



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

**Remoción de cadmio y plomo de soluciones acuosas mediante semillas de
guayaba modificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio**

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Que presenta la
Q.F.B. Gabriela Elizabeth Tapia Quiroz

Director de Tesis:
Dr. Raúl Cortés Martínez

Co-asesor de Tesis:
Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva

Morelia, Michoacán.

Febrero 2021

AGRADECIMIENTOS

Los miembros del jurado, por las sugerencias que permitieron mejorar el borrador del trabajo de tesis.

A mi asesor, el Dr. Raúl Cortés, por las sugerencias constructivas, por el apoyo, comprensión y paciencia brindados.

Selene Valencia Leal, mi coasesora, por toda la guía y apoyo brindados, y sobre todo por su paciencia, gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Al Laboratorio de Análisis de Alimentos de la Facultad de Químico Farmacobiología por permitir realizar mi trabajo experimental en sus instalaciones y ser partícipe de mi formación profesional.

Agradezco muy especialmente a mi madre por su apoyo incondicional, por su paciencia y su cariño.

A mi mejor amiga, Iris Andrea agradezco de una manera especial por su apoyo brindado en todos los aspectos, por su compañía y empatía en los buenos y malos momentos, gracias.

DEDICATORIAS

A DIOS OMNIPOTENTE Y ETERNO

A MI MADRE, CON AMOR Y GRATITUD.

A MI PADRE: “**SIGUE ADELANTE COMO SI YO ESTUVIERA
CONTIGO**”
CUYAS PALABRAS RESUENAN EN MI MENTE DÍA A DÍA Y SU
RECUERDO SIEMPRE PRESENTE EN MI CORAZÓN.

A MI HIJA ADRIANITA, EL MÁS HERMOSO REGALO QUE DIOS ME
MANDO, EL MOTOR DE MI VIDA, MI RAZÓN DE SER.

A FRANK CON GRATITUD.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. JUSTIFICACIÓN	3
3. HIPÓTESIS	5
4. OBJETIVO GENERAL	5
4.1. Objetivos particulares	5
5. ANTECEDENTES	6
6. MARCO TEÓRICO	9
6.1. El agua	9
6.2. Contaminación del agua	9
6.3. Contaminación del agua por metales pesados	10
6.4. Contaminación del agua por metales pesados en México	11
6.5. Plomo	12
6.5.1. Fuentes naturales del plomo	13
6.5.2. Aplicaciones del plomo	13
6.6. Cadmio	14
6.6.1. Fuentes naturales de cadmio	14
6.6.2. Aplicaciones de cadmio	15
6.7. Legislación para plomo y cadmio	15
6.9. Procesos de sorción	17
6.10. Modificación con surfactantes catiónicos	19
6.11. Bioadsorción de Metales Pesados	20
6.12. Fundamentos fisicoquímicos	21
6.13. Efecto del pH	21
6.14. Efecto del tamaño de partícula	22
6.15. Presencia de otros iones	22
6.16. Equilibrio de biosorción	22
6.17. Modelos de cinética de adsorción	23
6.17.3. Modelo Pseudo primer orden	25
6.17.1 Isoterma de Langmuir	26

6.17.4. Modelo de Freundlich.....	26
6.18. DESORCIÓN	27
6.18.1. Uso de ácidos para la regeneración y recuperación de metales pesados.	27
6.18.2. Uso de álcalis para la regeneración y recuperación de metales pesados.	28
6.18.3. Uso de otros productos químicos para la regeneración y recuperación de metales pesados.	28
6.19. PROCESOS TERMODINÁMICOS EN LA ADSORCIÓN	29
6.19.1. Energía libre de Gibbs	29
6.19.2. Entalpía de adsorción.....	30
6.19.3. Entropía de adsorción	30
7. METODOLOGÍA.....	31
7.1. Preparación del biosorbente	32
7.2. Modificación con surfactante	32
7.3. Caracterización del material.....	32
7.3.1. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).	32
7.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	32
7.3.3. Determinación del Potencial Zeta (ζ).	33
7.4. Cinética de biosorción.	33
7.5. Concentración óptima del adsorbente	34
7.6. Influencia de temperatura y pH	34
7.7. Isotermas de biosorción.....	35
7.8. Experimentos de desorción.	35
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
9.1 Caracterización.....	36
8.1.1. Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier (FTIR). 36	
8.1.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	42
8.1.3. Potencial Zeta (ζ).....	48
8.2. Cinética de biosorción de cadmio	50
8.3. Cinética de biosorción de plomo	50
8.4. Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción.....	51
8.5. Dosis óptima del biosorbente	56
8.6. Isotermas de biosorción de cadmio y plomo	62

8.7.	Modelos que describen la isoterma de biosorción.....	64
8.8.	Isotermas de biosorción de cadmio y plomo con SM	71
8.9.	Modelos que describen la isoterma de biosorción con SM	72
8.10.	Regeneración.....	79
8.11.	Determinación de los parámetros termodinámicos	82
9.	CONCLUSIONES	86
	BIBLIOGRAFÍA	87

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1.</u> Bioacumulación de metales pesados.....	18
<u>Figura 2.</u> Bioadsorción de metales pesados.....	18
<u>Figura 3.</u> Formación de una bicapa debido a la sorción de un surfactante catiónico sobre la superficie del material y mecanismos de retención de cationes, oxianiones y compuestos orgánicos (Bowman et al., 2000).	20
<u>Figura 4.</u> Diagrama de bloques de la fase experimental.....	31
<u>Figura 5.</u> Espectrograma de IR de la muestra SN y SM.....	36
<u>Figura 6.</u> Espectrograma de IR de la muestra SN, SN-Cd y SN-Pb.....	38
<u>Figura 7.</u> Espectrograma de IR de la muestra SM, SM-Cd y SM-Pb.....	40
<u>Figura 8.</u> En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SN a) 100x, b)500x y c)2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM d)100x, e)500x y c)2000x.	42
<u>Figura 9.</u> Microanálisis elemental de una muestra de a) SN y b)SM.	43
<u>Figura 10.</u> En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SN-Cd a) 250x, b)500x y c)2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM-Cd d)250x, e)500x y c)2000x.	44
<u>Figura 11.</u> Microanálisis elemental de una muestra de a) SN-Cd y b)SM-Cd.	45
<u>Figura 12.</u> En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SM-Pb a) 250x, b)500x y c)2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM-Pb d)250x, e)500x y c)2000x.	46
<u>Figura 13.</u> Microanálisis elemental de una muestra de a)SN-Pb y b)SM-Pb.	47
<u>Figura 14.</u> Potencial zeta, inciso a) SN y b) SM.	48
<u>Figura 15.</u> Cinética de biosorción de cadmio con partículas SN y SM de guayaba 25 °C.....	50
<u>Figura 16.</u> Cinética de biosorción de plomo con partículas de SN y SM de guayaba a 25 °C.....	51
<u>Figura 17.</u> Modelos cinéticos para biosorción de cadmio con SN.	52
<u>Figura 18.</u> Modelos cinéticos para biosorción de plomo con SN.....	53
<u>Figura 19.</u> Dosis óptima con partículas de SN y SM de guayaba a 25°C para la remoción de cadmio.	57
<u>Figura 20.</u> Dosis óptima con partículas de SN y SM de guayaba a 25°C para Plomo.	58
<u>Figura 21.</u> Efecto del pH sobre la biosorción de iones de Cd con SN y SM.....	60
<u>Figura 22.</u> Efecto del pH sobre la biosorción de iones de Pb con SN y SM.	61
<u>Figura 23.</u> Isotermas de biosorción de Cd con SN a diferentes temperaturas.	63
<u>Figura 24.</u> Isotermas de biosorción de Pb con SN a diferentes temperaturas.	63

<u>Figura 25.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN, a 25 °C.	65
<u>Figura 26.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SN, a 25 °C.	66
<u>Figura 27.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN, a 35 °C.	67
<u>Figura 28.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SN, a 35 °C.	68
<u>Figura 29.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN a 45°.	69
<u>Figura 30.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN a 45°.	70
<u>Figura 31.</u>	Capacidad de biosorción de a) cadmio y b) plomo con SM a diferentes temperaturas. .	72
<u>Figura 32.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 25 °C.	73
<u>Figura 33.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 35 °C.	74
<u>Figura 34.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SM, a 35 °C.	75
<u>Figura 35.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 45 °C.	76
<u>Figura 36.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SM, a 45 °C.	76
<u>Figura 37.</u>	Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 45 °C.	77
<u>Figura 38.</u>	Ciclos de adsorción- desorción a) SN-Cd y b) SM-Cd mediante ácido nítrico.	80
<u>Figura 39.</u>	Ciclos de adsorción- desorción a) SN-Pb y b) SM-Pb mediante ácido nítrico.	81
<u>Figura 40.</u>	Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Cd en SN.	82
<u>Figura 41.</u>	Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Pb en SN.	83
<u>Figura 42.</u>	Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Cd en SM.	84
<u>Figura 43.</u>	Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Pb en SM.	84

ÍNDICE DE TABLA

<u>Tabla 1.</u> Lugares de la República Mexicana más afectados por la contaminación de metales pesados.	12
<u>Tabla 2.</u> Diferencia entre adsorción física y química según Volesky (2003a).	18
<u>Tabla 3.</u> Longitudes de onda en FTIR para la SN-Cd, SN-Pb y sus grupos funcionales.	39
<u>Tabla 4.</u> Longitudes de onda en FTIR para la SM-Cd, SM-Pb y sus grupos funcionales.	41
<u>Tabla 5.</u> Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de Cd y Pb con las SN.	53
<u>Tabla 6.</u> Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Cd con SN.	70
<u>Tabla 7.</u> Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Pb con SN.	71
<u>Tabla 8.</u> Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Cd con SM.	78
<u>Tabla 9.</u> Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Pb con SM.	78
<u>Tabla 10.</u> Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de Cd y Pb en SN.	83
<u>Tabla 11.</u> Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de Cd y Pb en SN.	85

RESUMEN

La biosorción es la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Es una tecnología que permite darle un tratamiento y valor agregado a los desechos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad. En este trabajo, se evaluó el proceso de biosorción de Cd(II) y Pb(II) en disoluciones acuosas mediante semillas de guayaba natural (SN) y semillas modificada con un surfactante catiónico. Para llevar a cabo lo anterior, se obtuvieron las semillas de guayaba del desecho del procesamiento industrial de dicho fruto; se limpió y se molió hasta obtener un tamaño de partícula de 2mm y se modificó con una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). Posteriormente, se realizaron experimentos de adsorción tipo lote con soluciones acuosas de cadmio y plomo y ambos tipos de biosorbentes (SN y SM). Se determinaron los parámetros cinéticos y de equilibrio de adsorción, así como los efectos de la dosis de adsorbente y el pH. Los datos experimentales se ajustaron a modelos matemáticos, que describen las cinéticas y las isothermas de adsorción. La caracterización de los materiales biosorbentes se hizo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) y medición del potencial Z (PZ), con el fin de determinar su morfología y los grupos funcionales presentes en el material, así como el punto de carga cero. Los resultados mostraron que los grupos hidroxilo y carboxilo están involucrados en el proceso de adsorción. La cinética de adsorción de cadmio indica que el tiempo de equilibrio se alcanzó a los 120 min, mientras que para plomo se alcanzó el tiempo de equilibrio a los 280 min con una remoción de. Además, se evaluó la regeneración del biosorbente utilizando ácido nítrico durante 4 ciclos de biosorción-desorción. Los parámetros termodinámicos (ΔG° , ΔH° y ΔS°) mostraron que la adsorción de ambos iones metálicos era factible y espontánea, además de ser un proceso endotérmico para el sistema Cd-SN y exotérmico para el sistema Pb-SN. En el caso de SM el proceso de adsorción de Cd(II) y Pb(II) fue exotérmico. Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se demostró que las semillas de guayaba presentan capacidad de adsorción de iones Cd(II) y Pb(II) y al modificarlas con un surfactante catiónico se incorporan grupos funcionales que incrementan dicha capacidad de adsorción.

Palabras clave: biosorción, surfactante, semillas de guayaba, regeneración, cadmio, plomo.

ABSTRACT

Biosorption is the uptake of metals carried out by a complete biomass, through physicochemical mechanisms such as adsorption or ion exchange. It is a technology that allows to give a treatment and added value to agricultural waste that previously had no use. In this work, the biosorption process of Cd (II) and Pb (II) in aqueous solutions was evaluated using natural guava seeds (SN) and seeds modified with a cationic surfactant. To carry out the above, guava seeds were obtained from the waste of the industrial processing of said fruit; it was cleaned and ground to a particle size of 2mm and modified with a solution of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). Subsequently, batch-type adsorption experiments were carried out with aqueous solutions of cadmium and lead and both types of biosorbents (SN and SM). The adsorption equilibrium and kinetic parameters were determined, as well as the effects of adsorbent dose and pH. The experimental data were fitted to mathematical models, which describe the adsorption kinetics and isotherms. The characterization of the biosorbent materials was done by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and measurement of the potential Z (PZ), in order to determine their morphology and the functional groups present in the material, as well as the point of zero load. The results showed that the hydroxyl and carboxyl groups are involved in the adsorption process. The cadmium adsorption kinetics indicates that the equilibrium time was reached at 120 min, while for lead the equilibrium time was reached at 280 min with a removal of. Furthermore, the regeneration of the biosorbent was evaluated using nitric acid during 4 biosorption-desorption cycles. The thermodynamic parameters (ΔG_o , ΔH_o and ΔS_o) showed that the adsorption of both metal ions was feasible and spontaneous, in addition to being an endothermic process for the Cd-SN system and exothermic for the Pb-SN system. In the case of SM, the adsorption process of Cd (II) and Pb (II) was exothermic. Based on the results obtained in this work, it was shown that guava seeds have the adsorption capacity of Cd (II) and Pb (II) ions and when modifying them with a cationic surfactant, functional groups are incorporated that increase said adsorption capacity.

Keywords: biosorption, surfactant, guava seeds, regeneration, cadmium, lead.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes hídricas debido al incremento de los contaminantes tóxicos provenientes de los efluentes generados por las actividades antropogénicas es uno de los mayores problemas ambientales que enfrenta el hombre actualmente. Algunos de los residuos más peligrosos son los metales pesados como el níquel, cromo, cadmio, plomo y mercurio, entre otros.

Se han implementado métodos convencionales para remover metales pesados de las aguas industriales, sin embargo, al poseer altos costos, alta producción de lodos y remoción incompleta, éstos resultan inefectivos y desfavorables. Por tal razón, se han desarrollado nuevas tecnologías sostenibles para la remoción de metales.

La bioadsorción es una de estas tecnologías, la cual consiste en un fenómeno físico el contaminante se adsorbe a la superficie de materiales orgánicos vivos o inertes. Este proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del bioadsorbente. Es una tecnología alternativa, eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas, entre estos, la biomasa lignocelulósica. Esta biomasa es el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina en un 25%, hemicelulosa en un 25%, celulosa en un 35% y un 15% de otros compuestos. La lignocelulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas, su porcentaje y composición varía respecto a la especie de las mismas (Cuervo et al., 2009a).

En investigaciones preliminares se ha encontrado que las semillas de guayaba contienen material lignocelulósico con gran cantidad de grupos ácidos, que pueden ser totalmente degradados por tratamiento térmico. Las semillas pueden ser utilizadas como precursor de carbono o como un adsorbente potencial.

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe

existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado a él por diferentes mecanismos.

Por ello, en el presente trabajo se evaluó la eficiencia de adsorción de cadmio (Cd) y plomo (Pb) en disoluciones acuosas mediante semillas de guayaba naturales y con modificadas con surfactante, empleando estos desechos agroindustriales con grandisponibilidad en el estado de Michoacán, como alternativa de solución a la contaminación de aguas con metales pesados tales como cadmio (Cd) y plomo (Pb).

2. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, la contaminación del agua por metales pesados es un problema alarmante a nivel mundial, debido a las altas concentraciones de los vertidos industriales que rebasan los niveles permisibles y su alta toxicidad para los organismos biológicos.

Elevadas concentraciones de algunos de estos elementos tales como cadmio y plomo en el ambiente o en determinados procesos pueden desencadenar una serie de problemáticas que van desde la degradación y pérdida de fertilidad de suelos, hasta afectar procesos de tratamiento de aguas residuales.

Debido a dicha problemática, surge el interés de buscar un método eficiente y económico al alcance de industrias pequeñas y medianas para el tratamiento de aguas residuales antes de ser desechadas. Por lo cual, se pretende revisar la aplicación de biomasas residuales en este caso semillas de guayaba como potenciales bioadsorbentes para la remoción de plomo (Pb) y cadmio (Cd) en efluentes residuales industriales principalmente.

La guayaba (*Psidium guajava* L.) Está clasificada como uno de los frutos más conocidos y estimados en la mayor parte del mundo. La producción mundial de guayaba es de alrededor de 1.2 millones de toneladas, la India y Pakistán aportan el 50%, México produce el 25% y el resto lo aportan otros países.

La pulpa de la guayaba se industrializa o termina siendo desecho agrícola sin ninguna utilidad, lo cual trae como consecuencia la acumulación de residuos sólidos.

Considerando que en México la producción de guayaba es del orden de las 300 mil toneladas anuales; destacando por su aportación los Estados de: Michoacán 37 %, Aguascalientes 35 %, Zacatecas 21% y el 7% restante, lo aportan el Estado de México, Jalisco y Querétaro (Antonio Yam Tzec et al., 2010).

Por ello, es importante en el presente trabajo el aprovechamiento de la semilla de guayaba, ya que es considerada como un desecho agrícola al cual se le puede dar un valor agregado

debido a su capacidad adsorbente de metales pesados presentes en aguas residuales, tales como cadmio y plomo.

3. HIPÓTESIS

Las semillas de guayabas presentan un buen comportamiento de adsorción de cadmio y plomo y la modificación de su superficie con un surfactante catiónico mejora este comportamiento.

4. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de adsorción de cadmio (Cd) y plomo (Pb) en disoluciones acuosas mediante semillas de guayaba modificadas con surfactante.

4.1. Objetivos particulares

- Establecer el método de modificación de las semillas de guayaba con un surfactante catiónico.
- Caracterizar la estructura y propiedades superficiales de las semillas de guayaba, mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas.
- Determinar la cinética de biosorción de plomo y cadmio utilizando las semillas de guayaba, natural (SN) y modificada con surfactante (SM).
- Definir la influencia del pH y la temperatura en la biosorción de cadmio y plomo para la semilla modificada (SM) y semilla natural (SN) en operación por lotes (batch).
- Evaluar la regeneración del biosorbente vía la desorción química de cadmio y plomo en sistemas por lotes.

5. ANTECEDENTES

El agua es un elemento fundamental y determinante en la vida humana. La escasez y el uso abusivo del agua dulce plantean una creciente y seria amenaza para el desarrollo sostenible y la protección del medio ambiente. La salud y el bienestar humanos, la seguridad alimenticia, el crecimiento industrial y el ecosistema del que dependen se hallan en peligro, a no ser que la gestión de los recursos hídricos y del suelo se efectúe en el presente decenio de forma más eficaz que en el pasado (Blanco Hernández et al., 1998).

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente. Aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica. En los últimos años algunos residuos agroindustriales han demostrado ser eficaces en la adsorción de compuestos de aguas residuales industriales. Entre los residuos que se han empleado para producir un adsorbente se encuentran la cáscara y fibra de coco, cascarilla de arroz, cáscara del plátano, cáscara de naranja, bagazo de caña de azúcar, residuos de maíz, entre otros (Cuizano et al., 2010).

La adsorción se considera generalmente como una técnica eficaz para el tratamiento de aguas residuales. Esta técnica se encarga de disminuir la carga orgánica e inorgánica del agua. Actualmente en la región cafetera colombiana se cuenta con materia prima suficiente para desarrollar un adsorbente, encontrándose como recurso potencial las semillas de guayaba (Rebolledo Podleski & Gómez Barros, 2018).

En investigaciones previas, se ha encontrado que las semillas de guayaba contienen material lignocelulósico con gran cantidad de grupos ácidos, que pueden ser totalmente degradados por tratamiento térmico. Las semillas pueden ser utilizadas como precursor de carbono o como un adsorbente potencial (Marungrueng & Pavasant, 2007; Rebolledo Podleski & Gómez Barros, s. f.-b).

Se ha investigado también el rendimiento de dos tipos de adsorbentes preparados a partir de semillas de guayaba, a saber, carbón de semilla de guayaba químicamente activado (AGSC) utilizando cloruro de zinc y semillas de guayaba químicamente modificadas (MGS) mediante reacción de copolimerización, para la eliminación de iones Ni(II) de aguas residuales industriales simuladas. Los resultados han demostrado que el adsorbente MGS es más eficaz para la eliminación de Ni(II) que el AGSC. La modificación química puede mejorar la capacidad de adsorción hacia metales pesados debido a i) mejorando las propiedades de intercambio iónico ii) aumentando el número de sitios de unión activos iii) formando nuevos grupos funcionales. Las capacidades máximas de adsorción para AGSC y MGS son 18.05 y 32.05 mg/g, respectivamente (Zewail & El-Garf, 2010).

Se investigó el uso de semillas de guayaba (GS) y semillas de guayaba modificadas con ácido (MGS) para la eliminación de Cr (VI) de soluciones acuosas. Los resultados indicaron que GS y MGS eran capaces de reducir y eliminar Cr (VI) de las soluciones, pero la reducción solo se observó en algunas condiciones experimentales. El análisis de infrarrojos mostró que varios grupos funcionales estaban involucrados en la reducción y biosorción de Cr (VI), particularmente estructuras de alcohol, fenólicas, carboxílicas y metoximetilo. Se obtuvieron capacidades de biosorción total de cromo significativamente altas (Ortíz-Gutiérrez et al., 2020).

Recientemente, la mayoría de los estudios de adsorción se han centrado en la modificación química de materiales de residuos agrícolas. La modificación química puede mejorar la eficiencia de adsorción del adsorbente hacia metales pesados al introducir nuevos grupos funcionales en sus superficies (Wan Ngah & Hanafiah, 2008).

La modificación de la clinoptilolita utilizando tensioactivos bromuro de hexadecil trimetilamonio (HDTMA-Br) y bromuro de octadecil trimetilamonio (ODTMA-Br) aumentó su capacidad de sorción aniónica, permitiendo la eliminación de cromatos y yoduro de soluciones acuosas (Warchoř et al., 2006). Ambos tensioactivos alteraron la superficie de la zeolita, aunque la ODTMA-clinoptilolita exhibió mayor capacidad de sorción de cromato y yoduro (2.27 y 4.02 mg / g, respectivamente) que la HDTMA-clinoptilolita (2.18 y 3.37 mg/g, respectivamente) (Jiménez-Castañeda & Medina, 2017).

Se modificó montmorillonita (Mt) con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y quitosano (CTS), con el propósito de sintetizar adsorbentes multifuncionales que puedan adsorber

eficientemente contaminantes orgánicos hidrofóbicos, cationes de metales pesados y tintes del agua. acuerdo con los resultados obtenidos, tanto el quitosano como el HDTMA se intercalaron en capas intermedias de monmoritllonita (Mt), formando fases orgánicas hidrófobas. Las fases orgánicas creadas por HDTMA fueron responsables de la adsorción de fenol en (C/T-Mt) mientras que los grupos funcionales en quitosano (CTS) (p. Ej., las superficies cargadas positivamente de C/T-Mt, junto con las interacciones hidrofóbicas $^{2++}$ OH, NH₂) contribuyeron a la adsorción de Cd²⁺. Los resultados obtenidos sugirieron que C/T-Mt podría ser un adsorbente multifuncional para la adsorción efectiva de diferentes tipos de contaminantes del agua.

6. MARCO TEÓRICO

6.1. El agua

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, constituyendo las tres cuartas partes de la superficie de la tierra; es un compuesto abundante, esencial e indispensable para la vida. Sus propiedades físicas y químicas, tales como su calor específico, su alto coeficiente dieléctrico, su carácter bipolar, sus altos puntos de ebullición y del congelamiento, su alta cohesividad, entre otros, hacen del agua uno de los compuestos químicos más versátiles de la naturaleza (Ríos, 2010; Sánchez, 2003).

El estudio del agua considera el transporte, características y composición del agua subterránea, de ríos, lagos, estuarios y océanos; así como el fenómeno que determina la distribución y circulación de especies químicas en aguas naturales (Gosselin et al., 2001).

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano (García-Hernández et al., 2007; Srivastava, 2012).

6.2. Contaminación del agua

El agua potable está amenazada por la continua contaminación que genera la actividad humana y por la disminución de los recursos hídricos como consecuencia del calentamiento global (Ripple et al., 2017).

Los agentes contaminantes de ríos, lagos y otros recursos naturales tienen su origen principal en las actividades antropogénicas y la vulnerabilidad del suelo para pequeñas y grandes áreas urbanas; no obstante, las zonas rurales no escapan de la actividad humana contaminante, pues las aguas servidas contienen excretas humanas y animales, residuos químicos e industriales de empresas privadas o estatales, contaminantes de minería o de la explotación del petróleo y residuos químicos de campos agrícolas que usan antibióticos, insecticidas y fertilizantes (Gómez-Duarte, 2018).

6.3. Contaminación del agua por metales pesados

Específicamente, la contaminación del agua por metales pesados ocasionada por vía antrópica y natural, está afectando drásticamente la seguridad alimentaria y salud pública (Huang et al., 2014). Estudios recientes reportan la presencia de metales pesados y metaloides tales como mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), zinc (Zn), níquel (Ni) y cromo (Cr) en hortalizas tales como la lechuga, repollo, calabaza, brócoli y papa (Singh et. al, 2010; Chen et. al, 2013). Esta contaminación, proviene, entre otros causales, del uso para riego de aguas afectadas (Singh et al, 2010; Fransisca et. al, 2015; Li et al., 2015).

Los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Abollino et al., 2002).

Las actividades geológicas naturales, como desgastes de cerros y volcanes, constituyen una fuente de aportaciones importante de metales pesados al suelo. También las actividades antropogénicas como la industria minera, que está catalogada como una de las actividades industriales más generadora de metales pesados. En el suelo, los metales pesados, pueden estar presentes como iones libres o disponibles, compuestos de sales metálicas solubles o bien, compuestos insolubles o parcialmente solubilizables como óxidos, carbonatos e hidróxidos (Pineda, 2004).

La movilidad relativa de los elementos traza en suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse de los perfiles del suelo hacia las aguas subterráneas y difiere de si su origen es natural o antrópico y, dentro de este último, al tipo de fuente antrópica (Burt et al., 2003)

Dentro de los metales pesados, los denominados oligoelementos, y que pueden servir como micronutrientes para los cultivos, ya que son requeridos en pequeñas cantidades y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Como el B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Fe, Se y Zn y el metaloide As. También hay metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejada disfunciones en el funcionamiento

de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos, elementos tales como el Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl (García y Dorronsoro, 2005).

6.4. Contaminación del agua por metales pesados en México

En México, la minería constituye una de las actividades con mayor tradición, practicada desde la poca prehispánica y reconocida en la historia como un factor de avance y desarrollo económico para el país. Sin embargo, esta actividad tiene un impacto considerable sobre el ambiente ya que genera grandes cantidades de desechos que pueden convertirse en fuentes de metales pesados (Martín Romero & Gutiérrez Ruíz, 2010).

Uno de los sitios afectados por la contaminación de metales pesados es la laguna “La Zacatecana”, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas. En esta zona desde la época virreinal hasta 1900 fueron depositados a través de los ríos que desembocaban en el área, los desechos del proceso de amalgamación de la plata, los cuales contenían altas concentraciones de plomo, arsénico y mercurio (Santos-Santos et al., 2006).

Cálculos recientes estiman que a la fecha existen en el lugar entre 10 y 20 millones de toneladas de residuos mineros acumulados (Rodríguez, 2012). Actualmente en esta zona se cultivan importantes productos agrícolas de consumo humano como frijol y maíz, sobre los cuales existen reportes que indican la acumulación de arsénico y plomo (Dávila et al., 2012). Asimismo, se ha reportado la presencia de niveles elevados de plomo y cadmio en sangre, así como arsénico en orina de niños del lugar (Trejo-Acevedo et al., 2009).

Otro estado de la República Mexicana afectado por la contaminación de metales pesados es San Luis Potosí. En el poblado minero de Villa de la Paz se detectaron concentraciones elevadas de plomo y arsénico en sangre y orina de los niños del lugar (Yáñez et al., 2003).

En un estudio reciente realizado en la ciudad de San Luis Potosí, se determinó la cantidad de As, Cd, Pb y Hg en suelo. Se encontró que en todos los sitios estudiados la concentración de As rebasó los límites permitidos por las normas (Perez-Vazquez et al., 2014).

En la Tabla 1 se mencionan otros casos reportados en la literatura donde existe una problemática por contaminación con metales pesados:

Tabla 1. Lugares de la República Mexicana más afectados por la contaminación de metales pesados.

Lugar	Estado	Metal	Afectación	Referencia
San Felipe, Nuevo Mercurio	Zac	Hg	En suelos (1569 mg/kg) y orina de niños (29.6 µg/gcrf)	Costilla-Salazar et al. 2010
San Joaquín, Sierra Gorda	Qro		En suelo (300 mg/kg) y cultivos de maíz	Martínez-Trinidad 2013, Hernández-Silva et al. 2012
Rio Coatzacoalcos	Ver		En agua del río (6.96 mg/L)	Villanueva y Botello 1992
Sistema Lagunar Alvarado	Ver		Acumulación de baja a moderada en personas por ingesta de mariscos	Guentzel et al. 2007
Zimapan	Hgo.	As	En acuífero (1.09 mg/L), suelos (14 700 mg/kg), en cabello de personas (8.55 mg/kg)	Ongley et al. 2007, Armienta et al. 1997a, Espinosa et al. 2009, Armienta et al. 2000
Santa María	SLP		En suelos (300 mg/kg)	Castro-Larragoitia et al. 1997,
Villa de la Paz	SLP		En suelos (7200 mg/kg), agua (5.9 mg/L)	Razo et al. 2003, Yañez et al. 2003,
Milpillás, Minatitlán	SLP, Ver	Pb	En sangre de niños (SLP: 5.6 µg/dL, Ver: 5.5 µg/dL)	Trejo-Acevedo et al. 2009
Varias comunidades	Chih, SLP, Tlax		En suelos (400 mg/kg), en sangre de niños (Tlax: 52.3 µg/dL)	Flores-Ramírez et al. 2012
Vetagrande	Zac		En sangre de niños (>10 µg/dL)	González-Valdez et al. 2008
León	Gto	Cr	En suelos (12,960 mg/kg de Cr (III), 65.14 mg/kg de Cr (VI))	Mauricio-Gutiérrez et al. 2010, Armienta et al. 1996, Robles-Camacho y Armienta 2000

Significado de las abreviaturas de los estados: Zacatecas (Zac), Querétaro (Qro), Veracruz (Ver), Hidalgo (Hgo), San Luis Potosí (SLP), Chihuahua (Chih), Tlaxcala (Tlax), Guanajuato (Gto). Símbolos químicos de los metales: mercurio (Hg), arsénico (As), plomo (Pb), cromo (Cr).

(Covarrubias y Peña Cabriales, 2017).

6.5. Plomo

El plomo es un elemento natural que se encuentra en el grupo 14 (IV A) de la Tabla periódica, con un peso atómico de 207.2, es de color gris-azulado, altamente maleable, dúctil, relativamente pobre conductor de electricidad y resistente a la corrosión. Su punto de fusión es de 327 °C y su punto de ebullición es de 1740°C, Su masa atómica relativa es de 207.21. el plomo existe en sus estados de valencia +2 y +4 y sus isótopos naturales son: 204, 206, 207 y 208. El acetato de plomo, el acetato de plomo trihidratado, el cloruro de plomo, el nitrato de plomo y el subacetato de plomo son los compuestos de plomo con mayor solubilidad en agua (Muñoz, 2009).

El plomo tiene efectos tóxicos en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos, incluyendo el desarrollo de la línea roja hemática, los riñones, el sistema cardiovascular, el aparato reproductor y, el aspecto de mayor gravedad, es el desarrollo del sistema nervioso central.

El plomo al ser un catión divalente, se une de manera estrecha a los grupos sulfhidrilos de las proteínas ocasionando su desnaturalización. La exposición a dosis elevadas de este elemento puede ocasionar una serie de efectos adversos a la salud, que incluyen daño cerebral severo e incluso la muerte. En mujeres embarazadas puede provocar aborto, mientras que en hombres altera la espermatogénesis (ATSDR 2007).

6.5.1. Fuentes naturales del plomo

El plomo se encuentra presente en la corteza terrestre de forma natural y en pequeñas cantidades (0.002 %). Se obtiene generalmente a partir de la galena (PbS), la anglesita (PbSO₄) y la curocita (PbCO₃) (Sepúlveda, 2005).

6.5.2. Aplicaciones del plomo

El consumo anual de plomo es el orden de 3 millones de toneladas, de las cuales el 40 % se usa en la fabricación de acumuladores eléctricos y baterías. Otras aplicaciones importantes son: elementos de construcción (12 %), fabricación de forros para cables (6 %), pigmentos, soldadura suave, municiones y plomadas para pesca (*Prensa de las Academias Nacionales*, s. f.; Volesky, 1990).

Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones como son la de catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, tóxicos para las pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, ácaros y otras bacterias que puedan invadir zonas íntimas, protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos, preservadores para el algodón contra la descomposición y el moho, 12 agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes reductores del desgaste en los lubricantes e inhibidores de la corrosión para el acero. Debido a su excelente resistencia a la corrosión, el plomo encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química (Sublet et al., 2003). Es resistente al ataque por parte de muchos ácidos porque forma su propio revestimiento protector de óxido, pero es atacado por las bases nitrogenadas. Como consecuencia de esta característica, el plomo se utiliza mucho en la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico y ácido nítrico (Lara, 2008).

6.6. Cadmio

El cadmio es un metal blanco azulado, relativamente poco abundante. Es uno de los metales más tóxicos. Este metal conjuntamente con el plomo y el mercurio forman el denominado “big three” de los metales pesados (Volesky, 1990)

Su estado de oxidación más común es el +2. Puede presentar el estado de oxidación +1 pero es muy inestable.

Las propiedades físicas y químicas del cadmio son muy similares a las del zinc, y con frecuencia coexisten con este metal en la naturaleza, se utiliza para su electro de posición en otros metales, especialmente el acero y el hierro (Nordberg, s. f.).

El cadmio no se presenta en el medio ambiente de forma elemental, sino combinado con otros elementos, tales como el oxígeno (óxido de cadmio), el cloro (cloruro de cadmio) y el azufre (sulfato de cadmio y sulfuro de cadmio). Las diferentes formas de compuestos de cadmio son sólidas y se disuelven en agua en grados diferentes (Muñoz, 2009).

Tanto el cadmio como sus compuestos son muy tóxicos, la exposición a polvo de Cadmio no debe exceder de 0.01 mg/m^3 en 8 horas diarias. Los vapores de cadmio provocan la denominada fiebre de vapores del metal cuando hay una exposición prolongada, generalmente desencadena en un edema pulmonar agudo pudiendo producir la muerte por asfixia en un plazo de 3 días. La ingesta de cadmio produce envenenamiento que desarrolla cáncer. Debido a su toxicidad elevada, daña los riñones cuando entra en el organismo y modifica las cantidades de minerales absorbida por los huesos produciendo osteoporosis y osteomalacia (Rivera & Elizabeth, 2018).

6.6.1. Fuentes naturales de cadmio

El único mineral que contiene sólo cadmio como metal es la greenockita (CdS), aunque es difícil de encontrar. No obstante, es frecuente que aparezcan pequeñas cantidades de su óxido revistiendo el silicato de Zn (hemimorfita) o su carbonato denominado octavita

(CdCO_3) revistiendo la blenda. También se ha determinado cadmio en arcillas pizarrosas con concentraciones de 0.3 mg/kg (Fassett, 1980).

6.6.2. Aplicaciones de cadmio

El cadmio se utiliza en sistemas de almacenamiento de energía por su gran capacidad de absorber neutrones, isotopo 113, se usa en barras de control y recubrimiento de reactores nucleares, rozadores automáticos contra el fuego, en aleaciones de latón, soldaduras, como reactivo químico, pigmento amarillo, la fabricación de electrodos negativos de baterías de níquel y cadmio, acumuladores eléctricos de níquel y cadmio recargables (Puello - Silva et al., 2018), también este es empleado en la fabricación de esmaltes, sinterización. El cloruro de cadmio también se utiliza en fotografía, tintorería (Paladines Benítez, 2015)

6.7. Legislación para plomo y cadmio

Los límites permisibles para metales pesados en agua, tales como cadmio y plomo indicados en la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 (*NOM-001-SEMARNAT-1996.pdf*, s. f.)(SEMARNAT 2003), son los siguientes: $\text{Pb} < 0.1 \text{ mg/L}$ y $\text{Cd} < 0.005 \text{ mg/L}^{-1}$

6.8. Técnicas de tratamiento para remoción de metales pesados en aguas residuales

Las técnicas convencionales que habitualmente se emplean para la remoción de metales pesados incluyen: filtración por membrana, electrodiálisis, ósmosis inversa, nanofiltración, intercambio iónico y adsorción convencional.

Filtración por membrana. La separación por membrana se emplea comúnmente para tratar y recuperar sales metálicas de residuos generados en procesos galvanoplásticos, en el reciclaje de aceites, en la producción alimentos y bebidas y en la explotación y producción de hidrocarburos (Ji, 2015; Nemerow & Dasgupta, 1998).

Electrodiálisis. Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante (Brillas & Cabot, 2004). Esta técnica tiene la capacidad de remover iones contaminantes cargados de hasta $0.0001 \mu\text{m}$, mediante hojas o laminas porosas de resinas de intercambio iónico con una baja permeabilidad relativa para el agua (Taylor & Wiesner, 2002).

Osmosis Inversa. Es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm , lo que le otorga un amplio abanico de capacidades de tratamiento (Nemerow & Dasgupta, 1998).

Nanofiltración. Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños ($<1\text{nm}$) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. Por lo tanto, las membranas empleadas para la nanofiltración son capaces de retener especies neutras con peso molecular $<200\text{-}300\text{g/mol}$, y también para rechazar iones inorgánicos por un mecanismo de exclusión por tamaño en combinación con las interacciones electrostáticas entre los iones y la membrana cargada, presenta mayor rechazo de iones divalentes y menor rechazo de iones monovalentes, la presión de funcionamiento más baja, mayor flujo y menor consumo de energía en comparación con la osmosis inversa (González et al., 2006).

Intercambio Iónico. Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas (Zewail & El-Garf, 2010).

Adsorción (Convencional). La técnica presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente de lo cual también depende su rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo (Liu & Lee, 2014). Los carbones activados, arcillas, biopolímeros, Zeolitas,

perlas de sílice y plantas o desechos lignocelulósicos son algunos de los adsorbentes, generalmente con procesos variados de modificación química (Wan Ngh et al., 2011), comúnmente empleados para remover colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos entre otros contaminantes orgánicos e inorgánicos generados por diferentes tipos de industrias (Boamah et al., 2015)

6.9. Procesos de sorción

El termino sorción, incluye a los procesos de adsorción, biosorción, absorción e intercambio iónico, es una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve de una fase para ser acumulado en otra, particularmente si esta otra fase es sólida.

En la adsorción una especie química puede ser adsorbida electrostáticamente, mientras que en la sorción una especie química puede ser acumulada en la superficie mediante interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y /o de precipitación. La sorción también se puede definir como la transferencia de iones de una fase en solución a una fase sólida (Sandoval, 2006).

El proceso de biosorción puede ser definido como la captación de contaminantes (metales pesados en este caso desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos y metabólicos (Cañizares-Villanueva, 2000). Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

Bioacumulación. Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas (Figura 1) (Toriz & Herrera, 2006).

Bioadsorción. Basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática (Figura 2) (Toriz & Herrera, 2006).

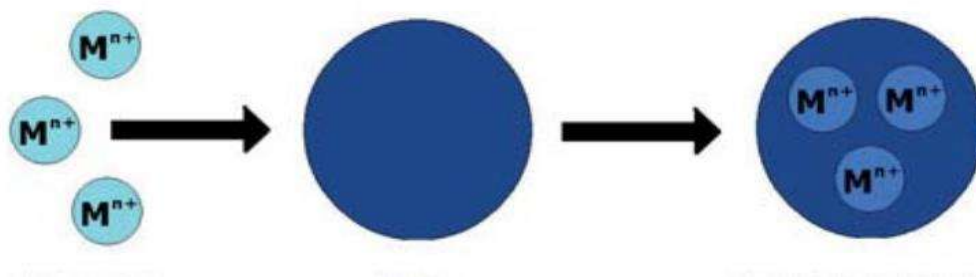


Figura 1. Bioacumulación de metales pesados.

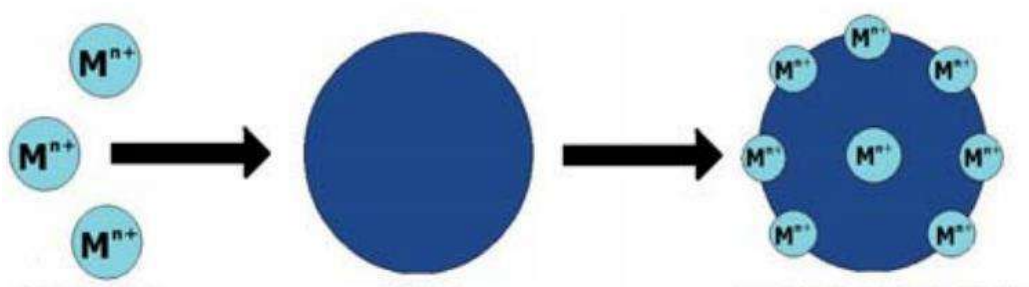


Figura 2. Bioadsorción de metales pesados

La diferencia entre adsorción física y química según Volesky (2003a), se resume en la Tabla 2:

Tabla 2.Diferencia entre adsorción física y química según Volesky (2003a).

Parámetro	Adsorción física	Adsorción química
Temperatura	Baja	Alta
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Velocidad	Rápido	Lento
Energía de activación	Baja	Baja
Cobertura	Posible multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta	Irreversible

6.10. Modificación con surfactantes catiónicos

Los agentes tensoactivos son sustancias que modifican la interacción entre dos superficies mediante el cambio de la tensión superficial entre las fases en contacto, la razón de este fenómeno se basa en que las fuerzas que afectan a cada molécula en el interior del líquido y en la superficie son distintas, los surfactantes catiónicos tienen una parte lipofílica cargada positivamente y una parte hidrofóbica que puede presentar distintas cargas, estas características le confieren una gran capacidad adsorbente de sustratos cargados negativamente.

Los surfactantes catiónicos o sales cuaternarias de amonio tienen la capacidad de intercambiar iones inorgánicos de la superficie de los materiales ya que son demasiado grandes para penetrar la estructura interna del material, este intercambio superficial deja disponible los sitios de intercambio iónico en la estructura interna que interactúan con moléculas más pequeñas, la modificación química superficial aumenta la cantidad de carbono orgánico, adquiriendo una carga positiva y presentar afinidad por los compuestos orgánicos no polares (Bowman et al., 2000).

En sistemas de remoción de metales pesados disueltos en las aguas residuales mediante el uso de materiales modificados con el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) los cationes metálicos interactúan con las superficies internas y externas del material cargadas negativamente y se remueven de la solución vía intercambio catiónico, en la superficie del material sólido se produce una monocapa vía intercambio iónico entre la fase líquida y la fase sólida a bajas concentraciones de surfactante o una bicapa en altas concentraciones (Haggerty & Bowman, 2002; Sullivan et al., 1998).

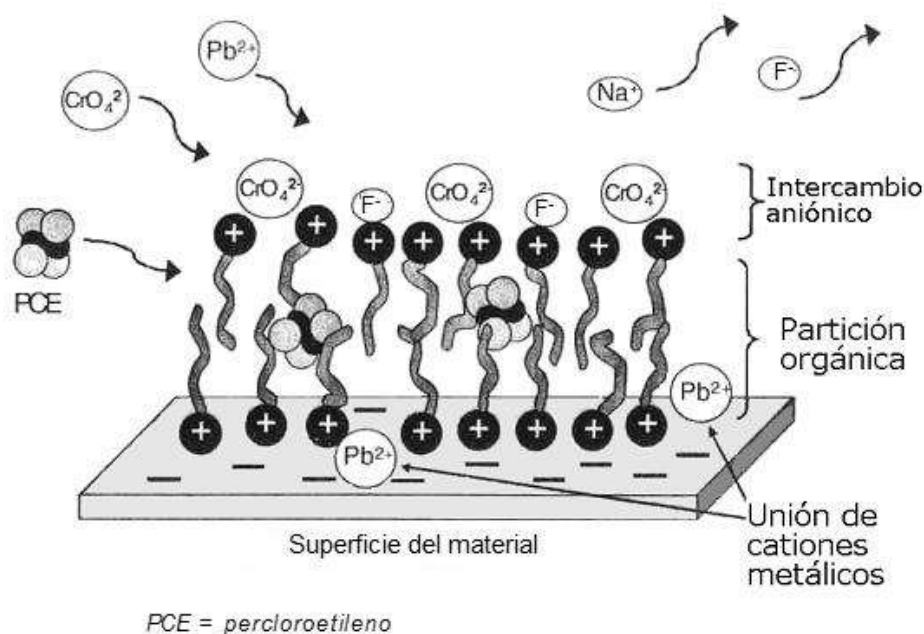


Figura 3. Formación de una bicapa debido a la sorción de un surfactante catiónico sobre la superficie del material y mecanismos de retención de cationes, oxianiones y compuestos orgánicos (Bowman et al., 2000).

6.11. Bioadsorción de Metales Pesados

La bioadsorción es un fenómeno físico mediante el cual, el sólido se adhiere a la superficie de materiales orgánicos vivos o inertes, este proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del bioadsorbente. Es una tecnología alternativa, eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas, entre estos, la biomasa lignocelulósica, la cual es el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina en un 25%, hemicelulosa en un 25%, celulosa en un 35% y un 15% de otros compuestos. La lignocelulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas, su porcentaje y composición varía respecto a la especie de las mismas (Cuervo et al., 2021b). Para la fijación de metales pesados en la bioadsorción se ha sugerido una serie de mecanismos que explica la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

- *Complejación o quelación.* El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.(Ahalya et al., 2003)
- *Adsorción física.* Se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible (Tejada Tovar et al., 2012)
- *Intercambio iónico.* Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible (Tejada Tovar et al., 2012).
- *Precipitación.* El mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado (Vallejo, 2008).

Entre las ventajas que presenta la bioadsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los biosorbentes, y posibilidad de recuperación de metales.

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

6.12. Fundamentos fisicoquímicos

En general, la extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación (Tejada-Tovar et al., 2015).

6.13. Efecto del pH

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, de que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones

metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4.(Garces Jaraba & Coavas Romero, 2012; Kuyucak & Volesky, 1989).

6.14. Efecto del tamaño de partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (solute) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa (Tejada-Tovar et al., 2015).

6.15. Presencia de otros iones

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción (Tejada-Tovar et al., 2015).

6.16. Equilibrio de biosorción

El proceso de biosorción es el resultado de la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un adsorbente; cuando el adsorbente está en contacto con la molécula específica adsorbida se alcanza, luego de un tiempo, un estado de equilibrio entre la solución y el material adsorbente. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida (Freeman, 1989; Suzuki, 1990; Weber & Smith, 2002).

El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores. La forma

más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración del soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija. Esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q_e , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no siempre en proporción directa o en forma lineal (Valencia- Leal, 2017)

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma. Las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Okeola & Odebunmi, 2010). Muchos modelos describen la adsorción, sin embargo los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y por Freundlich para comprender el fenómeno de la adsorción (Cheng et al., 2008).

Los modelos de Langmuir y Freundlich; sugieren una monocapa y multicapa respectivamente de adsorción con o sin interacciones entre las moléculas adsorbidas; donde la distribución energética de los sitios activos puede ser homogénea o heterogénea, debido a la diversidad de sitios de adsorción y de la naturaleza del ión adsorbido, especies libres o hidrolizadas, es decir, una molécula de adsorbato reacciona con un sitio activo (Garces Jaraba & Coavas Romero, 2012).

6.17. Modelos de cinética de adsorción

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato llegan desde afuera de las partículas de adsorbente y se difunden dentro de las partículas para ocupar completamente los sitios de adsorción.

Dependiendo de la estructura del adsorbente, diferentes mecanismos de difusión son los dominantes en el proceso, y algunas veces compiten o cooperan entre ellos. El mecanismo dominante depende también del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso, como la temperatura y la concentración (Cortes M, 2007).

La adsorción de un adsorbato se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas (Bruuer, 1986; Weber & 1934-, 1972):

- I. Transferencia del adsorbato desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente.
- II. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (k_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de la masa.
- III. Difusión del adsorbato en el adsorbente, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa D_p , caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente de difusión superficial D_s , es específico en esta etapa).
- IV. Finalmente la adsorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones adsorbato-adsorbente, que pueden ser: fisisorción, quimisorción (Aguilar- Ávila, 2010) o sorción electrostática (fuerzas más intensas que afectan a las moléculas cargadas, se derivan de las interacciones electrostáticas entre las cargas localizadas) (López-Leal, 2009). La complejidad de los sorbentes puede generar mecanismos simultáneos, los cuales se verifican en las cinéticas y equilibrio de adsorción (Aguilar-Ávila, 2010).

6.17.1 Modelo de Elovich

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la biosorción de contaminantes en soluciones acuosas es: (C. Igwe & A. Abia, 2007; Goswami & Ghosh, 2005).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Donde

q_t = Es la cantidad de metal adsorbido al tiempo t (mg/g).

α = Es la velocidad de biosorción inicial (mg/g min).

β = Constante de desorción (g/mg).

t = tiempo (min).

6.17.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo describe el comportamiento de reacciones químicas entre el suelo y metales. (Yuh-Shan, 2004).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

Donde

q_t = concentración del metal adsorbido (mg/g).

t = tiempo (min).

q_e = concentración capacidad de biosorción en equilibrio (mg/g).

K = constante de la ecuación (g/mg min).

6.17.3. Modelo Pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden, se basa principalmente en la capacidad de biosorción del sólido, donde cada ion metálico se le asigna un sitio de biosorción del material biosorbente es: (Valencia-Leal, 2017)

$$q_t = q_e(1 - e^{(-K_L t)})$$

Donde:

q_t = concentración de metal removido en tiempo por cantidad del biosorbente (mg/g).

q_e = concentración de metal removido en el equilibrio por cantidad del biosorbente (mg/g).

K_L = constante de velocidad en el equilibrio de una biosorción de pseudo primer orden (min^{-1}).

t = tiempo (min).

6.17.1 Isoterma de Langmuir

Es un modelo teórico, el cual describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera: a) la superficie del adsorbente que presenta sitios energéticos homogéneos, b) solo una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa, c) no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. La ecuación de Langmuir lineal se representa:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g).

C_e = concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

Q_0 = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para la capacidad de monocapa en la superficie (mg/g).

b = constante de Langmuir, la cual se refiere a la energía de adsorción (L/mg).

6.17.4. Modelo de Freundlich

Es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas (Elzinga & Sparks, 2007); considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción, el modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g).

K_F = constante de Freundlich (mg/g)·(L/mg)^{1/n}.

n = intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente.

C_e = concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

K_F y $1/n$, son coeficientes obtenidos empíricamente y son constantes características del adsorbente y del adsorbato.

6.18. DESORCIÓN

6.18.1. Uso de ácidos para la regeneración y recuperación de metales pesados.

En los procesos de remoción de metales pesados, la desorción/regeneración de los adsorbentes es uno de los aspectos esenciales, ya que controla la economía de la tecnología de tratamiento de agua (Ali, 2012). Para la regeneración efectiva de los adsorbentes y la recuperación de metales, ácidos (como HCl, H₂SO₄, HNO₃ y CH₃COOH), álcalis (como NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, KOH y K₂CO₃), sales (como NaCl, KCl, (NH₄)₂SO₄, CaCl₂ · 2 H₂O, NH₄NO₃, KNO₃ y C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O), agua desionizada, agentes quelantes y soluciones tampón (como bicarbonato, fosfato y tris) se utilizaron en varios estudios . presenta el rendimiento de varios agentes desorbentes que se han utilizado para la desorción de metales pesados, lo que ayudará a comprender la aplicabilidad agentes regeneradores.

Varios ácidos tales como HCl, H₂SO₄, HNO₃, HCOOH y CH₃COOH se utilizaron para la desorción de metales pesados en diversos estudios. (Zhou & Haynes, 2011) informaron los posibles mecanismos y condiciones de desorción por ácidos. Estos son los siguientes: (1) El bajo pH favorece la desorción y / o la disolución de los cationes metálicos, (2) la fuerte competencia entre H⁺. Los iones y los cationes metálicos para los sitios de adsorción causan el desplazamiento de los cationes en la solución ácida, (3) la condición ácida favorece la disolución de las superficies de adsorción de óxido / silicato de Fe y Al y, por lo tanto, la liberación de metales adsorbidos / precipitados en la

superficie, y (4) el ácido reacciona Con alcalinidad residual y baja capacidad de adsorción. Pero no dieron una explicación detallada sobre el mecanismo de desorción. (Benjamin et al., 1996).

6.18.2. Uso de álcalis para la regeneración y recuperación de metales pesados.

Al igual que los ácidos, también se utilizaron diversos álcalis para los estudios de desorción de metales pesados adsorbidos. NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH y K_2CO_3 fueron los álcalis más utilizados para la desorción y recuperación de metales pesados. Un buen número de estudios recomendaron los álcalis como agentes desorbentes efectivos, pero algunos estudios no pudieron obtener resultados satisfactorios con los álcalis. Incluso en el mismo estudio, los autores no pudieron obtener resultados consistentes para diferentes metales (Benjamin et al., 1996). Se encontró que el NaOH era bastante efectivo para la recuperación de metal hasta 94.6–98.3% en diez ciclos sucesivos (Bajpai & Chaudhuri, 1999).

6.18.3. Uso de otros productos químicos para la regeneración y recuperación de metales pesados.

Con el fin de evitar una cantidad excesiva de ácido-base de productos químicos y producción de sal, (Lata et al., 2015) desarrollaron un nuevo método de recuperación para iones metálicos utilizando productos químicos reciclables. La idea es solubilizar los metales pesados con agentes complejos complejos solubles (p. Ej., EDTA) (Menoud et al., 2000).

6.19. PROCESOS TERMODINÁMICOS EN LA ADSORCIÓN

6.19.1. Energía libre de Gibbs

Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso termodinámicamente factible y espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal. La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c$$

Donde:

R = constante universal de los gases (8.314 J/mol·K.)

T = temperatura (K)

K_c = constante de equilibrio.

La constante de equilibrio (K_c) fue evaluada para cada temperatura, siguiendo la siguiente relación:

$$K_c = \frac{CA_e}{CSe}$$

Donde:

CA_e = concentración en el equilibrio en el adsorbente

C_{Se} = concentración en solución en el equilibrio.

La entalpía de biosorción (ΔH°) y entropía (ΔS°) estándar fueron determinadas de la ecuación de la recta obtenida de graficar el $\ln Kc$ en el eje de las abscisas y $1/T$ en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a $\Delta S^\circ/R$ mientras que la pendiente sería numéricamente igual a $\Delta H^\circ/R$.

6.19.2. Entalpía de adsorción

Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía biosorción física (valores bajos) o química (valores altos). El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico.

6.19.3. Entropía de adsorción

Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de biosorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. El valor ΔS° , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido:

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

7. METODOLOGÍA

El plan experimental llevado a cabo en este trabajo, resumido en un diagrama de bloques, se presenta a continuación en la Figura 4.

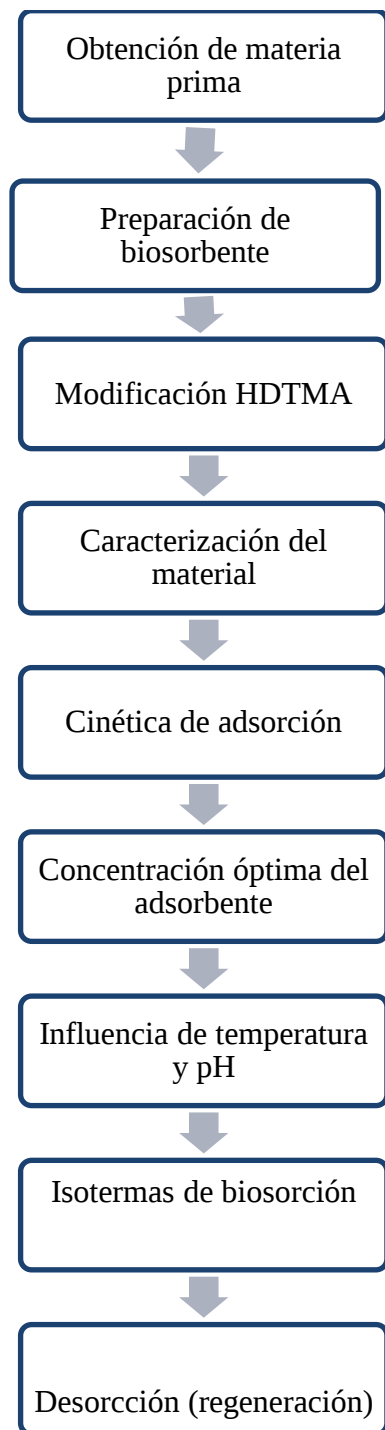


Figura 4. Diagrama de bloques de la fase experimental.

7.1. Preparación del biosorbente

Las semillas de guayaba se obtuvieron del procesamiento industrial de dicho fruto ya que la semilla es un producto de desecho.

Se desprendió la pulpa residual (mediante un lavado) y, posteriormente, se secó en la estufa a 60 °C por 24 h. Se molió la semilla hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado y, finalmente, se tamizó para la selección de las partículas (2mm).

7.2. Modificación con surfactante

Las partículas de semilla de guayaba se colocaron en una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) a concentraciones de 50 mmol, llevándose a cabo en un termobañó de agua con parámetros regulados como temperatura de 30°C y 100 rpm durante 48 h. Una vez finalizado este proceso, se realizó un lavado con agua desionizada a 20 °C con el propósito de eliminar el exceso de surfactante (Apreutesei et al., 2008; Dávila-Estrada et al., 2016; Swarnakar et al., s. f.).

7.3. Caracterización del material

7.3.1. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. Se trató de un Mid-FTIR, Bruker con resolución de 4 cm⁻¹ en el intervalo espectral de 4000-400 cm⁻¹. Las muestras se pulverizaron y se prepararon con KBr para la realización de la compensación atmosférica e identificación de las bandas principales en el espectrograma.

7.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizó un análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) para la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos (textura, tamaño y forma del material analizado). Se analizaron 6 muestras en total, SN, SM, semilla natural cadmio

(SN-Cd), semilla natural plomo (SN-Pb), semilla modificada cadmio (SM-Cd) y semilla modificada plomo (SM-Pb) Las muestras se cubrieron con cobre y se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JMS-6400, JEOL Ltd., Peabody, MA, EE. UU.) Junto con un detector de microanálisis EDS (Bruker XFLASH 4010, Peabody, MA, EE. UU.).

7.3.3. Determinación del Potencial Zeta (ζ).

Se utilizó para obtener el punto isoeléctrico ya que es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. El potencial zeta se evalúa para determinar el punto isoeléctrico del adsorbente en una solución acuosa, donde se tiene carga cero o muy cercana a cero el cual favorece a la aglomeración de las partículas para facilitar su extracción de las soluciones, ya que no existen cargas iguales que hagan que se repelen. Es muy útil para monitorear y caracterizar un adsorbente, el cual se comporta como un coloide en una solución acuosa, ya que indican cambios potenciales en la superficie y en las fuerzas de repulsión entre las partículas. El potencial zeta se determina a partir de las medidas de la movilidad electroforética (milivoltios) (Dayananda et al., 2014).

El PZC se determinó midiendo el potencial zeta de SN y SM usando un Zeta-Meter System 3+. Se prepararon diferentes soluciones del biosorbente a varios valores de pH, que van de 3 a 12, ajustando el pH con soluciones de HCl 0.01 M y KOH 0.01 M. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C. Después de 24 h de contacto, las muestras se decantaron y se midieron el pH y el potencial zeta hasta las fases líquidas finales.

7.4. Cinética de biosorción.

Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física (fisiosorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostáticas), cuyos efectos son reversibles, y la adsorción química (quimiosorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisiosorción parece ser el mecanismo preponderante (Red temática de ciencias de la tierra, 2011).

Para determinar la cinética de adsorción de dichos metales se realizaron experimentos de contacto tipo lote, con soluciones de cadmio y plomo, a diferentes tiempos de contacto. Para éstos experimentos se utilizaron alícuotas de 10 mL de una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 50mg/L, se pusieron en contacto con la biomasa en frascos de plástico y se colocaron en un termobañó con agua, por diferentes períodos a una velocidad de 100 rpm a temperatura ambiente. Una vez alcanzado el tiempo de contacto, los sobrenadantes se separaron por filtración y la concentración de los metales se analizaron en el equipo de absorción atómica marca perkinElmer. Esto permitió determinar el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio.

7.5. Concentración óptima del adsorbente

Para determinar el efecto de la dosis de la semilla de guayaba se realizaron experimentos de contacto tipo lote, con una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 50 mg/L y diferentes masas de SN y SM de 0.1 g a 1 g. El procedimiento se describe a continuación:

Se pesaron las diferentes dosis de semillas guayaba y se colocaron en un frasco de plástico, a continuación se les agregaron 10 mL de la solución de nitrato de cadmio y nitrato de plomo 10 mg/L respectivamente, a la SN y SM. Se colocaron en el termobañó con agua por distintos periodos a una velocidad de 100 rpm y una temperatura fija (25°C). Las concentraciones de los metales en los sobrenadantes se determinaron como se mencionó anteriormente. Esto permitió determinar la cantidad óptima para el proceso de biosorción, dicho procedimiento se realizó de la siguiente manera:

7.6. Influencia de temperatura y pH

Se realizó un experimento de biosorción con soluciones de cadmio y plomo a diferentes valores de pH, con el objetivo de saber a qué valor de pH se tiene mayor remoción de contaminante y determinar también la influencia de este parámetro sobre el material biosorbente. Lo anterior se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

Se pesaron 0.8 g de SM- Cd y 1 g SN-Pb, mientras que para SM-Cd se pesaron 0.7 g y SM-Pb 0.5 g; posteriormente se colocaron en frascos de plástico y se agregaron 10 mL de la soluciones metálicas de 50 mg/L a diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9). Se agitaron

los frascos en el termobañó con agua a una velocidad de 100 rpm a temperatura ambiente (25 °C). Al término del tiempo de contacto filtró la solución y las concentraciones fueron determinadas como se mencionó anteriormente. Los experimentos se realizaron por duplicado para determinar su reproducibilidad.

7.7. Isotermas de biosorción

Las isotermas de biosorción se obtuvieron utilizando, se realizaron experimentos de contacto tipo lote, de SN y SM con una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 50 mg/L, a diferentes concentraciones, de 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mg/L al mismo tiempo de equilibrio.

Las pruebas se realizaron utilizando frascos de plástico donde se pusieron en contacto 0.8 g y 1 g de las muestras de SN de cadmio y plomo y 0.7 g y 0.5 g de SM, respectivamente, con 10 mL de las soluciones metálicas a diferentes concentraciones. Los frascos de plástico se colocaron en un termobañó con agua con termostato y se agitaron a 100 rpm a 25 °C. El procedimiento se repitió para 35°C y 45°C. Al final del tiempo de equilibrio, la solución se filtró y el sobrenadante se analizó como se ha venido mencionando.

7.8. Experimentos de desorción.

Los experimentos de biosorción fueron llevados a cabo utilizando una dosis de adsorbente de 1 g/L y una concentración inicial 50 mg/L de metal (Cd y Pb), a una temperatura de 25°C y la velocidad de agitación a 100 rpm. La cinética de biosorción fue terminada tras 120 min para Cd y 280 min para Pb. En seguida se separó la biomasa de la solución metálica. La solución metálica remanente en la semilla de guayaba fue removida con agua destilada y se secaron en la estufa a 60°C durante 15 min.

Posteriormente, las pruebas de desorción fueron realizadas agregando 10 mL de HNO_3 0.1N a 1g en frascos de plástico que contenían la biomasa contaminada (SN y SM) con los iones Cd(II) y Pb(II). Para llegar a un estado de equilibrio, los frascos se agitaron a 100 rpm utilizando un termobañó con agua a temperatura ambiente durante 60 min. Los iones Cd(II) y Pb(II) desorbidos por el biosorbente se utilizaron en el siguiente ciclo de adsorción y desorción. El procedimiento anterior se repitió durante 4 ciclos consecutivos.

. los sobrenadantes se separaron por filtración y la concentración de los metales desorbidos se analizaron en el equipo de absorción atómica marca perkinElmer.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 Caracterización

8.1.1. Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo Transformada de Fourier (FTIR).

La identificación de los grupos funcionales presentes en la semilla de guayaba se obtuvieron a partir de los datos de espectroscopia de infrarrojo. El análisis de FTIR se realizó a muestras de semilla natural y semilla modificada antes y después del proceso de sorción de cadmio y plomo.

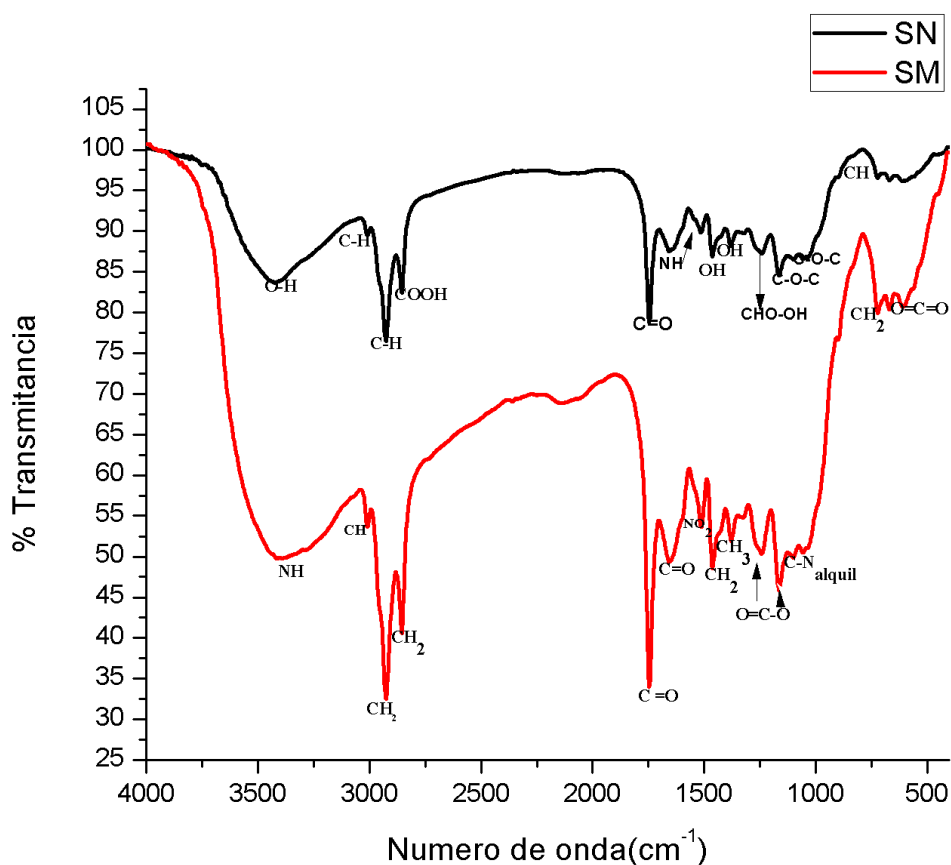


Figura 5. Espectrograma de IR de la muestra SN y SM

En la Figura 5, se aprecian las bandas encontradas en semilla natural y semilla modificada. En SN se muestran las longitudes de onda 3407.2 cm^{-1} corresponde a O-H, C-H 3007.7 y 732.4 cm^{-1} , carboxilo (COOH) 2847.4 , carbonilo de aldehídos (C=O) 1736.5 cm^{-1} , amino (N-H) 1656.8 cm^{-1} , 1514.3 cm^{-1} , alcoholes (OH) 1372.7 cm^{-1} , en las longitudes de ondas 1168.3 y 1097.1 se presentan bandas características de éteres (COC). También se aprecian los espectros encontrados en la SM, estos muestran las longitudes de onda 3385.1 cm^{-1} corresponde al grupo amino (-NH), CH 3011.1 cm^{-1} , CH₂ 2925.1 cm^{-1} y 2862.7 cm^{-1} y CH₃ en 1373.5 corresponden a grupos aromáticos; carbonilo (C=O) en 1748.4 cm^{-1} y 1646.6 cm^{-1} , grupo nitro (NO₂) en 1553.3 cm^{-1} , (O=C-O) 1241.2 cm^{-1} y 1155.6 cm^{-1} , en la longitud de onda 1101.3 cm^{-1} y 1046.2 cm^{-1} se presentan bandas características del grupo amino (CN_{alquil}).

Al comparar los espectros de SN y SM, se pueden observar variaciones en las bandas de absorción a 3407.2 cm^{-1} , correspondientes a los grupos -OH que se pueden atribuir al hecho de que pueden existir enlaces de hidrógeno intermoleculares debido a los grupos hidroxilo adyacentes a la glucosa de las unidades en la molécula de celulosa, que es uno de los componentes principales del biosorbente de SN. Los cambios en las frecuencias vibratorias y de tensión alrededor de 3385.1 - 1373.5 cm^{-1} , correspondientes a los grupos amino y alcanos, indican la presencia del surfactante a estos grupos funcionales en la superficie de la SN por interacciones de tipo Van der Waals. Además, se observan picos más pronunciados en los espectros de SM después de la modificación con HDTMA-Br, particularmente aquellos a 1748.4 cm^{-1} - 1101.31 cm^{-1} . Además, se observó un cambio en la banda de absorción a 1748.4 cm^{-1} correspondiente al grupo C = O, que se ha atribuido a la formación de enlaces de coordinación entre este grupo (átomos de O) y el HDTMA-Br.

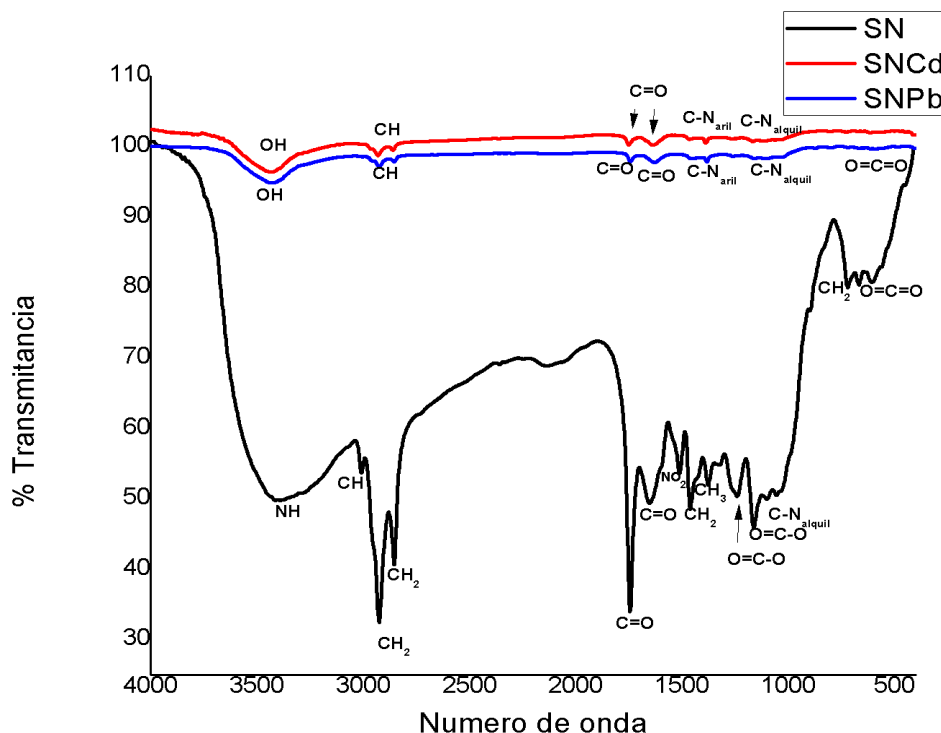


Figura 6. Espectrograma de IR de la muestra SN, SN-Cd y SN-Pb

Los espectros del adsorbente muestran picos de transmitancia en varias frecuencias indicando la presencia de diferentes grupos funcionales. El pico debido a las vibraciones de flexión N-H de las aminas se observó a 3385.1 cm^{-1} . Un pico a 1739.9 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento C = O de los grupos carboxílicos (-COOH, -COOCH₃) que pueden atribuirse a los ácidos carboxílicos o sus ésteres. La diferencia en transmitancia en estos picos de adsorbente cargado de cadmio y plomo después de la adsorción indicó que el grupo carboxílico está involucrado en el mecanismo de unión. El pico a 1465 cm^{-1} puede deberse a la vibración del anillo aromático de la lignina. Los picos en el número de onda 1389.6 cm^{-1} , 1382.04 cm^{-1} y 2933.1 cm^{-1} se pueden atribuir a la flexión C-H de la celulosa cristalina y la flexión C-H de celulosa, hemicelulosa o polímero de lignina; y el pico a 1155.6 cm^{-1} asignado al estiramiento vibraciones del enlace C-N de aminas alifáticas. Los espectros FTIR de la SN y SM cargada con cadmio y plomo indican que la biomasa utilizada compone grupos funcionales como grupos hidroxilo, carboxilo y amina. La disminución de la transmitancia y la pequeña desviación de las frecuencias de banda

después de la adsorción en estos picos muestra la participación de estos grupos funcionales en la adsorción.

Estos cambios en los espectros vibracionales de las moléculas se pueden explicar de la siguiente manera:

- A) Cuanto más fuertes son enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
- B) Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias observadas mayores.

El inciso A sugiere que la frecuencia aumenta según trabajamos con grupos con enlaces C—N, C=N y C≡N, o cuando lo hacemos con grupos C—C, C=C Y C≡C. Del inciso B, la frecuencia varía con un cambio de las masas vibrantes; lo cual se explica puesto que tanto cadmio como plomo son metales pesados con un número de masa atómica considerable (Kenneth A. Robinson, 2001).

En la Tabla 3 se muestran los diversos grupos funcionales presentes en la SN-Cd y SN-Pb de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR.

Tabla 3. Longitudes de onda en FTIR para la SN-Cd, SN-Pb y sus grupos funcionales.

Frecuencia (cm^{-1})	Enlace	Grupo funcional	Presencia en la semilla
3431.8	OH	Hidróxilo	-
3431.8	OH	Hidróxilo	-
2933.1	CH	Alcanos	Celulosa
2933.1	CH	Alcanos	Celulosa
1389.6	CH	Alcanos	Lignina
1382.04	CH	Alcanos	Lignina
2867.7	COOH	Carboxilo	Celulosa
2855.1	COOH	Carboxilo	Celulosa
1748.4	C=O	Carbonilo de Aldehídos	Lípidos, Hemicelulosa y Lignina
1739.9	C=O	Carbonilo de aldehídos	Lípidos, Hemicelulosa y Lignina
1155.6	CN _{alquil}	Aminas	Celulosa y lignina
1155.6	CN _{alquil}	Aminas	Celulosa y lignina
664.5	O=C=O	Dióxido de carbono	-

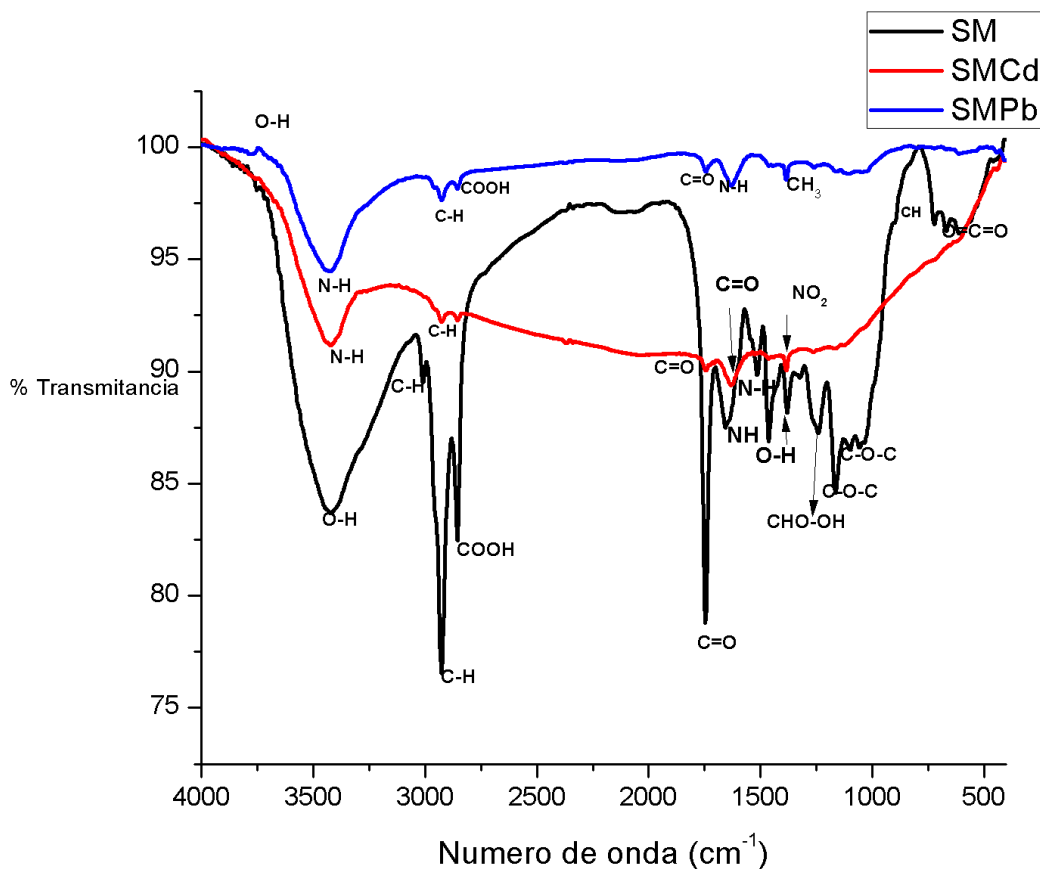


Figura 7. Espectrograma de IR de la muestra SM, SM-Cd y SM-Pb.

Los espectros FTIR de biosorbente revelaron que la SM contiene un número de grupos funcionales en su biomasa indicando naturaleza compleja del biosorbente debido a que el HDTMA-Br, surfactante catiónico utilizado en la modificación de la semilla de guayaba altera la química de su superficie para aumentar la retención de contaminantes. En la SM, se aprecia un pico debido al estiramiento O-H a la frecuencia 3743.8 cm^{-1} se pueden atribuir al hecho de que pueden existir enlaces de hidrógeno intermoleculares debido a los grupos hidroxilo adyacentes a la glucosa indicando la existencia de un grupo hidroxilo libre de compuestos poliméricos como lignina o pectina que contienen los grupos funcionales de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos. También hay un pico fuerte en las frecuencias

2925.5 de los CH alcanos y 1739.9 de los C=O de los grupos carboxílicos, grupos que indican la presencia de lípidos, celulosa, hemicelulosa y lignina. La diferencia en transmitancia en estos picos de adsorbente cargado de cadmio y plomo después de la adsorción indican que los grupos carboxílico, amino y los alcanos están involucrado en el mecanismo de unión. El pico a 1382.04 cm^{-1} puede deberse a la vibración del anillo aromático de la lignina. Los cambios en las frecuencias vibratorias alrededor de $3424.1\text{--}1739.9\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos amino y carbonilo de aldehído, indican la unión de iones metálicos a estos grupos funcionales en la superficie del biosorbente. La disminución de la transmitancia y la pequeña desviación de las frecuencias de banda después de la adsorción en estos picos muestra la participación de estos grupos funcionales en la adsorción.

En la Tabla 4 se muestran los diversos grupos funcionales presentes en el biosorbente correspondientes de acuerdo a la longitud de onda en cm^{-1} y transmitancia del FTIR.

Tabla 4.Longitudes de onda en FTIR para la SM-Cd, SM-Pb y sus grupos funcionales.

Frecuencia (cm^{-1})	Enlace	Grupo funcional	Presencia en la semilla
3743.8	OH	Hidroxilo	
2925.51	CH	Alcanos	Celulosa
2925.51	CH	Alcanos	Celulosa
2847.4	CH	Alcanos	Celulosa
3424.1	NH	Aminas	Puentes de H
3424.1	NH	Aminas	Puentes de H
2847.4	COOH	Carboxilos	Celulosa
1739.9	C=O	Carbonilo de aldehídos	Lípidos
1748.4	C=O	Carbonilo de aldehídos	Lípidos
1623.7	C=O	Carbonilo de aldehídos	Lípidos
1382.04	CH ₂	Alcanos	-
1389.6	NO ₂	Grupos nitro	Lignina y celulosa

La presencia de nitrógeno en el material, se refiere a las sustancias extraíbles presentes, como las grasas, que están conformados por lípidos complejos, los cuales incluyen compuestos nitrogenados representados por aminas y amidas con el grupo funcional amino ($-\text{NH}_2$ o $\pm\text{NH}$) (Barroso-Casillas, 2010).

8.1.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se realizó a dos muestras de semilla natural y semilla modificada de guayaba antes y después del proceso de biosorción; con la finalidad de determinar diferencias en su estructura.

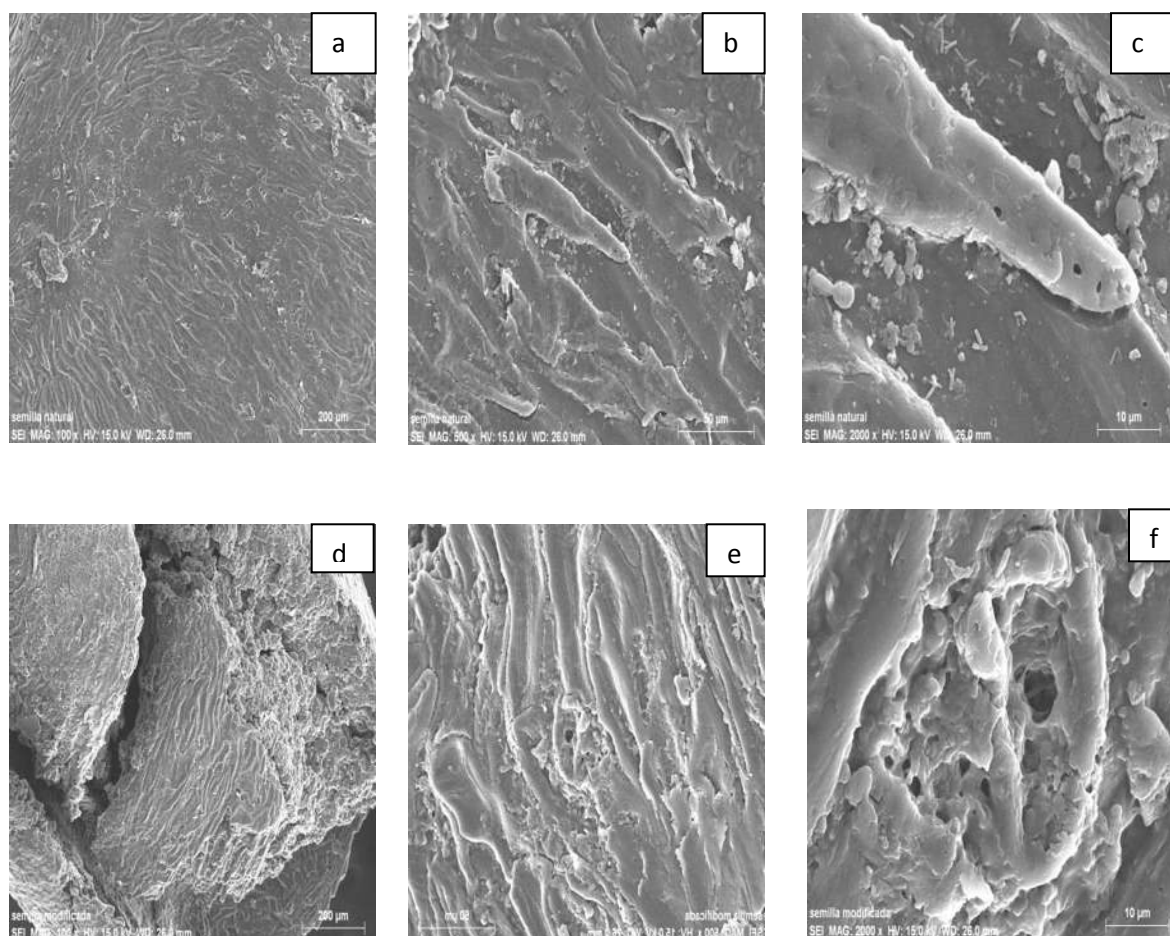


Figura 8. En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SN a) 100x, b)500x y c)2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM d)100x, e)500x y c)2000x.

En la **Figura 8** se observar quetanto la semilla natural como la semilla modificada tienen una superficie heterogénea con áreas lisas y rugosas , las cuales presentan partículas esféricas adheridas al material .

Se realizaron análisis puntuales, con el propósito de determinar las partículas adheridas a la biomasa. Dichas partículas están formadas principalmente por oxígeno y carbono; también se observó la presencia de minerales como el fósforo, potasio y sodio (Figura 9).

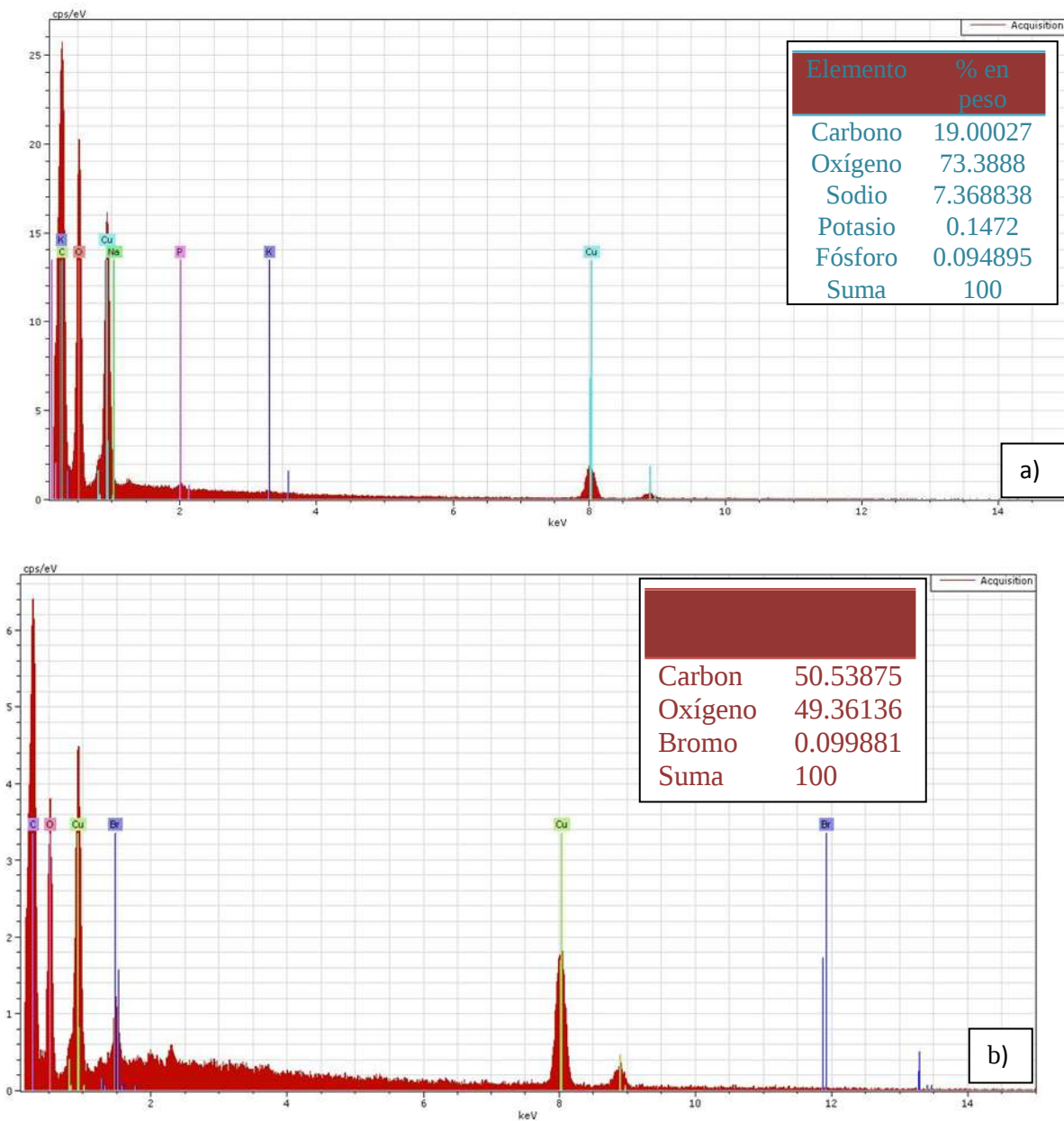


Figura 9. Microanálisis elemental de una muestra de a) SN y b) SM.

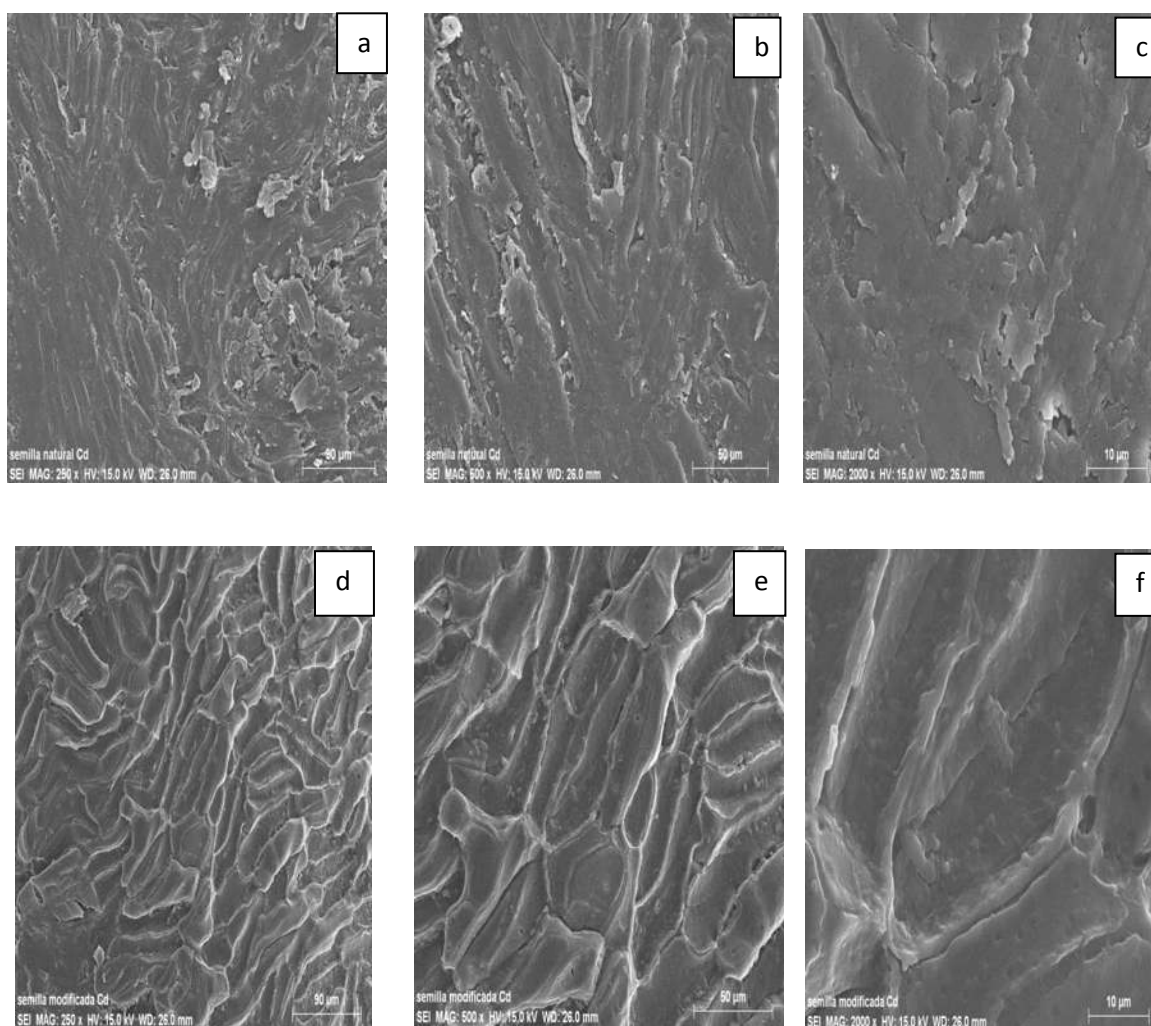


Figura 10. En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SN-Cd a) 250x, b) 500x y c) 2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM-Cd d) 250x, e) 500x y c) 2000x.

En la Figura 10 se muestra una micrografía de una muestra de SN –Cd y SM-Cd (a 250x, 500x y 2000x), en la superficie se aprecia una clara diferencia morfológica entre la SN-Cd y la SM-Cd, lo que hace evidente la acción del surfactante en el biosorbente. La primera presenta una superficie rugosa , mientras la SM-Cd tiene una morfología característica con fibras alargadas. En la Figura 11 se muestra el EDS para SN-Cd y SM-Cd donde se pueden apreciar las cantidades, en porcentajes, de cada elemento.

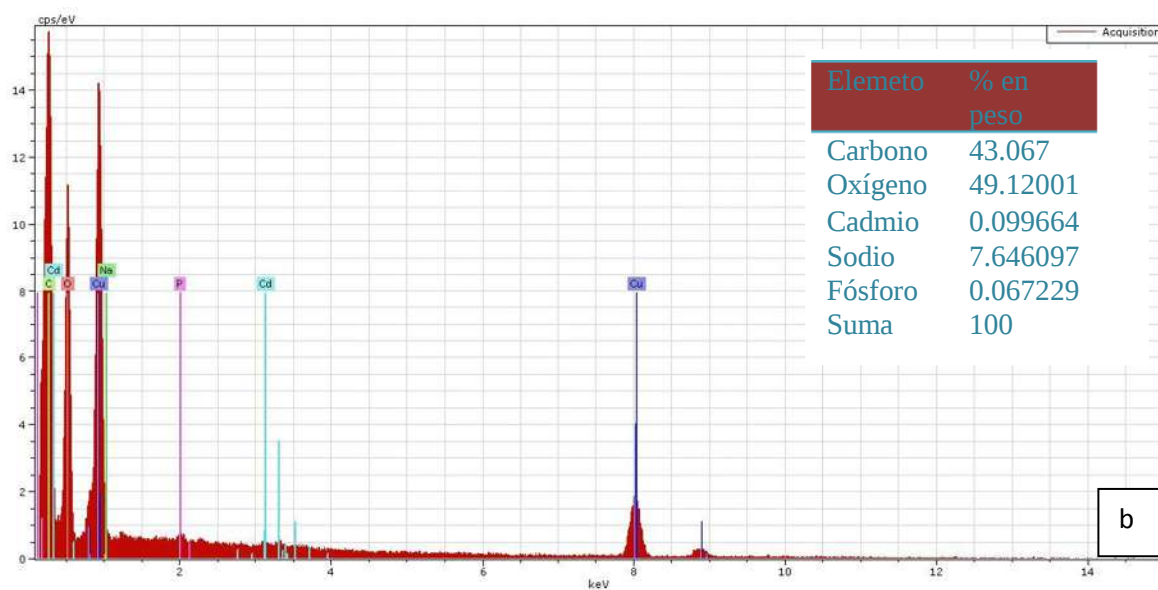
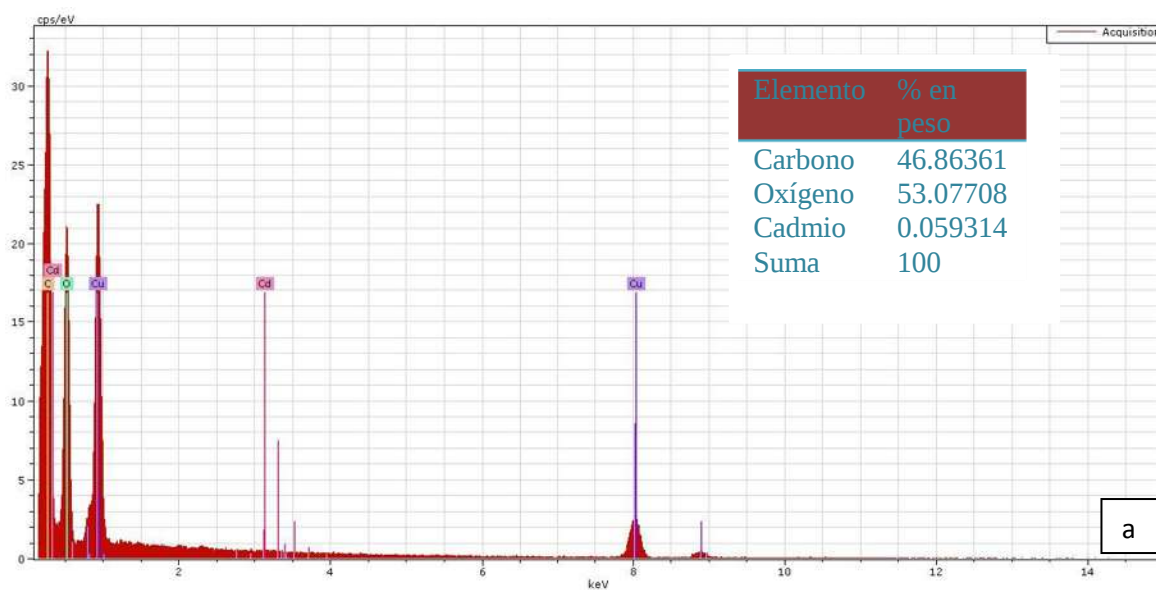


Figura 11. Microanálisis elemental de una muestra de a) SN-Cd y b) SM-Cd.

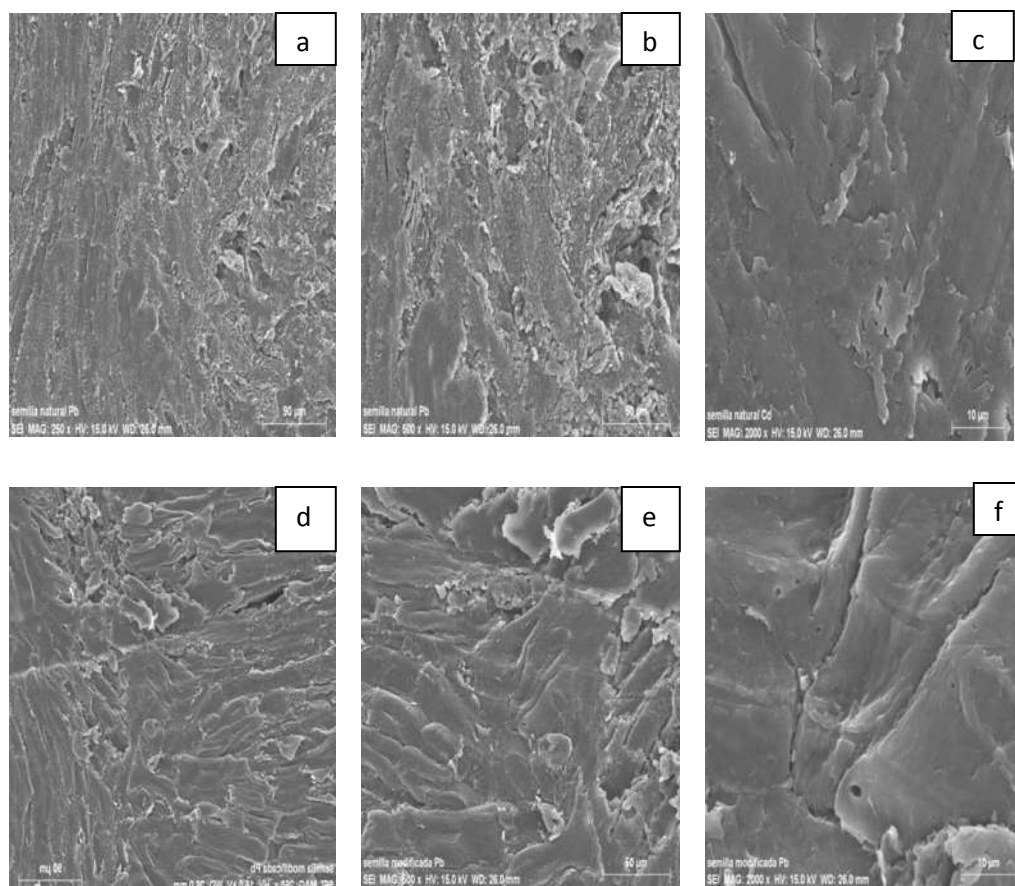


Figura 12. En la parte de arriba, Micrografía de una muestra de SM-Pb a) 250x, b) 500x y c) 2000x. En la parte de abajo, Micrografía de una muestra de SM-Pb d) 250x, e) 500x y c) 2000x.

En la **Figura 12** se muestra una micrografía de una muestra de SN-Pb y SM-Pb (a 250x, 500x y 2000x), en la primera se aprecia una morfología lisa y rugosa, en tanto que la muestra de semilla modificada presenta una morfología ligeramente más rugosa que la primera .

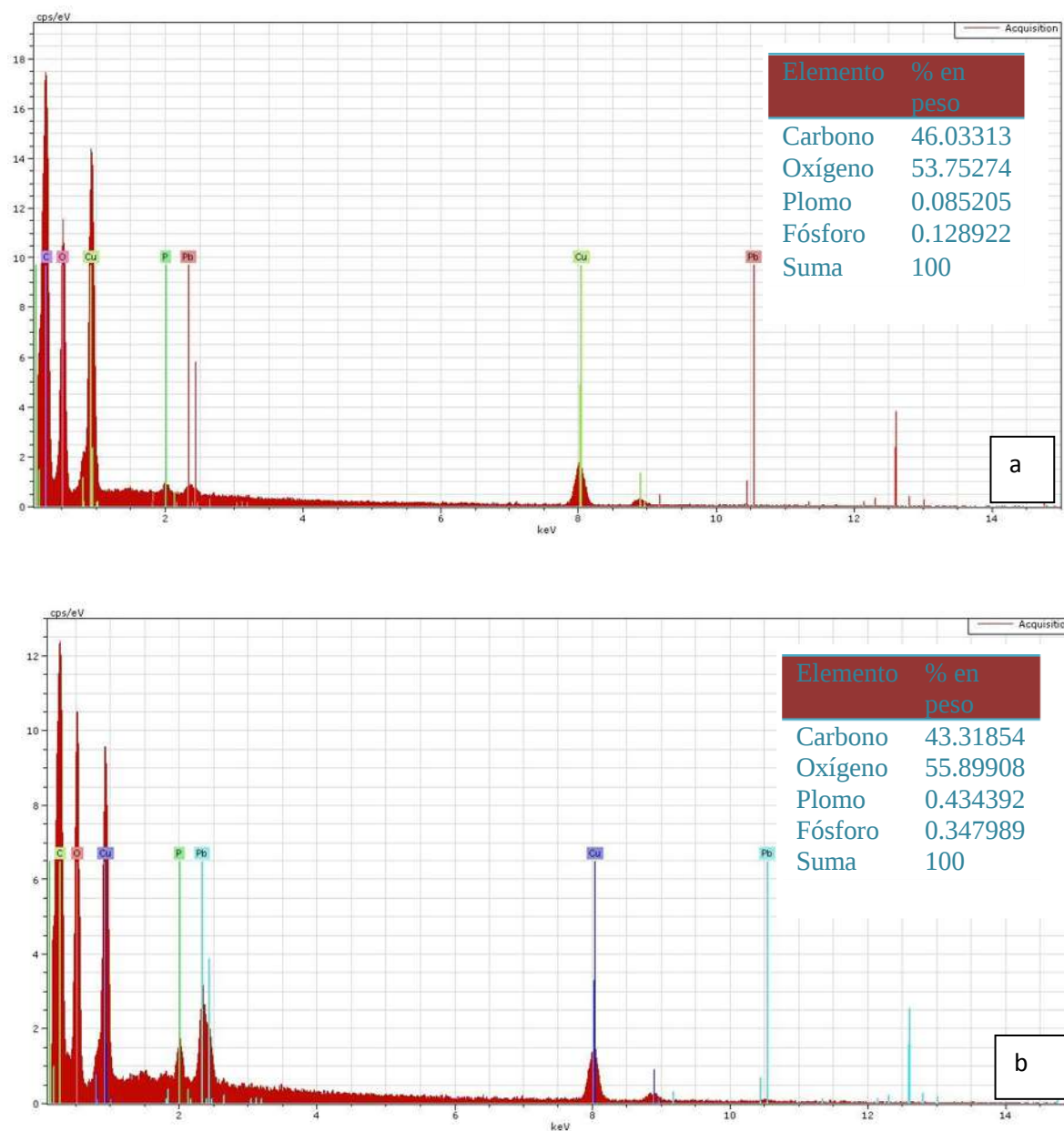


Figura 13. Microanálisis elemental de una muestra de a)SN-Pb y b)SM-Pb.

El análisis realizado a las muestras mencionadas anteriormente demuestra la presencia de cadmio y plomo, por lo tanto se demuestra que la SN y la SM son capaces de adsorber dichos metales. Los elementos principales presentes en la superficie del material son

carbono y oxígeno; en las muestras se detectó la presencia de carbono, cadmio, plomo, oxígeno, fósforo y sodio, como elementos mayoritarios. La presencia de cobre se atribuye al uso en el tratamiento de muestra previo al análisis de MEB, donde la muestra fue metalizada puesto que los compuestos orgánicos no son conductores de electrones.

8.1.3. Potencial Zeta (ζ).

El potencial zeta determina la carga de superficie de los adsorbentes; es un reflejo del potencial de superficie. Para poder ver el efecto que el pH tiene sobre la semilla natural y la semilla modificada de guayaba, se hicieron pruebas a distintos valores de pH desde 3 a 12.

La variación del potencial ζ para la muestra de SN y SM se presenta en la Figura 14. El valor del potencial ζ es de 3.3 para SN, mientras que para SM es de 5.4. Lo cual nos indica que a ese punto de pH tiene una carga superficial de cero. La carga de SN fue positiva debido a la presencia de H^+ y grupos amino en su estructura molecular, ya que cuando la carga de la superficie es negativa evita la remoción pero debido al intercambio de iones de hidrógeno hay un cambio en la carga superficial de la partícula de SN lo que permite la adsorción.

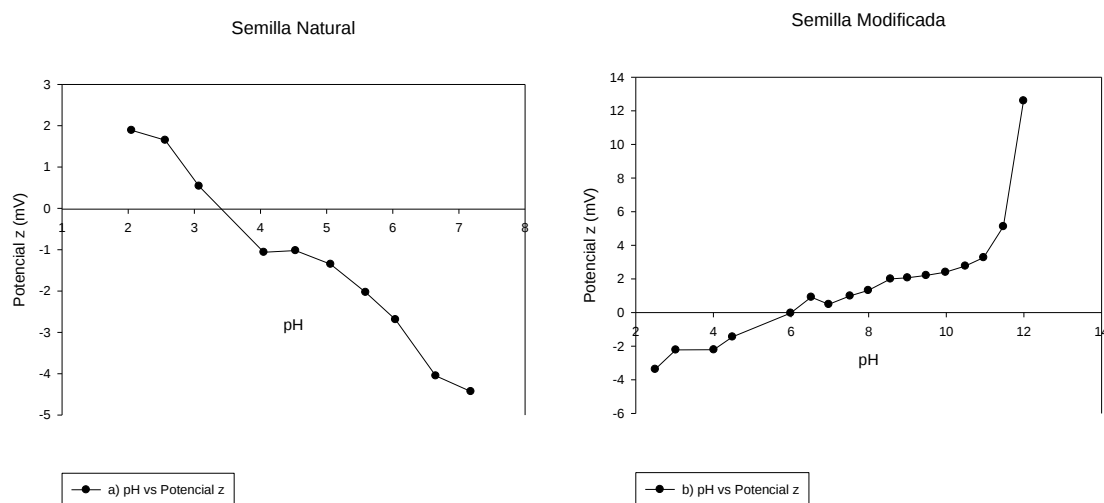


Figura 14.Potencial zeta, inciso a) SN y b) SM.

La carga de SM fue negativa , lo que es explicado por la naturaleza aniónica de sus principales grupos funcionales, los grupos carboxilo y los azúcares presentes en la molécula. Cuando la carga de la superficie es negativa evita la remoción; sin embargo, el surfactante catiónico que se utilizó en la modificación de la semilla de guayaba neutraliza y cambia las cargas de la superficie. Por tanto, la superficie adsorbente protonada desfavorece la adsorción de cadmio y plomo, mientras que la mayoría de los sitios de la superficie están cargados negativamente y por ende dichos metales se adsorben en mayor grado debido a las interacción entre los iones metálicos y la superficie adsorbente protonada.

El aumento del potencial z después de la modificación indica un aumento de cargas negativas en la superficie. HDTMA-Br imparte la carga favorable en la superficie de la semilla de guayaba, lo que resulta en una mayor densidad de carga.

A medida que los iones contaminantes se aproximan a la superficie del biosorbente disminuye la energía potencial debido a las fuerzas de Van der Waals hasta que se alcanza un mínimo de energía correspondiente a la fisisorción y finalmente alcanza la estabilidad determinando la carga eléctrica efectiva de las partículas del biosorbente y la adsorción de los contaminantes.

8.2. Cinética de biosorción de cadmio

En la Figura 15 se muestran los resultados obtenidos de las cinéticas de biosorción para SN de cadmio (Cd) a una temperatura ambiente de 25 °C y a diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio para SN y SM se alcanza aproximadamente a los 180 min y 120 min con una remoción de 91.3% y de 96.08% a una concentración de 50 mg/L en el contacto con la solución de cadmio.

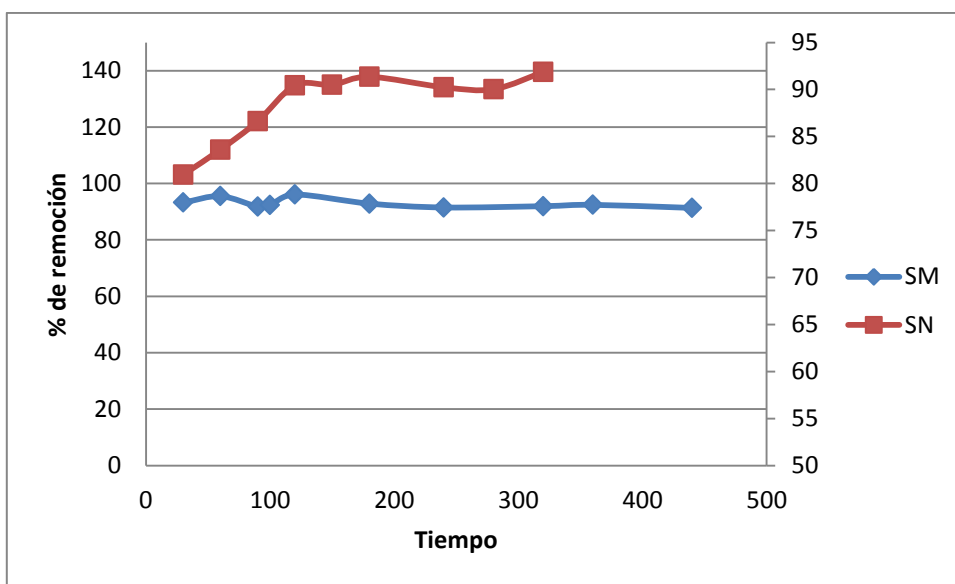


Figura 15. Cinética de biosorción de cadmio con partículas SN y SM de guayaba 25 °C.

8.3. Cinética de biosorción de plomo

En la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos de las cinéticas de biosorción para SN de plomo a una temperatura ambiente de 25 °C y a diferentes tiempos de contacto. Se observó que el punto de equilibrio para SN y SM se alcanza aproximadamente a los 280 min y 440 min con una remoción de 46.7% y 67.6% con una concentración de 50mg/L en el contacto con la solución de plomo.

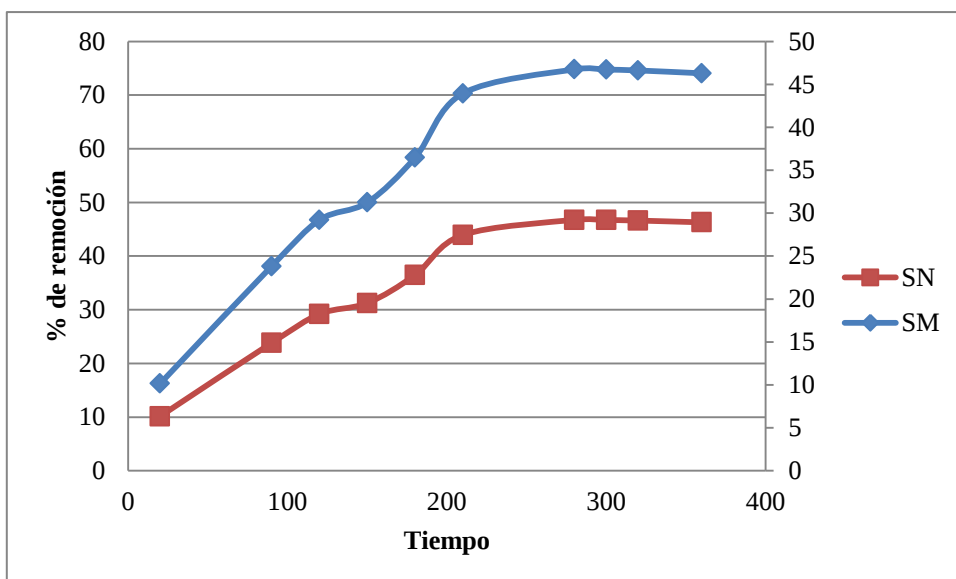


Figura 16. Cinética de biosorción de plomo con partículas de SN y SM de guayaba a 25 °C

8.4. Modelos que describen la cinética del proceso de biosorción

El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. Sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Ho et al., 2001).

En la Figura 17 se presentan los resultados experimentales obtenidos en la cinética de biosorción. A partir de dichos datos se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción utilizando los modelos: pseudo-primer orden (Lagergren), Elovich y pseudo-segundo orden.

La determinación de los parámetros de interés y el ajuste a los modelos, se realizó mediante un análisis por regresión no lineal con el software Statistica 7.0.

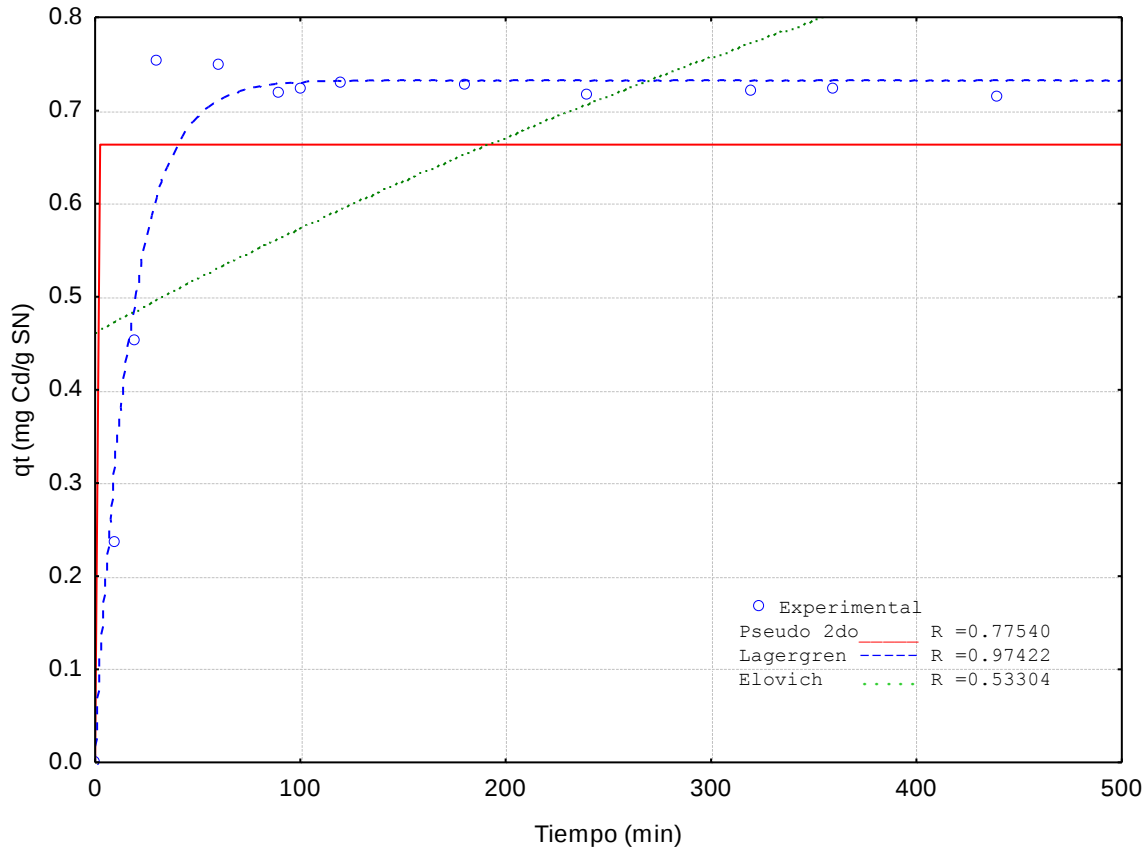


Figura 17. Modelos cinéticos para biosorción de cadmio con SN.

En la Tabla 7 se observan los parámetros de la cinética de biosorción, obtenidos de los ajustes a los modelos de cinética probados en este estudio, los cuales muestran un ajuste de datos en los tres modelos. El modelo de Langergreen el que más se ajustó con un coeficiente de correlación $R=0.97422$ para Cd y para Pb de $R=0.8775604$.

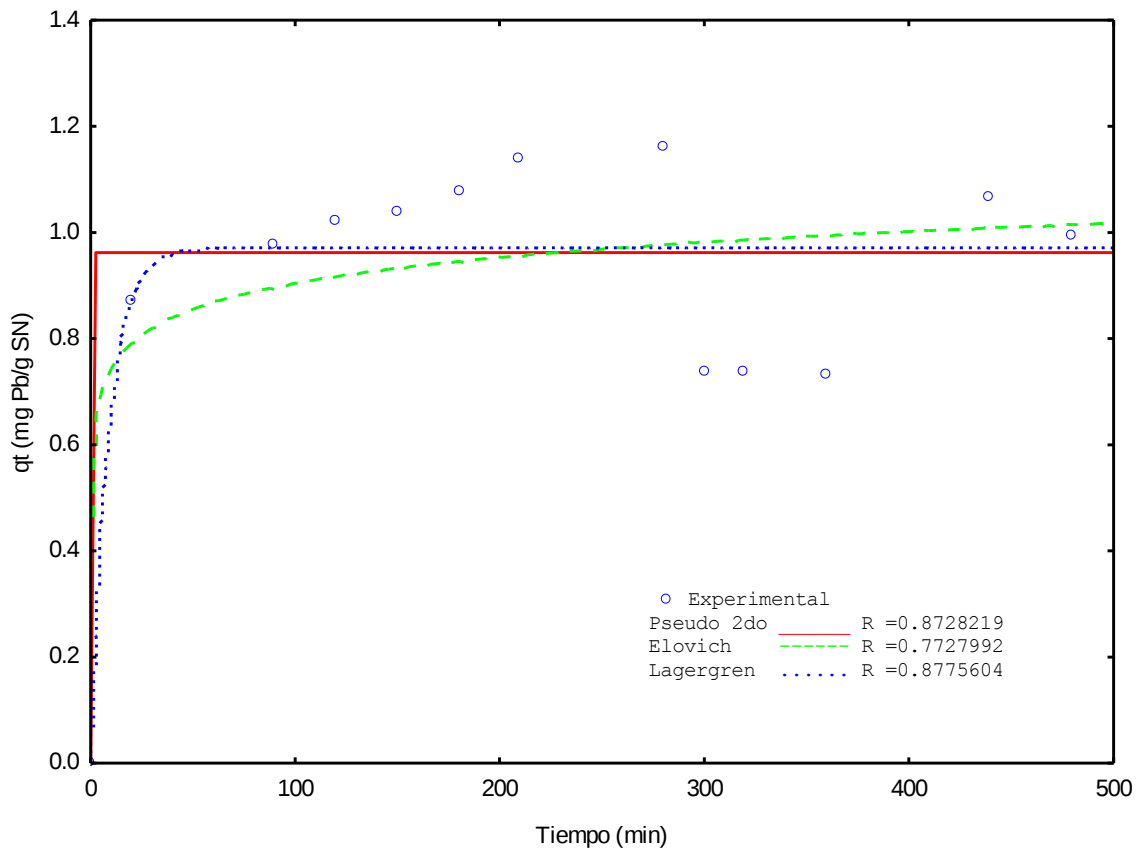


Figura 18. Modelos cinéticos para biosorción de plomo con SN

Tabla 5. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de Cd y Pb con las SN.

Pseudo primer orden			Pseudo-segundo orden			Elovich		
K_L	q_e	R	K_2	q_e	R	α	B	R
(g/mg·min)	(mg/g)		(g/mg·min)	(mg/g)		(min ⁻¹)	(mg/g)	
0.0584	0.7327	0.9742	-1733	1	0.7754	0.0022	1.3722	0.5330
0.1132	0.9709	0.8775	-15285.2	1	0.8728	0.0046	1.9175	0.7727

El modelo que mejor se ajustó describe los datos experimentales de adsorción y es el modelo de pseudoprimer orden, o ecuación de Lagergren, ya que los coeficientes de

correlación para la eliminación de cadmio y plomo son más altos que para los otros dos modelos por tanto, puede describir la biosorción, pero las ecuaciones de pseudo-segundo orden y Elovich no son adecuadas para describir una adsorción avanzada.

El valor de $K_L=0.0584$ g/mg.min para Cd y de $K_L=0.0584$ g/mg.min para Pb, indica la velocidad de biosorción. El modelo de isoterma de Langmuir se basa en la suposición de que la adsorción está restringida a la cobertura de una capa, que la adsorción está localizada (es decir, que existen lugares específicos o opcionales e interacciones entre el lugar y una molécula específica) y que el calor adsorbido es independiente de la cantidad de material adsorbido. El enfoque de Langmuir se basa en un modelo cinético molecular del proceso de adsorción-desorción en el que se supone que la velocidad de adsorción (constante de velocidad k_A) es proporcional a la presión parcial del sorbato de cabeza (p) y el número de sitios de adsorción no ocupacional ($N - n$), donde N es el número total de sitios de adsorción en la superficie y un número de sitios ocupados, y la tasa de desorción (tasa constante k_D) es proporcional a n . Por lo tanto, disminuye la atracción entre las moléculas a medida que se aleja de la superficie de adsorción debido a que la atracción entre los iones metálicos y la superficie del adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals).

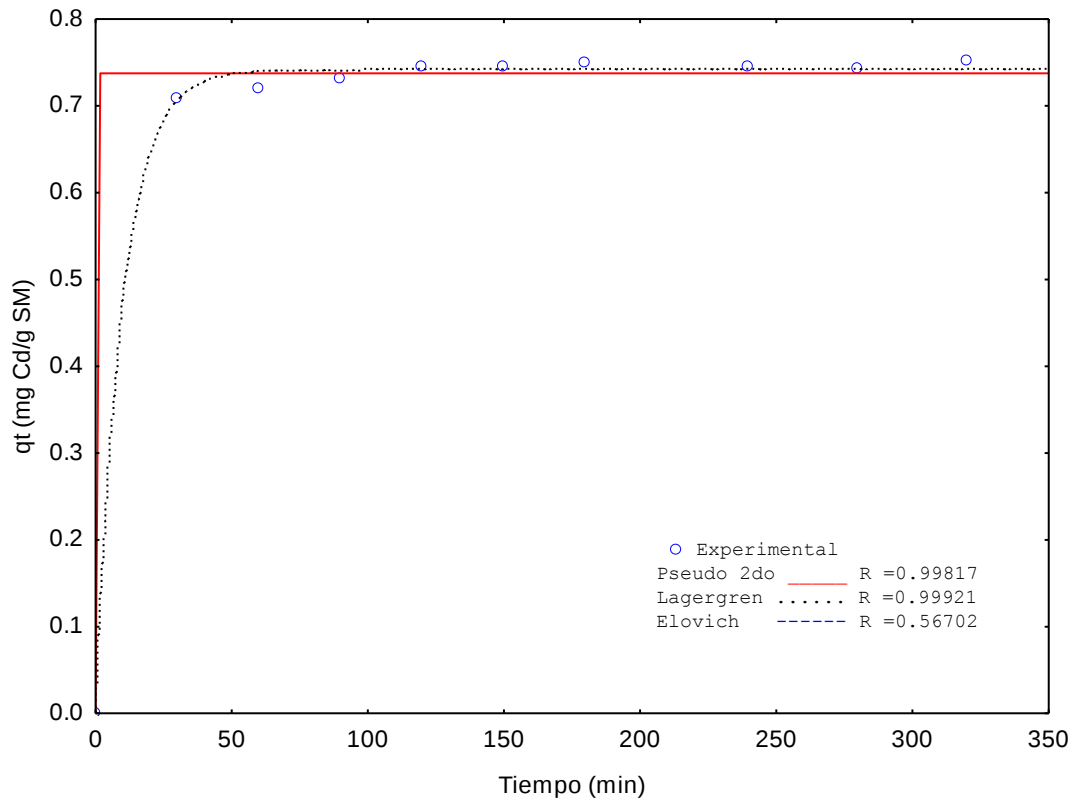


Figura 9. Modelos cinéticos para biosorción de cadmio con SM

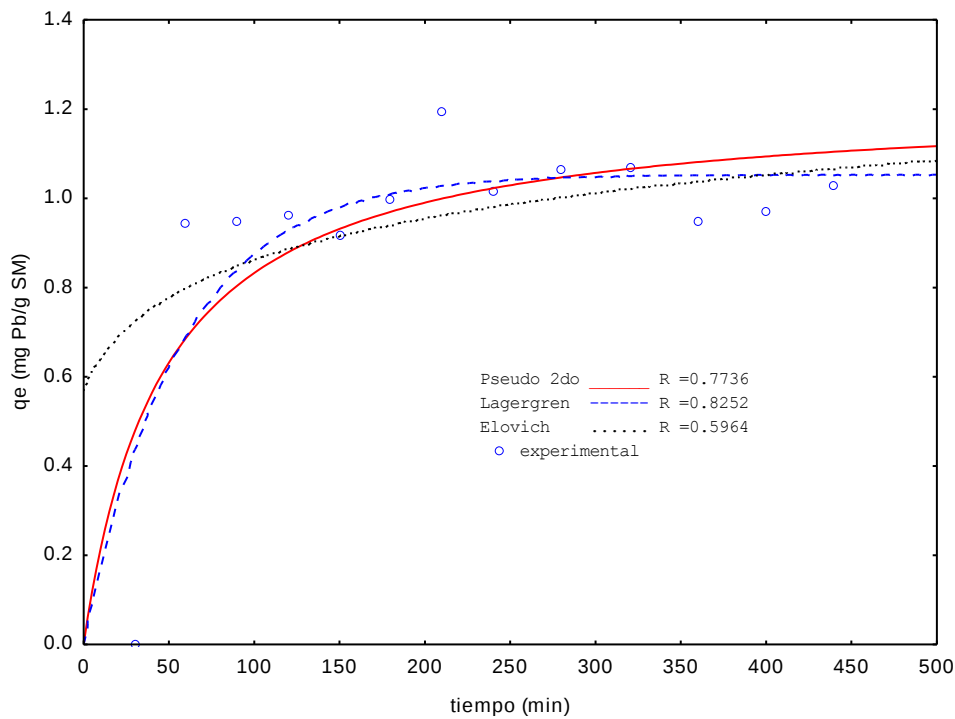


Figura10. Modelos cinéticos para biosorción de plomo con SM

En la Tabla 8 se observan los parámetros de la cinética de biosorción, obtenidos de los ajustes a los modelos de cinética probados en este estudio, los cuales muestran un ajuste de los datos en los tres modelos. Siendo el modelo de Pseudo-segundo orden el que más se ajustó con un R de 0.57920 para cadmio. El parámetro K_L presenta un valor mayor de $K_L=0.1014$ g/mg.min, lo que indica la velocidad de biosorción de cadmio. El parámetro K_2 es de $K_2=-43661$ g/mg.min, siendo el modelo de Elovich el que menos se ajustó (los coeficientes de correlación fluctuaron entre 0.5670 y 0.9981).

Mientras que para plomo se observan los parámetros de la cinética de biosorción, obtenidos de los ajustes a los modelos de cinética probados en este estudio, los cuales muestran un ajuste de los datos en los tres modelos. Siendo el modelo de Pseudo-primer orden el que más se ajustó con un R de 0.82521.

El parámetro K_L presenta un valor mayor de $K_L=0.017771$ g/mg.min, lo que indica la velocidad de biosorción de cadmio. El parámetro K_2 es de $K_2=0.017513$ g/mg.min, siendo el modelo el que menos se ajustó (los coeficientes de correlación fluctuaron entre 0.5964 y 0.8252).

Tabla 8. Capacidad de retención al equilibrio (q_e), constante de velocidad de adsorción (K) y coeficiente de correlación (R) de cadmio y plomo con la SM.

Pseudo primer orden (Lagergren)			Pseudo-segundo orden			Elovich		
K_L (g/mg·min)	Q_e (mg/g)	R	K_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R	α (min ⁻¹)	B (mg/g)	R
0.1014	0.7417	0.9992	-43661	1	0.9981	0.0033	1.3605	0.5670
0.017771	1.053412	0.82521	0.017513	1.221690	0.77361	0.41431	6.6959988	0.596441

8.5. Dosis óptima del biosorbente

La dosis del biosorbente una gran influencia en el proceso de adsorción. El porcentaje de eliminación de Cd y Pb, en función de la dosis de adsorbente con SN y SM

Para determinar la dosis óptima del biosorbente se utilizó un volumen de 10 mL de las soluciones de nitrato de plomo y nitrato de cadmio de 50 mg/L , agitación constante (100 rpm) ; las concentraciones de dichos biosorbentes fueron las siguientes: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1 g

En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos, se puede observar que la concentración de SN y SM óptima de biosorbente fué de 0.8 g/L y 0.7g/L con un porcentaje de remoción de 82.1% y 87.2% del contaminante respectivamente. En el aumento de la dosis de adsorbente, de 0.1g/L a 1 g/L la cantidad de iones Cd adsorbidos con partículas de SN y SM fue aumentando y disminuyendo ligeramente de 78 a 82. Esto puede ser explicado debido a que la eficiencia de eliminación no aumenta significativamente con un aumento en la dosis de adsorbente. Por lo tanto, esta eliminación disminuye a dosis más altas de biosorbente. Se sabe que la adsorción aumenta a dosis bajas (<0,4 g) porque todos los tipos de sitios activos se habían saturado debido a la formación de monocapa en la superficie biosorbente. A dosis altas (> 0,6 g), la eficiencia de remoción disminuye debido a la mayor cantidad de sitios activos disponibles no ocupados por los iones de iones de flúor, tanto en la superficie como en los poros del biosorbente (Balouch et al., 2013; Goswami & Ghosh, 2005).

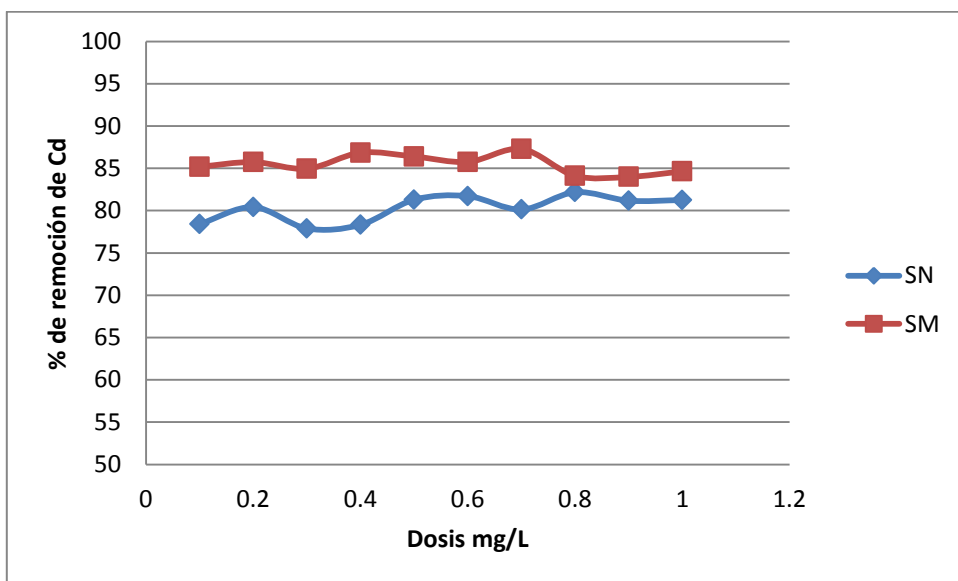


Figura 19.Dosis óptima con partículas de SN y SM de guayaba a 25°C para la remoción de cadmio.

En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos para plomo, se puede observar que la concentración de SN y SM óptima de biosorbente es de 1 g/L y 0.5 g/L, se logró remover 59% y 94.3% del contaminante respectivamente.

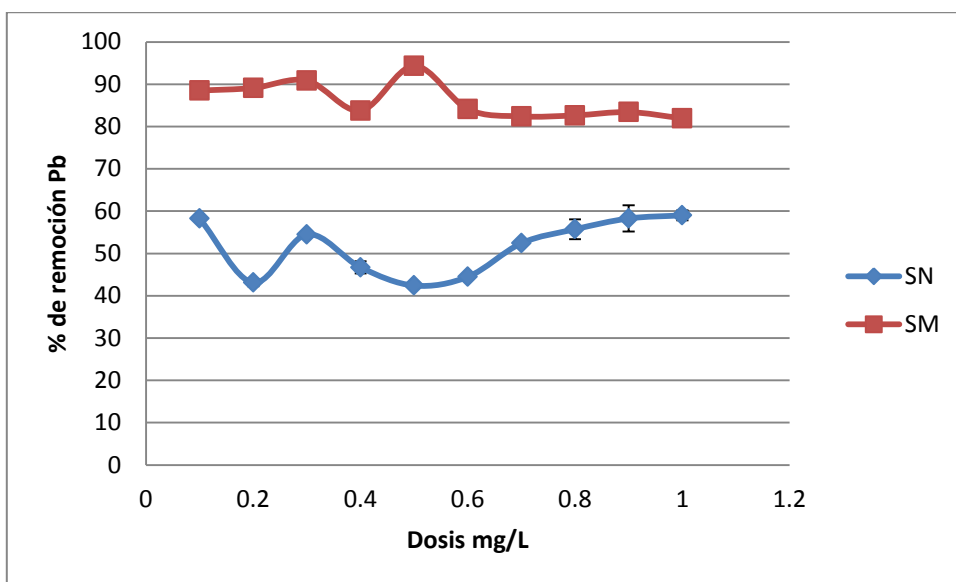


Figura 20. Dosis óptima con partículas de SN y SM de guayaba a 25°C para Plomo.

En el aumento de la dosis de adsorbente, de 0.1g/L a 1 g/L la cantidad de iones Pb adsorbidos con partículas de SN fue aumentando y disminuyendo ligeramente de 58.21835 a 43.09177, 54.48418 a 46.70253 hasta llegar al punto 0.5 g/L el cual es 42.4 de dosis donde comienza a incrementar de 42.4% a 44.4%, 52.4%, 55.7%, 58.2% y finalmente 59.003%; lo cual indica que a partir de 0.5g/L en adelante el porcentaje de eliminación de Cd y Pb aumentó al aumentar la dosis de adsorbente, lo que puede deberse al aumento de la superficie adsorbente y al número creciente de sitios de adsorción disponibles.

En cuanto a SM de plomo se observó un comportamiento similar a los resultados obtenidos para Cd ya que se notó un aumento y un decremento hasta alcanzar la dosis óptima en un intervalo de de 88 a 94 la cual figura como la concentración óptima, y de ese punto en adelante comenzó un decremento en el porcentaje de remoción, por lo cual la remoción de iones plomo comienza a disminuir y estabilizarse, lo que puede atribuirse a una mayor cantidad de sitios activos no ocupados por los iones Pb, tanto en la superficie como en los

poros del biosorbente y también a la aglomeración de biosorbentes (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2008).

9.3 Influencia del pH en la biosorción

El pH inicial de la solución de metal es una de las variables más importantes en el proceso de adsorción. La capacidad de adsorción de iones metálicos y el mecanismo de adsorción involucrado dependen del pH de la solución, lo que afecta el grado de ionización, la carga superficial del adsorbente y la especiación de los adsorbatos, (Hasan et al., 2008; Stefanova, 2000). Esto podría atribuirse a dos factores, primero, la protonación de los grupos amina y carboxilato que resulta en la falta de disponibilidad de grupos amina y carboxilato para la complejación con metales, y segundo, los iones de hidrógeno (H^+) compiten con los iones metálicos por los mismos sitios de unión. sobre el adsorbente (Kumar et al., 2008).

A un valor de pH bajo de la solución, los grupos funcionales carboxilato y amina de las partículas de SN y SM se protonan en diversos grados y se asocian con H^+ , lo que reduce el número de sitios de unión disponibles para Pb y captación de iones Cd, lo que reduce el grado de captación a altas concentraciones de protones. Además, la protonación de los grupos amina y carboxilato induce una repulsión electrostática hacia los iones Pb y Cd. El grado de protonación de los grupos amina depende tanto del grado de carboxilación como del pKa de las partículas de SN y SM. Cuando aumenta el pH de la solución, la protonación del grupo amina disminuye y, por lo tanto, la repulsión electrostática disminuye, (Dzul Erosa et al., 2001; Kuncoro et al., 2011). Como se señaló anteriormente, el pH también tiene un efecto crítico sobre la concentración de iones metálicos, la carga de las especies metálicas presentes en la solución y la composición de la solución y, por tanto, sobre su afinidad por el adsorbente (Chassary et al., 2004; Qi & Xu, 2004).

Con el objetivo de determinar un pH óptimo se realizaron cinéticas de remoción de Cd y Pb para semilla de guayaba, en un rango de pH de 3 a 9. La remoción de plomo y cadmio se encuentra en un rango de pH de 5 a 9 en SN y SM (Fig. 11y 12).

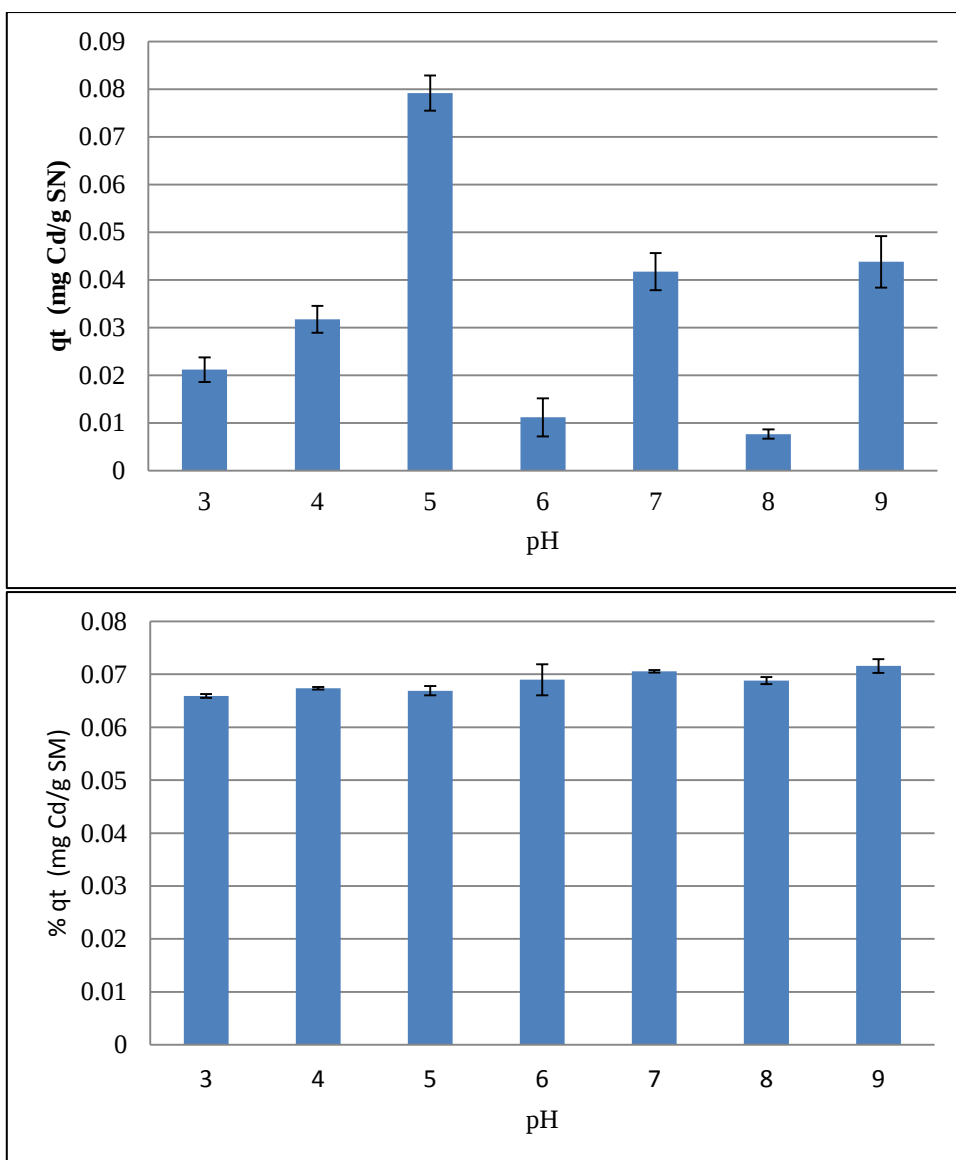


Figura 21. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de Cd con SN y SM.

Dentro del rango del pH estudiado, la capacidad de adsorción de Cd mostró un aumento gradual sin indicación de precipitación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. El Cd se encuentra principalmente como Cd^{2+} a pH 8 y desde este valor hasta pH 9 se pueden formar iones $\text{Cd}(\text{OH})^+$. A $\text{pH} > 9$, el Cd presente en la solución se presenta como $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})^+$ y $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y a $\text{pH} > 13$ predominan los aniones $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ (Rangel-Mendez et al., 2009). La disminución de la capacidad de adsorción a pH más alto probablemente se debió a la formación de complejos hidroxilados solubles de los iones metálicos y su competencia con los sitios de adsorción activos, como consecuencia, la retención volvería a disminuir (Sarı et al., 2007).

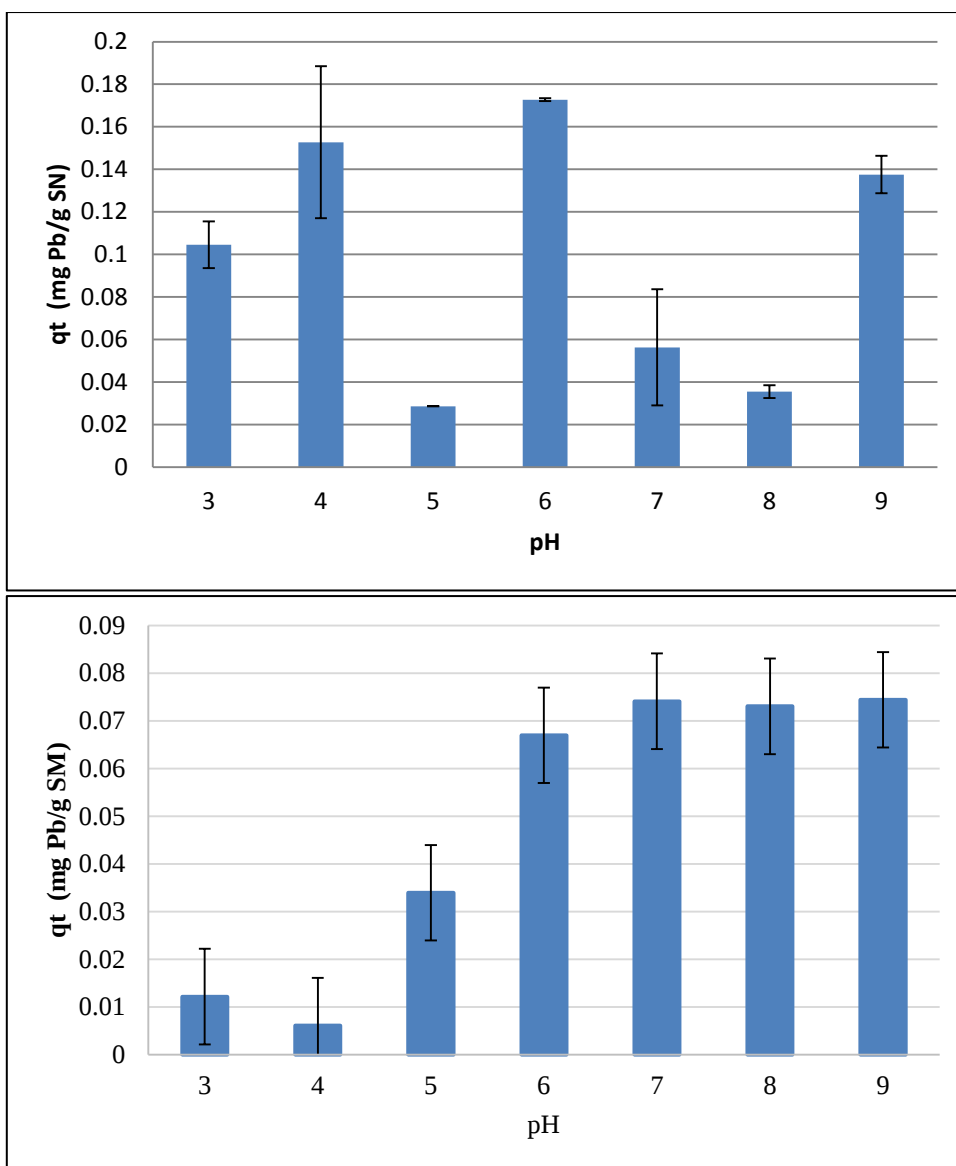


Figura 22. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de Pb con SN y SM.

A un pH alto, los iones metálicos reaccionan con los iones hidróxido para formar compuestos de $Pb(OH)_2$, que son sólidos a temperatura ambiente (Paulino et al., 2007). A un pH inferior a 5,0 el Pb predominante la especie es Pb^{2+} , otras especies como $Pb(OH)^+$, $Pb_2(OH)^{3+}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$ y $Pb_4(OH)_4^{4+}$ están presentes solo en cantidades muy pequeñas (Sreejalekshmi et al., 2009).

A pH ácido, la superficie del adsorbente es positiva y puede resultar en una fuerza repulsiva entre la superficie cargada positivamente y las especies de adsorbato acuosas que llevan una carga similar (Sreejalekshmi et al., 2009). La Figura 21 y 22 muestran el efecto del pH sobre la adsorción de iones cadmio y plomo

El porcentaje de adsorción de iones metálicos disminuyó a medida que disminuyó el pH de la solución. Por otro lado, a medida que el pH de la solución disminuye, los grupos amina se protonan en diversos grados y los extensores inferiores del grupo carboxilo se disocian, bloqueando la interacción de los iones metálicos (Cheng et al., 2008), mientras que el número de sitios de unión disponible para la quelación con iones metálicos también disminuye (Chu, 2002) y los iones H^+ compiten con los iones metálicos por los mismos sitios de unión en el adsorbente (Sankararamakrishnan et al., 2007). Los resultados de esto indicaron que el pH óptimo para la adsorción de cadmio y plomo era 5.0 y 6.0 respectivamente para SN y 9.0 para SM. Entre los diversos factores que afectan la captación de iones metálicos por el adsorbente, la reacción de los iones metálicos con los grupos funcionales en la superficie de los adsorbentes depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas de los metales (Chen & Yiacoumi, 1997).

Cabe señalar que la afinidad de las partículas de SN y SM de guayaba fue significativamente diferente para los iones metálicos con diferentes pesos atómicos, electronegatividad, potencial de electrodo y tamaño iónico de los iones metálicos, por lo que está claro que la electronegatividad es un indicador importante de adsorción (Şengil & Özacar, 2009).

8.6. Isotermas de biosorción de cadmio y plomo

Las isotermas de biosorción de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba natural se presentan en las Figuras 23 y 24 y donde q_e = es la cantidad de Cd y Pb retenidos en el biosorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Se presenta como curvas de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

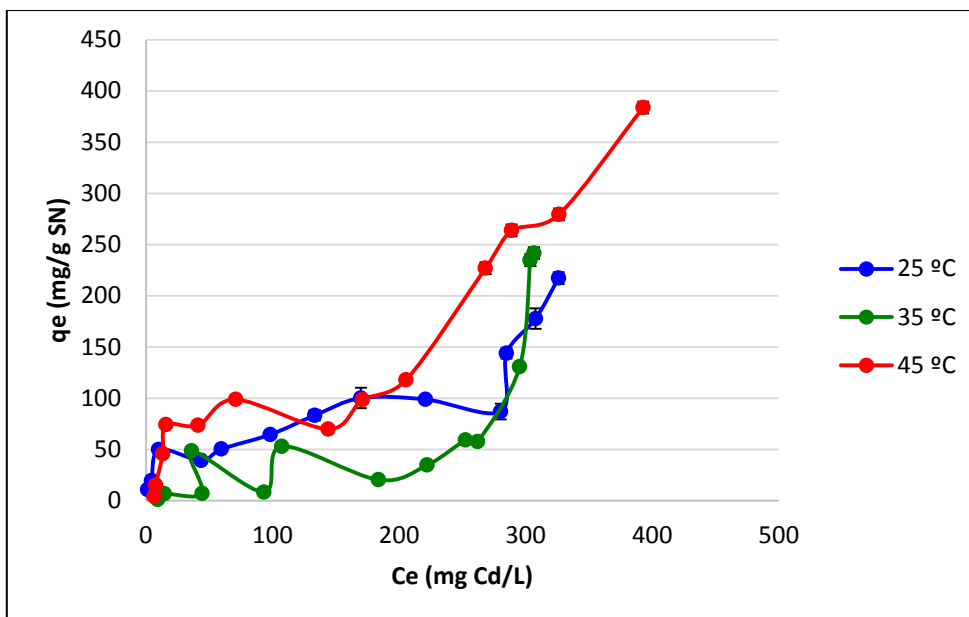


Figura 23. Isotermas de biosorción de Cd con SN a diferentes temperaturas.

En la Figura 23 se observa el efecto de la temperatura sobre la biosorción de cadmio; la capacidad de biosorción de las muestras disminuye a medida que la temperatura de la solución crece.

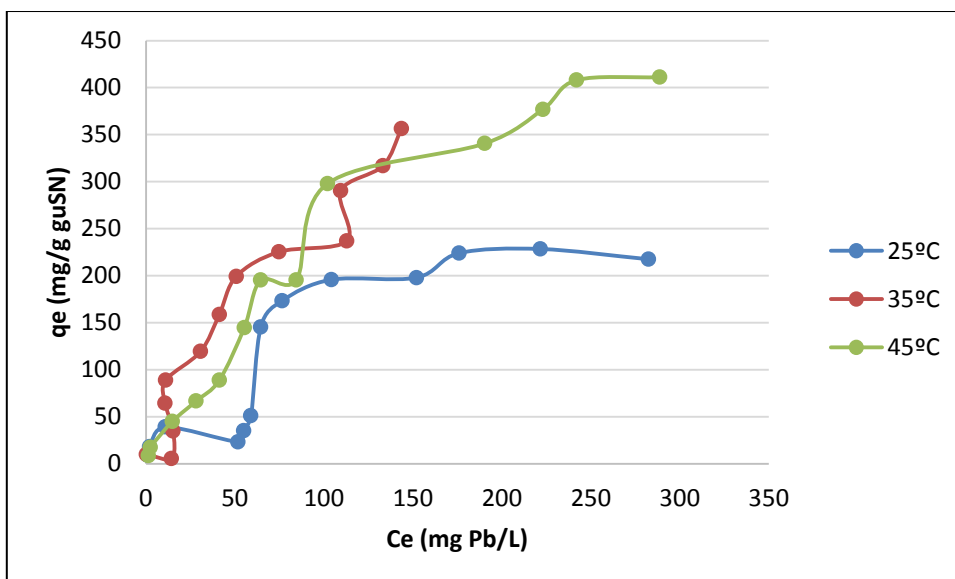


Figura 24. Isotermas de biosorción de Pb con SN a diferentes temperaturas.

La temperatura de la solución crece, ya que las interacciones electrostáticas pueden contribuir (Flores Rojas & 486198, 2015; Geethamani et al., 2013), señalan que al

aumentar la temperatura, la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato aumenta a través de las capas límite externas y los poros internos de las partículas adsorbentes. El aumento en la eficiencia de remoción con el aumento de la temperatura sugiere que el proceso está cinéticamente controlado por un proceso endotérmico (Valencia-Leal, 2017).

8.7. Modelos que describen la isoterma de biosorción

Las isotermas se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, según los resultados obtenidos para describir el equilibrio de biosorción de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba.

A continuación, se presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de cadmio y plomo con las partículas de semillas de guayaba (SN) a una temperatura de 25 °C en las Figuras 25 y 26. Se observa que el modelo que mejor se ajustan es Freundlich, con un factor de correlación de $R = 0.86840$ para cadmio y $R = 0.8851$. Lo anterior indica que el biosorbente presenta una superficie con sitios heterogéneos en los cuales se lleva a cabo el proceso de biosorción (Valencia-leal, 2017).

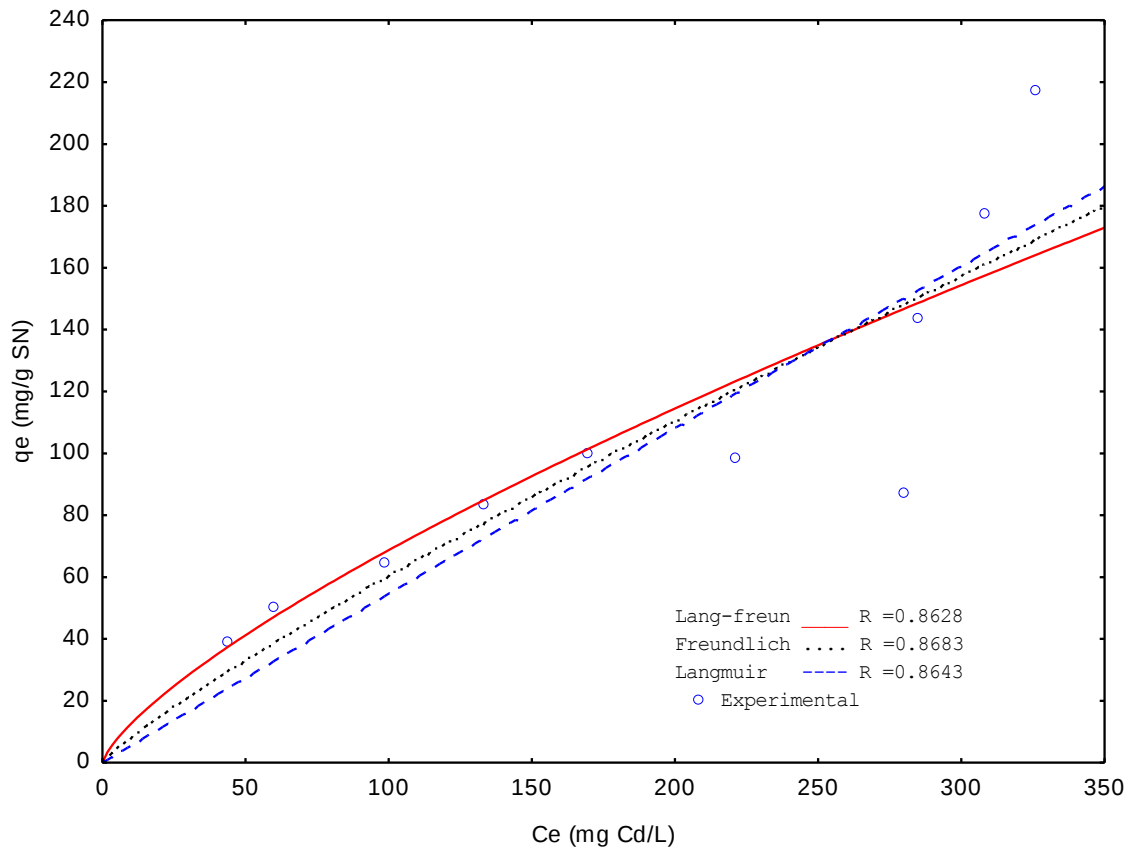


Figura 25. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN, a 25 °C.

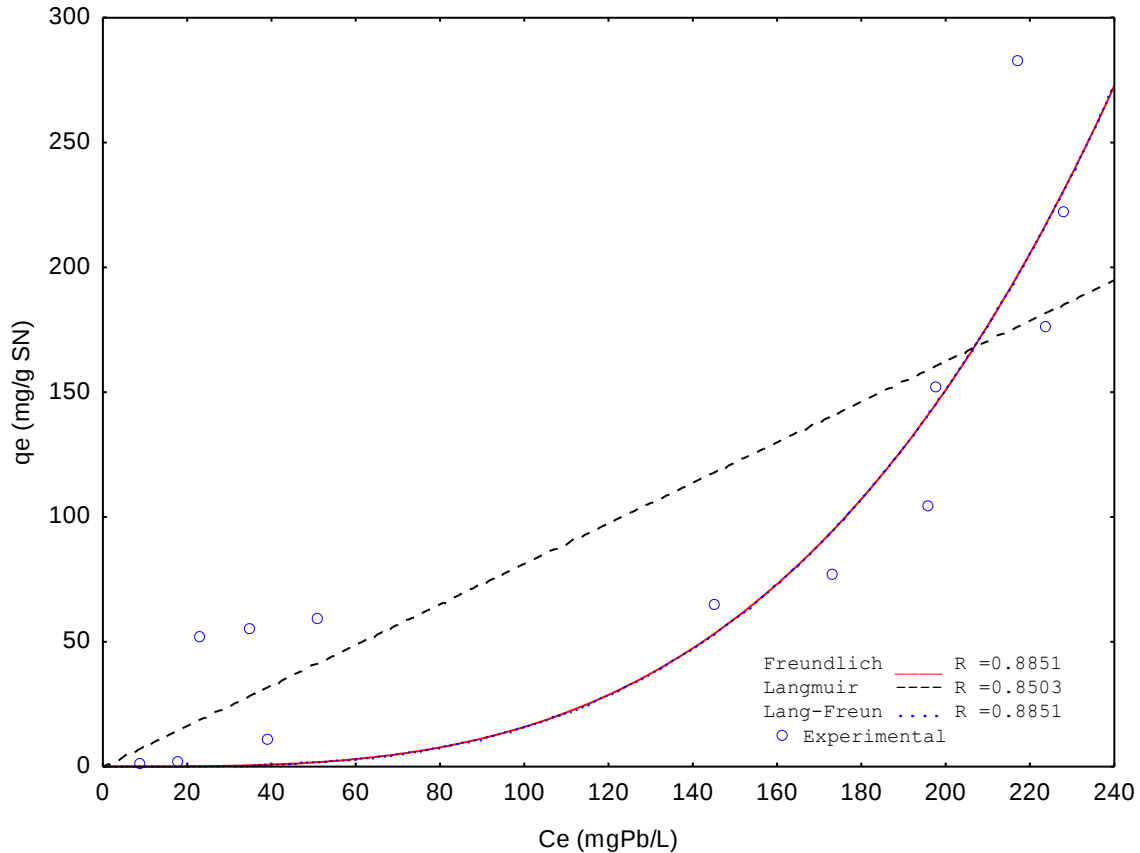


Figura 26. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SN, a 25 °C.

Se representa la forma ajustada de las isothermas de biosorción del sistema de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba a una temperatura de 35°C en las Figuras 27 y 28. Se puede observar que éstas se ajustan mejor a los modelos empíricos de Freundlich con un factor de correlación de $R= 0.94629$ para Cd y de $R=0.9743$ para Pb, presentándose una biosorción heterogénea.

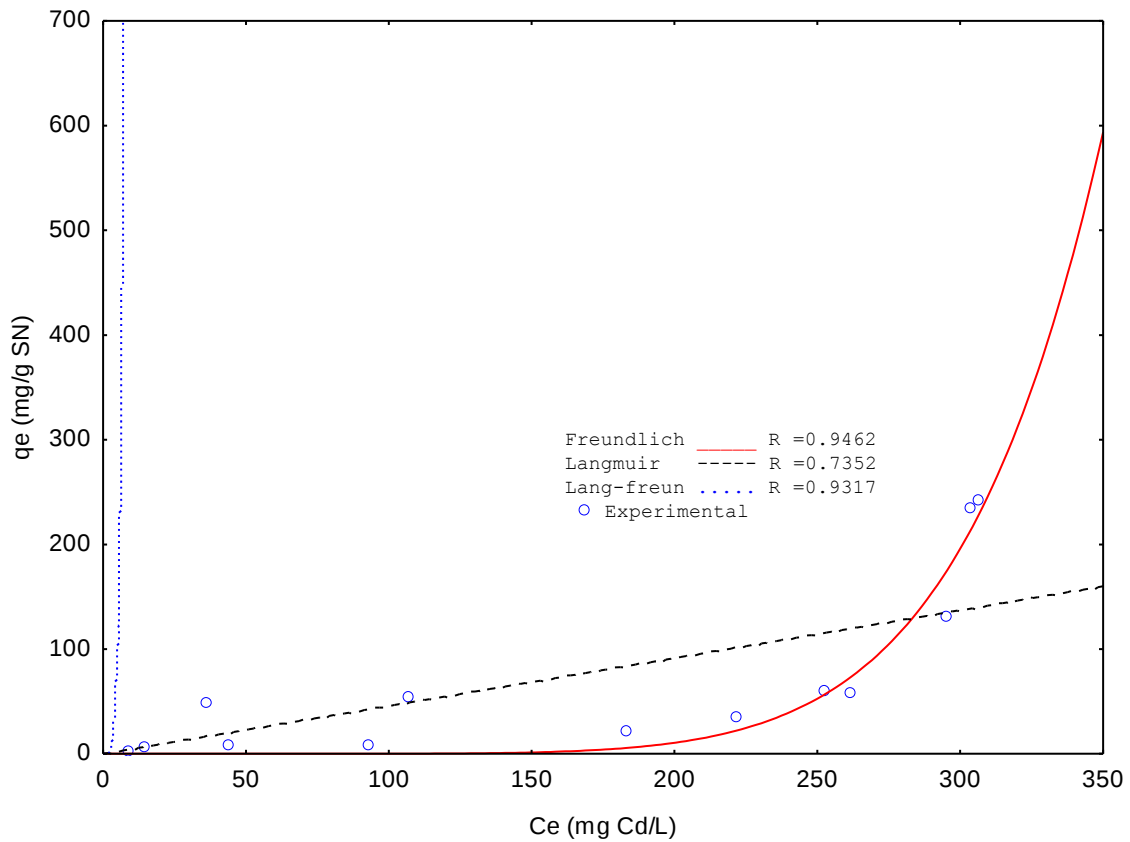


Figura 27. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN, a 35 °C.

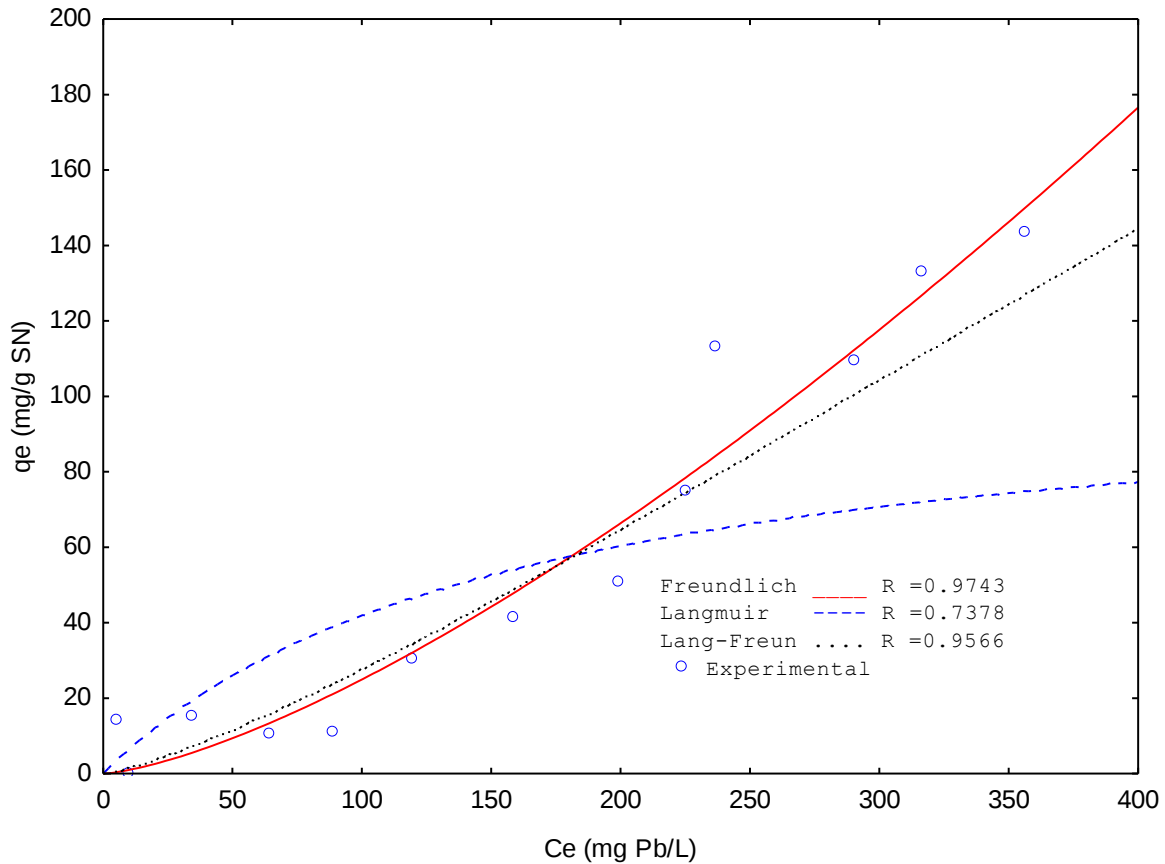


Figura 28. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SN, a 35 °C.

En las Figuras 29 y 30 se muestra los datos de las isothermas de biosorción de los sistemas de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba a una temperatura de 45 °C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, siendo el modelo de Langmuir el que presentan un mejor factor de correlación con un valor de $R = 0.9396$ para cadmio y $R = 0.97018$ para Pb siendo el modelo de Freundlich, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

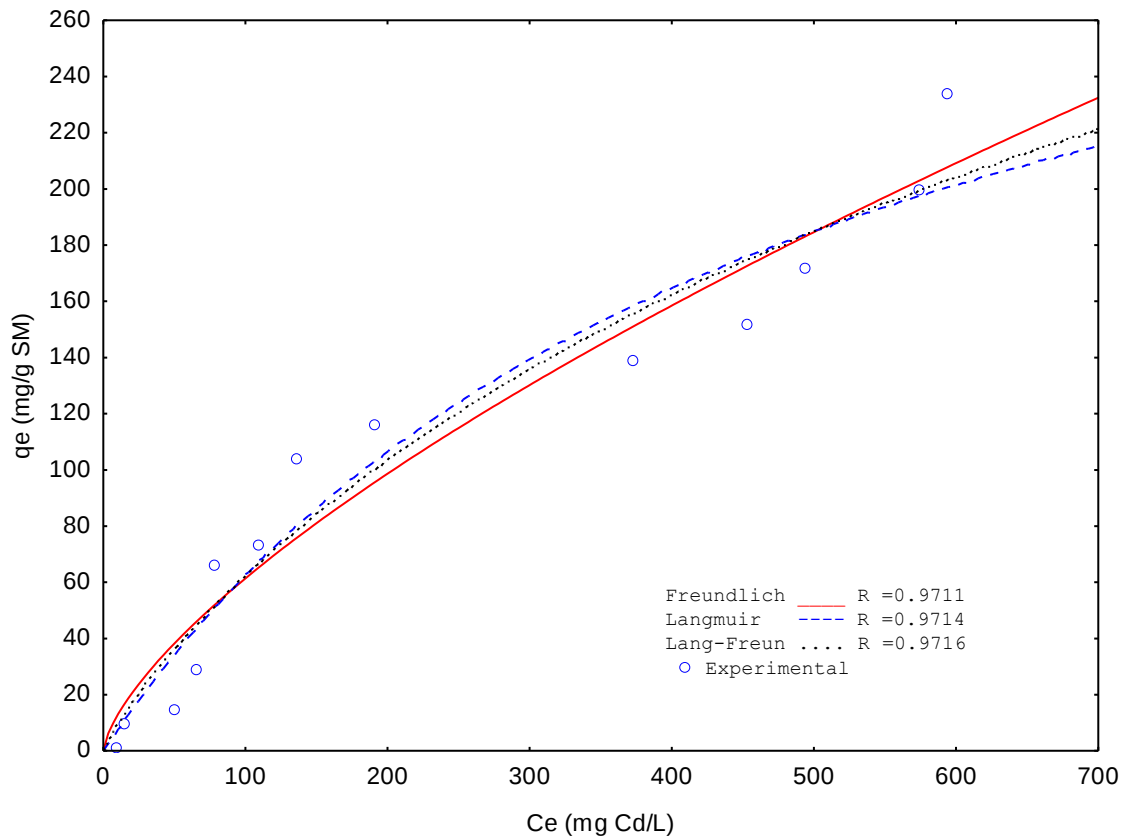


Figura 29. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN a 45°.

°C.

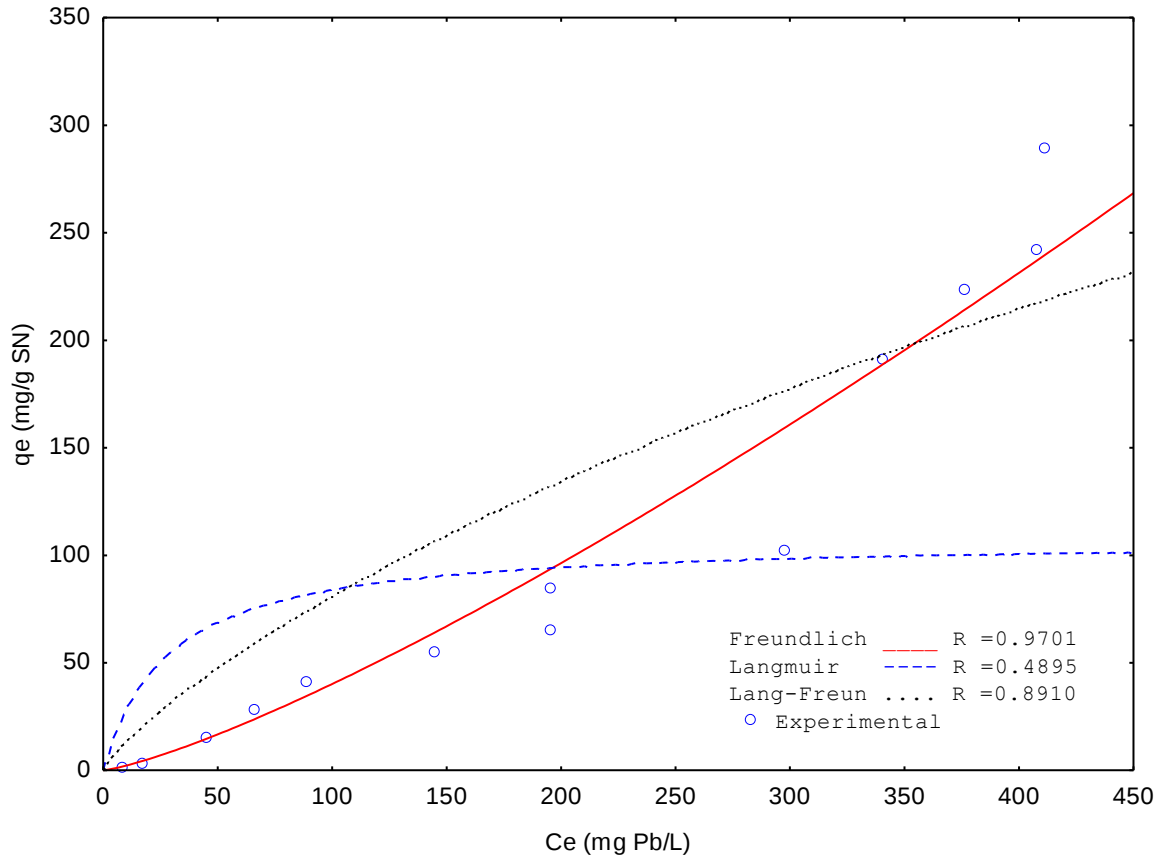


Figura 30. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SN a 45°.

Tabla 6. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Cd con SN,

T(°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	$Q_0(\text{mg/g})$	$B(\text{L/mg})$	R	K_F	N	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	5257.65	0.00010	0.8643	1.09954	1.14899	86840	2.30888	0.00000	0.73678	0.8628
35	1437.80	0.00000	0.7352	0.0000	0.13893	0.9462	0.00000	0.00005	5.24208	0.9317
45	444987.	0.00000	0.93969	0.94644	0.761297	0.94645	0.142460	0.000008	1.315644	0.94644

Tabla 7. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Pb con SN.

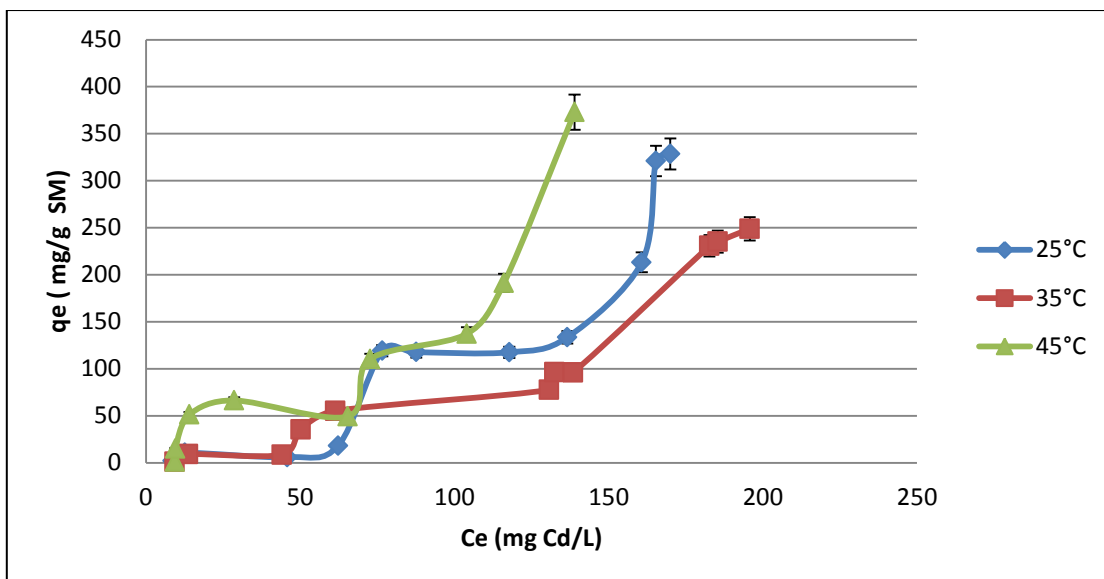
T(°C)	Langmuir			Freundlich			Lang-Freun			
	$Q_0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R	K_F	N	R	K_{LF}	a_{LF}	N	R
25	179001.7	0.000005	0.85040	0.0000005	0.308171	0.88515	0.000005	0.000763	3.253528	0.88514
35	107.7061	0.006374	0.73782	0.037553	0.708579	0.97438	0.077633	0.000600	1.281413	0.95660
45	107.7663	0.035279	0.48955	0.119587	0.791735	0.97018	2.004772	0.000539	0.821765	0.89102

Los parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para cadmio y plomo con SN se presentan en la Tabla 6 y 7. Se observa que para el sistema de Cd y Pb con las micropartículas de semillas de guayaba a tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este hecho indica que la superficie es de tipo heterogénea es decir que las semillas de guayaba tienen diversos sitios de unión para cadmio y plomo. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura. El coeficiente de correlación fluctúa entre 0.9369 y 0.9464 para cadmio; para plomo entre 0.4895 y 0.9743.

8.8. Isotermas de biosorción de cadmio y plomo con SM

Las isotermas de biosorción de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba modificadas se presentan en las Figura 31 donde q_e = es la cantidad de Cd y Pb retenidos en el biosorbente (mg/g) y C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L). Se presenta como curvas de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo lote.

a)



b)

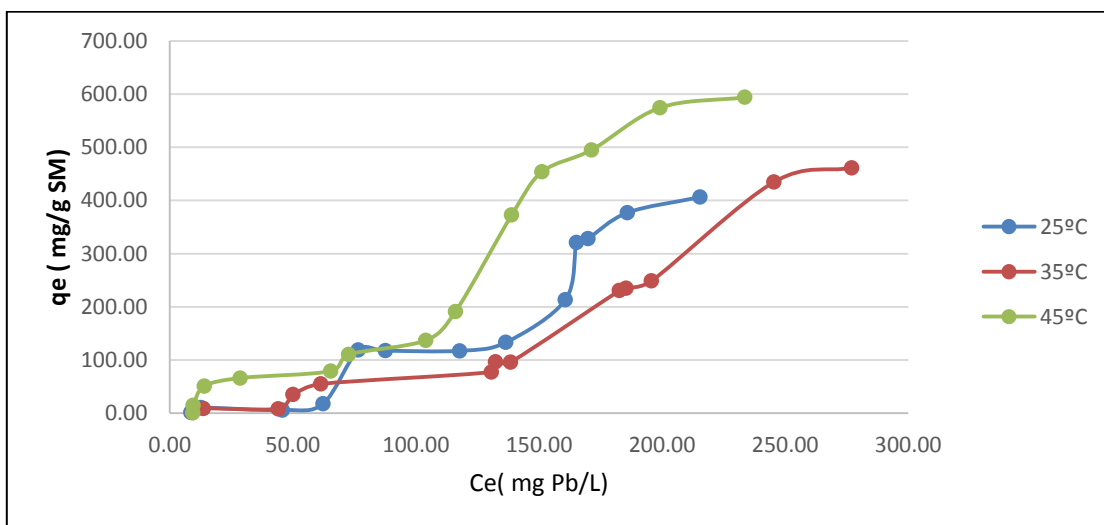


Figura 31. Capacidad de biosorción de a) cadmio y b) plomo con SM a diferentes temperaturas.

8.9. Modelos que describen la isoterma de biosorción con SM

A continuación, se presenta la gráfica ajustada a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich en el sistema de cadmio y plomo con las partículas de semillas de guayaba modificada a una temperatura de 25 °C en las Figuras 32 y 33. Se observa que el modelo que mejor se ajustan es Langmuir, con un factor de correlación de $R = 0.9565$ para cadmio y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R = 0.9427$ para plomo.

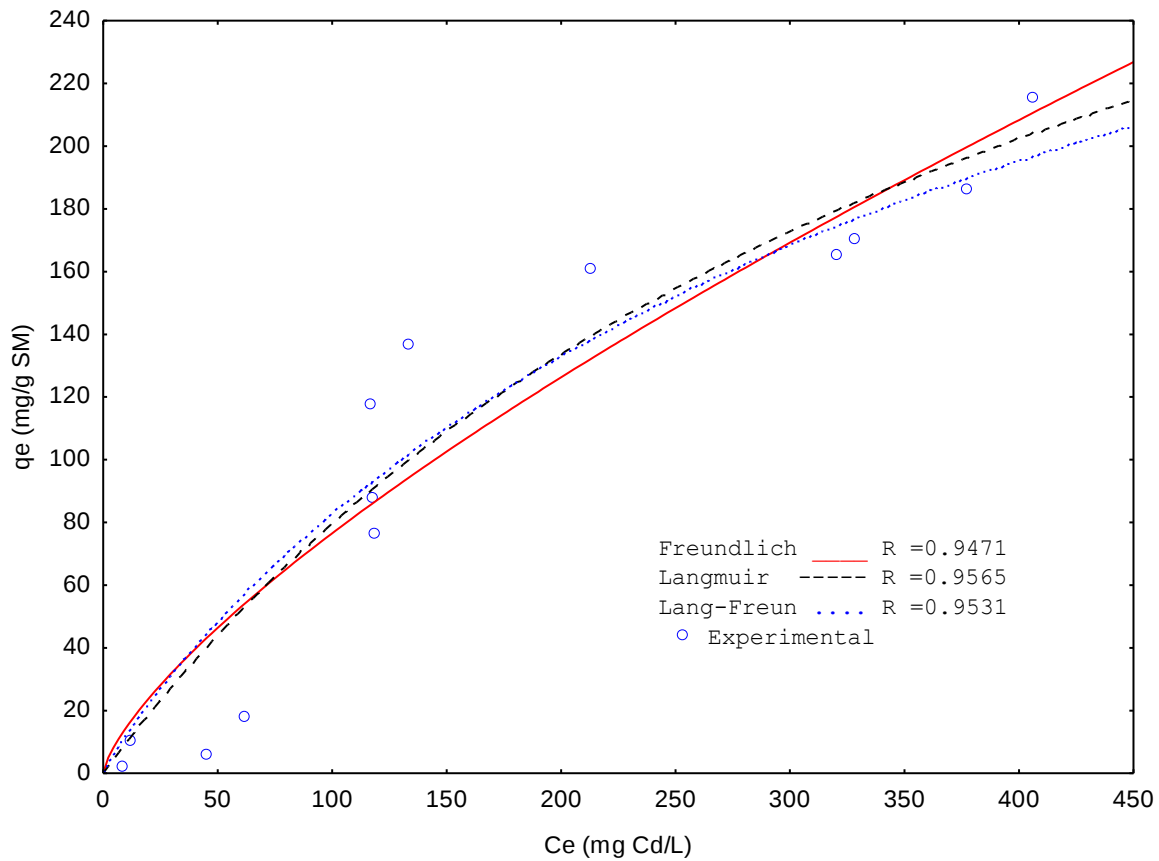


Figura 32. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 25 °C.

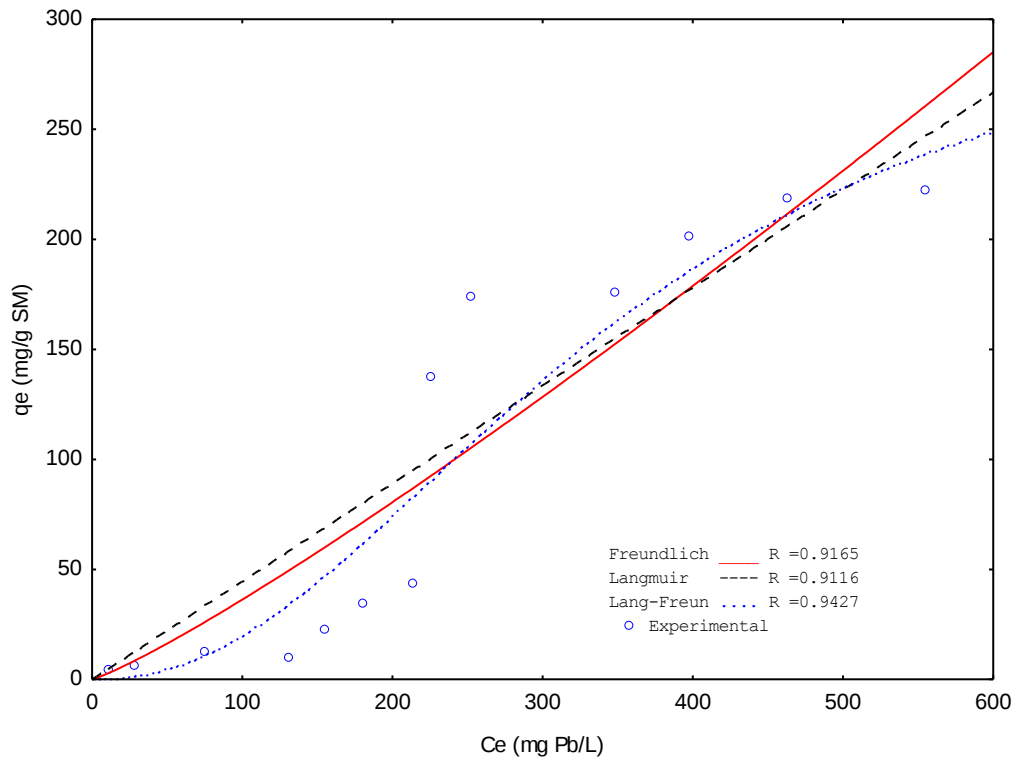


Figura 33. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SM, a 25 °C.

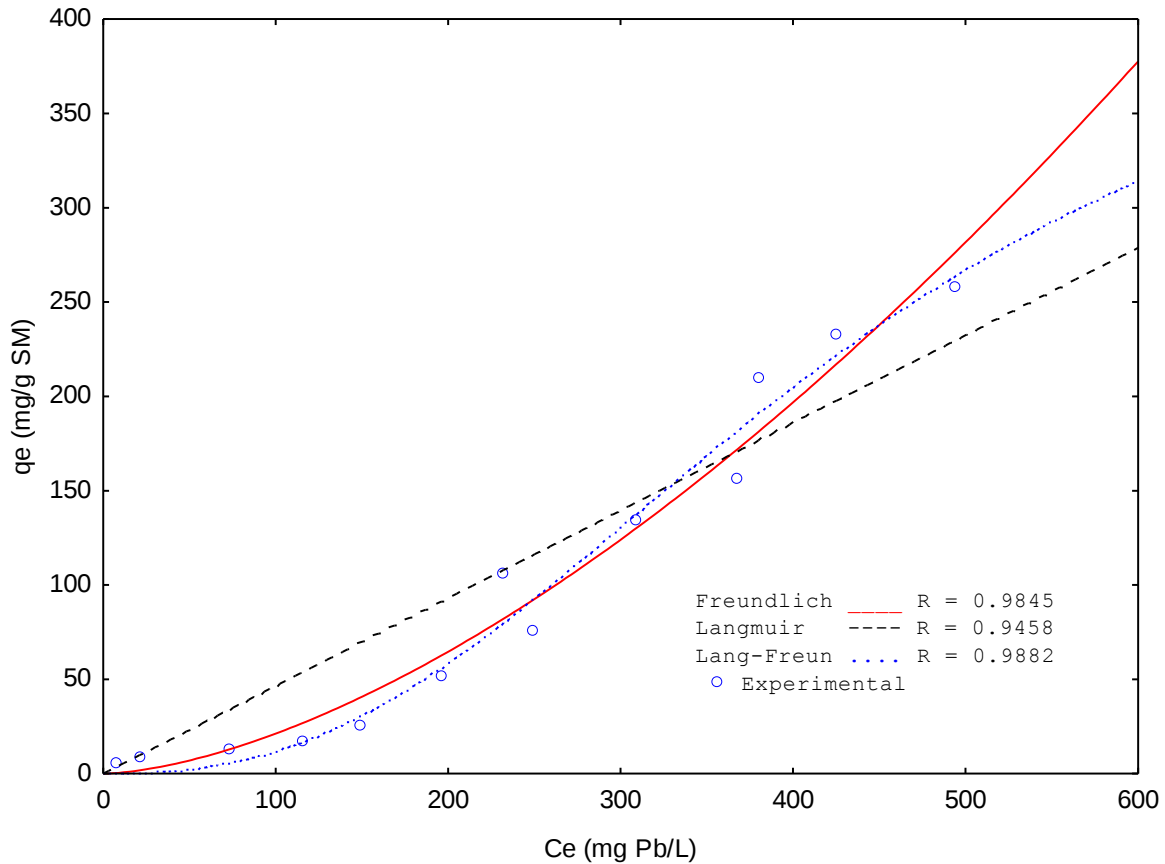


Figura 34. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SM, a 35 °C

Se representa la forma ajustada de las isothermas de biosorción del sistema de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba modificada a una temperatura de 35°C en las Figuras 34 y 35. Se puede observar que éstas se ajustan mejor a los modelos empíricos de Langmuir con un factor de correlación de $R = 0.98512$ para Cd y Langmuir-Freundlich con un factor de correlación de $R = 0.9882$ para Pb, presentándose una biosorción heterogénea.

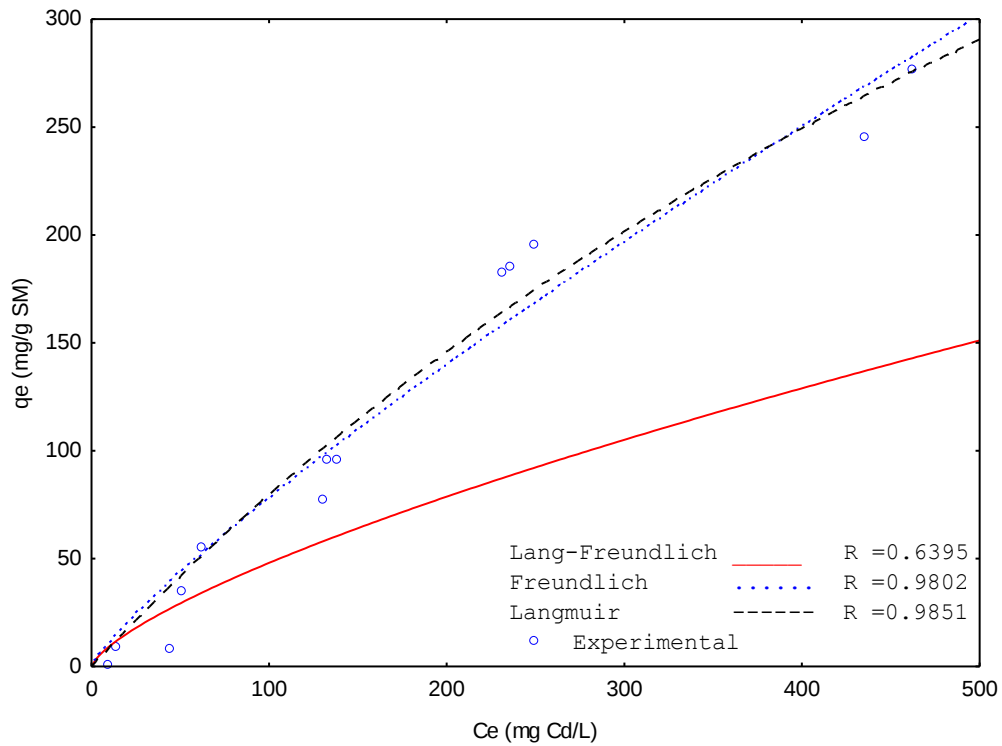


Figura 35. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 35 °C.

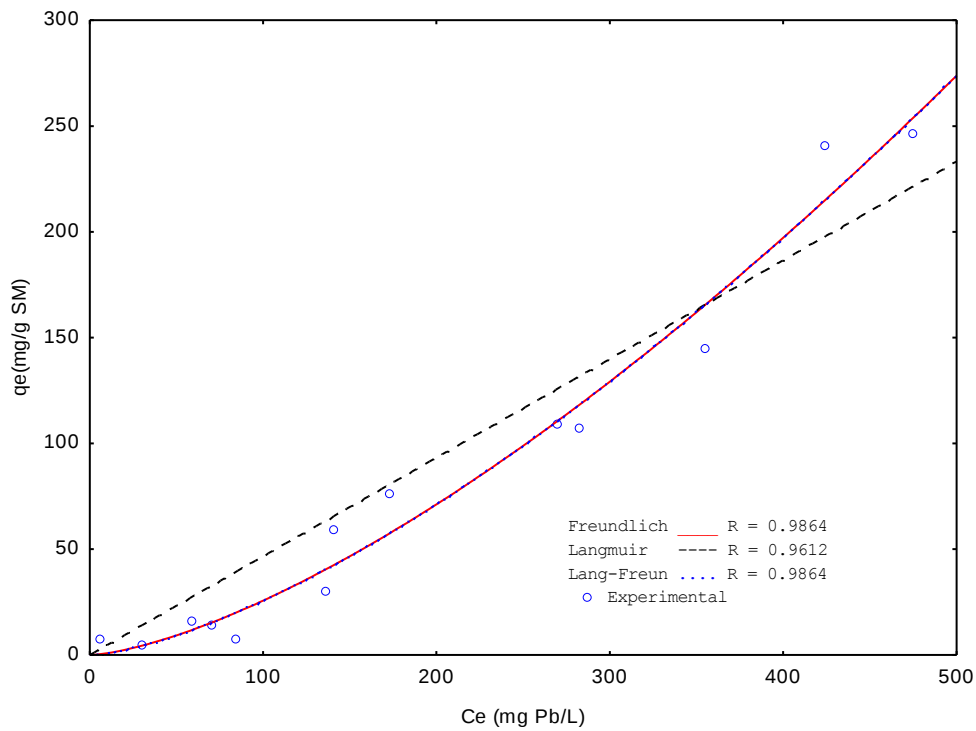


Figura 36. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Pb con SM, a 45 °C.

En las Figuras 36y 37se muestra los datos de las isothermas de biosorción de los sistemas de cadmio y plomo con partículas de semillas de guayaba modificadas a una temperatura de 45 ° C. Se observa un buen ajuste de los datos en los tres modelos isotérmicos, siendo el modelo de Langmuir-Freundlich el que presentan un mejor factor de correlación con un valor de $R= 0.9716$ para cadmio y $R=0.98643$ para Pb siendo el modelo Freundlich y Langmuir-Freundlich, lo que nos indica que el biosorbente presenta una biosorción heterogénea.

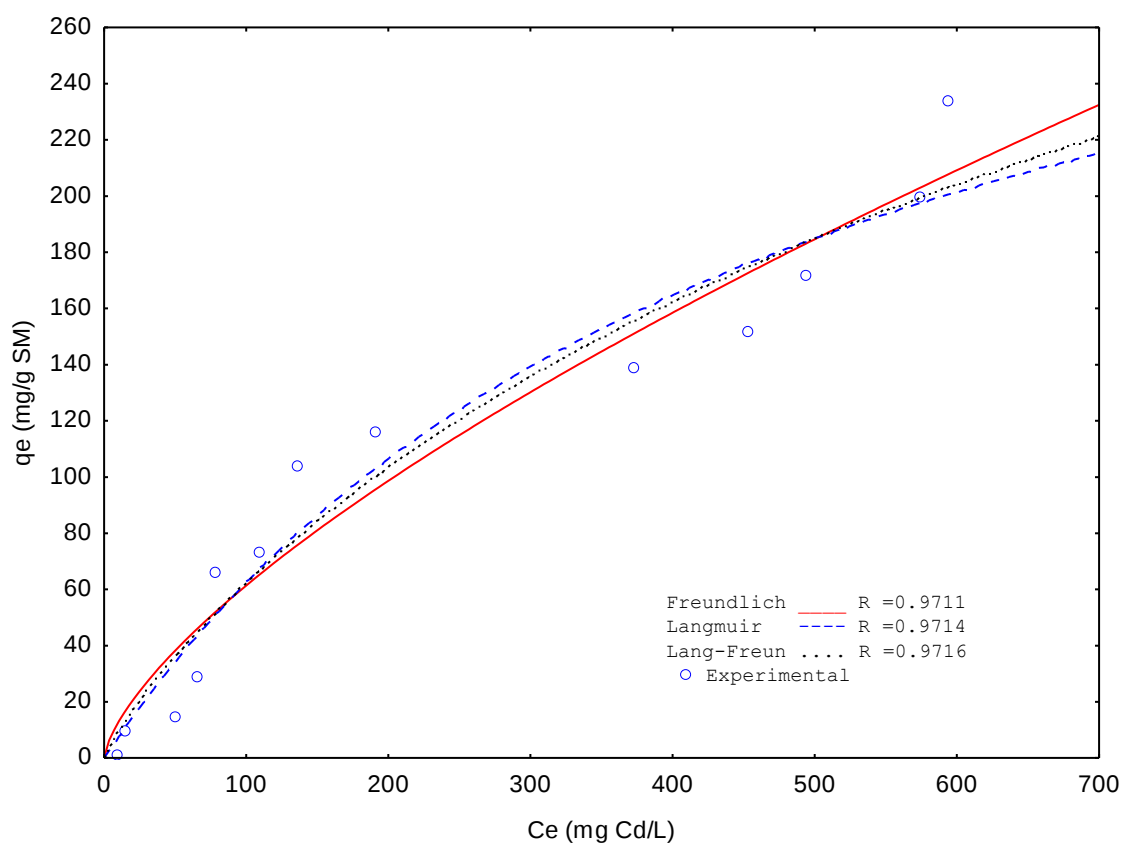


Figura 37. Modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción de Cd con SM, a 45 °C.

Tabla 8. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Cd con SM.

T(°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q ₀ (mg/g)	B(L/mg)	R	K _F	n	R	K _{LF}	a _{LF}	N	R
25	416.7142	0.002362	0.95656	2.746747	1.384105	0.94714	1.460686	0.002281	0.925888	0.95310
35	858.3126	0.001024	0.98512	1.654869	1.193430	0.98024	1.790075	0.000001	0.714609	0.98024
45	363.7708	0.002069	0.97148	2.626501	1.461298	0.97114	1.282430	0.001005	0.870382	0.97169

Tabla 9. Parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para Pb con SM.

T(°C)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	Q ₀ (mg/g)	B(L/mg)	R	K _F	n	R	K _{LF}	a _{LF}	N	R
25	169422.5	0.000003	0.91169	0.180968	0.868866	0.91653	0.000862	2.193351	2.193351	0.94279
35	438745.7	0.000001	0.94589	0.012984	0.622396	0.98457	0.000135	0.002308	2.475399	0.98823
45	350824.7	0.000001	0.96024	0.029545	0.680380	0.98643	0.029762	0.000001	1.468560	0.98643

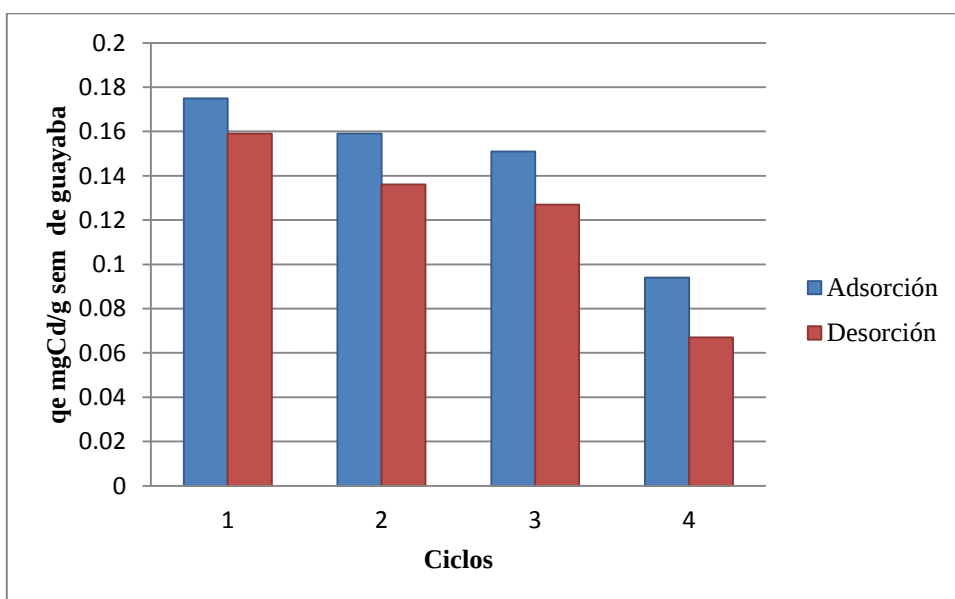
Los parámetros obtenidos de los modelos isotérmicos aplicados al proceso de biosorción para cadmio y plomo con SM se presentan en las Tablas 8 y 9. Se observa que para el sistema de plomo y cadmio con las partículas de semillas de guayaba modificada a tres temperaturas (25, 35 y 45 °C) los modelos que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de las tres temperaturas fue el de Freundlich y Langmuir-Freundlich. Este tiene diversos sitios de unión para cadmio y plomo. Se observa también que la capacidad máxima de adsorción aumenta con el incremento de la temperatura. El coeficiente de correlación fluctúa entre 0.9471 y 0.9851 para cadmio; para plomo entre 0.9116 y 0.9882.

8.10. Regeneración.

En los tratamientos de aguas residuales contaminadas con metales pesados en la determinación de eficiencia de un biosorbente, los procesos de regeneración son una parte importante y necesaria. Por tal motivo se evaluó la regeneración de cadmio y plomo mediante ácido nítrico. Se realizaron cuatro ciclos de biosorción-desorción.

En la Figura 38 y 39, se muestran las cinéticas de adsorción-desorción de Pb y Cd realizadas con 0.1M de HNO_3 , la concentración inicial de metal en las pruebas de biosorción es considerada a partir de la cantidad retenida en la SN y SM después de la biosorción.

a)



b)

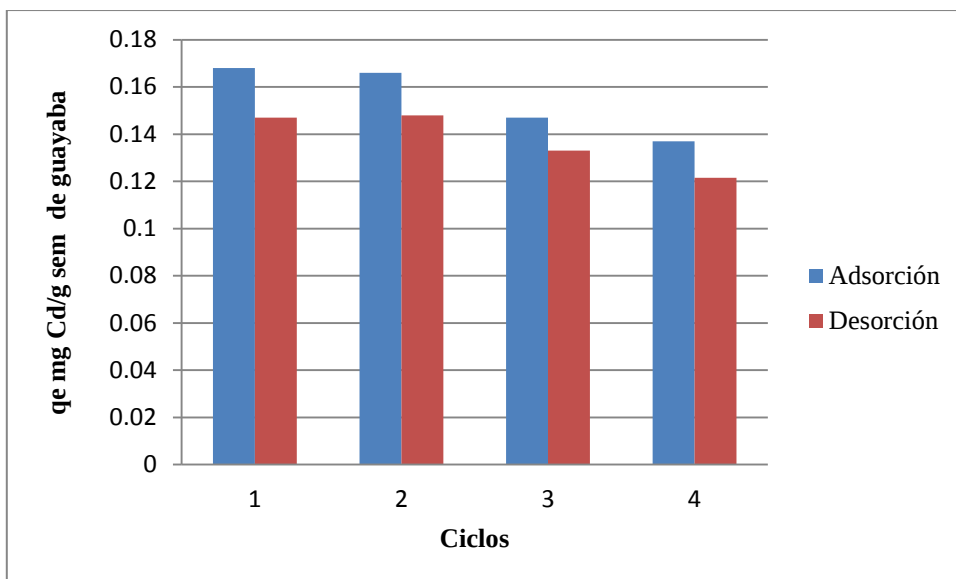
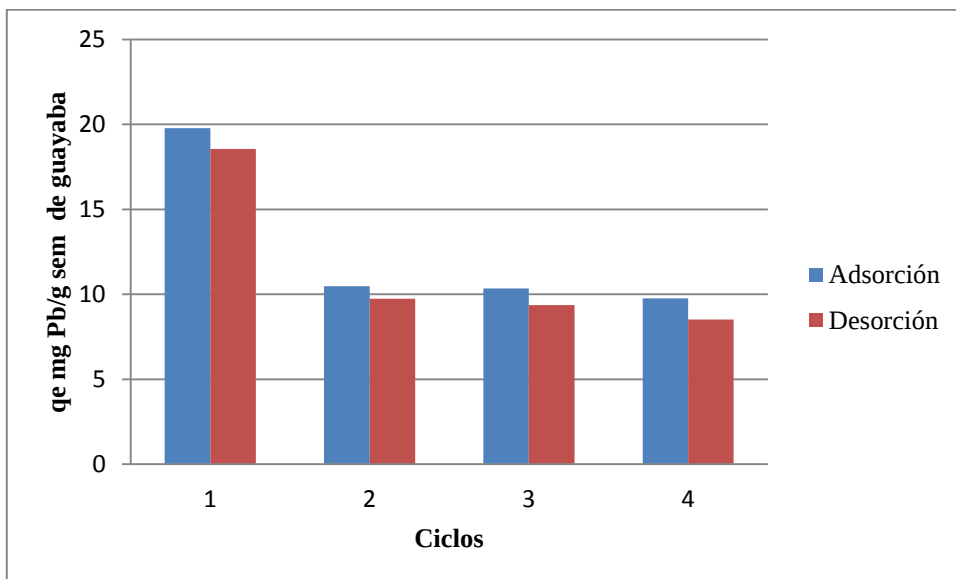


Figura 38. Ciclos de adsorción-desorción a) SN-Cd y b) SM-Cd mediante ácido nítrico.

a)



b)

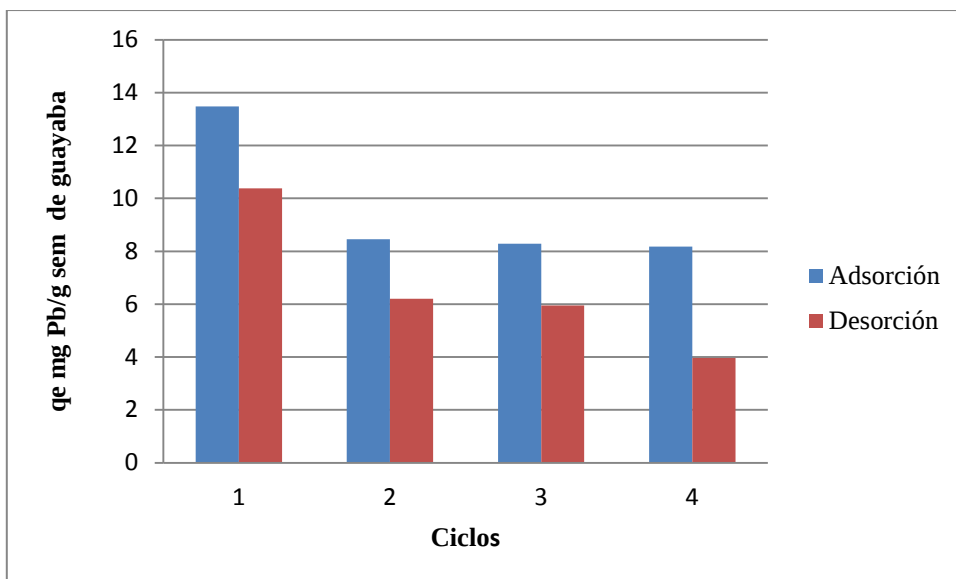


Figura 39. Ciclos de adsorción- desorción a) SN-Pb y b) SM-Pb mediante ácido nítrico.

La desorción de los iones metálicos fue del 76.58% para SN-Cd y del 78,58% para SM-Cd, mientras que para SN-Pb y SM- Pb fue del 91.2% y 74.5%.

La adsorción y la solubilidad de los metales pesados están fuertemente condicionadas por el pH, generalmente los metales son móviles a pH bajo, en forma de especies iónicas libres (Mc Bride, 1997), lo cual explica que el ácido nítrico tenga una alta capacidad de desorción debida a la gran cantidad de iones hidrógeno presentes en la solución.

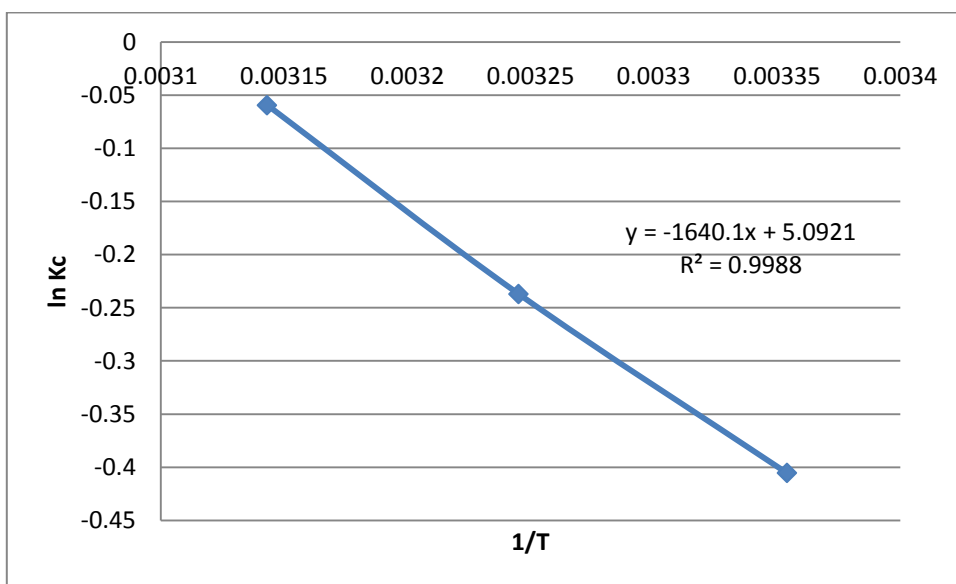
Una vez en contacto la biomasa cargada de contaminante con la solución de ácido nítrico, los iones hidrógeno desplazan de los sitios de adsorción a los iones metálicos adsorbidos inicialmente y se da lugar a la formación de nitrato de plomo, una sal inorgánica soluble en agua. A su vez, se da la regeneración de la biomasa debido al intercambio iónico de plomo y cadmio por los iones hidrógeno, ya que estos se encargan de protonar los sitios de adsorción nuevamente, por tal razón, las semillas de guayaba son capaces de adsorber los iones metálicos nuevamente, durante cuatro ciclos.

La biomasa fue afectada por la interacción del ácido mínimamente, la pérdida de biomasa durante los ciclos y el cambio estructural en la superficie de la semilla de guayaba por la

liberación de los iones metálicos en la desorción, provocaron inestabilidad en los grupos funcionales lo cual propicio que las capacidades de adsorción disminuyeran conforme avanzaban los ciclos.

8.11. Determinación de los parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos analizados permitieron estimar la viabilidad del proceso de adsorción. Con base en el concepto fundamental de la termodinámica se asume que en un sistema aislado no puede ganarse o perderse energía, y el cambio de la entropía es la única fuerza motriz. Es posible determinar la espontaneidad de un proceso con el cálculo de estos dos factores. Los cambios de entalpía y entropía se obtuvieron respectivamente de la pendiente e intercepto de la gráfica lineal de $\ln K_d$ con respecto a $1/T$ cuyos valores se pueden apreciar en la [Figura 40](#) y 41, presentadas a continuación:



[Figura 40](#). Gráfica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Cd en SN.

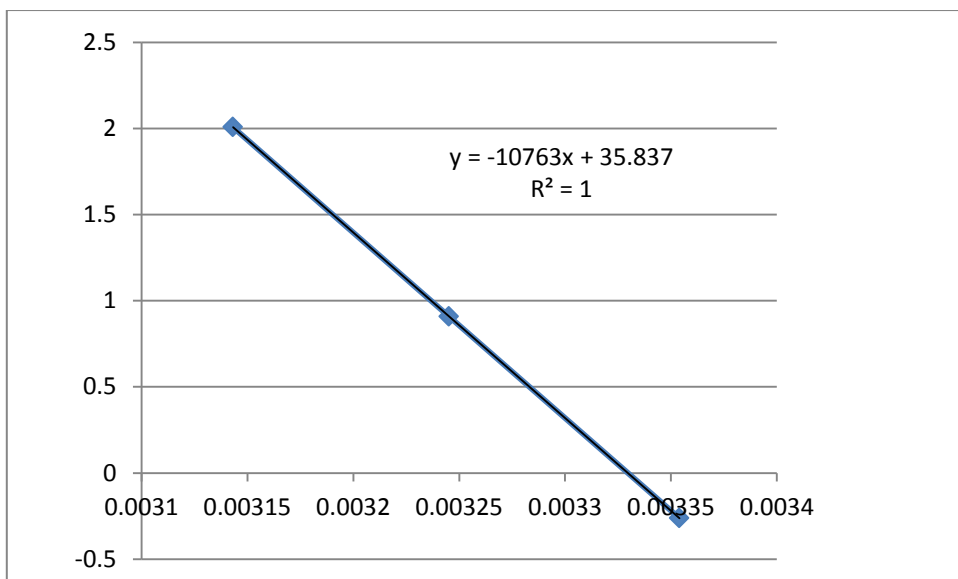


Figura 41. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Pb en SN.

Los valores de ΔH , ΔS y ΔG se muestran en la [Tabla 10](#) para SN-Cd y SN-Pb. El valor positivo del cambio de entalpía (ΔH) para SN-Cd muestra que este proceso de adsorción efectivamente es endotérmico. El valor negativo del cambio de entropía (ΔS) refleja una disminución en la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución durante el proceso (Hincapié Mejía et al., 2018). Mientras que los valores positivos en ΔG° significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Los valores de ΔG disminuyen con incremento en la temperatura, lo que sugiere que el proceso de adsorción es espontáneo a altas temperaturas.

En tanto, para SN-Pb El valor negativo del cambio de entalpía (ΔH) muestra que este proceso de adsorción efectivamente es exotérmico. El valor positivo del cambio de entropía (ΔS) refleja reversibilidad en el proceso. El valor del cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) es negativo, lo cual indica que el proceso de adsorción ocurre espontáneamente.

Tabla 10. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de Cd y Pb en SN.

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)		
SN- Cd			298.15 K	308.15 K	318.15 K
	2560.25	-55.95	2262.1	2252.1	2242.1
SN-Pb			298.15 k	308.15 K	318.15 K
	-2.204	2.233	-300.35	-310.35	-320.35

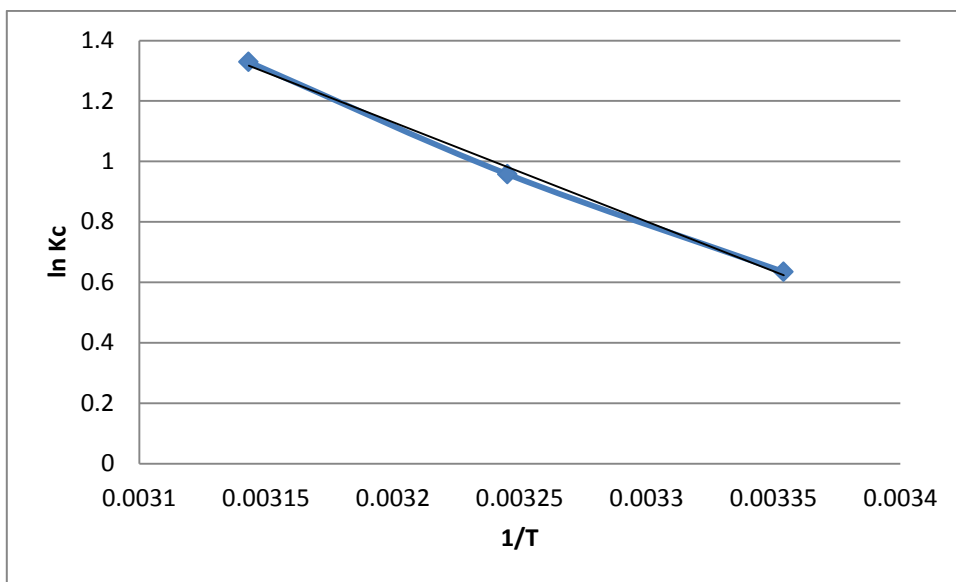


Figura 42. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Cd en SM.

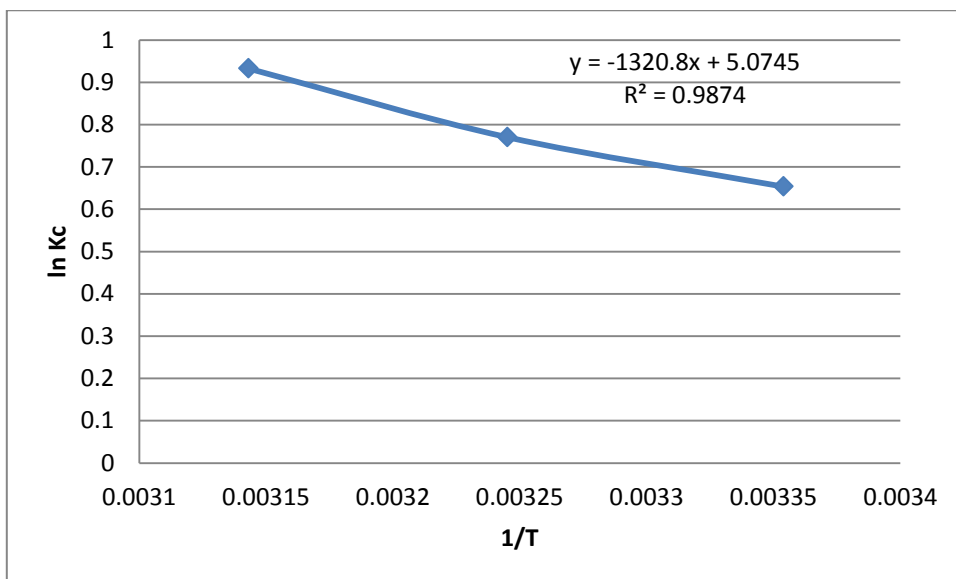


Figura 43. Grafica de $\ln K_c$ vs. $1/T$ para la adsorción de Pb en SM.

Los valores de ΔH , ΔS y ΔG se muestran en la [Tabla 11](#) para SM-Cd y SM-Pb. El valor negativo del cambio de entalpía (ΔH) muestra que el proceso de adsorción de Cd y Pb es exotérmico. El valor ΔH también proporciona información sobre el tipo de adsorción, física o química si el valor de ΔH está en el rango de 0.5 a 5 kcal/mol (2.1 a 20.9 kJ/mol), la adsorción tiene lugar físicamente mientras que esta entre 20.9 y 418.4 KJ/mol, la adsorción se produce químicamente (Smith, 1981). Los valores de ΔH calculados revelan que la

eliminación de Cd y Pb tiene lugar mediante fisisorción. El valor positivo del cambio de entropía (ΔS) refleja reversibilidad en el proceso.

Los valores del cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) son negativos, lo cual indica que el proceso de adsorción ocurre espontáneamente. Los valores de ΔG aumentan con incremento en la temperatura, lo que sugiere que el proceso de adsorción es menos espontáneo a altas temperaturas. Además, el aumento de los valores de ΔG con el aumento de la temperatura muestra un incremento en la viabilidad de la adsorción a altas temperaturas.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos calculados para biosorción de Cd y Pb en SN.

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)		
SM-Cd			298.15 K	308.15 K	318.15 K
	-24697.09	88.1	-24995.2	-25005.2	-25015.2
SM-Pb			298.15 K	308.15 K	318.15 K
	-11004.93	42.34	-11303.1	-11313.1	-11323.1

9. CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos se determinó que las partículas de semillas de guayaba presentan capacidad de biosorción de cadmio y plomo y al modificarlas se incorporan grupos funcionales que incrementan dicha capacidad. Estos experimentos sobre la capacidad de semillas de guayaba para eliminar el cadmio y plomo de la solución acuosa en función del pH, la dosis de adsorbente y la concentración inicial de iones metálicos. La composición y morfología del biosorbente se caracterizaron con FTIR, SEM Y potencial z. Estos experimentos demostraron la presencia de grupos carboxilo, grupos hroxilos y grupos amino en la composición de las partículas de SN y SM de guayaba proporcionó sitios de unión para los iones metálicos. La buena adsorción de cadmio y plomo en SM es probablemente una consecuencia de la micelización de los cationes de HDTMA-Br . La formación de una bicapa y micelas de cationes HDTMA-Br en la superficie del biosorbente es la fuerza impulsora de la adsorción de los iones metálicos. El modelo de Langmuir en el ajuste de las isothermas de biosorción de Cd y Pb indica que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del material y que no puede ocurrir otra biosorción en ese mismo sitio una vez que el ion metálico ocupa un lugar, lo cual indica que la adsorción del metal se da en forma de una monocapa. Los parámetros termodinámicos calculados indicaron la viabilidad, naturaleza exotérmica y espontánea de la adsorción.

La desorción de cadmio y plomo fue evaluada mediante la utilización de ácido nítrico 0.1 N durante cuatro ciclos de biosorción-desorción. Las capacidades de biosorción de cadmio y plomo fueron disminuidas tras el primer ciclo de desorción, lo cual indica una posible interacción entre los sitios de biosorción de la biomasa y los iones hidrógeno del ácido nítrico. Por lo cual se concluye, que el ácido nítrico presenta capacidades altas de desorción de cadmio y plomo. En base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede afirmar que las semillas de guayaba son un buen adsorbente para la eliminación de los iones metálicos tratados en este trabajo, y puede considerarse como un adsorbente potencial para el tratamiento de aguas residuales que contengan iones Pb y Cd puesto que la semilla de guayaba es un producto de desecho agroindustrial de fácil adquisición y de bajo costo y tiene una capacidad considerablemente alta de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., & Barberis, R. (2002). Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*, 119(2), 177-193.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00333-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00333-5)
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. (2003). Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 7.
- Ali, I. (2012). New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 112(10), 5073-5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
- Antonio Yam Tzec, J., Villaseñor Perea, C. A., Romantchik Kriuchkova, E., Soto Escobar, M., & Peña Peralta, M. Á. (2010). Una revisión sobre la importancia del fruto de Guayaba (*Psidium guajava* L.) y sus principales características en la postcosecha. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 19(4), 74-82.
- Apreutesei, R., Catrinescu, C., & Teodosiu, C. (2008). Surfactant-Modified Natural Zeolites for Environmental Applications in Water Purification. *Environmental engineering and management journal*, 7, 149-161. <https://doi.org/10.30638/eemj.2008.025>
- Bajpai, S., & Chaudhuri, M. (1999). Removal of Arsenic from Ground Water by Manganese Dioxide-Coated Sand. *Journal of Environmental Engineering*, 125(8), 782-784.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1999\)125:8\(782\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(782))
- Balouch, A., Kolachi, M., Talpur, F. N., Khan, H., & Bhangar, M. I. (2013). *Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents*. 2013. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.45028>

- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P., & Bennett, T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Research*, 30(11), 2609-2620.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00161-3)
- Blanco Hernández, A. L., Alonso Gutiérrez, D., Jiménez de Blas, O., Santiago Guervós, M., & Miguel Manzano, B. de. (1998). Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Revista Española de Salud Pública*, 72(1), 53-65.
- Boamah, P. O., Huang, Y., Hua, M., Zhang, Q., Wu, J., Onumah, J., Sam-Amoah, L. K., & Boamah, P. O. (2015). Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives—A mini-review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 113-120.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.012>
- Brillas, E., & Cabot, P.-L. (2004). *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century*. Edicions Universitat Barcelona.
- Bruuer, H. (1986). Adsorption Technology: A Step-by-step Approach to Process Evaluation and Application. Herausgeg. von F. L. Slejko. Marcel Dekker. Inc., New York-Basel 1985. X, 240 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., \$ 55, –. *Chemie Ingenieur Technik*, 58(6), 531-531.
<https://doi.org/10.1002/cite.330580625>
- Burt, R., Wilson, M. A., Keck, T. J., Dougherty, B. D., Strom, D. E., & Lindahl, J. A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 51-67.
[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00140-5)
- C. Igwe, J., & A. Abia, A. (2007). Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(4), 0-0. <https://doi.org/10.2225/vol10-issue4-fulltext-15>

- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 13.
- Chassary, P., Vincent, T., & Guibal, E. (2004). Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: A strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 137-149. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.018>
- Chen, J., & Yiaccoumi, S. (1997). Biosorption of Metal Ions from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology*, 32(1-4), 51-69. <https://doi.org/10.1080/01496399708003186>
- Cheng, D., Zhaoxia, L., Yan, J., & Jianxiang, J. (2008). Adsorption Behavior of P-Chlorophenol on the Reed Wetland Soils. En *Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 1, p. 4213). <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2008.552>
- Chu, K. H. (2002). Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 90(1), 77-95. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00332-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00332-6)
- Cortes M, R. (2007). *Effect of the modification of a natural mexican zeolite in the sorption of cadmium and 4-chloro phenol; Efecto de la modificacion de una zeolita natural mexicana en la sorcion de cadmio y 4-clorofenol*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/21003840>
- Cuervo, L., Folch-Mallol, J., & Quiroz Castañeda, R. (2021a). *Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol*.
- Cuervo, L., Folch-Mallol, J., & Quiroz Castañeda, R. (2021b). *Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol*.
- Cuizano, N. A., Reyes, U. F., Dominguez, S., Llanos, B. P., & Navarro, A. E. (2010). Relevancia del PH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(2), 123-130.

- Dávila-Estrada, M., Ramírez-García, J. J., Díaz-Nava, M. C., & Solache-Ríos, M. (2016). Sorption of 17 α -Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite-Rich Tuff from Aqueous Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(5), 157. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2850-y>
- Dayananda, D., Sarva, V. R., Prasad, S. V., Arunachalam, J., & Ghosh, N. N. (2014). Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 248, 430-439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.064>
- Dzul Erosa, M. S., Saucedo Medina, T. I., Navarro Mendoza, R., Avila Rodriguez, M., & Guibal, E. (2001). Cadmium sorption on chitosan sorbents: Kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, 61(3), 157-167. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00166-9)
- Dávila, O., GOMEZ BERNAL, J. M., & Ruíz-Huerta, E. (2012). *Plants and Soil Contamination with Heavy Metals in Agricultural Areas of Guadalupe, Zacatecas, Mexico*. <https://doi.org/10.5772/31062>
- Elzinga, E. J., & Sparks, D. L. (2007). Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1), 53-70. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.061>
- Flores Rojas, A. I., & 486198. (2015). *Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano*. <https://ninive.uaslp.mx/xmlui/handle/i/3906>
- Freeman, H. M. (1989). *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*. <https://www.osti.gov/biblio/6701098>
- Garces Jaraba, L. E., & Coavas Romero, S. C. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales* [Thesis, Universidad de Cartagena]. <https://repositorio.unicartagena.edu.co/handle/11227/140>

- García-Hernández, J., Cadena-Cárdenas, L., Betancourt-Lozano, M., García-De-La-Parra, L. M., García-Rico, L., & Márquez-Farías, F. (2007). Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 89(3), 507-522. <https://doi.org/10.1080/02772240601165594>
- Geethamani, C. K., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. (2013). Fluoride sorption by treated fly ash: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(3), 381-392. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0128-7>
- Gómez-Duarte, O. (2018). Contaminación de agua en países de bajos y medianos recursos es un problema de salud pública global. *Revista de la Facultad de Medicina*, 66(1), 7-8. <https://doi.org/10.15446/revfacmed.v66n1.70775>
- González, M. P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Prádanos, P., Palacio, L., Martínez, F., Martín, A., & Hernández, A. (2006). Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the charge density of a nanofiltration membrane. *Desalination*, 200(1), 361-363. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.363>
- Gosselin, D. C., Harvey, F. E., & Frost, C. D. (2001). Geochemical Evolution of Ground Water in the Great Plains (Dakota) Aquifer of Nebraska: Implications for the Management of a Regional Aquifer System. *Groundwater*, 39(1), 98-108. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2001.tb00355.x>
- Goswami, S., & Ghosh, U. C. (2005). Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA*, 31(4), 597-602. <https://doi.org/10.4314/wsa.v31i4.5150>
- Haggerty, G. M., & Bowman, R. S. (2002, mayo 1). *Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite* (world) [Research-article]. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es00052a017>

- Hasan, S., Ghosh, T. K., Viswanath, D. S., & Boddu, V. M. (2008). Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 826-837. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.078>
- Hincapié Mejía, G., Cardona Cuervo, S., & Ríos, L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 97-118. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10941>
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & McKay, G. (2001). Removal of Lead(II) from Effluents by Sorption on Peat Using Second-Order Kinetics. *Separation Science and Technology*, 36(2), 241-261. <https://doi.org/10.1081/SS-100001077>
- Huang, Z., Pan, X.-D., Wu, P.-G., Han, J.-L., & Chen, Q. (2014). Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control*, 36(1), 248-252. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.08.036>
- Ji, Y. (2015). 16—Membrane technologies for water treatment and reuse in the gas and petrochemical industries. En A. Basile, A. Cassano, & N. K. Rastogi (Eds.), *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (pp. 519-536). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00016-2>
- Jiménez-Castañeda, M. E., & Medina, D. I. (2017). Use of Surfactant-Modified Zeolites and Clays for the Removal of Heavy Metals from Water. *Water*, 9(4), 235. <https://doi.org/10.3390/w9040235>
- Kumar, R., Bishnoi, N. R., Garima, & Bishnoi, K. (2008). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.004>

- Kuncoro, E. P., Roussy, J., & Guibal, E. (2011). Mercury Recovery by Polymer-Enhanced Ultrafiltration: Comparison of Chitosan and Poly(Ethylenimine) Used as Macroligand. *Separation Science and Technology*. <https://doi.org/10.1081/SS-200042646>
- Kuyucak, N., & Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7), 809-814. <https://doi.org/10.1002/bit.260330703>
- Lara, M. de los Á. M. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados* [Http://purl.org/dc/dcmitype/Text, Universidad de Granada]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=71686>
- Lata, S., Singh, P., & Samadder, S. (2015). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>
- Liu, X., & Lee, D.-J. (2014). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology*, 160, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053>
- Martín Romero, F., & Gutiérrez Ruíz, M. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 43-53. <https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n1a3>
- Marungrueng, K., & Pavasant, P. (2007). High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresource Technology*, 98(8), 1567-1572. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.010>
- Menoud, P., Cavin, L., & Renken, A. (2000). New Regeneration Process of Heavy-Metal-Loaded Chelating Resins. *Chemical Engineering & Technology*, 23(5), 441-447. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200005\)23:5<441::AID-CEAT441>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200005)23:5<441::AID-CEAT441>3.0.CO;2-G)

- Muñoz, N. M. N. (2009). *Determinación de plomo y cadmio en hierbas medicinales* [Thesis, Universidad de Belgrano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Carrera de Farmacia]. <http://repositorio.ub.edu.ar/handle/123456789/1644>
- Nemerow, N. L., & Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Ediciones Díaz de Santos.
- Nom-001-semarnat-1996.pdf*. (s. f.). Recuperado 18 de enero de 2021, de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>
- Nordberg, G. (s. f.). METALES: PROPIEDADES QUIMICAS Y TOXICIDAD, Enciclopedia de salud y seguridad, en el trabajo. 2012, 76.
- Okeola, F. O., & Odebunmi, E. O. (2010). Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Agrowastes. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3), 281-289.
- Ortiz-Gutiérrez, M., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Martínez-Miranda, V., Hernández-Cristóbal, O., & Cortés-Martínez, R. (2020). Reduction and Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Guava Seeds: Kinetic and Equilibrium Studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 22(4), 36-47. <https://doi.org/10.2478/pjct-2020-0037>
- Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki, J., & Muniz, E. C. (2007). Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.059>
- Perez-Vazquez, F. J., Flores-Ramirez, R., Ochoa-Martinez, A. C., Orta-Garcia, S. T., Hernandez-Castro, B., Carrizalez-Yañez, L., & Pérez-Maldonado, I. N. (2014). Concentrations of persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals in soil from San Luis Potosí, México.

Environmental Monitoring and Assessment, 187(1), 4119. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4119-5>

Prensa de las Academias Nacionales. (s. f.). Recuperado 18 de enero de 2021, de <https://www.nap.edu/>

Puello - Silva, J., Méndez, G., Marrugo, D., Monroy, H., & Herrera, L. (2018). Determinación de metales pesados en humos metálicos presentes en ambientes informales de trabajo dedicados a la soldadura. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 47, 14-25. <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v47n1.70653>

Qi, L., & Xu, Z. (2004). Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251(1), 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.010>

Rangel-Mendez, J. R., Monroy-Zepeda, R., Leyva-Ramos, E., Diaz-Flores, P. E., & Shirai, K. (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: PH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 503-511. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.073>

Rebolledo Podleski, N., & Gómez Barros, G. (s. f.-a). *Modulo del cultivo de la guayaba* [Report]. Corporación colombiana de investigación agropecuaria - AGROSAVIA. Recuperado 21 de enero de 2021, de <https://repository.agrosavia.co/handle/20.500.12324/11915>

Rebolledo Podleski, N., & Gómez Barros, G. (s. f.-b). *Modulo del cultivo de la guayaba* [Report]. Corporación colombiana de investigación agropecuaria - AGROSAVIA. Recuperado 17 de enero de 2021, de <https://repository.agrosavia.co/handle/20.500.12324/11915>

RÍOS, M. G. (2010). *Riesgos Ambientales En La Industria*. Editorial UNED.

- Ripple, W. J., Wolf, C., Newsome, T. M., Galetti, M., Alamgir, M., Crist, E., Mahmoud, M. I., Laurance, W. F., & 15, 364 scientist signatories from 184 countries. (2017). World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. *BioScience*, 67(12), 1026-1028. <https://doi.org/10.1093/biosci/bix125>
- Rivera, M., & Elizabeth, C. (2018). *Efecto del pH en la biosorción de metales pesados (Pb+1, Cu+2, Cd+2) en solución acuosa mediante los xantatos sintetizados a partir de desechos de casacara de naranja*. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/95078>
- Rodríguez, M. del C. Z. (2012). La historia de un tesoro que se convirtió en un desastre ambiental, la Zacatecana, ejido de Guadalupe, Zacatecas. *Revista de El Colegio de San Luis*, 4, 160-194.
- Sánchez, O. (2003). *Conservación de ecosistemas templados de montaña en México*. Instituto Nacional de Ecología.
- Sandoval, G. M. (2006). *Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos*. 1, 24.
- Sankararamakrishnan, N., Sharma, A. K., & Sanghi, R. (2007). Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.043>
- Santos-Santos, E., Yarto-Ramírez, M., Gavilán-García, I., Castro-Díaz, J., Gavilán-García, A., Rosiles, R., & Suárez, S. (s. f.). *Analysis of Arsenic, Lead and Mercury in Farming Areas with Mining Contaminated Soils at Zacatecas, Mexico*. 7.
- Sarı, A., Tuzen, M., Uluözlü, Ö. D., & Soylak, M. (2007). Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 37(2), 151-158. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.04.007>

- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 46-58. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.048>
- Şengil, İ. A., & Özacar, M. (2009). Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 1488-1494. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.071>
- Sepúlveda, T. V. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación*. Instituto Nacional de Ecología.
- Sreejalekshmi, K. G., Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2009). Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 1506-1513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.002>
- Srivastava, J. (2012). *Environmental Contamination*. BoD – Books on Demand.
- Stefanova, R. Y. (2000). Sorption of metal ions from aqueous solutions by thermally activated electroplating sludge. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 35(4), 593-607. <https://doi.org/10.1080/10934520009376988>
- Sublet, R., Simonnot, M.-O., Boireau, A., & Sardin, M. (2003). Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device. *Water Research*, 37(20), 4904-4912. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.010>
- Sullivan, E. J., Hunter, D. B., & Bowman, R. S. (1998). Fourier Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the Mechanism of Chromate Sorption to Surfactant-Modified Clinoptilolite. *Environmental Science & Technology*, 32(13), 1948-1955. <https://doi.org/10.1021/es9708981>
- Suzuki, M. (1990). *Adsorption engineering*. Kodansha ; Elsevier.
- Swarnakar, A., Agrawal, N., & Tomar, R. (s. f.). *Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA –Modified*.

- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, Á., & Ruiz Rangel, V. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: Una revisión. *Ingenium*, 6(14), 11.
<https://doi.org/10.21774/ing.v6i14.189>
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109.
<https://doi.org/10.22430/22565337.209>
- Toriz, E. D. R., & Herrera, M. A. S. (2006). *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa*. 31, 6.
- Trejo-Acevedo, A., Díaz-Barriga, F., Carrizales, L., Domínguez, G., Costilla, R., Ize-Lema, I., Yarto-Ramírez, M., Gavilán-García, A., Jesús Mejía-Saavedra, J., & Pérez-Maldonado, I. N. (2009). Exposure assessment of persistent organic pollutants and metals in Mexican children. *Chemosphere*, 74(7), 974-980. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.030>
- Volesky, B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press.
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Warchoř, J., Misaelides, P., Petrus, R., & Zamboulis, D. (2006). Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1410-1416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.028>
- Weber, W. J., & 1934-. (1972). *Physiochemical processes for water quality control*.
<https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300492773>

- Weber, W. J., & Smith, E. H. (2002, mayo 1). *Simulation and design models for adsorption processes* (world) [Research-article]. American Chemical Society.
<https://doi.org/10.1021/es00164a002>
- Yáñez, L., García-Nieto, E., Rojas, E., Carrizales, L., Mejía, J., Calderón, J., Razo, I., & Díaz-Barriga, F. (2003). DNA damage in blood cells from children exposed to arsenic and lead in a mining area. *Environmental Research*, 93(3), 231-240.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.005>
- Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177. <https://doi.org/10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf>
- Zewail, T. M., & El-Garf, S. A. M. (2010). Preparation of agriculture residue based adsorbents for heavy metal removal. *Desalination and Water Treatment*, 22(1-3), 363-370.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1245>
- Zhou, Y.-F., & Haynes, R. J. (2011). A Comparison of Inorganic Solid Wastes as Adsorbents of Heavy Metal Cations in Aqueous Solution and Their Capacity for Desorption and Regeneration. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218(1), 457-470. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0659-7>

