte del consorcio nitrificante.

Estos resultados concuerdan con otros como los realizados por Cervantes-Carrillo, Pérez, y Gómez 2000, donde indica que el cobre se utiliza como cofactor para estos consorcios ya que tiene un efecto promotor en la oxidación de amonio. Burgess *et al.*, 1999 mencionan que el Cu (II) pueden estimular la nitrificación y ha demostrado que revierte los efectos inhibitorios por estos contaminantes en las aguas residuales.

Los resultados son favorables, pero se pueden descartar para continuar los experimentos, ya que si se retira el cobre mediante la aplicación de MOF-Co como una posible remediación a la descarga de cobre a los sistemas de tratamientos de aguas esto puede resultar perjudicial ya que disminuiría la velocidad de consumo de amonio y la oxidación se llevaría a cabo más lento, ya que Cruz *et al.*, 2009 en su estudio demostró que con una concentración de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  aumenta la actividad nitrificante hasta un 7% mientras tanto en este estudio la actividad aumento un



200% a una concentración de 50 mg L<sup>-1</sup> de Cobre.

Con estos resultados observados se necesitan más experimentos para poder encontrar una inhibición por medio de exceso de cobre ya que teniendo como referencia la concentración establecida por la NOM 002-ECOL 1996 estas las concentraciones evaluadas rebasan la establecida por la norma que son de 5 mg L<sup>-1</sup> diarios.

## **5.12 EFECTO DE NÍQUEL (II) SOBRE CONSORCIO NITRIFICANTE**

Con la misma finalidad con la que se realizaron los experimentos del ion Cu (II) para encontrar una posible afectación en el consorcio nitrificante al ser expuesto a dicho metal, se realizó experimentos para evaluar la posible inhibición del Ni (II) sobre el consorcio nitrificante. La posible inhibición se evaluó inyectando diferentes concentraciones de Ni desde 2 hasta 20 mg L<sup>-1</sup> en los microreactores donde se encuentra la biomasa, una vez añadido el Ni se inyectó una concentración de 7.5 mg L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> como sustrato.

En la Figura 29 se observa el comportamiento del sistema a las diferentes concentraciones de Ni, en el control la OUR<sub>maxobs</sub> fue de 27.29 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, mientras que a una concentración de Ni (II) de 15 mg L<sup>-1</sup> la OUR<sub>maxobs</sub> fue de 2.97 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> lo que indica la influencia directa en el consumo de oxígeno, por lo tanto el consumo de oxígeno fue menor, es decir, existió un efecto de inhibición por parte del Ni en los organismos del consorcio nitrificante.

Este daño hacía los microorganismos se ha reportado como una posible deshidratación de las bacterias, esto puede ser por un cambio de carga del medio favoreciendo un efecto de osmosis inversa, debido a la reducción de agua atrapada por los flóculos del consorcio, y cambiando la estructura de la comunidad microbiana (Li *et al.*, 2011).

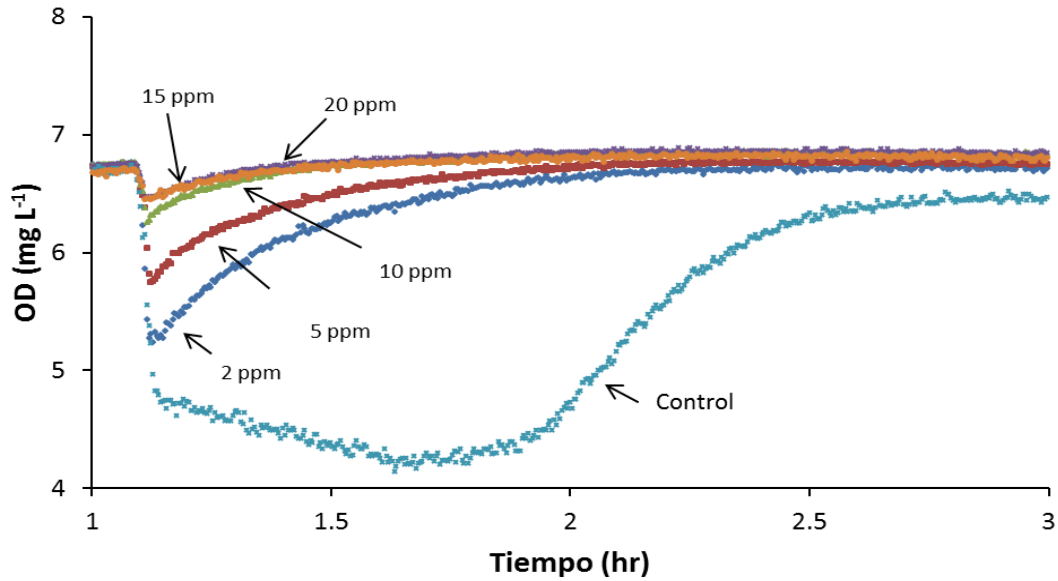


Figura 29 Efecto del incremento de la concentración de Ni (II) sobre el consumo de oxígeno por el consorcio nitrificante.

A partir de la  $OUR_{maxobs}$  se determinó el porcentaje de inhibición del Ni (II) (Ec. 14) con respecto a la concentración de éste. Los resultados se presentan en la Figura 30, donde se observa un efecto inhibitorio del 43% para la concentración de 2 mg L<sup>-1</sup> Ni (II) y del 79% para 5 mg L<sup>-1</sup> de Ni (II). El incremento de la concentración de Ni en el efecto inhibitorio presentó un comportamiento asintótico, como se observó en las concentraciones 10 y 15 mg L<sup>-1</sup> que presentaron una inhibición de 91.5% ± 0.55 y 92.03% ± 0.41 respectivamente, siendo este último el máximo valor de inhibición para las concentraciones evaluadas.

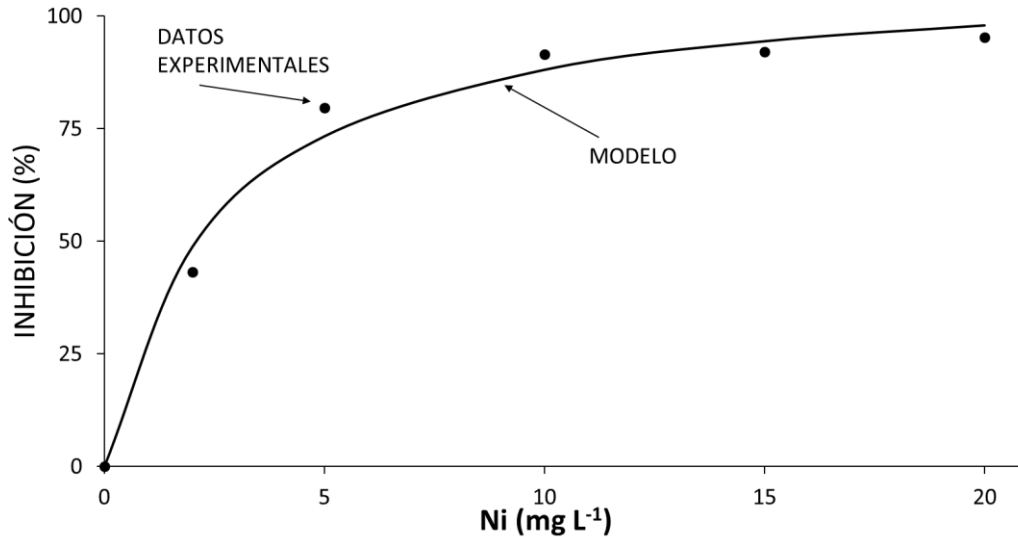


Figura 30 Porcentaje de inhibición (%) Vs concentración Ni (II), resultados experimentales (•), Modelo tipo Monod (-).

Una vez obtenidos los porcentajes de inhibición se aplicó un modelo tipo Monod para calcular el  $IC_{50}$  del sistema, el cual fue de  $2.1 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni, esta concentración encontrada es menor en comparación de otro sistema como el de lodos heterótrofos reportado por (Hernandez-Martinez *et al.* 2018) que fue de  $4.5 \text{ mg L}^{-1}$  lo que puede suponerse que este cultivo nitrificante es más sensible al ion metal Ni (II) ya que el valor encontrado del  $IC_{50}$  es menor un 50%.

Xu, *et al.*, 2006 mencionan que el efecto que pueden tener el Ni (II) sobre el consorcio bacteriano se debe a la estrecha relación entre el potencial zeta y la capacidad de biosorción de Ni (II), ya que observaron una atracción electroestática entre las bacterias y los iones de Ni (II). También se encontró que algunos metales ligeros, como K, Mg (II) y Ca (II), serían liberados en la solución durante la captación de Ni (II), en las bacterias aeróbicas, lo que a su vez indicaba que el intercambio iónico era uno de los mecanismos de biosorción de Ni (II) (Sujarittanota *et al.*, 1981).

### 5.13 INTERACCIÓN DE MOF-Co Y Ni (II) SOBRE EL CONSORCIO NITRIFICANTE

Los primeros experimentos consistieron en evaluar el posible efecto inhibitorio por parte del MOF-Co sobre el consorcio nitrificante. En los microreactores se dispuso de la biomasa y a ésta se le agregó sustrato y MOF-Co, (descrito en la sección de metodología) En la Figura 31, se observa el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos. El perfil de consumo de oxígeno del consorcio nitrificante en presencia de las concentraciones crecientes de MOF-Co ( $1-30 \text{ mg L}^{-1}$ ) y contra un control no expuesto al nanocompuesto, presenta el mismo consumo de oxígeno por parte de los microorganismos en el que se puede observar que la presencia del MOF-Co no afecta la nitrificación lo que indica cómo este material no provoca efecto inhibitorio.

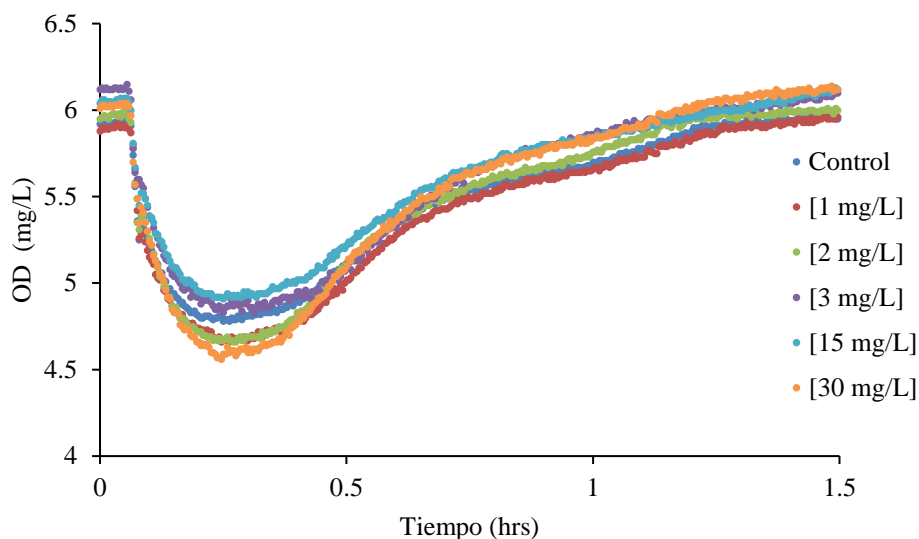


Figura 31 Consumo de oxígeno por parte del consorcio nitrificante al oxidar  $\text{NH}_4^+$  en presencia del MOF-Co.

En algunos estudios como el realizado por Ruyra A. *et al.*, 2014; mencionan que el efecto de la toxicidad de los MOF's está relacionada a su composición, principalmente a los ligandos inorgánicos u orgánicos que lo componen. como lo

evidencio al evaluar la viabilidad celular de HepG2 y en MCF7 en presencia de MOF con metal Cobalto a diferencia de otros tipos de MOFs como Co-SIM-1 y Co-TMD que, si presentan actividad antibacterial de acuerdo con lo publicado por Zhuang *et al.* 2012 y Agudo *et al.*, 2014.

Con la finalidad de utilizar el MOF-Co como posible estrategia para mitigar la inhibición que provoca el ion Ni (II) sobre el consorcio nitrificante, se probó, el exponer al consorcio nitrificante a diferentes concentraciones del Ni (II) en un intervalo de 1 a 15 mg L<sup>-1</sup> y sustrato (amonio) tomándose como control, y seguido de esto, se realizaron una serie de experimentos agregando Ni (II), sustrato y concentraciones crecientes de MOF-Co

En la Figura 32 se muestran las curvas de inhibición de la oxidación de amonio por parte del ion Ni (II) sobre el consorcio nitrificante. En el control se observa que a medida que aumentó la concentración de Ni (II) el porcentaje de inhibición incrementó, desde un 39% ±0.54 hasta un 91 % ±0.55 correspondiente a una concentración de 1 y 10 mg L<sup>-1</sup> respectivamente, el comportamiento observando un fue creciente manteniéndose hasta un 92%, sin alcanzar el 100% de inhibición.

Una vez determinados los porcentajes de inhibición del control se procedió inyectar concentraciones crecientes del MOF-Co y se observó que los porcentajes de inhibición disminuyeron conforme aumentaban las concentraciones de MOF-Co. En la concentración de 1 mg L<sup>-1</sup> de Ni (II) la inhibición disminuye hasta el 0% con el aumento de la concentración del MOF-Co. Para la concentración de 10 mg L<sup>-1</sup> de Ni (II) se redujo a 48% ± 1.61 lo que representa un 52% de reducción de inhibición al tener el MOF-Co en el sistema.

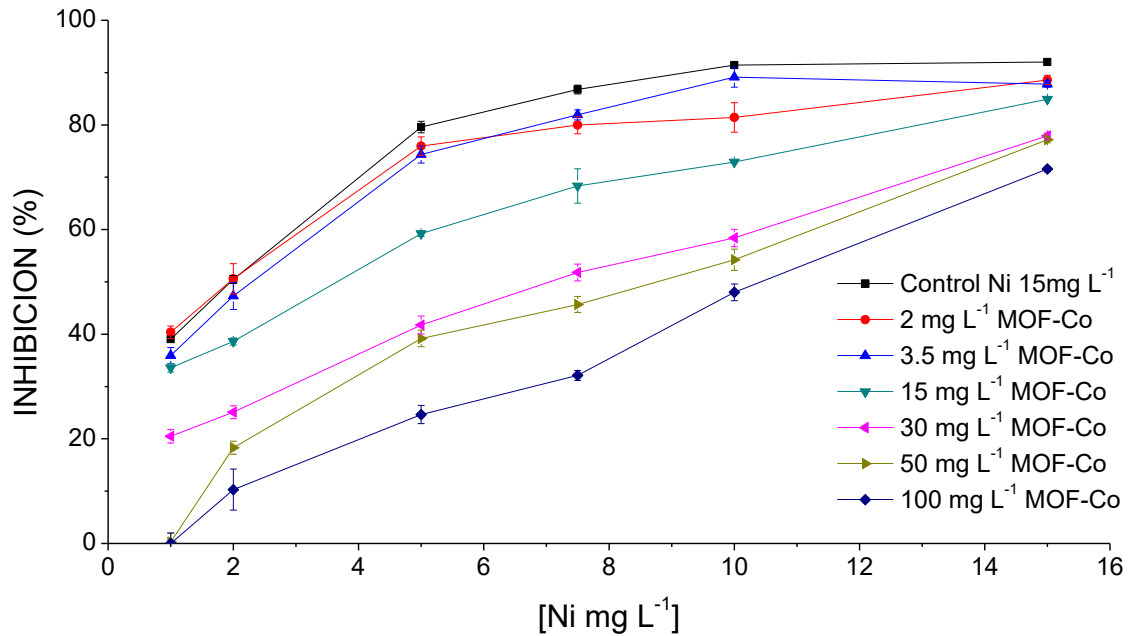


Figura 32 Disminución de inhibición de Ni (II) a diferentes concentraciones de MOF-Co.

Con estos resultados queda evidenciado que el MOF-Co está adsorbiendo el ion metal del medio y por ende existen menores porcentajes de inhibición ya que el Ni (II) no está libre en el medio por lo que no generará daño o modificación a la bacteria, teniendo la posible utilización de este material en un cuerpo de agua con un proceso nitrificante. Lo que da indicios para continuar con las investigaciones para otros metales ya que actualmente no existen reportes sobre el uso de un nanomaterial como reductor de inhibición en algún sistema biológico que ha sido afectado por la presencia de metales pesados en el medio acuoso.

## 6 CONCLUSIONES

Con las modificaciones realizadas a la técnica de síntesis del material, éste aumentó un 30% en el rendimiento de la reacción, lo que es favorable en términos de costos al sintetizar el material MOF-Co.

El MOF-Co evidenció ser un material adecuado para la adsorción de Cu (II) y Ni (II), ya que se encontró una máxima capacidad de adsorción de 1577.5 mg g<sup>-1</sup> a 6.5 pH, 45°C, 1 h de exposición para el Cu y de 1585 mg g<sup>-1</sup> a 7.5 pH, 25°C, y 1 h de exposición para Ni.

La adsorción para ambos metales corresponde a una adsorción en forma de monocapa de acuerdo con la isoterma de Langmiur y a un modelo de pseudo segundo orden de acuerdo con su cinética.

Los estudios de IR y EDX demostraron que el material sufrió cambios en sitios activos y de composición después de la adsorción de los metales Cu (II) y Ni (II).

Los estudios de respirometría permitieron evaluar los efectos de Cu (II), Ni (II) y MOF-Co, sobre el consorcio nitrificante, con repetibilidad y de manera rápida, como ha sido reportado por estudios reportados con esta técnica.

El consorcio nitrificante no tuvo efecto alguno al ser expuesto al MOF-Co.

El efecto del Cu (II) fue favorecedor al consorcio nitrificante, ya que aumentó hasta un 200% en el consumo de sustrato amonio, por lo cual se abren nuevas posibilidades a continuar con nuevos experimentos.

El Ni (II) afectó drásticamente al consorcio nitrificante con bajas concentraciones. El uso del MOF-Co para la adsorción de Ni (II) en el medio del cultivo nitrificante, favoreció a la disminución de la inhibición, por lo cual puede usarse como un método de adsorción sin afectar un medio biológico.

## 7 ANEXOS

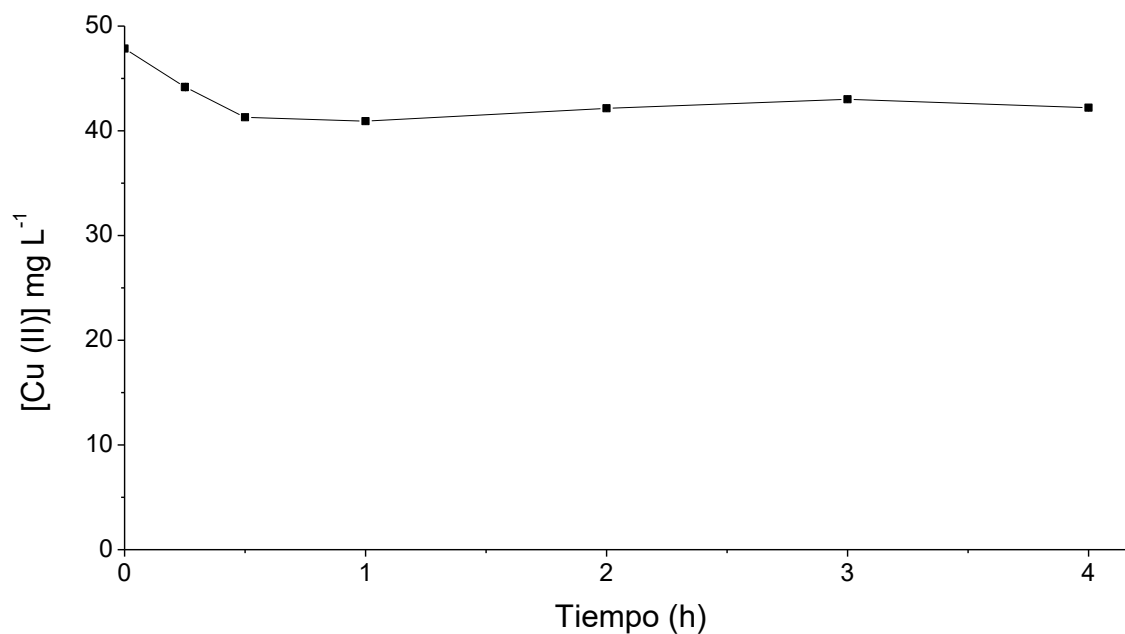
### Anexo 1 Determinación de la cantidad del MOF-Co para adsorción de Cu (II) y Ni (II).

| Muestra   | MOF-Co (g) | Rendimiento (mg Cu/g) | Rendimiento (mg Ni/g) |
|-----------|------------|-----------------------|-----------------------|
| Control 1 | 0          | 0                     | 0                     |
| Muestra 1 | 0.0065     | 104.98                | 110.28                |
| Muestra 2 | 0.0125     | 83.77                 | 82.34                 |
| Muestra 3 | 0.0250     | 75.35                 | 47.45                 |
| Muestra 5 | 0.0500     | 68.21                 | 22.33                 |
| Muestra 6 | 0.0750     | 10.16                 | 21.18                 |

### Anexo 2 Resultados de la cinética de adsorción para Cu (II).

| Muestra | Tiempo (h) | MOF-Co (g) | Concentración final (mg g <sup>-1</sup> ) | Rendimiento (qt) (mg Cu g <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------|------------|---|---|
| Control | 0          | 0          | 47.85                                     | 0   |
| t 0.25  | 0.5        | 0.0064     | 44.17                                     | 56.93                                     |
| t 0.5   | 1          | 0.0067     | 41.28                                     | 97.23                                     |
| t 1     | 2          | 0.0067     | 40.91                                     | 102.78                                    |
| t 2     | 3          | 0.0067     | 43.26                                     | 95.03                                     |
| t 3     | 4          | 0.0067     | 43  | 93.34                                     |
| t 4     | 5          | 0.0067     | 42.21                                     | 94.1                                      |

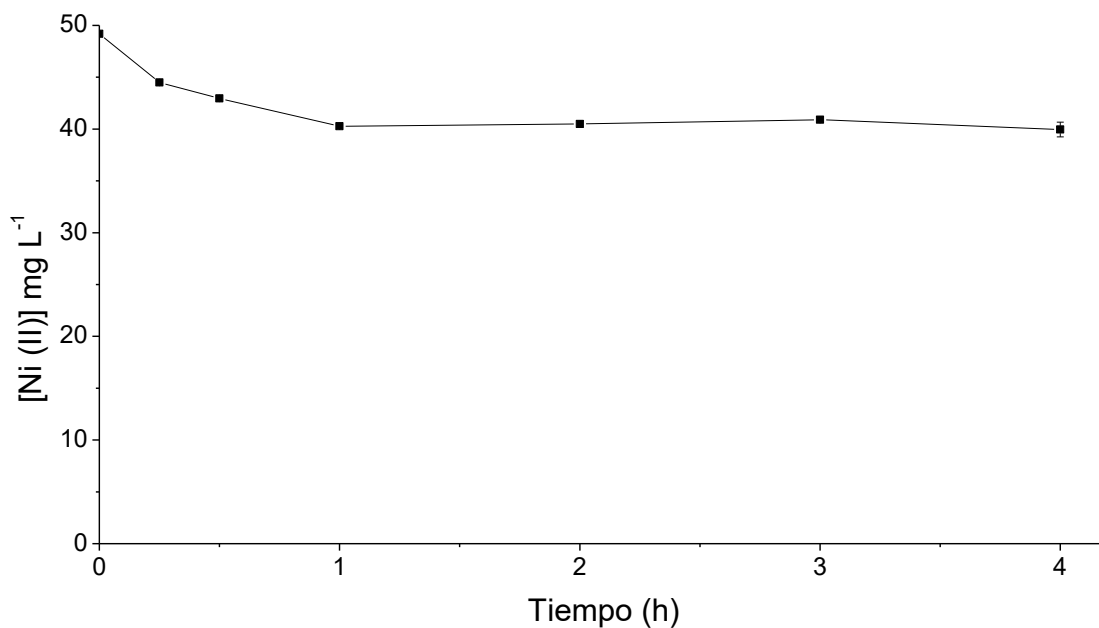




**Anexo 3 Concentración Cu (II) contra tiempo de exposición.**

**Anexo 4 Resultados de la cinética de adsorción para Ni (II).**

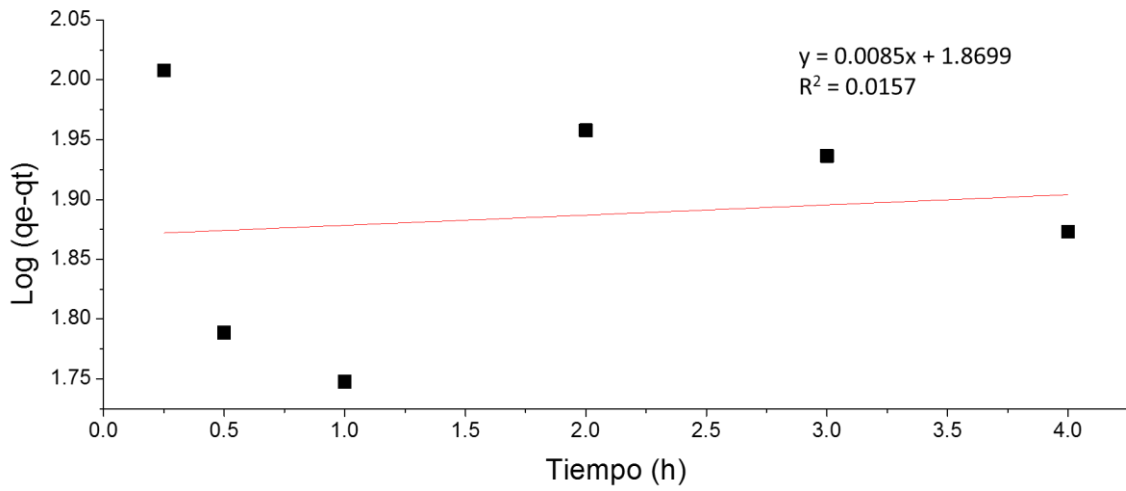
| Muestra | Tiempo (h) | MOF-Co (g) | Concentración final (mg g <sup>-1</sup> ) | Rendimiento (qt) (mg Cu g <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------|------------|---|---|
| Control | 0          | 0          | 49.18                                     | 0   |
| t 0.25  | 0.5        | 0.0062     | 44.5                                      | 68.07                                     |
| t 0.5   | 1          | 0.0065     | 42.96                                     | 89.03                                     |
| t 1     | 2          | 0.0066     | 40.26                                     | 127.62                                    |
| t 2     | 3          | 0.0065     | 40.48                                     | 127.11                                    |
| t 3     | 4          | 0.0065     | 40.91                                     | 119.68                                    |
| t 4     | 5          | 0.0065     | 40.7                                      | 123.84                                    |



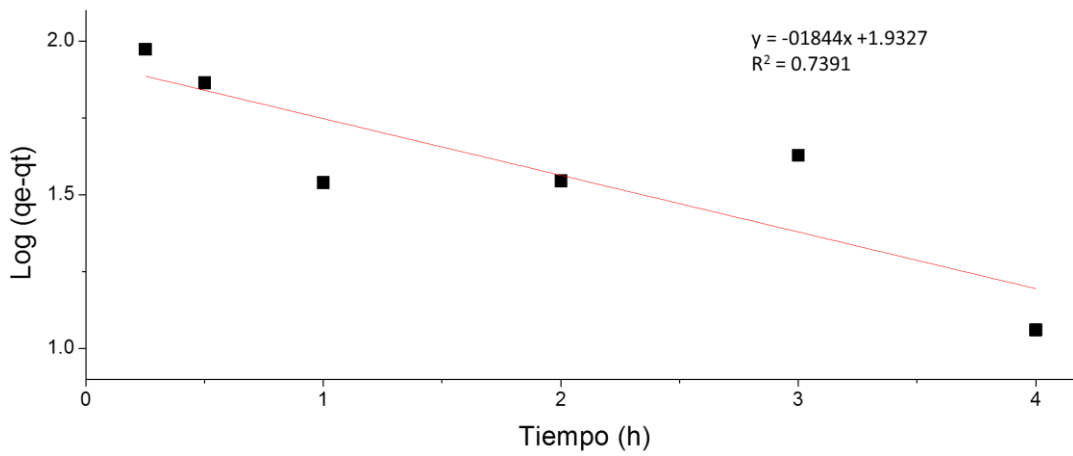
**Anexo 5 Concentración Ni (II) contra tiempo de exposición.**

**Anexo 6 Resultados de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden para adsorción de Cu (II).**

| Muestra        | Tiempo (h) | Rendimiento (qt) (mg Cu g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | log(q <sub>e</sub> -qt) | Log q <sub>e</sub> | t/qt   |
|----------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------|
| <b>Control</b> |            |   | 0                                    |                         |                    |        |
| <b>T 1</b>     | 0.25       | 56.93                                     | 158.72                               | 2.00                    | 2.20               | 0.0043 |
| <b>T 2</b>     | 0.5        | 97.23                                     | 158.72                               | 1.78                    | 2.20               | 0.0051 |
| <b>T 3</b>     | 1          | 102.78                                    | 158.72                               | 1.74                    | 2.20               | 0.0097 |
| <b>T 4</b>     | 2          | 68.00                                     | 158.72                               | 1.95                    | 2.20               | 0.0294 |
| <b>T 5</b>     | 3          | 72.34                                     | 158.72                               | 1.93                    | 2.20               | 0.0414 |
| <b>T 6</b>     | 4          | 84.10                                     | 158.72                               | 1.87                    | 2.20               | 0.0475 |



**Anexo 7 Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primer-orden para adsorción de Cu (II).**



**Anexo 8 Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primer-orden para adsorción de Ni (II).**

**Anexo 10 Resultados de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden para adsorción de Ni (II).**

| <b>Muestra</b> | <b>Tiempo (h)</b> | <b>Rendimiento (qt) (mg Cu/g)</b> | <b>Qe (mg/g)</b> | <b>log(qe-qt)</b> | <b>Log qe</b> | <b>t/qt</b> |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|---------------|-------------|
| <b>Control</b> |                   |                                   | 0                |                   |               |             |
| <b>T 1</b>     | 0.25              | 68.07                             | 162.26           | 1.97              | 2.21          | 0.0036      |
| <b>T 2</b>     | 0.5               | 89.03                             | 162.26           | 1.86              | 2.21          | 0.0056      |
| <b>T 3</b>     | 1                 | 127.62                            | 162.26           | 1.53              | 2.21          | 0.0078      |
| <b>T 4</b>     | 2                 | 127.11                            | 162.26           | 1.54              | 2.21          | 0.0157      |
| <b>T 5</b>     | 3                 | 119.68                            | 162.26           | 1.62              | 2.21          | 0.0250      |
| <b>T 6</b>     | 4                 | 150.76                            | 162.26           | 1.06              | 2.21          | 0.0265      |

**Anexo 11 Resultados de pH para adsorción de Cu (II).**

| <b>Muestra</b> | <b>pH</b> | <b>Rendimiento (mg Pb/g)</b> |
|----------------|-----------|------------------------------|
| pH 1           | 3         | 17.11                        |
| pH 2           | 3.5       | 25.96                        |
| pH 3           | 4         | 50.57                        |
| pH 4           | 4.5       | 57.88                        |
| pH 5           | 5         | 72.74                        |
| pH 6           | 5.5       | 102.5                        |
| pH 7           | 6         | 111.69                       |
| pH 8           | 6.5       | 191.35                       |

**Anexo 12 Resultados de pH para adsorción de Ni (II).**

| <b>Muestra</b> | <b>pH</b> | <b>Rendimiento (mg Pb/g)</b> |
|----------------|-----------|------------------------------|
| pH 1           | 3         | 41.15                        |
| pH 2           | 3.5       | 53.65                        |
| pH 3           | 4         | 65.19                        |
| pH 4           | 4.5       | 86.34                        |
| pH 5           | 5         | 96.72                        |
| pH 6           | 5.5       | 100.38                       |
| pH 7           | 6         | 122.59                       |
| pH 8           | 6.5       | 139.32                       |
| pH 9           | 7         | 200.57                       |
| pH 10          | 7.5       | 304.55                       |
| pH 11          | 8         | 289.57                       |

**Anexo 13 Datos de isotermas de adsorción de Cu (II).**

| T (°C) | Langmuir  |          |                | Freundlich |        |                |
|--------|-----------|----------|----------------|------------|--------|----------------|
|        | Qm (mg/g) | K (L/mg) | R <sub>2</sub> | n          | K      | R <sub>2</sub> |
| 25°    | 1428.57   | 0.0843   | 0.98           | 3.853      | 459.62 | 0.873          |
| 35°    | 1111.11   | 0.1698   | 0.99           | 6.188      | 296.61 | 0.827          |
| 45°    | 1250      | 0.0123   | 0.99           | 6.337      | 367.70 | 0.891          |

**Anexo 14 Datos de isotermas de adsorción de Ni (II).**

| T (°C) | Langmuir  |          |                | Freundlich |        |                |
|--------|-----------|----------|----------------|------------|--------|----------------|
|        | Qm (mg/g) | K (L/mg) | R <sub>2</sub> | n          | K      | R <sub>2</sub> |
| 25°    | 1428.57   | 0.1489   | 0.96           | 4.084      | 452.58 | 0.716          |
| 35°    | 625       | 0.1259   | 0.90           | 10.19      | 365.42 | 0.328          |
| 45°    | 1666.66   | 0.0779   | 0.99           | 3.96       | 422.96 | 0.90           |

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, A., Moradpour, T., & Van Hecke, K. (2015). A new 3D cobalt (II) metal-organic framework nanostructure for heavy metal adsorption. *Inorganica Chimica Acta*, 430, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.019>
- Abduljaleel, S. A., Shuhaimi-Othman, M., & Babji, A. (2012). Assessment of trace metals contents in chicken (*Gallus gallus domesticus*) and quail (*Coturnix coturnix japonica*) tissues from selangor (Malaysia). *Journal of Environmental Science and Technology*, 5(6), 441–451. <https://doi.org/10.3923/jest.2012.441.451>
- Amin, Noorul & Hussain, Anwar & Alamzeb, Sidra & Begum, Shumaila. (2013). Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food chemistry*. 136. 1515-23. [10.1016/j.foodchem.2012.09.058](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.058).
- ATSDR, A. para S. T. y el R. de E. (2005). Resumen de Salud Pública. Níquel. Departamento de Salud y Servicios Humanos de Los EE.UU., 8.
- Bakhtiari, N., & Azizian, S. (2015). Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.009>
- Berkowitz, D. (s.f.). Industria alimentaria. En enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo. Recuperado octubre 2017
- Briones Gil, D. (2015). Tesis: Síntesis y modificación de materiales tipo MOF para la adsorción selectiva de dióxido de carbono. Universidad Rey Juan Carlos (España)
- Burgess, J. E., Quarmby, J., & Stephenson, T. (1999). Role of micronutrients in activated sludge-based biotreatment of industrial effluents. *Biotechnology Advances*, 17(1), 49–70. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(98\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(98)00016-0)
- Cervantes-Carrillo, F., Pérez, J., & Gómez, J. (2000). Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(2), 73–82.
- deMan, J. M. (1999). Principles of Food Chemistry. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6390-0>
- Escalante Pozos, V., & Bandala, E. (2014). Calidad del agua y su relación con alimentos: aplicación de procesos Fenton y tipo Fenton en la eliminación de contaminantes en agua – Temas selectos de ingeniería de alimentos, 34-47. Universidad de las Américas Puebla
- Esquivel-Rios, I., Ramirez-Vargas, R., Hernandez-Martinez, G. R., Vital-Jacome, M., Ordaz, A., & Thalasso, F. (2014). A microrespirometric method for the determination of

stoichiometric and kinetic parameters of heterotrophic and autotrophic cultures. *Biochemical Engineering Journal*, 83, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.12.006>

Ferrer, A. (2003). Metal poisoning. *ANALES Sis San Navarra*, Vol. 26, Suplemento 1

Gikas, P. (2008). Single and combined effects of nickel (Ni (II)) and cobalt (Co (II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 159, Issues 2–3, pp. 187–203). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.048>

Gil García, E. (2017) Tesis Maestría: Adsorción de Pb<sup>2+</sup> y As<sup>3+</sup> presentes en agua utilizando un compuesto organometálico y su efecto en lodos activados de aguas residuales. Tecnológico de Mérida, México

Hansen, A. M., Zavala, A. L., & Inclan, L. B. (1995). Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ingeniería Hidráulica En Mexico*, 10(3), 55–69.

Hao, S., Zhong, Y., Pepe, F., & Zhu, W. (2012). Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on anionic surfactant-templated amino-functionalized mesoporous silicas. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.047>

Hasan, Z., & Jung, S. H. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>

Hernandez-Martinez, Gabriel R. et al. 2018. “Multiparameter Analysis of Activated Sludge Inhibition by Nickel, Cadmium, and Cobalt.” *Journal of Hazardous Materials* 351: 63–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.032>.

<https://doi.org/10.1155/2016/8095737>

Kamunde, C., and Wood, C.M. (2004) Environmental chemistry, physiological homeostasis, toxicology, and environmental regulation of copper, an essential element in freshwater fish. *Australas. J. Ecotoxicol.* 10 pp: 1-20

Karim, Z. (2011) Risk assessment of dissolved trace metals in drinking water of Karachi, Pakistan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, pages 676–678 <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0261-8>

Ke, F., Qiu, L. G., Yuan, Y. P., Peng, F. M., Jiang, X., Xie, A. J., Shen, Y. H., & Zhu, J. F. (2011). Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg<sup>2+</sup> from water. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.069>

Lenntech BV. (s.f.). Lenntech. Recuperado el 04 de noviembre de 2017, de [www.lenntech.es](http://www.lenntech.es)  
Cobre (Cu) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>

Níquel (Ni) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente.  
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm>

- Li, J., Liu, Y., Zhang, T., Wang, L., Liu, X., & Dai, R. (2011). The effect of Ni (II) on properties of bulking activated sludge and microbial analysis of sludge using 16S rDNA gene. *Bioresource Technology*, 102(4), 3783–3789.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.022>
- Li, Q. S., Chen, Y., Fu, H. B., Cui, Z. H., Shi, L., Wang, L. L., & Liu, Z. F. (2012). Health risk of heavy metals in food crops grown on reclaimed tidal flat soil in the Pearl River Estuary, China. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 148–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.023>
- Liu, L. L., Xing, Y., Yu, H. Y., Zhang, C. W., Ye, M. Q., Miao, M. Z., & Yu, C. X. (2017). Effective removal of Chromium (III) from low concentration aqueous solution using a novel diazene/methoxy-laced coordination polymer. *Polymers*, 9(7).  
<https://doi.org/10.3390/polym9070273>
- Lu, X., Ye, J., Zhang, D., Xie, R., Bogale, R. F., Sun, Y., Zhao, L., Zhao, Q., & Ning, G. (2014). Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 138, 114–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.05.005>
- Matus, I., Paniagua, L., & Benavente, M. (1970). Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Nexo Revista Científica*, 24(1), 20–32. <https://doi.org/10.5377/nexo.v24i1.591>
- Medina Valtierra, J. (n.d.). MATERIALES INORGÁNICOS CON POROS ORDENADOS (Artículo de divulgación científica).
- Noël, L., Chekri, R., Millour, S., Vastel, C., Kadar, A., Sirot, V., Leblanc, J. C., & Guérin, T. (2012). Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Mo levels in foodstuffs from the Second French TDS. *Food Chemistry*, 132(3), 1502–1513.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.009>
- Olivares Arias, V., Valverde Som, L., Quiros Rodríguez, V., García Romero, R., Muñoz, N., Navarro Alarcón, M., & Cabrera Vique, C. (2015). Níquel en alimentos y factores influyentes en sus niveles, ingesta, biodisponibilidad y toxicidad: una revisión. *CYTA - Journal of Food*, 13(1), 87–101. <https://doi.org/10.1080/19476337.2014.917383>
- Ordaz, A., Sánchez, M., Rivera, R., Rojas, R., & Zepeda, A. (2017). Respiriometric response and microbial succession of nitrifying sludge to m-cresol pulses in a sequencing batch reactor. *Biodegradation*, 28(1), 81–94.  
<https://doi.org/10.1007/s10532-016-9779-0>
- Páez-Ozuna, F. (2014). Metales y metaloides: origen, movilidad y ciclos biogeoquímicos. En V. Botello, Golfo de México, Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencia. UAC, UNAM-ICMyL, CINVESTAV-Unidad Mérida.



- Pena, M., Meng, X., Korfiatis, G. P., & Jing, C. (2006). Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environmental Science and Technology*, 40(4), 1257–1262. <https://doi.org/10.1021/es052040e>
- Pourbaix, M., (1974) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed. Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers. OCLC:182864616
- Ramirez-Vargas, R., Ordaz, A., Carrión, M., Hernández-Paniagua, I. Y., & Thalasso, F. (2013). Comparison of static and dynamic respirometry for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of a nitrifying process. *Biodegradation*, 24(5), 675–684. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9615-0>
- Ramirez-Vargas, R., Ordaz, A., Carrión, M., Hernández-Paniagua, I. Y., & Thalasso, F. (2013). Comparison of static and dynamic respirometry for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of a nitrifying process. *Biodegradation*, 24(5), 675–684. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9615-0>
- Rivera, J. M., Rincón, S., Ben Youssef, C., & Zepeda, A. (2016). Highly Efficient Adsorption of Aqueous Pb (II) with Mesoporous Metal-Organic Framework-5: An Equilibrium and Kinetic Study. *Journal of Nanomaterials*. ID 8095737
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *Citme*, 6,8. 13, 30, 34. <https://doi.org/M-30985-2006>
- Sabath, E., & Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: Nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología*, 32(3), 279–286. <https://doi.org/10.3265/Nefrologia.pre2012.Jan.10928>
- Sadeghi, O., Tavassoli, N., Amini, M. M., Ebrahimzadeh, H., & Daei, N. (2011). Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 127(1), 364–368. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.159>
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., Blanes, P., Mogetta, M. H., Andreu, V., Atria, A. M., Manuel, J., & Peregrin, S. (2010) Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho *Real Sociedad Española de Química*, 114–120.
- Sans Fonfria, R., & Ribas, J. (1989). *Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos*. Barcelona, España: Marcombo. ISBN: 9788426707420
- Ščančar, J., Zuliani, T., Žigon, D., & Milačič, R. (2013). Ni speciation in tea infusions by monolithic chromatography - ICP-MS and Q-TOF-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(6), 2041–2051. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6611-5>
- Schaumlöffel, D. (2012). Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2012.01.002>

- Serra, A., Brillas, E., Domènech, X., & Peral, J. (2011). Treatment of biorecalcitrant  $\alpha$ -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3), 654–664. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.026>
- Silva-Sánchez, J. L. (2014). Tesis Maestría: MATERIALES INORGÁNICOS CON POROS ORDENADOS. UNAM México.
- Song, P., Liu, B., Li, Y., Yang, J., Wang, Z., & Li, X. (2012). Two pillared-layer metal-organic frameworks constructed with Co(ii), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, and 4,4'-bipyridine: Syntheses, crystal structures, and gas adsorption properties. *CrystEngComm*, 14(6), 2296–2301. <https://doi.org/10.1039/c2ce05586d>
- Spark, D. (2005). Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements* 1, 193-197.
- T.T. Zheng, J. Zhao, Z.W. Fang, M.T. Li, C.Y. Sun, X. Li, X.L. Wang, Z.M. Su, Dalton “A luminescent metal organic framework with high sensitivity for detecting and removing copper ions from simulated biological fluids. *Trans.* 46 (2017) 2456–2461. <https://doi.org/10.1039/C6DT04630D>
- Taghizadeh, M., Asgharinezhad, A. A., Pooladi, M., Barzin, M., Abbaszadeh, A., & Tadjarodi, A. (2013). A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology. *Microchimica Acta*, 180(11–12), 1073–1084. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1010-y>
- Tahmasebi, E., Masoomi, M. Y., Yamini, Y., & Morsali, A. (2015). Application of mechanosynthesized azine-decorated zinc (II) metal-organic frameworks for highly efficient removal and extraction of some heavy-metal ions from aqueous samples: A comparative study. *Inorganic Chemistry*, 54(2), 425–433. <https://doi.org/10.1021/ic5015384>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *EXS* (Vol. 101, pp. 133–164). [https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)
- Wang, F., Yao, J., Si, Y., Chen, H., Russel, M., Chen, K., Qian, Y., Zaray, G., & Bramanti, E. (2010). Short-time effect of heavy metals upon microbial community activity. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.114>
- Ximing, G., Bin, G., Yuanlin, W., & Shuanghong, G. (2017). Preparation of spherical metal-organic frameworks encapsulating ag nanoparticles and study on its antibacterial activity. *Materials Science and Engineering C*, 80, 698–707. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.027>
- Xu, Hui, Yu Liu, & Joo Hwa Tay (2006) Effect of PH on Nickel Biosorption by Aerobic Granular Sludge.” *Bioresource Technology* 97(3): 359–63. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.03.011>