



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

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

**Efecto de la modificación de las semillas de guayaba en la
remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas en procesos tipo
batch.**

TESIS

para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta la

I.B.Q Marel del Rosario Ortiz Gutiérrez

Director de Tesis:

Doctor en Ingeniería con énfasis en Ciencias del agua: Raúl Cortés Martínez

Morelia, Michoacán.

Julio de 2014



Esta investigación fue financiada por el proyecto **“Reducción y remoción de Cromo (VI) en soluciones acuosas mediante el uso de sorbentes naturales”**, con el apoyo de la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH, bajo la dirección del Dr. Raúl Cortes Martínez.

El trabajo de esta tesis se desarrolló en las Instalaciones del Laboratorio de análisis de alimentos de la Facultad de Químico Farmacobiología y en el Laboratorio de espectrofotometría de absorción atómica del Instituto de Investigaciones Químico-biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Raúl Cortes Martínez.

Agradezco a las autoridades de ambas instituciones por las facilidades brindadas, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la U.M.S.N.H por el apoyo financiero y las becas otorgadas para la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Raúl por la excelente dirección de este proyecto, por su apoyo y comprensión brindados en todo momento pero sobre todo por ayudarme en esta meta tan importante en mi vida. Gracias por todo.
- A los miembros del jurado Dr. Marco Martínez Cinco, Dr. Julio Cesar Orantes Avalos, Dra. Ruth Alfaro Cuevas Villanueva y Dra. Maricela Villicaña Méndez por el seguimiento y contribuciones realizadas a este trabajo.
- Al Laboratorio de Alimentos de la Facultad de Químico Farmacobiología y al Laboratorio de Espectrometría de Absorción Atómica del Instituto de investigaciones Químico Biológicas por ser parte fundamental en mi formación profesional y por las facilidades brindadas para llevar a cabo este trabajo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría
- A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por la beca complementaria otorgada en la realización de la tesis.
- De manera muy especial agradezco a mi mamá, a mis abuelas, Concepción y Amparo quienes siempre me han demostrado su apoyo y cariño incondicional
- A mi novio, Francisco Pacheco. Te agradezco tu apoyo, amor, paciencia, empatía y compañía en esta etapa tan importante.
- A todos mis amigos y compañeros en especial a: Laura Díaz, Aniceto Rocha, Víctor Ruiz, Adriana Vázquez por hacer más agradable el tiempo dedicado a este proyecto, por su apoyo y más que nada gracias por su amistad. Benjamín Villalobos por su apoyo extraordinario, su experiencia y paciencia.

*Con todo mi cariño y mi amor para las personas que hicieron todo en la vida
para que yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme y darme la mano y que
siempre estuvieron listas para brindarme toda su ayuda*

Con todo mi cariño esta tesis se las dedico a ustedes:

Francisco

Abue Concha

Mama

Abue Amparo

Contenido

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES	2
2.1	El Agua.....	2
2.2	Contaminación del agua	3
2.3	Contaminación del agua por metales pesados	4
2.4	Contaminación del agua por cromo	5
2.5	Especiación química del cromo	6
2.6	Métodos de remoción de metales pesados.....	8
2.7	Procesos de sorción	8
2.7.1	Cinética de sorción.....	9
2.7.2	Modelos matemáticos que describen la cinética de sorción.....	11
2.7.3	Equilibrio de sorción.....	13
2.7.4	Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción	15
2.8	Biosorción, una alternativa a las técnicas convencionales	18
2.8.1	Factores fisicoquímicos que afectan los procesos de biosorción.....	20
2.9	Biosorbentes.....	22
2.9.1	Modificación de biosorbentes	23
2.10	Mecanismos de remoción	27
2.10.1	Mecanismos de remoción de Cr(VI).....	27
2.11	Biosorbentes lignocelulósicos.....	31
2.12	Semillas de guayaba (<i>Psidium guajava</i>) como biosorbente	34
3.	JUSTIFICACIÓN.....	36
4.	HIPÓTESIS.....	37
5.	OBJETIVOS	38
5.1	Objetivo general	38
5.2	Objetivos específicos.....	38

6.	METODOLOGÍA	39
6.1	Plan experimental	39
6.1.1	Obtención del biosorbente.	40
6.1.2	Preparación del biosorbente.	40
6.1.3	Modificación del biosorbente.	41
6.1.4	Caracterización del biosorbente	41
6.1.5	Cinética de sorción	43
6.1.6	Pruebas de pH	44
6.1.7	Diseño experimental	44
6.1.8	Dosis óptima de biosorbente	45
6.1.9	Isotermas de sorción.....	46
7.	RESULTADOS.....	47
7.1	Caracterización.....	47
7.1.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	47
7.1.2	Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). 52	
7.2	Cinética de remoción de cromo	56
7.2.1	Semilla natural, temperatura 25°C, pH 6	56
7.2.2	Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6	58
7.3	Efecto de la temperatura en la cinética de remoción de cromo	60
7.3.1	Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6	60
7.3.2	Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 6	61
7.4	Efecto del pH en la cinética de remoción de cromo	63
7.4.1	Semilla natural, temperatura 25°C, pH 2.....	63
7.4.2	Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 2.....	65
7.5	Efecto de la interacción del pH y la temperatura en la cinética de sorción.....	67
7.5.1	Semilla natural, temperatura 45°C, pH 2.	67

7.5.2	Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2.....	68
7.6	Modelos empíricos que describen la cinética de sorción de cromo.....	70
7.6.1	Semilla natural	70
7.6.2	Semilla modificada	74
7.7	Diseño factorial 2 ²	79
7.7.1	Semilla Natural.....	79
7.7.2	Semilla Modificada	81
7.8	Dosis óptima de biosorbente	85
7.8.1	Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6	85
7.8.2	Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6	86
7.8.3	Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2	87
7.9	Isotermas de sorción	88
7.9.1	Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6.....	89
7.9.2	Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6	89
7.9.3	Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2	90
7.10	Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción de cromo.....	91
7.10.1	Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6.....	92
7.10.2	Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6.....	94
7.10.3	Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2.....	95
8.	CONCLUSIONES.....	100
	BIBLIOGRAFÍA	101
	ANEXOS	109
A1.	DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.....	109

Índice de tablas

Tabla 6.1 Diseño experimental, factorial 2^2 (Walpole <i>et al.</i> , 2007).....	44
Tabla 6.2 Diseño factorial 2^2 para SN y SM	45
Tabla 7.1. Parámetros del modelo de Pseudo segundo orden para cinética de sorción de Cr(VI) en SN y SM.....	78
Tabla 7.2 Diseño factorial 2^2 SN	80
Tabla 7.3 Tabla ANOVA para SN	81
Tabla 7.4 Diseño factorial 2^2 para SM.....	82
Tabla 7.5 Tabla ANOVA para SM.....	83
Tabla 7.6 Arreglo de medias de Duncan para SM.	84
Tabla 7.7 Resultados método de Duncan para SM	84
Tabla 7.8 Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en el sistema [SN, 45°C, pH 6].	93
Tabla 7.9. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en [SM, 25°C, pH 6].....	95
Tabla 7.10. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al procesode sorción de cromo en [SM, 45°C, pH 2]	96
Tabla 7.11. Capacidades máximas de sorción de Cr(VI) (q_0) reportadas para diferentes biosorbente.	98
Tabla 7.12. Capacidades máximas de sorción de cromo total (q_0) reportadas para diferentes biosorbentes	99

Índice de Figuras

Figura 2.1 Distribución de especies químicas de Cr(VI) en función del pH (Chen-Paul <i>et al.</i> , 2011).....	6
Figura 2.2 Distribución de especies químicas de Cr(III) en función del pH (Chen-Paul <i>et al.</i> , 2011).....	7
Figura 2.3 Tipos de isothermas de adsorción (Brunauer <i>et al.</i> , 1938)	15
Figura 2.4 Proceso de biosorción (Aguilar-Ávila, 2010)	18
Figura 2.5 Diagrama de transformación de diferentes tipos de biomasa natural en biosorbentes	24

Figura 2.6 Izquierda: Mecanismo de biosorción de Cr(VI) en biomateriales (Moon-Park <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 2.7 Estructura de la Lignina.....	32
Figura 2.8 Estructura química de la Celulosa (Quiroz <i>et al.</i> , 2009).....	33
Figura 2.9 Estructura química de la Hemicelulosa Quiroz, <i>et al.</i> , 2009	33
Figura 6.1 Plan experimental	39
Figura 6.2 Preparación de la semilla de guayaba para su uso como biosorbente..	40
Figura 6.3 Lavado ácido aplicado a las semillas de guayaba	41
Figura 7.1 . Arriba: Micrografía de una muestra de SN a)100x, b)500x y c)1500x	47
Figura 7.2 Izquierda: Microanálisis elemental de una muestra de SN.....	48
Figura 7.3 Microanálisis elemental de partícula esférica presente en la biomasa..	49
Figura 7.4 a) Micrografía de una muestra del sistema [SN, 45°C, pH 6]. b) Micrografía de una muestra del sistema [SM, 25°C, pH 6]. c) Micrografía de una muestra del sistema [SM, 45°C, pH 2]. Micrografías tomadas después del proceso de sorción de cromo, con un aumento de 500X.....	50
Figura 7.5 . Microanálisis elemental del sistema [SN, 45°C, pH 6]	51
Figura 7.6 Izquierda: Microanálisis elemental del sistema [SM, 25°C, pH 6].	51
Figura 7.7 Espectrograma de infrarrojo de SM y SN previo al proceso de sorción	52
Figura 7.8 Espectrograma de una muestra de SN antes y después del proceso de sorción	54
Figura 7.9 Espectrograma de una muestra de SM antes y después del proceso de sorción de cromo	55
Figura 7.10 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH 6].....	57
Figura 7.11 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 25°C, pH 6]	58
Figura 7.12 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 6].....	60
Figura 7.13 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 45°C, pH 6]	62
Figura 7.14 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH2].....	64
Figura 7.15 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 25°C, pH 2]	66
Figura 7.16 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 2].....	68
Figura 7.17 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 45°C, pH 2]	69
Figura 7.18. Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 25°C, pH 2].....	71

Figura 7.19 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 2]	72
Figura 7.20 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 45°C, pH 2]	73
Figura 7.21 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 45°C, pH 6]	73
Figura 7.22 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 2]	74
Figura 7.23 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 6]	75
Figura 7.24 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 45°C, pH 2]	75
Figura 7.25 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 45°C, pH 6]	76
Figura 7.26 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 6]	85
Figura 7.27 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo. Sistema [SM, 25°C, pH 6]	86
Figura 7.28 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo, sistema [SM, 45°C, pH 2]	88
Figura 7.29 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración	89
Figura 7.30 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración	89
Figura 7.31 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración	90
Figura 7.32 Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SN, 45°C, pH 6]	92
Figura 7.33 Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SM, 25°C, pH 6]	94
Figura 7.34. Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SM, 45°C, pH 2]	95
Figura 7.35 Curva de calibración para determinación de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-Vis	110

Índice de Ecuaciones

Ecuación 2.1 Ecuación de Lagergren.....	11
Ecuación 2.2 Ecuación de Elovich.....	12
Ecuación 2.3 Ecuación de Pseudo segundo orden.....	13
Ecuación 2.4 Ecuación deLangmuir.....	16
Ecuación 2.5 Ecuación de Freundlich.....	17
Ecuación 2.6 Ecuación de Sips.....	18

RESUMEN

Michoacán es el primer productor de guayaba en México. La mayor parte de la producción se industrializa, aprovechándose únicamente la pulpa, descartándose 8500 ton /año de semilla. La semilla de guayaba es considerada un residuo lignocelulósico; este tipo de residuos contienen grupos funcionales capaces de remover metales pesados. El-Nemr *et al.* (2007) demostraron que la semilla de guayaba natural posee la capacidad de biosorber Cr(VI) en solución.

La modificación química de la superficie de las semillas de guayaba puede generar un efecto positivo en la remoción de Cr(VI). Por lo que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto que tiene la modificación ácida de la superficie de las semillas de guayaba sobre su capacidad de sorción de Cr(VI).

Se realizaron experimentos de cinética y equilibrio de sorción con semilla natural (SN) y semilla modificada (SM). Los datos experimentales se ajustaron a modelos matemáticos, que describen las cinéticas y las isothermas de adsorción. Las cinéticas en conjunto con el análisis de espectroscopia de IR indican que independientemente de las condiciones de pH y temperatura, la remoción de cromo por SN y SM exhibe un comportamiento similar a una quimisorción. Las isothermas de ambos tipos de biosorbentes muestran que la adsorción del metal se da en forma de una monocapa. Además se demostró que en función de las condiciones de pH, temperatura y tratamiento químico la semilla de guayaba puede reducir químicamente el Cr(VI).

Con la aplicación de un diseño experimental del tipo factorial 2^2 se determinó que la modificación ácida de la semilla natural favorece la remoción de cromo en solución. Las condiciones de pH, temperatura y biomasa influyen en el mecanismo de remoción.

Palabras Clave: Biosorción, modificación química, Cromo, semilla de guayaba.

ABSTRACT

Michoacán is the largest producer of guavas in Mexico, nevertheless the industry only exploits the pulp, discarding approximately 8500 t/year of seed. Guava seed is considered a lignocellulosic residue; such wastes have functional groups capable of removing heavy metals. El-Nemr *et al.* (2007) showed that natural guava seeds exhibit acceptable sorption capacity Cr (VI) in solution.

The chemical modification of the outer surface of the guava seeds can generate a positive effect on the removal of Cr (VI). Therefore the objective of this study was to evaluate the effect of acidic surface modification of guava seeds in its sorption capacity of Cr (VI).

Kinetic and equilibrium sorption experiments with natural seed (SN) and modified seed (SM) were performed. The experimental data were fitted to mathematical models that describe kinetics and isotherms. This results exhibit that kinetics of SN and SM showed a similar behavior to chemisorption, regardless the conditions of pH and temperature. Furthermore isotherm models indicate that metal adsorption takes place in a monolayer form, both SN and SM. Also it was shown that depending on the conditions of pH, temperature and chemical treatment guava seeds are capable of chemically reduce Cr (VI).

A factorial experimental design was used to determine that acid modification of natural guava seeds affects positively the removal of chromium in solution. Conditions like pH, temperature and biomass type influence directly the removal mechanism: anion adsorption or adsorption coupled reduction.

Key words: Biosorption, chemical modification, Chromium, guava seeds.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más severos, entre los principales agentes contaminantes se encuentran los metales pesados, los más peligrosos son: Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn; debido a que son tóxicos a concentraciones muy bajas (trazas) (Tenorio-Rivas, 2006), no son biodegradables y a que son carcinogénicos (Kartohardjono y Lukman-Ali, 2009).

El cromo es un contaminante común y muy tóxico introducido en las aguas naturales a partir de una variedad de aguas residuales industriales. El Cr(III) y el Cr(VI) son los estados de oxidación del cromo más estables en el medio ambiente natural. El Cr(VI) es más tóxico y mutagénico que el Cr(III), en consecuencia, el Cr(VI) se considera un contaminante prioritario en muchos países (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales son costosos e ineficientes a bajas concentraciones del metal. La biosorción es una tecnología alternativa para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados. Es eficaz, económica y “amigable” con el medio ambiente; debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y buena capacidad de adsorción, se han preparado biosorbentes a partir de residuos lignocelulósicos. Dichos sorbentes pueden ser modificados física o químicamente para mejorar la eficiencia del proceso de sorción y la estabilidad del material, permitiendo su aplicación a largo plazo e incrementando su atractivo económico.

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la modificación de las semillas de guayaba como biosorbente en la remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas, aprovechando desechos agroindustriales con amplia disponibilidad en el estado de Michoacán, como alternativa de solución a la contaminación de aguas con Cr(VI).

2. ANTECEDENTES

2.1 El Agua

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Es esencial para todos los sistemas vivos, su fórmula química es H_2O y se le considera como un recurso limitado, que a diferencia de otros no puede ser sustituido en sus aplicaciones (Hidalgo-Vázquez, 2010).

El 70% de la superficie del mundo está cubierta de agua. Solo el 2.5% del volumen total es agua dulce, mientras que el 97.5% es agua salada. Casi el 77% de esa agua dulce está congelada en los casquetes polares y glaciares, del 23% restante, la mayor parte (el 22.5%) se presenta como humedad del suelo o se encuentra en profundos acuíferos subterráneos inaccesibles. Menos del 1% de los recursos del agua dulce del mundo están al alcance del consumo humano en ríos y lagos (Tomás-Pontón, 2008).

En México la población se ha desarrollado de manera inversa a la relación con la disponibilidad de agua, 76% de la población vive donde se localiza tan sólo 20% del agua dulce disponible, dando como resultado la sobreexplotación de los acuíferos y las costosas transferencias de una cuenca a otra. La falta de cultura sobre la conservación del agua y la contaminación, han causado graves impactos sociales, económicos, políticos y ambientales (Chávez-Cortés, 2007).

La mayoría de los cuerpos de agua superficial del país reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola o pecuario. Se considera que del 24 al 49% de los cuerpos de agua superficiales se encuentran en el rango de poco a muy contaminados, mientras que sólo el 7% presenta una calidad excelente (Aguilar-Ávila, 2010).

2.2 Contaminación del agua

Uno de los problemas ambientales más severos es la contaminación del agua. Un contaminante de agua es cualquier sustancia que altera las propiedades fisicoquímicas y biológicas del agua. Una sustancia se convierte en contaminante cuando excede una concentración o estándar aceptable.

La contaminación natural del agua está relacionada principalmente con áreas donde se encuentran elementos o compuestos naturales como (rocas, suelo, aire) que contienen sustancias tóxicas como Pb o As; además el agua recoge muchas sustancias durante su recorrido por zonas agrícolas e industriales; la contaminación por herbicidas, plaguicidas, fertilizantes y residuos de la actividad humana, son algunas de las fuentes antropogénicas de contaminación del agua (Hidalgo-Vázquez, 2010).

El desarrollo tecnológico e industrial ha contribuido al aumento de la contaminación del agua, los efluentes que las industrias generan contienen una gran variedad de contaminantes, entre ellos, metales pesados (plomo, cobre, cadmio, zinc, arsénico, entre otros) (Aguilar-Ávila, 2010).

La salud está íntimamente relacionada con una buena calidad del agua. El agua contaminada atenta contra la vida de numerosos organismos acuáticos y sus efectos pueden manifestarse a lo largo de toda la cadena trófica, repercutiendo finalmente en el hombre (López-Leal, 2009).

2.3 Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la tabla periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 . Un rasgo distintivo de los metales pesados es que, aun cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como: Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo; se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Cañizares-Villanueva, 2000). Algunos metales pesados tóxicos son: Hg, Cd, Cr, Pb, Zn, Cu, T, y el metaloide As. Son componentes naturales de la corteza terrestre y se incorporan en menor grado a nuestros cuerpos vía el alimento, el agua potable y el aire.

La fuente de contaminación por metales pesados en los cuerpos de agua puede darse de forma natural sin embargo, proviene principalmente de procesos metalúrgicos, producción de baterías, galvanoplastias, metalurgia extractiva, tenerías, soluciones de colorantes, etc. (Aguilar-Ávila, 2010).

Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado elemental, lo que implica que no sufren modificaciones, o enlazados en varios complejos con sales (Cañizares-Villanueva, 2000). En las aguas superficiales, los metales pesados existen asociados con coloides, partículas y como fase disuelta, aunque debido a su baja solubilidad estos últimos suelen presentarse en concentraciones muy bajas, en forma iónica o como complejos organometálicos (Aguilar-Ávila, 2010).

El valor de uso de los cuerpos de agua disminuye con la persistencia de los metales pesados, ya que implica cambios físicos, químicos y biológicos en el agua (turbidez, viscosidad, aumento de la demanda química de oxígeno, cambios de pH, etc.). Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, se les ha dado prioridad a los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficiales y subterráneos, como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente.

Aun cuando los metales pesados se encuentran presentes en cantidades bajas a niveles de trazas, la recalcitrancia y persistencia que presentan en cuerpos de agua implica que, a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración pueda llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica (Cañizares-Villanueva, 2000).

2.4 Contaminación del agua por cromo

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado, brillante y muy resistente frente a la corrosión. Se produce a partir de la cromita (FeCr_2O_4) y puede existir en tres estados de valencia Cr^{2+} , Cr^{3+} y Cr^{6+} , siendo los dos últimos los más frecuentes (Tenorio-Rivas, 2006).

El cromo se introduce en los cuerpos naturales de agua procedente de industrias como: galvanoplastia, curtido del cuero, industrias de cemento, de acero, fotografía, productos químicos inorgánicos (Tariq-Najim y Yassin-Suhad, 2009), tintas, colorantes, producción de aleaciones, pinturas corrosivas y las industrias de fabricación de aluminio (El- Nemr *et al.*, 2007).

Los riesgos sobre la salud asociados a la exposición a cromo dependen del estado de oxidación en que se encuentre. El cromo metal y los compuestos de Cr(III) no son considerados un riesgo debido a su casi nula o baja toxicidad (Tenorio-Rivas, 2006). El Cr(III) es esencial para los animales y plantas y es importante en el metabolismo de las grasas y los azúcares, en exceso puede causar reacciones alérgicas en la piel y cáncer (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010). El Cr(VI) es más tóxico y mutagénico debido a su mayor solubilidad en agua, rápida permeabilidad a través de las membranas biológicas y a su facilidad para interaccionar con macromoléculas intracelulares (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008). Posee alta movilidad en suelo y puede ser adsorbido por la piel (Nilanjana *et al.*, 2010). Además, el Cr(VI) es carcinogénico y teratogénico para los mamíferos (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008); en el humano causa daños en el hígado,

congestión pulmonar e irritación de la piel que resulta en la formación de úlceras (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010). En consecuencia, el Cr(VI) se considera un contaminante prioritario en muchos países (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008). La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha limitado la concentración de cromo total en agua potable a 0.05 mg/L (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

2.5 Especiación química del cromo

Se define como especiación química a la distribución de un elemento químico particular, entre las diferentes formas en las cuales puede existir (especies), en un medio determinado (Castañe *et al.*, 2002). La concentración total de un metal se encuentra repartida en distintas especies químicas. Por lo tanto, la medición del contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad depende de la especie química en la que se encuentren asociados (Gonzales-Flores *et al.*, 2009).

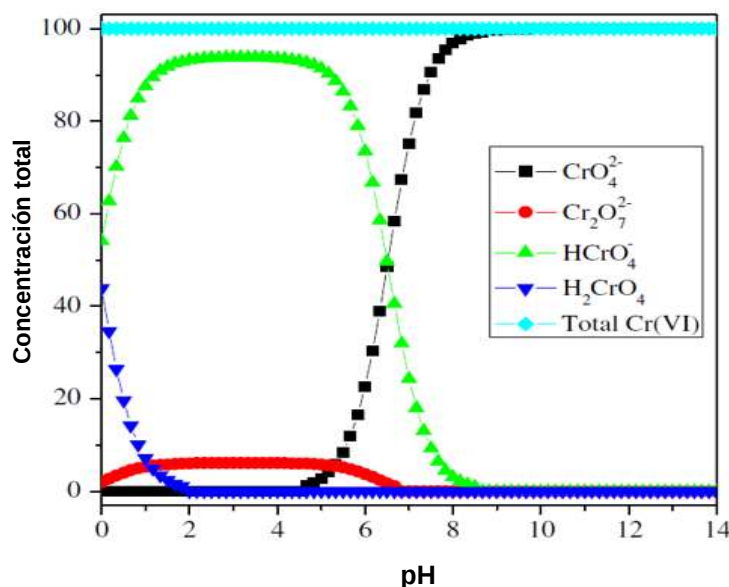


Figura 2.1 Distribución de especies químicas de Cr(VI) en función del pH (Chen-Paul *et al.*, 2011)

En la Figura 2.1 Distribución de especies químicas de Cr(VI) en función del pH (Chen-Paul *et al.*, 2011) Se aprecia la especiación química de Cr(VI). Las especies químicas en las cuales existe el Cr(VI) en solución son cinco principalmente: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, su distribución depende del pH y la concentración del metal, a valores de pH entre 2.0 y 6.0 las especies de Cr(VI) en solución son: HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a valores de pH menor a 2.0, las principales especies son $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ y Cr_3O_{10} , a pH mayor a 6 podemos encontrar CrO_4^{2-} (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).

El Cr(III) en solución se presenta como: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, CrO_2 , Cr_2O_3 (sólido). A valores de pH entre 0 y 2 la especie predominante es Cr^{3+} , entre los rangos de 2 a 5 se tiene una mezcla variable de las cuatro especies, a valores de pH mayores a 5 predomina el Cr_2O_3 . En la Figura 2.2 Distribución de especies químicas de Cr(III) en función del pH (Chen-Paul *et al.*, 2011). 2 se presenta la especiación química para Cr(III).

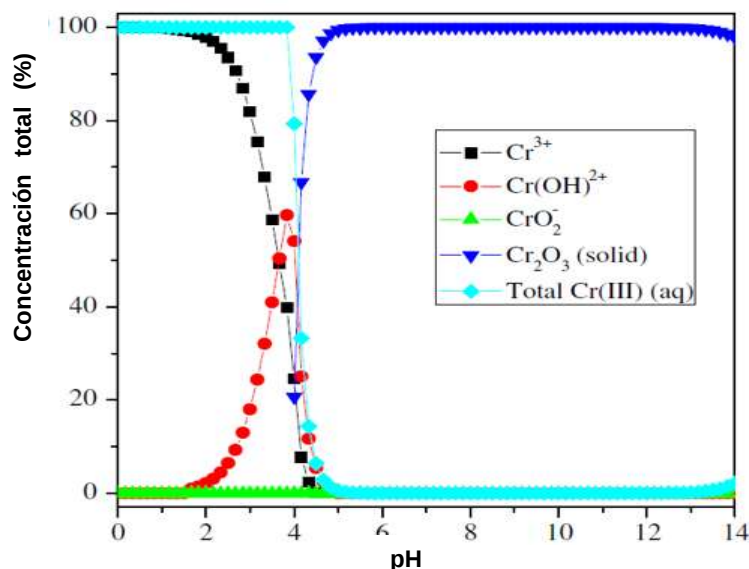


Figura 2.2 Distribución de especies químicas de Cr(III) en función del pH (Chen-Paul *et al.*, 2011).

2.6 Métodos de remoción de metales pesados

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación; estos métodos pueden resultar costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es significativamente baja, debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización, además el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación (Cañizares-Villanueva, 2000).

Los métodos para la remoción de Cr(VI) de las aguas residuales industriales son la reducción química a Cr(III) con anhídrido sulfuroso, ácido sulfuroso, bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio, seguida de la precipitación bajo condiciones alcalinas (principalmente como hidróxido de cromo); así como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la adsorción con carbón activado; estos métodos requieren grandes cantidades de productos químicos o de energía, son costosos y generan lodos tóxicos u otros residuos que son difíciles de manipular y tratar (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

Por consiguiente, es de considerable interés desarrollar métodos novedosos, económicos, seguros y “amigables” con el medio ambiente para remover metales pesados de las aguas residuales industriales.

2.7 Procesos de sorción

El término sorción, que 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.

La adsorción se considera como una operación de separación gas-sólido o líquido-sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, normalmente en lechos fijos (López-Leal, 2009).

La adsorción es el proceso de unión y remoción de ciertas sustancias de una solución, mediante el uso de un adsorbente. Se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, dipolo, o por atrapamiento en tamices moleculares, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La adsorción activada o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente; incluye el intercambio iónico, coordinación, quelatación e involucra altas energías de enlace entre el adsorbente y la especie metálica. Los enlaces que se forman entre las moléculas de soluto y los grupos químicos, tienen todas las características de un verdadero enlace químico. La quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente (Aguilar-Ávila, 2010).

Algunos de los principales adsorbentes son: carbón activado, alúmina activada, silica gel y zeolitas; sin embargo, prácticamente casi todo material poroso, o con sitios activos en su superficie puede llegar a ser un adsorbente útil, entre ellos se encuentran distintos tipos de minerales y materiales biológicos (biosorbentes) (Cortés-Martínez, 2007).

2.7.1 Cinética de sorción

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 (Cortés-Martínez, 2007).

La adsorción de un adsorbato se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas (Slejko, 1985; Weber, 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).

2.7.2 Modelos matemáticos que describen la cinética de sorción

Los procesos de adsorción se pueden evaluar y describir por ecuaciones matemáticas, mediante diferentes modelos. Hoy en día hay varios modelos matemáticos empíricos, los cuales son utilizados para determinar los parámetros cinéticos.

Modelo cinético de primer orden (Lagergren)

En varios casos las cinéticas han sido descritas por medio de la ecuación de primer orden de Lagergren (Ecuación 2.1), la cual se basa principalmente en la capacidad de adsorción del sólido (adsorbente), donde a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Mathialagan y Viraraghavan, 2003):

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

Ecuación 2.71 Ecuación de Lagergren

Dónde:

q_e = concentración de soluto removido en el equilibrio por cantidad de adsorbente (mg/g)

q_t = concentración de soluto removido en tiempo t por cantidad de adsorbente (mg/g)

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

t = tiempo (min)

Modelo de Elovich

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich (Ecuación 2.2), es utilizada comúnmente para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos; sin embargo, se ha utilizado para describir la sorción de contaminantes en soluciones acuosas (Cheung *et al.*, 2001; Cheung *et al.*, 2000) y se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = \left(\frac{1}{b} (\log ab) \right) + \left(\frac{1}{b} \log \left(t + \frac{1}{ab} \right) \right)$$

Ecuación 2.72 Ecuación de Elovich

Donde

q_t = concentración de soluto adsorbido al tiempo t (mg/g)

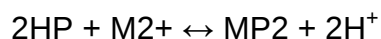
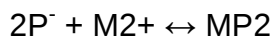
a = velocidad de sorción inicial (mg/g min)

b = constante de desorción (g/mg)

t = tiempo (min)

Modelo de pseudo-segundo orden

Ho y colaboradores (2001) utilizaron un modelo basado en una ecuación de *pseudo-segundo orden* para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones (Ho y McKay, 1999):



Donde, M es un ion metálico, P y HP son sitios polares en el adsorbente; de donde se obtiene el modelo matemático y se asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de sorción al equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema (Ho y McKay, 1999). La expresión de velocidad para la sorción se describe en la Ecuación 2.3.

$$qt = \frac{K_2 t q_e^2}{1 + (K_2 t q_e)}$$

Ecuación 2.73 Ecuación de Pseudo segundo orden

Dónde:

k_2 = constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg.h).

q_e = concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

q_t = concentración del ion adsorbido a un tiempo dado, t (mg/g)

2.7.3 Equilibrio de sorción

Cuando el adsorbente está en contacto con el adsorbato 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 (López-Leal, 2009). Es fundamental conocer el equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente, ya que posibilita el diseño de las condiciones de operación (presión y temperatura de trabajo), además de establecer algunas particularidades del adsorbente. La forma más usual de representar el equilibrio de sorción es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (q_e) como función de la concentración de soluto remanente en la solución al tiempo de equilibrio (C_e) a una temperatura fija. Esto se conoce como isoterma de adsorción. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido se incrementa al

umentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa (Cortés-Martínez, 2007).

De acuerdo con Brunauer *et al.* (1938) las isothermas de adsorción se pueden clasificar atendiendo a seis tipos (Figura 2.3).

- Tipo I: Denominada isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. Es cóncava hacia el eje de abscisas y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la concentración. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro. Corresponde a sólidos microporosos.
- Tipo II: Representa una adsorción física en monocapa y multicapa sin restricciones. El punto B indica el valor de presión para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando el principio de adsorción por multicapa. Se trata de sólidos no porosos o macroporosos.
- Tipo III: Es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Se trata también de una adsorción física en multicapas
- Tipo IV: Corresponde a adsorción en multicapas en materiales adsorbentes mesoporosos, presenta un ciclo de histéresis, asociado con la condensación capilar y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II.
- Tipo V: Se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
- Tipo VI: Representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida.

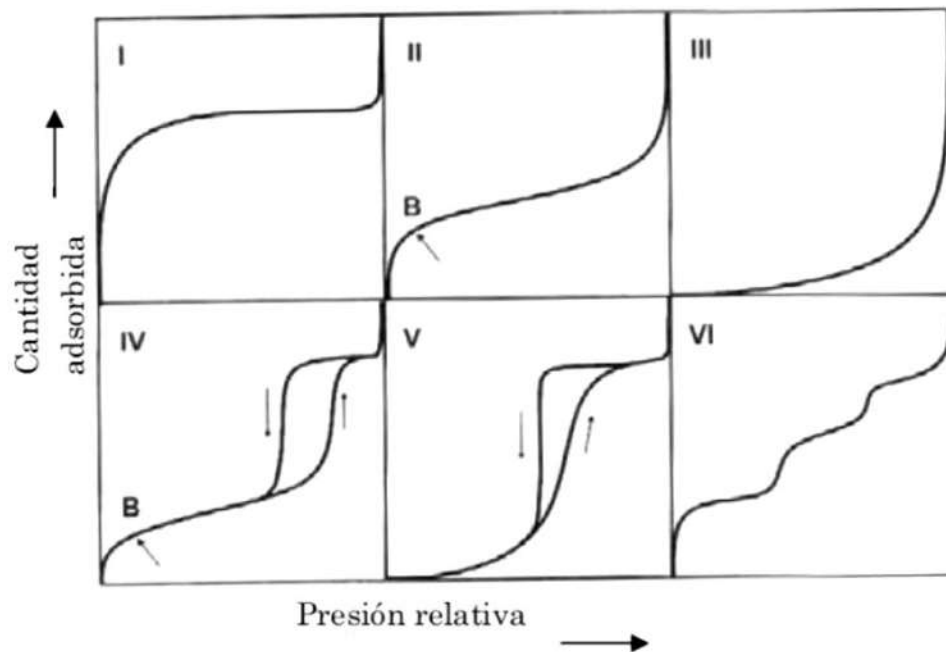


Figura 2.3. Tipos de isothermas de adsorción (Brunauer *et al.*, 1938)

2.7.4 Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción

La modelación del equilibrio de adsorción o de la capacidad de adsorción consiste en representar el estado de equilibrio. Los modelos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración de disolución dada; es decir, la modelación consiste en buscar una relación de los valores q_e y C_e . Son modelos clásicos de adsorción los de Freundlich y Langmuir, pero pueden desarrollarse otros o combinación de estos modelos clásicos

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir supone que la máxima adsorción ocurre cuando una monocapa de moléculas de adsorbato se presenta en la superficie del adsorbente (Yakup-Arica *et al.*, 2005), se asume que la energía de adsorción de cada molécula es la misma e

independiente de la superficie que se cubre (Aguilar- Ávila, 2010) y que no existe migración de las moléculas del adsorbato en la superficie adsorbente (Yakup-Arica *et al.*, 2005),

La adsorción se produce solamente en sitios definidos de la superficie del adsorbente y no tiene una interacción entre las moléculas retenidas. El número de sitios de adsorción es finito y todos son equivalentes (Cardozo *et al.*, 2011).

La Ecuación 2.4 describe este modelo:

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

Ecuación 2.4 Ecuación de Langmuir

Dónde:

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

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

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

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

Modelo de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal (Cardozo *et al.*, 2011). La ecuación de Freundlich (Ecuación 2.5) es frecuentemente utilizada para describir la adsorción de solutos sobre sólidos porosos.

Las hipótesis en las que se basa este modelo son: la adsorción es de naturaleza física, no hay asociación de las moléculas adsorbidas y la superficie del adsorbente es heterogénea (Cardozo *et al.*, 2011).

Es una expresión empírica que implica la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías (Aguilar-Ávila, 2010). Los sitios de sorción tienen distintas afinidades, primero se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto (Cardozo *et al.*, 2011).

La ecuación de Freundlich se rige por la formula general:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Ecuación 2.5 Ecuación de Freundlich

Dónde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente.

C_e = concentración de soluto en el equilibrio.

K_F = constante de equilibrio (mg/g)(L/mg)

$1/n_F$ = constante que representa el grado de heterogeneidad de la superficie.

Valores por encima de 1 muestran interacciones débiles adsorbato–adsorbente y, valores menores que 1 representan interacciones más fuerte adsorbato–adsorbente. Un valor igual a 1, asume un comportamiento tipo Langmuir.

Modelo de Langmuir-Freundlich

El modelo matemático de Langmuir-Freundlich o isoterma de Sips (Ecuación 2.6) combina las expresiones de Langmuir y Freundlich; es utilizado principalmente para describir superficies heterogéneas. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a la expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir (Cardozo *et al.*, 2011). Como regla los parámetros de la ecuación se ven afectados principalmente por las condiciones de operación como variación de pH, temperatura y concentración (Foo *et al.*, 2010).

$$q_e = \frac{q_o a_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + a_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}$$

Ecuación 2.6 Ecuación de Sips

Todos los parámetros tienen el mismo significado que en las isothermas de Langmuir y Freundlich.

2.8 Biosorción, una alternativa a las técnicas convencionales

La búsqueda de nuevos tratamientos y tecnologías para la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales ha dirigido la atención a la biosorción, método que puede ser considerado como una tecnología alternativa de tratamiento de aguas residuales (Netzahuatl-Muñoz *et al.*, 2008).

La biosorción (Figura 2.4. Proceso de biosorción (Aguilar-Ávila, 2010)) es un método biológico de control ambiental. Es parte de los procesos de sorción y consiste en una reacción rápida y reversible del metal con la superficie del biosorbente, el cual puede ser biomasa viva o muerta (Flores-Vásquez, 2001; Popuri *et al.*, 2009; Aguilar-Ávila, 2010).



Figura 2.4. Proceso de biosorción (Aguilar-Ávila, 2010)

La remoción de los metales se lleva a cabo a través de fenómenos fisicoquímicos como: adsorción, intercambio iónico o procesos metabólicos, por lo que puede ser un

método preciso y selectivo, que requiere de pocos minutos de tratamiento además de ser altamente efectivo para especies metálicas.

Involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato) (Hidalgo-Vázquez, 2010). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos (Flores-Vásquez, 2001; Aguilar-Ávila, 2010). Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determinará su distribución entre las fases sólida y líquida (Hidalgo-Vázquez, 2010).

Los grupos funcionales (hidroxilos, carboxilos, amino, fosfato, etc.) del biosorbente juegan un papel muy importante ya que son los sitios disponibles de adsorción (Aguilar-Ávila, 2010).

Una vez que el metal es retenido por el biosorbente puede ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido (decantación, flotación, filtración, centrifugación); este proceso da como resultado un flujo de agua y el biosorbente cargado de metal, el cual puede ser regenerado mediante una serie de operaciones de desorción, incinerado o apropiadamente depositado, dependiendo de factores como: costo del biosorbente, operaciones de desorción, valor económico del metal recuperado y su toxicidad, etc. (Tenorio-Rivas, 2006).

La biosorción conlleva ciclos de sorción y desorción del metal. La solución que contiene el metal puede entrar en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo, o continuo (Tenorio-Rivas, 2006).

Entre las ventajas que presenta el método de la biosorción para la remoción de metales pesados se pueden citar las siguientes: es un mecanismo de remoción eficiente, bajo costo, es una tecnología limpia; utiliza materiales naturales o residuos

agroindustriales, es al mismo tiempo una técnica de fácil implementación; el proceso de biosorción provee, en algunos casos, un rendimiento comparable al competidor comercial más cercano como las resinas sintéticas de intercambio iónico o el carbón activado (Aguilar-Ávila, 2010).

2.8.1 Factores fisicoquímicos que afectan los procesos de biosorción

En el caso de procesos de biosorción tipo lote para la remoción de contaminantes como iones metálicos, los factores de importancia incluyen: pH, temperatura, concentración inicial del metal, dosis del biosorbente, tamaño de partícula del biosorbente, velocidad de agitación y la coexistencia de otros contaminantes (Moon-Park *et al.*, 2010), sitios de unión y el pretratamiento o modificación (Tenorio-Rivas, 2006).

- **pH:** El pH de la solución acuosa tiene un efecto significativo en la remoción de los metales (Aguilar-Ávila, 2010). La especiación química de los metales en solución depende del pH de la solución, según la especie química los mecanismos de sorción varían (Tenorio-Rivas, 2006); además la actividad de los grupos funcionales presentes en el biosorbente y la competencia con otros iones existentes en la solución, también se ven afectadas por este parámetro. En general a medida que el pH de la solución aumenta, la biosorción de metales catiónicos o colorantes básicos se favorece, mientras que para metales aniónicos o colorantes ácidos se reduce (Moon-Park *et al.*, 2010).

Un pH óptimo es el que corresponde a la retención máxima del metal, para un tiempo determinado (Tenorio-Rivas, 2006).

- **Concentración del metal:** Para determinar la efectividad de un material sorbente hay que conocer cuál es la cantidad máxima de metal (la capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales establecen diferentes equilibrios de remoción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal.

- **Dosis del biosorbente:** Cantidades mayores del material generan un decremento en la cantidad de sorbato por unidad de peso del biosorbente pero incrementa la eficiencia de remoción (Moon-Park *et al.*, 2010).
- **Tamaño del biosorbente:** La reducción del tamaño de partícula es favorable debido a que producen una mayor área superficial o de contacto entre el biosorbente y el sorbato (Moon-Park *et al.*, 2010).
- **Velocidad de agitación:** Mayores velocidades de agitación mejoran la tasa de remoción del metal, minimizando la resistencia a la transferencia de masa pero puede causar daño físico a la estructura del biosorbente (Moon-Park *et al.*, 2010).
- **El pretratamiento:** Huang y Huang (1996) afirmaron que el pretratamiento de la biomasa elimina las impurezas de la superficie por lo que deja expuesto a los grupos funcionales mejorando la unión del metal con el biosorbente (Aguilar-Ávila, 2010).
- **Temperatura:** Es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción depende del calor de adsorción (cambio de entalpía). En la adsorción de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Tenorio-Rivas, 2006). La mayoría de los procesos biosorción son endotérmicos, por lo tanto temperaturas más altas favorecen la biosorción, debido al incremento en su superficie de la actividad y a la energía cinética, sin embargo las temperaturas altas pueden causar daño físico al biosorbente (Moon-Park *et al.*, 2010).
- **Cationes y aniones presentes en el agua:** La presencia de otros iones en disolución hace que estos puedan competir con el metal de interés por los sitios de unión, causando una disminución en la retención del mismo (Tenorio-Rivas, 2006).

- **Sitios de unión:** En el estudio de los biosorbentes se han identificado numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de retención de metales (hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, amida, fosfonato, fosfodiéster) (Tenorio-Rivas, 2006).

2.9 Biosorbentes

El carbón activado ha sido una opción popular como adsorbente para la remoción de contaminantes de aguas residuales (López-Leal 2009); sin embargo, es costoso y difícil de implementar en países en vías de desarrollo. Por lo tanto, existe la necesidad de establecer estrategias simples de tratamiento, consistentes y que involucren recursos locales (Cortés-Martínez, 2007).

Recientemente se han buscado materiales de bajo costo que puedan emplearse a gran escala; se han empleado adsorbentes como arcilla, aserrín, cáscaras de semillas de algodón, el tallo de maíz, xantato, lignina, quitosán, residuos de hojas de té, mazorca de maíz, corteza de árbol de nogal, fibra de coco, entre otros, que demostraron ser eficaces en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas (López-leal, 2009; Popuri *et al.*, 2009).

El uso de adsorbentes de bajo costo ha demostrado un alto potencial de remoción de cromo, en particular residuos de plantas, residuos agrícolas y residuos agrícolas lignocelulósicos.

Los residuos lignocelulósicos contienen grupos funcionales asociados a polisacáridos, lignina y celulosa como principales elementos constitutivos, se cree que en la remoción del metal ocurren procesos de sorción, involucrando dichos grupos funcionales (Aguilar-Ávila, 2010).

2.9.1 Modificación de biosorbentes

Estos nuevos biosorbentes pueden ser manipulados para mejorar su eficiencia y aplicación a largo plazo, incrementando su atractivo económico, comparado con los adsorbentes convencionales como resinas de intercambio iónico o carbón activado.

Huang y Huang (1996) afirmaron que el pretratamiento de la biomasa elimina las impurezas de la superficie, por lo que deja expuestos a los grupos funcionales mejorando la unión del metal con el biosorbente (Aguilar-Ávila, 2010).

Abraham y Sudha-Bai (2002) estudiaron el realce de la biosorción de Cr(VI) mediante la biomasa modificada de *Rhizopus nigricans*, demostrándose que la modificación del biosorbente con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico 0.1N, metanol, etanol y acetona al 50% v/v, mejoran la capacidad de sorción de cromo.

Yang y Chen (2006) reportaron la modificación de *Sargassum sp.* con varias sustancias (HCl, NaOH, CaCl₂, formaldehído, glutaraldehído). Los resultados mostraron que la modificación de la superficie del material promueve la capacidad de reducción del biosorbente; siendo importante debido a que la sorción de Cr(VI) está controlada por reacciones redox, intercambio iónico y reacciones de coordinación, donde los grupos alcohol, carboxilo, amino y sulfónico juegan un papel importante.

Las modificaciones mejoran la estabilidad química y estructural del material haciendo más eficaz su aplicación a nivel industrial e inclusive mejoran el proceso de sorción (Lugo-Lugo *et al.*, 2008).

Se ha observado, de manera general, que la modificación del material aumenta la capacidad de adsorción por medio de la unión de los sitios activos (Popuri *et al.*, 2009).

Moon-Park *et al.* (2010) señalaron que la capacidad de biosorción depende de las condiciones experimentales de pH y temperatura así como de los métodos de pretratamiento.

En la Figura 2.5. Diagrama de transformación de diferentes tipos de biomasa naturales en biosorbentes se muestran las vías para producir biosorbentes efectivos, y durables en aplicaciones a largo plazo, sugerido por Vieira y Volesky (Moon-Park *et al.*, 2010).

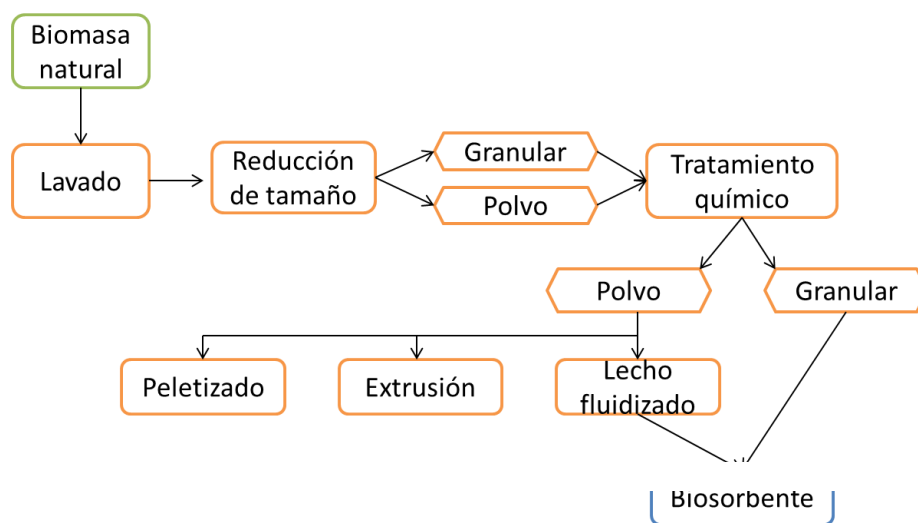


Figura 2.5. Diagrama de transformación de diferentes tipos de biomasa naturales en biosorbentes

En general existen dos tipos de tratamientos que se pueden realizar a la biomasa natural: tratamiento físico y tratamiento químico.

Modificación física

En la literatura se reportan diferentes tipos de modificaciones físicas: irradiación gamma, tratamiento térmico, liofilización, etc. Dentro de estos métodos se prefiere la reducción del tamaño de partícula, debido a que es muy simple, barata y consiste en cortar, moler o triturar el biosorbente (Park *et al.*, 2010; Lugo-Lugo, 2008). Una simple

trituration o corte de la biomasa seca puede producir partículas estables de biosorbente (Moon-Park *et al.*, 2008).

Para los procesos de biosorción tipo lote la reducción del tamaño de partícula del biosorbente incrementa la eficiencia de remoción del metal al aumentar el área superficial (área de contacto).

En general se puede mencionar que la modificación física de un biosorbente es menos efectiva que la modificación química (Park *et al.*, 2010).

Modificación química

Se han evaluado varios tipos de modificaciones químicas dentro de las cuales se tiene:

- Realce de los sitios de unión (aminación del grupo hidroxilo, carboxilación del grupo amino, etc.).
- Eliminación de posibles grupos inhibitorios (descarboxilación, deaminación).
- Insertar polímeros (por radiación, reacciones fotoquímicas o iniciación química)
- Pretratamientos o lavados con ácidos, álcalis, solventes orgánicos y otros químicos.

Entre los diversos métodos de modificación química, el lavado químico se prefiere debido a su simplicidad y eficiencia (Park *et al.*, 2010). A continuación se mencionan algunos de los efectos producidos por algunos tipos de tratamientos químicos en la remoción de Cr(VI).

Lavado alcalino

El tratamiento básico resulta en la hinchazón y desintegración de la biomasa, afecta la estabilidad operacional del biosorbente y disminuye la capacidad de sorción de cromo (Abraham y Sudha-Bai, 2002). En general los tratamientos alcalinos causan el rompimiento de la celulosa (Moon-Park *et al.*, 2005).

Lavado con solventes orgánicos

La modificación de la biomasa con formaldehído produce un entrecruzamiento de los grupos OH presentes en la superficie del biosorbente con lo que se reduce el área superficial provocando efectos de inhibición de la unión entre el Cr(VI) y los sitios activos (Abraham y Sudha-Bai, 2002).

Lavado ácido

Abraham y Sudha-Bai (2002) reportan un incremento de la capacidad de sorción de Cr(VI) en biomasa modificada mediante un tratamiento ácido y lo atribuye a la hidrólisis ácida que deja expuestos los grupos funcionales (sitios de unión) facilitando la protonación, haciendo más accesible la unión entre los iones y el sorbato.

Niu y Volesky, (2003). Mencionan que el tratamiento ácido produce la protonación de los grupos funcionales presentes en la biomasa haciendo posible la adsorción del anión Cr(VI).

Paul-Chen (2005) reporta que el tratamiento ácido expone los sitios de unión mejorando la accesibilidad del anión Cr(VI).

Moon-Park *et al.* (2005) Modifica *Ecklonia sp.* con varios ácidos fuertes y muestra el orden obtenido en la tasa de remoción de Cr(VI) $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{biomasa natural}$; sin embargo, presenta leves pérdidas de biomasa (tratamiento con HNO_3 causa 17% de pérdida de biomasa, HCl un 16% y H_2SO_4 un 15%).

Menciona además que el tratamiento ácido presenta capacidades de remoción de cromo total mayores en comparación al tratamiento básico por la exposición de grupos funcionales facilitando la protonación de los mismos haciendo más accesible la sorción del anión Cr(VI).

Para la remoción del anión Cr(VI) el pretratamiento químico que favorecen la sorción del metal es el lavado ácido.

2.10 Mecanismos de remoción

Existen una gran cantidad de tipos de biosorbentes derivados de varias formas de biomasa naturales, incluyendo bacterias, hongos, algas, residuos agrícolas, residuos lignocelulósicos, entre otros. La compleja estructura de la biomasa natural y la variabilidad en los pretratamientos y/o modificaciones implican la existencia de muchas formas mediante las cuales estos materiales remueven contaminantes.

Entender los mecanismos bajo los cuales los biosorbentes remueven los contaminantes es importante para el diseño y desarrollo del proceso de sorción. Conocer las reacciones químicas o fisiológicas que ocurren durante la biosorción permite manipular la tasa de remoción, cantidad y especificidad del sorbente, controlando así el proceso.

La biosorción de metales o colorantes ocurre principalmente por interacciones como: intercambio iónico, complejación, adsorción por fuerzas físicas, precipitación y atrapamiento en los sitios activos (Moon-Park *et al.*, 2010).

2.10.1 Mecanismos de remoción de Cr(VI)

Adsorción aniónica

Gran parte de los informes relacionados con la biosorción de Cr(VI) han afirmado que el Cr(VI) es removido de la solución acuosa por “adsorción aniónica” donde el ion cromato negativo se une a los grupos cargados positivamente presentes en la biomasa (Moon-Park *et al.*, 2005). Este mecanismo se ha reportado en los residuos lignocelulósicos.

La adsorción está asociada con el pH de la solución ya que influencia la especiación del cromo y la disociación de los grupos funcionales activos ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$).

A bajos pH's los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales lignocelulósicos se protonan, además entre pH 2 y 6 las especies de Cr(VI) en solución se encuentran en forma aniónica (HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y pueden ser adsorbidas en los sitios activos protonados del biosorbente, también se restringe la aproximación de especies catiónicas como resultado de las fuerzas de repulsión. A medida que el pH se incrementa, el grado de protonación decrece y los grupos funcionales se cargan negativamente ($\text{pH} > \text{pKa}$) por lo que no hay adsorción significativa de Cr(VI) a valores de pH mayores a 6 debido a la competencia entre las especies aniónicas (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y grupos OH^- por los sitios de adsorción (Miretzky y Fernández-Cirelli., 2010).

Se ha reportado que la remoción de Cr(VI) por este mecanismo podría haberse malinterpretado debido a errores en la medición de las especies de cromo en la fase acuosa, tiempo de contacto insuficiente requerido para el equilibrio y la falta de información del estado de oxidación del cromo unido al biosorbente (Miretzky y Fernández-Cirelli., 2010; Moon-Park *et al.*, 2008).

Adsorción acoplada a reducción

Recientemente se propone el mecanismo “adsorción acoplada a reducción” como el verdadero mecanismo de adsorción de Cr(VI) en biosorbentes naturales bajo condiciones ácidas (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010; Moon-Park *et al.*, 2005, Chen-Paul *et al.*, 2011). Se ha visto que la reducción de Cr(VI) a Cr(III) ocurre en algas inactivas, plantas vivas, plantas de humedales, bacterias, cáscara de arroz, la médula de bonote (fibra de coco) y subproductos de avena en condiciones ácidas.

Park *et al.*, (2004, 2005, 2008); Miretzky y Fernández-Cirelli (2010) y Chen-Paul *et al.* (2011), reportan que la remoción de Cr(VI) en biosorbentes naturales se lleva a cabo por medio de dos mecanismos de reducción:

- Mecanismo de reducción directa (Figura 2.6. Izquierda: Mecanismo de biosorción de Cr(VI) en biomateriales (Moon-Park *et al.*, 2008) La reducción de Cr(VI) a Cr(III) ocurre en la fase acuosa por contacto con los grupos donadores de electrones de la biomasa que tienen menor potencial redox que el Cr(VI) (+1.3V). El Cr(III) permanece en la solución o forma complejos con los grupos funcionales presentes en la biomasa.
- Mecanismo de reducción indirecta (Figura 2.6. Izquierda: Mecanismo de biosorción de Cr(VI) en biomateriales (Moon-Park *et al.*, 2008) Consiste en 3 pasos:
 - a) Unión del anión Cr(VI) a los grupos cargados positivamente presentes en la superficie de la biomasa como grupos amino y carboxilo.
 - b) Reducción de Cr(VI) a Cr(III) por grupos adyacentes donadores de electrones.
 - c) Liberación del Cr(III) a la fase acuosa debido a las fuerzas de repulsión entre los grupos funcionales cargados positivamente y el Cr(III) positivo, o la formación de complejos de Cr(III) con grupos adyacentes capaces de enlazar al cromo.

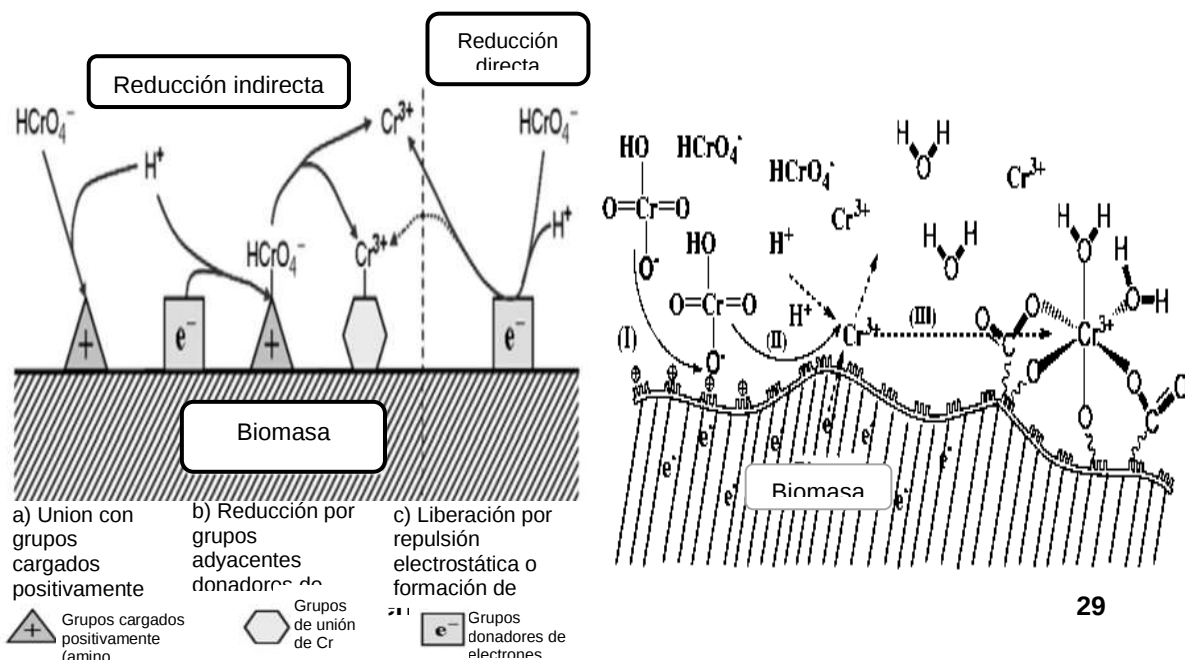


Figura 2.6. Izquierda: Mecanismo de biosorción de Cr(VI) en biomateriales (Moon-Park *et al.*, 2008)
 Derecha: Mecanismo de reducción indirecta de Cr(VI) (Chen-Paul *et al.*, 2011)

ión
 aniónica” o “adsorción acoplada a reducción” depende del sistema de biosorción (pH, temperatura, tipo de biomasa y concentración del metal) (Moon-Park *et al.*, 2005; Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).

El Cr(VI) permanece unido a la superficie de la biomasa si hay un pequeño número de grupos donadores de electrones en el biomaterial o protones en la fase acuosa (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).

Debido a que los protones participan en cada uno de los mecanismos de remoción descritos, el pH de la solución a medida que avanza el proceso de remoción aumenta por lo tanto es importante suministrar una cantidad de protones que promueva la eficiencia de la remoción (Moon-Park *et al.*, 2004).

La tasa de remoción de Cr(VI) aumenta en función del incremento de la concentración del metal, con el aumento de la dosis del biosorbente (cinética de primer orden) y con el incremento en la temperatura, debido a la naturaleza endotérmica de la reacción redox.

La influencia del pH es importante para ambos mecanismos ya que acelera las reacciones redox (Park *et al.* 2008) debido a que los protones son parte de la reacción. A bajos valores de pH los grupos funcionales de la biomasa se cargan positivamente, protonándose e incrementando la tasa de remoción del anión Cr(VI) de la fase acuosa (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).

Por su parte Park *et al.* (2005) mencionan que un pH bajo y un tratamiento ácido hacen la superficie del biosorbente más positiva y por consiguiente una tasa de remoción de Cr(VI) más rápida.

2.11 Biosorbentes lignocelulósicos

Se ha demostrado que los residuos lignocelulósicos tienen capacidades de adsorción comparables a otros adsorbentes naturales, además son de bajo costo, tienen amplia disponibilidad, procesos operacionales simples y el hecho de que su uso les provee un valor agregado a materiales que de otra forma serían considerados desechos.

Entre los residuos lignocelulósicos se incluyen: residuos de madera (aserrín, residuos de la industria papelera) y residuos agrícolas (bagazo de caña, salvado de trigo y residuos de maíz, entre otros).

Los residuos lignocelulósicos están formados principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y hemicelulosa están enlazadas a la lignina por enlaces puente de hidrogeno y enlaces covalentes.

Lignina

Es un polímero insoluble, heterogéneo, polifenólico, tridimensional, altamente ramificado, comúnmente presente en la madera y en la pared celular de las plantas. Esta molécula llena los espacios en la célula entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y pectina, confiriéndole rigidez a la pared celular, sirve como aglutinante principal para la aglomeración de fibras celulósicas y también actúa como un escudo, protegiendo a los carbohidratos fácilmente degradables (celulosa y hemicelulosa) de la hidrólisis enzimática microbiana.

La macromolécula de lignina (Figura 2.7. Estructura de la Lignina) se forma de tres precursores monolignoles metoxilados: alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, incorporados en forma de unidades de fenilpropano: p-hidroxifenil, guayacil y siringil respectivamente, unidos mediante múltiples enlace éter (C-O-C) o enlace carbono-carbono (C-C).

En la lignina se encuentran presentes una variedad de grupos funcionales que tienen la habilidad de enlazar metales pesados por la donación de un par de electrones del oxígeno para formar complejos con los iones del metal en solución: grupos hidroxilo (alifáticos y fenólicos) (9-11%), grupos metoxilo (13-26%) y grupos carbonilo (13-26%) (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010).

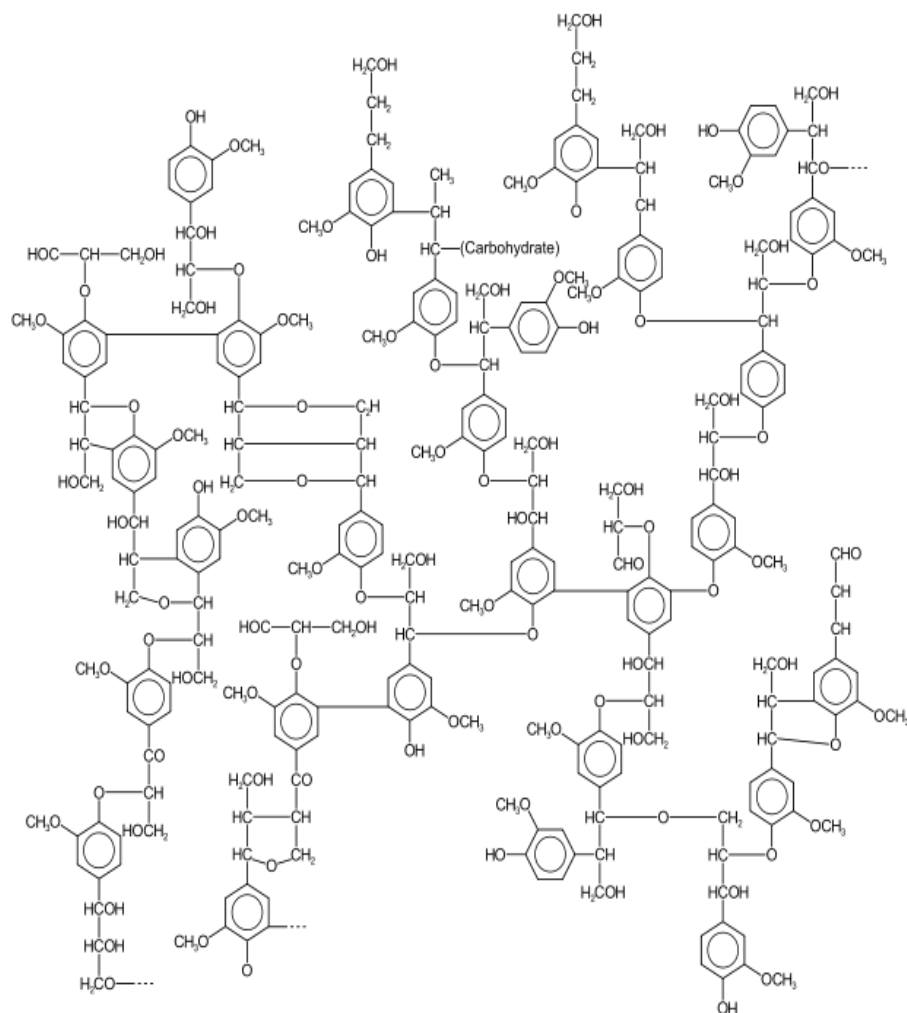
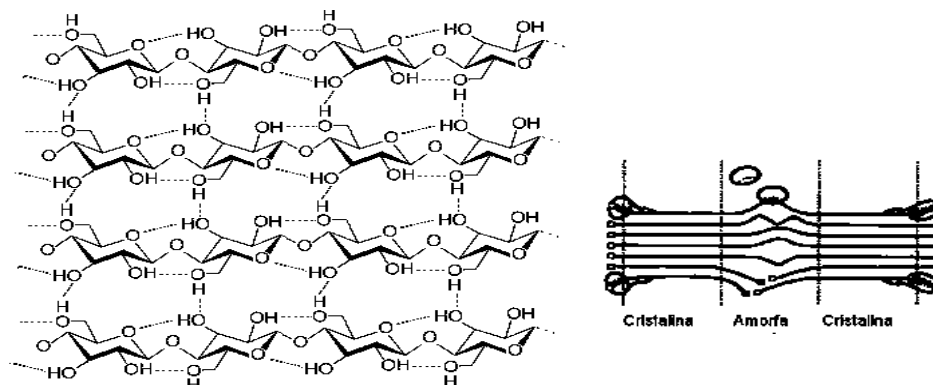


Figura 2.7. Estructura de la Lignina

Celulosa

La celulosa es un polímero de D-glucosa unido por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Quiroz *et al.*, 2009).

Figura 2.8. Estructura química de la Celulosa (Quiroz *et al.*, 2009).

Hemicelulosa

Es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, los azúcares están unidos por enlaces β -1,4 y ocasionalmente por enlaces β -1,3 (Quiroz, *et al.*, 2009).

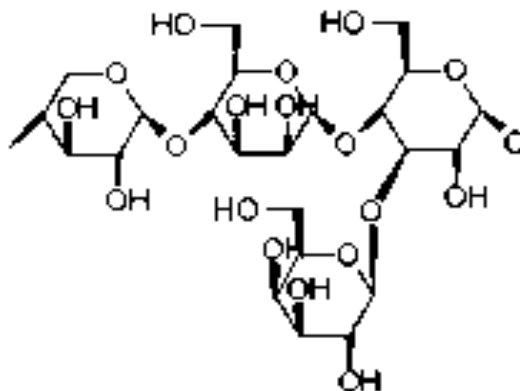


Figura 2.9. Estructura química de la Hemicelulosa Quiroz, *et al.*, 2009

Algunos de los residuos lignocelulósicos empleados como biosorbentes se han modificado con varios métodos químicos para incrementar la capacidad de sorción del metal (Miretzky y Fernandez-Cirelli, 2010).

2.12 Semillas de guayaba (*Psidium guajava*) como biosorbente

La guayaba (*Psidium guajava*) es una de las 50 especies frutales más conocidas y consumidas a nivel mundial, está ampliamente distribuida en toda la franja tropical y en algunas zonas subtropicales, tanto de forma silvestre como comercial (Silva-Moreno *et al.*, 2006).

El fruto es variable de acuerdo a las numerosas variedades en forma, tamaño y otras características (CONSETEX, 1992). Pueden ser globulares, ovoides o piriformes y tener de 2.5 a 15 cm de diámetro longitudinal (Silva-Moreno *et al.*, 2006).

En México, el cultivo de guayaba reporta una superficie de 19 mil 722 ha distribuidas en los estados de Aguascalientes, Michoacán y Zacatecas. En la actualidad Michoacán ocupa el primer lugar como productor de guayaba, generando más de 150 mil toneladas al año (ASERCA, 1998; Rivera, 1999).

El consumo de la guayaba principalmente es en fresco, sin embargo, en la época de mayor cosecha se industrializa una buena parte para la elaboración de jugo, néctar,

ate, mermelada, licor de guayaba y dulces diversos. Durante la elaboración de dichos productos se utiliza la pulpa quedando como desecho una gran cantidad de semillas. La estadística reportada del Primer Encuentro Estatal de Productores de Guayaba en Michoacán, indica que se destina a la industria aproximadamente del 8% al 13% de dicha producción, con lo cual se estima que se desechan aproximadamente 8,500 ton/año de semilla de guayaba (Rivera, 1999), agravando el problema de disposición de desechos, además de desperdiciar un recurso de valor significativo (Azemoddin y Prasad, 1994).

Las semillas de guayaba son semirredondas, de color café amarillento, constituyen del 6 al 12% en peso de la fruta dependiendo de su tipo y variedad (Aurea-Bernardino *et al.*, 2001).

La semilla de guayaba es considerada un residuo agrícola lignocelulósico, debido a su contenido de fibra aproximadamente 80-90% fibra, 8-11% fracción lipídica, 6-9% proteína y 0.5-1.5% cenizas (Vasco-Mendoza, *et al* 2005). La fibra total está compuesta de lignina 41.7%, hemicelulosa 15.5% y celulosa 28% (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010), el aceite se encuentra compuesto de los siguientes ácidos grasos: 79% linoléico, 8% palmítico, 7% oleico, 5% esteárico y el triglicérido más abundante es la trilinoleína (60%) (Vasco-Mendoza, *et al* 2005).

El-Nemr *et al.*, (2007), analizaron el proceso de transferencia de masa de Cr(VI) en la adsorción en semillas de guayaba en un estudio tipo batch, del cual los resultados indicaron que las semillas de guayaba presentan capacidades de sorción de 10.5 mg/g.

Sin embargo, no se han reportado eficiencias en la remoción de Cr(VI) mediante este tipo de biosorbente cuando sufre modificaciones químicas en su superficie.

3. JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua con metales pesados es un problema severo, debido a su alta toxicidad y a que no son química ni biológicamente degradables. Uno de los metales pesados considerados como prioritario debido a su toxicidad es el Cr(VI), por lo que es necesario evitar este tipo de contaminación y reducir su concentración en los vertidos industriales hasta niveles permisibles. Se han utilizado diversas técnicas de remoción de Cr(VI) como: reducción química, intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción con carbón activado, sin embargo estos métodos son costosos y generan residuos tóxicos difíciles de tratar. Por tal motivo se han buscado técnicas alternativas, efectivas y de bajo costo, una de ellas es la biosorción.

Recientemente se han preparado biosorbentes eficaces a base de residuos lignocelulósicos agroindustriales, reaprovechando un material que ya era considerado un desecho; sin embargo, su aplicación industrial aun es limitada debido a que presentan cierta inestabilidad química y estructural, motivo por el cual se ha modificado químicamente la superficie de dichos materiales con el objetivo de mejorar la estabilidad de la biomasa y realzar su capacidad de sorción.

Uno de los productos agrícolas con mayor presencia en el estado es la guayaba, industrializándose su pulpa, principalmente, provocando que toneladas de semillas se descarten anualmente, agravando el problema de residuos sólidos.

Considerando la alta disponibilidad en la región de este tipo de desecho lignocelulósico y sabiendo que la semilla de guayaba posee capacidades aceptables de remoción de Cr(VI) (El-Nemr *et al.*, 2007). El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la modificación química de las semillas de guayaba en su capacidad de remoción de Cr(VI) en solución acuosa en sistemas tipo lote.

4. HIPÓTESIS

La modificación ácida de la superficie de las semillas de guayaba incrementa la capacidad de remoción de Cr(VI).

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Evaluar la remoción de Cr(VI), en soluciones acuosas, con semillas de guayaba sometidas a una modificación ácida, en operación por lotes

5.2 Objetivos específicos

- Analizar las características de la semilla de guayaba para su aplicación como biosorbente de cromo.
- Analizar el efecto del pH y la temperatura sobre los procesos de remoción de Cr(VI).
- Analizar la cinética de biosorción de cromo para la semilla de guayaba, modificada (SM) y natural (SN).
- Analizar los parámetros de equilibrio en la biosorción de cromo para la semilla modificada (SM) y la semilla natural (SN) en operación por lotes (batch).

6. METODOLOGÍA

6.1 Plan experimental

En la Figura 6.1 se presenta el plan experimental llevado a cabo en este trabajo, en un de diagrama de bloques.

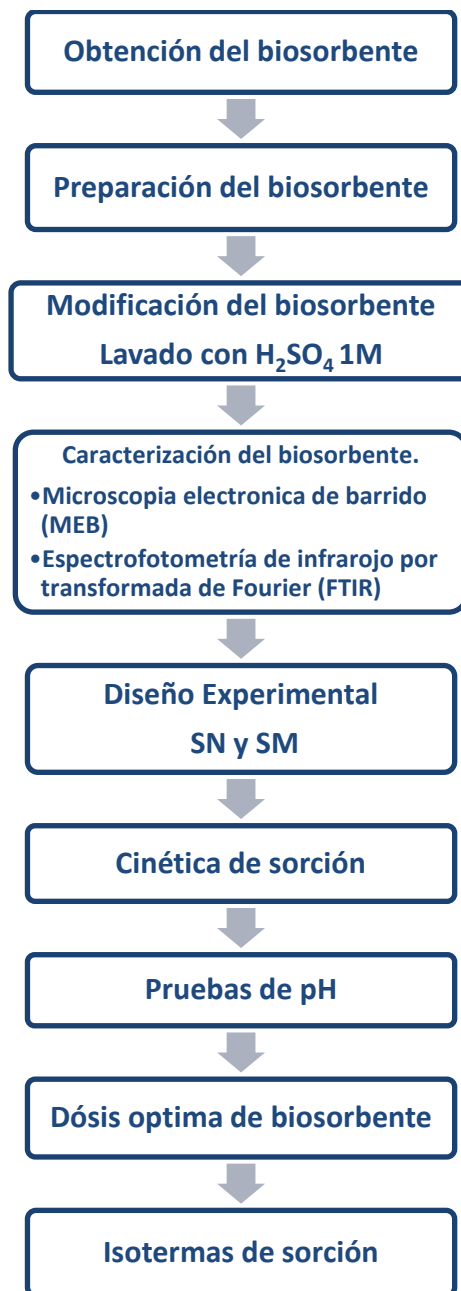


Figura 10 Plan experimental

6.1.1 Obtención del biosorbente.

Las semillas de *Psidium guajava* variedad Media China, propia de la región oriente del estado de Michoacán, específicamente del municipio de Maravatio, fueron proporcionadas por la fábrica de dulces ubicada en la ciudad de Morelia. Las semillas

fueron sometidas a un proceso de cocción a 85°C durante 1 h, antes de ser separadas de la pulpa.

6.1.2 Preparación del biosorbente.

Las semillas se lavaron con abundante agua corriente hasta eliminar los residuos de pulpa, hojas etc., posteriormente se enjuagaron con agua destilada varias veces. Se secaron a 60°C en una estufa durante 24 h (Aguilar-Ávila, 2010). Posteriormente se sometieron a un proceso de molienda en un molino de discos (manual), una vez trituradas se tamizaron seleccionando las semillas con un tamaño de partícula entre 0.5-1mm (El-Nemr *et al.*, 2007). A esta semilla preparada se le denominó semilla natural (SN) y se utilizó en los experimentos de sorción, así como en la preparación del biosorbente modificado (SM).



Figura 6.2 Preparación de la semilla de guayaba para su uso como biosorbente

6.1.3 Modificación del biosorbente.

Basándose en la literatura revisada se decidió aplicar un lavado ácido a las semillas de guayaba.

Se utilizó la técnica reportada por Moon-Park *et al.* (2005): 5g del biosorbente se mezclaron con 200 mL de la solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1M y se sometieron a

agitación constante durante 24 h a 200 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de contacto la biomasa se filtró y lavó varias veces con agua destilada, por último se secó en la estufa a 60°C durante 24 h. La semilla modificada, SM, se utilizó como biosorbente de cromo.



Figura 6.3 Lavado ácido aplicado a las semillas de guayaba

6.1.4 Caracterización del biosorbente.

La caracterización de la semilla de guayaba se llevó a cabo con la finalidad de determinar su morfología, además para identificar los grupos funcionales presentes en su superficie y cuáles de ellos intervienen en el proceso de sorción. Se realizaron los análisis que a continuación se describen.

Microscopía electrónica de barrido

Se llevó a cabo un análisis de la morfología de la biomasa mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de alto vacío. Se tomaron muestras de SN y SM antes y después del proceso de sorción y se colocaron en un portamuestras, posteriormente se les realizó un baño de cobre para obtener una buena imagen en el microscopio.

Además, a cada una de las muestras, se les realizó un microanálisis elemental, el cual es una técnica que proporciona el contenido de los principales elementos constitutivos de muestras orgánicas e inorgánicas, sólidas o líquidas.

Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de diferente naturaleza. En la espectroscopia de infrarrojo, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Para el estudio de muestras sólidas solo se tiene en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Skoog y West, 1987).

Un modo de confirmar el rol de determinados grupos activos en la biosorción de metales pesados es el análisis del biosorbente mediante espectroscopia de infrarrojo antes y después del proceso (Fourest y Volesky, 1996). Por lo tanto se realizó el análisis de espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) a la semilla de guayaba antes y después de su modificación, así como antes y después de su retención de cromo, con el propósito de determinar el efecto de la modificación ácida y los grupos involucrados en la retención del cromo.

6.1.5 Cinética de sorción

Se realizaron experimentos de contacto entre la SN y SM y la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). El experimento se efectuó a diferentes tiempos de contacto con la finalidad de establecer el tiempo en que se alcanza el equilibrio del proceso.

Basándose en la metodología reportada por El-Nemr *et al.* (2007) se pesaron por triplicado 0.1g de SN y se colocaron en tubos Falcon donde se colocó un volumen de 10mL de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a 10 mg/L de, el pH de la solución se mantuvo constante (pH 6). Los tubos Falcón se cerraron adecuadamente y se colocaron en un termo-agitador, a temperatura y agitación constante (25°C y 200 rpm). Al término de cada tiempo de contacto la muestra se filtró y el sobrenadante se colocó en frascos de plástico perfectamente cerrados para su posterior análisis de cromo. El mismo procedimiento se realizó empleando SM como biosorbente.

Con el objetivo de determinar el efecto de la temperatura en la cinética de sorción de cromo, los experimentos de contacto descritos anteriormente se efectuaron bajo las siguientes condiciones de operación: [25°C, pH 6] y [45°C, pH 6].

Análisis de cromo

La determinación de Cr(VI) se realizó siguiendo lo establecido en la NMX-AA-044-SCFI-2001, mediante un espectrofotómetro UV-Visible, ajustando el pH de las muestras y de los estándares de calibración a 1.6 ± 0.1 . (Anexo A).

La determinación de cromo total se realizó conforme a lo estipulado en la NMX-AA-051-SCFI-2001 con un espectrofotómetro de Absorción Atómica.

La concentración de Cr(III) se calculó de la diferencia entre las concentraciones de cromo total y Cr(VI) (Moon-Park *et al.*, 2005).

6.1.6 Pruebas de pH

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción del metal, se realizaron experimentos de contacto tipo lote entre SN y/o SM y la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a 10 mg/L. Se trabajó a temperatura constante (25°C) y a dos diferentes condiciones de pH (6 y 2). Los valores de pH se

ajustaron añadiendo pequeñas cantidades de las soluciones 0.1 M de HCl y/o NaOH, según el caso. La técnica anterior se basó en lo reportado por Moon-Park *et al.*, (2005). Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado

Los sobrenadantes se analizaron para determinar la concentración de Cr(VI), cromo total y Cr(III) según lo establecido en el análisis de cromo.

6.1.7 Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental de tipo factorial 2^2 . Este es un diseño que consta de k factores con dos niveles cada uno; el plan experimental requiere el estudio del efecto sobre una respuesta de k factores. Los factores y las interacciones se representan mediante letras mayúsculas, los dos niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior y superior. Estos niveles se representan mediante los dígitos -1 (nivel inferior) para las condiciones de trabajo mínimas para cada parámetro y 1 (superior) para las condiciones máximas. Cada combinación de tratamientos de un diseño 2^k se presenta mediante k dígitos, donde el primero indica el nivel de A, el segundo señala el nivel de B y el k-ésimo dígito, el nivel del factor k (Walpole *et al.*, 2007).

Tabla 6.1 Diseño experimental, factorial 2^2 (Walpole *et al.*, 2007)

No. de corrida	A	B
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1

Con el objetivo de definir las condiciones óptimas de operación para cada tipo de biosorbente, SN y SM, en el diseño 2^2 se evaluó el efecto del pH y la temperatura en la variable respuesta (constante cinética), determinada anteriormente en el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos de cinética de sorción.

A continuación se presenta el diseño 2^2 para cada uno de los biosorbentes: SM y SN.

Tabla 6.2 Diseño factorial 2^2 para SN y SM

A: Temperatura	-1	25 °C
	1	45 °C
B: Ph	-1	2
	1	6

Factorial= 2

k= 2

n= 1

6.1.8 Dosis óptima de biosorbente

Con el objetivo de determinar una dosis óptima de biosorbente a la cual se tiene una mayor remoción del metal se realizaron experimentos de contacto, basados en la técnica empleada por El-Nemr *et al.* (2007). 10 mL de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de 10 mg/L se pusieron en contacto con diferentes concentraciones de SN: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.17 y 0.2 g/mL. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio la muestra se filtró y los sobrenadantes se analizaron para determinar Cr(VI), cromo total y Cr(III) según lo establecido en el análisis de cromo. El mismo procedimiento se realizó empleando SM como biosorbente. Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado, para SM y SN.

Las condiciones de operación para cada biosorbente fueron las condiciones óptimas establecidas en el diseño factorial 2^2 : para SN [45°C, pH 6] y para SM [25°C, pH 6] y [45°C, pH 2].

6.1.9 Isotermas de sorción.

Para determinar la influencia que tiene la concentración en el proceso de adsorción, así como en los parámetros de equilibrio del proceso se llevaron a cabo experimentos de contacto tipo lote entre SN y/o SM y la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a diferentes concentraciones: 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250 y 300 mg/L.

Las isotermas de sorción se realizaron conforme al tiempo de equilibrio, con la dosis óptima de biosorbente, y a las condiciones de operación óptimas (pH y temperatura) establecidas, para cada biosorbente, en el diseño de experimentos, SN y SM.

Los sobrenadantes se analizaron para determinar concentración de Cr(VI), cromo total y Cr(III) según lo establecido en el análisis de cromo.

7. RESULTADOS

7.1 Caracterización

7.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó a muestras de SN y SM antes y después del proceso de sorción de cromo

A continuación se presentan las imágenes de MEB para SN y SM previo al proceso de sorción (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.1**).

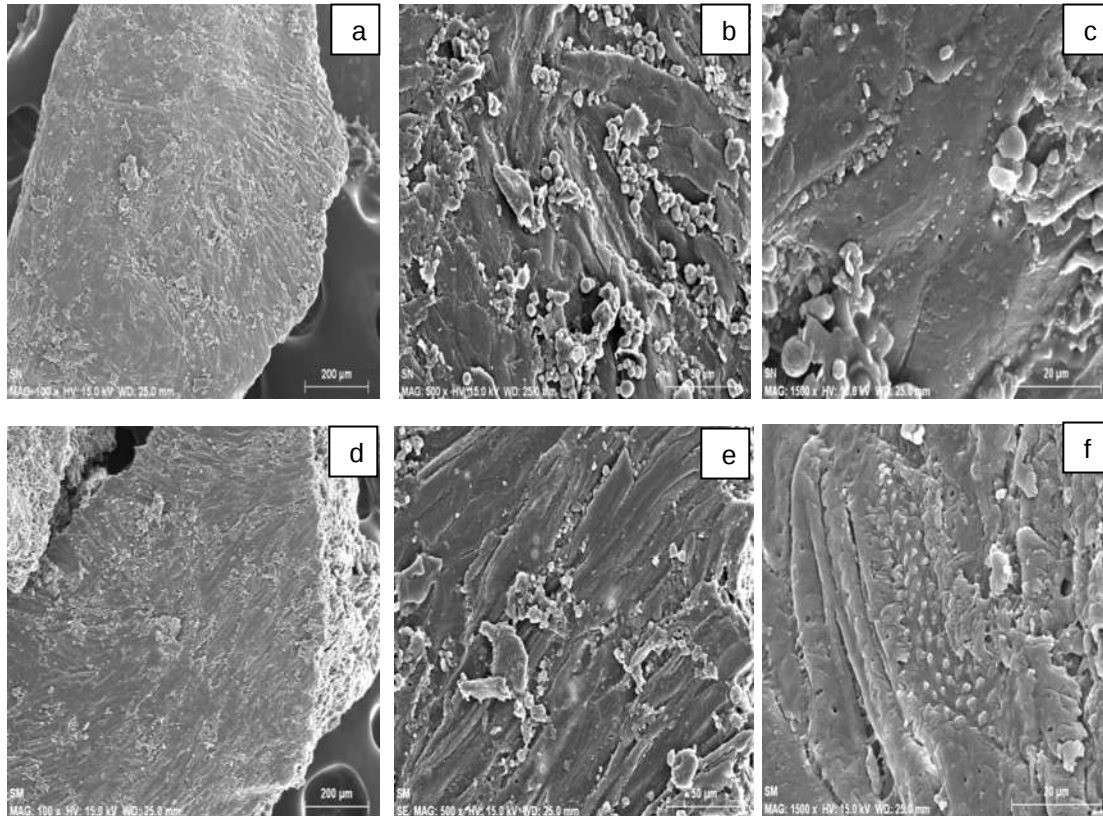


Figura 7.1 . Arriba: Micrografía de una muestra de SN a)100x, b)500x y c)1500x
Abajo: Micrografía de una muestra de SM a)100x, b)500x y c)1500x

Ambos materiales, SN y SM, revelan la presencia de una superficie heterogénea conformada por áreas lisas y rugosas en las cuales se observó la presencia de partículas esféricas adheridas a la superficie de la biomasa.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el microanálisis realizado a SN y SM en zonas libres de partículas, donde se aprecia que los principales elementos presentes en ambas muestras son oxígeno y carbono.

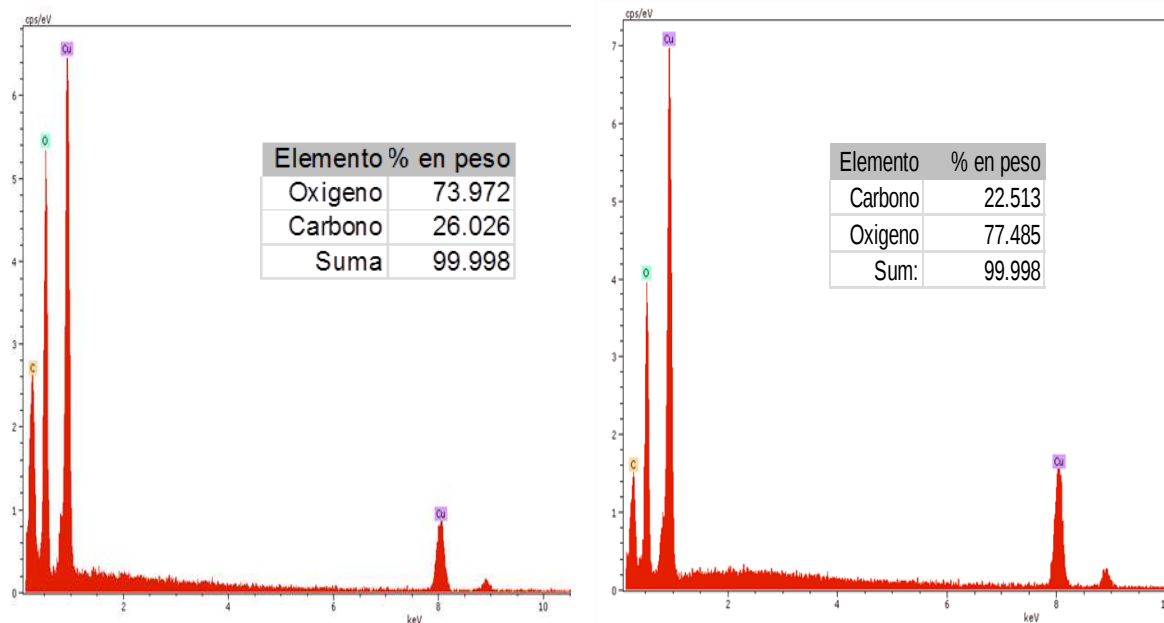


Figura 11 Izquierda: Microanálisis elemental de una muestra de SN.
Derecha: Microanálisis elemental de una muestra de SM

Con el propósito de determinar la composición de las partículas adheridas a la biomasa se realizaron análisis puntuales directamente en dichas partículas. Analizando los resultados se estableció que las partículas esféricas adheridas a la biomasa están formadas en su mayoría por carbono y oxígeno, sin embargo, también se observó la presencia de elementos como fósforo, magnesio y azufre, minerales propios del agua.

A continuación se muestran los resultados donde se puede apreciar las cantidades, en porcentaje, de cada elemento (Figura 7.3).

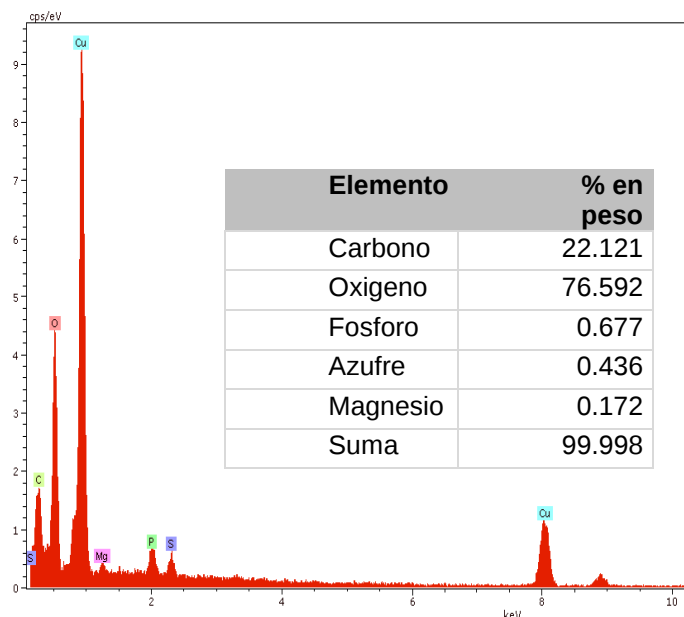


Figura 7.3 Microanálisis elemental de partícula esférica presente en la biomasa

Es importante mencionar que la presencia de partículas adheridas a la superficie de la biomasa se presenta en mayor grado en la SN que en la SM, como se puede apreciar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.;** con lo anterior se deduce que el lavado ácido elimina dichas partículas. Huang y Huang (1996) mencionan que el lavado ácido limpia la superficie de la biomasa (Aguilar-Avila, 2010).

Así mismo se aprecia, tanto en las micrografías de SN como en las de SM, la existencia de microporos superficiales, con diámetros entre los 600 y 1500 nm por lo que la SN y la SM se consideran materiales no porosos.

Es importante mencionar que se considera sistema al conjunto de características: tipo de sorbente, condición de pH y de temperatura empleado en los experimentos de sorción de cromo. Recapitulando encontramos que según lo reportado en el diseño 2^2 se tienen tres sistemas que afectaron significativamente la remoción de cromo: [SN,45°C,pH6], [SM,25°C,pH6] y [SM,45°C,pH2].

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan las micrografías para los tres sistemas, [SN, 45°C, pH6], [SM, 25°C, pH6] y [SM, 45°C, pH2] después del proceso de sorción de cromo.

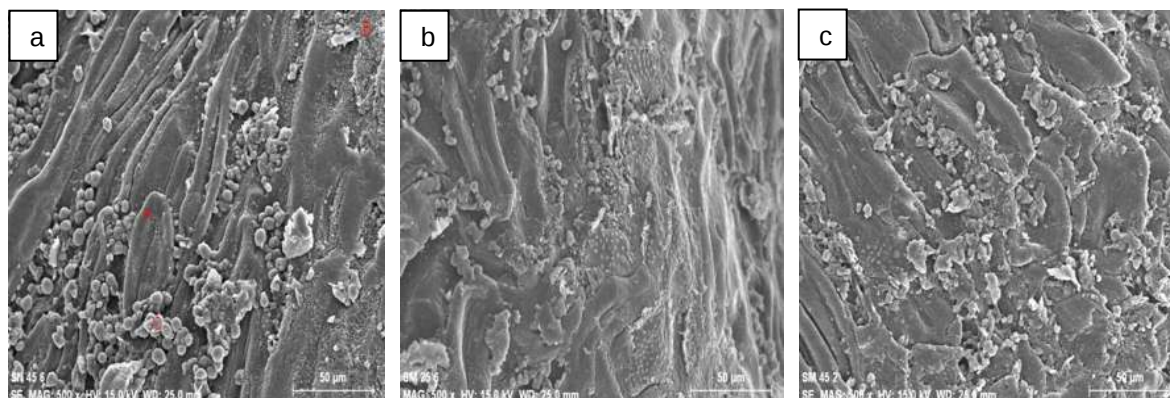


Figura 12 a) Micrografía de una muestra del sistema [SN, 45°C, pH 6]. b) Micrografía de una muestra del sistema [SM, 25°C, pH 6]. c) Micrografía de una muestra del sistema [SM, 45°C, pH 2]. Micrografías tomadas después del proceso de sorción de cromo, con un aumento de 500X.

En el microanálisis realizado a cada uno de los sistemas mencionados anteriormente se observó la presencia de cromo en cada una de las muestras, por lo tanto se demuestra que la SN y la SM son capaces de adsorber cromo.

Analizando los resultados de porcentaje en peso del metal para cada sistema, se tiene que el sistema que presentó mayor remoción de cromo fue [SM, 25°, pH6] seguido de [SM, 45°C, pH2] y por ultimo [SM, 45°C, pH6] (Figura 18).

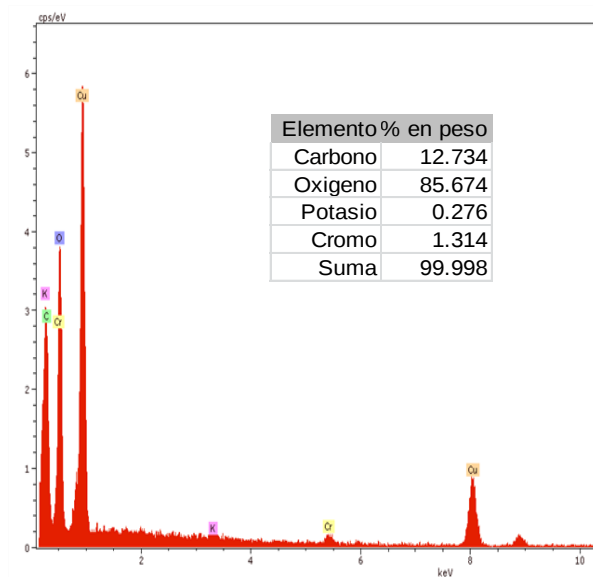


Figura 13 . Microanálisis elemental del sistema [SN, 45°C, pH 6]

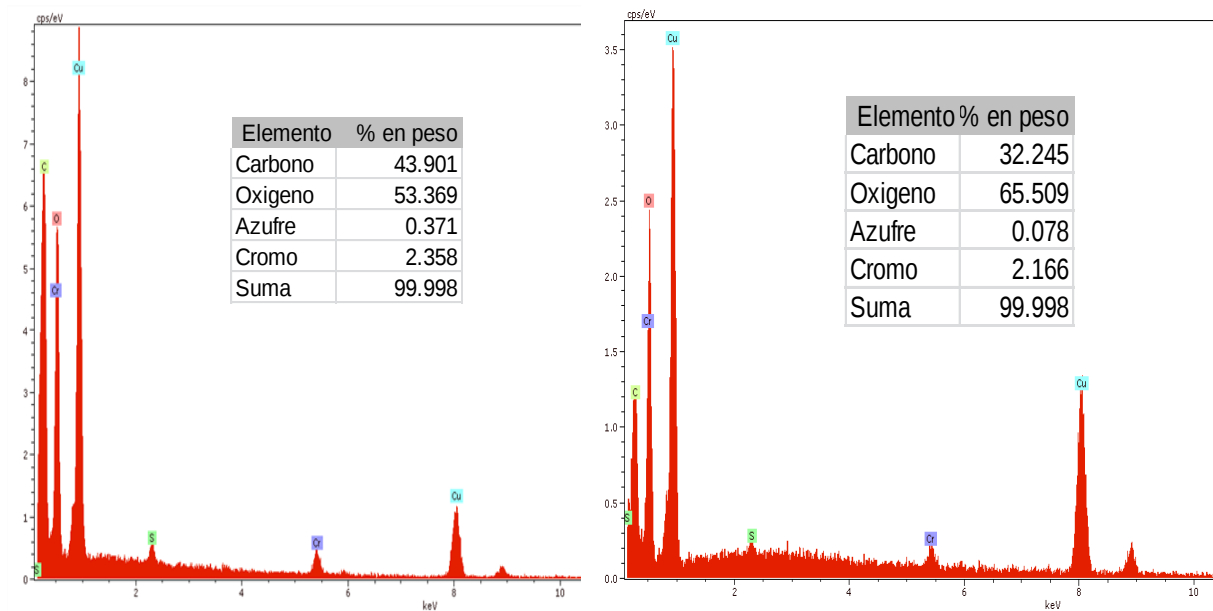


Figura 7.6 Izquierda: Microanálisis elemental del sistema [SM, 25°C, pH 6].
Derecha: Microanálisis elemental del sistema [SM, 45°C, pH 2]

Se realizaron análisis puntuales en tres zonas diferentes de una muestra, (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. Los resultados arrojados demostraron que independientemente de las características morfológicas de la superficie el porcentaje de cromo retenido es similar, A: 1.31%peso, B: 1.24%peso y C: 0.93%peso.

7.1.2 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

A continuación se presenta el análisis de espectrofotometría de IR realizado a SN y SM antes y después de entrar en contacto con la solución de Cr(VI).

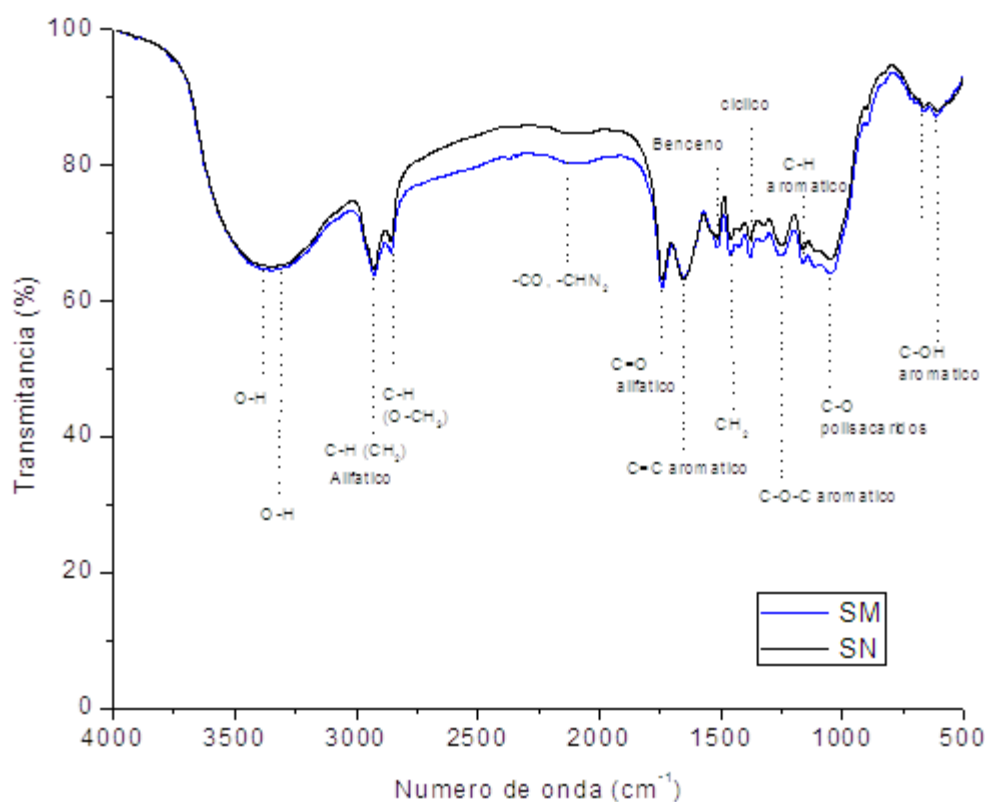


Figura 14 Espectrograma de infrarrojo de SM y SN previo al proceso de sorción

En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.se aprecian los espectros obtenidos tanto para SN como para SM. Los grupos funcionales que a

continuación se mencionan han sido reportados como bandas de absorción características en el análisis espectral de lignina, celulosa y hemicelulosa (Bykov, 2008).

En general se puede mencionar que las señales presentes en la región entre 1300 a 700 cm^{-1} revelan la existencia de un esqueleto carbonado (C-C) (Coates, 2000); además los picos de absorción observados en la región de 3500 a 3100 cm^{-1} corresponden a la vibración por estiramiento de los grupos O-H. En el rango de los 2920 a 2850 cm^{-1} se tiene la vibración por estiramiento (C-H) del grupo metoxilo (O-CH₃) y de grupos metileno alifáticos (CH₂).

Las señales entre los 1765 a 1615 cm^{-1} son producto de la vibración entre C=O de grupos carbonilo de aldehídos alifáticos. Se aprecia también un pico a los 1513 cm^{-1} el cual corresponde a la vibración del núcleo bencénico, además se tienen señales características de grupos (O-H) de aldehídos fenólicos entre los 1360-1210 cm^{-1} . A los 1247 y 1161 cm^{-1} se tienen señales correspondientes a las vibraciones causadas por enlaces tipo éter o éster (C-O-C) y C-H en compuestos aromáticos, respectivamente.

Los picos de absorción en el rango de los 1600-1300 cm^{-1} corresponden a compuestos heterocíclicos semejantes a hemiacetales cíclicos, mientras que la banda a 1055 cm^{-1} corresponde a enlaces tipo éter (C-O-C) así como a la vibración por estiramiento de C-O en polisacáridos.

Al comparar el espectro de SN con el de SM no se observan cambios radicales en las intensidades de los picos característicos. Sabiendo que el desplazamiento de un ion por otro genera prácticamente el mismo espectro (Stuart, 2004). Se comprueba lo mencionado por (Moon-Park *et al.*, 2005) quienes mencionan que el lavado con H₂SO₄ únicamente reemplaza los iones presentes en la biomasa por iones H⁺ y SO₄⁻.

Una banda de absorción asignada a un grupo funcional incrementa proporcionalmente con el número de veces que existe dicho grupo funcional dentro de la molécula (Coates, 2000).

El análisis espectral antes y después de la sorción de cromo en SN (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra un decremento sustancial, después de la biosorción de cromo, en la intensidad de absorción de ciertos grupos funcionales: grupos hidroxilos (alifáticos y cíclicos), grupos aldehído (alifáticos y aromáticos), así mismo grupos carbonilo y grupos metoxi metil éter; por lo cual, se establece que dichos grupos funcionales están involucrados en la remoción de cromo por SN. Miretzky y Fernández-Cirelli (2010) mencionaron a los grupos hidroxilo, carbonilo y metoxilo como responsables de la remoción de Cr(VI).

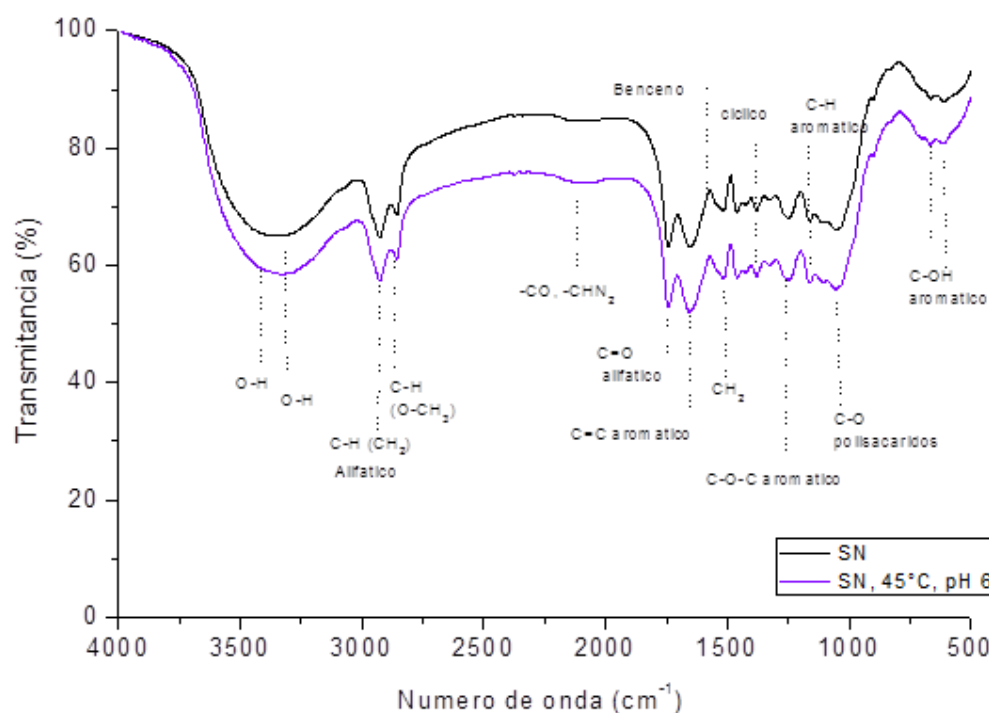


Figura 7.8 Espectrograma de una muestra de SN antes y después del proceso de sorción

Empleando la SM como biosorbente se tiene un comportamiento similar al observado en la SN, un decremento en la intensidad de los espectros después del proceso de sorción. Los grupos funcionales asociados a la remoción de cromo son, como ya se mencionó anteriormente, grupos hidroxilos (alifáticos y ciclicos), grupos aldehído (alifáticos y aromáticos), grupos metoxi metil éter y grupos carbonilo (Figura 7.9).

Es importante mencionar que existe un decremento mayor en la intensidad del espectro para el sistema [SM, 25°C, pH 6] que el observado para el sistema [SM, 45°C, pH 2], esto se asocia con la capacidad de remoción de cada sistema por lo que se puede mencionar que el sistema [SM, 25°C, pH 6] tiene una mayor capacidad de remoción de cromo que el sistema [SM, 45°C, pH 2], situación similar a la reportada en el análisis de MEB.

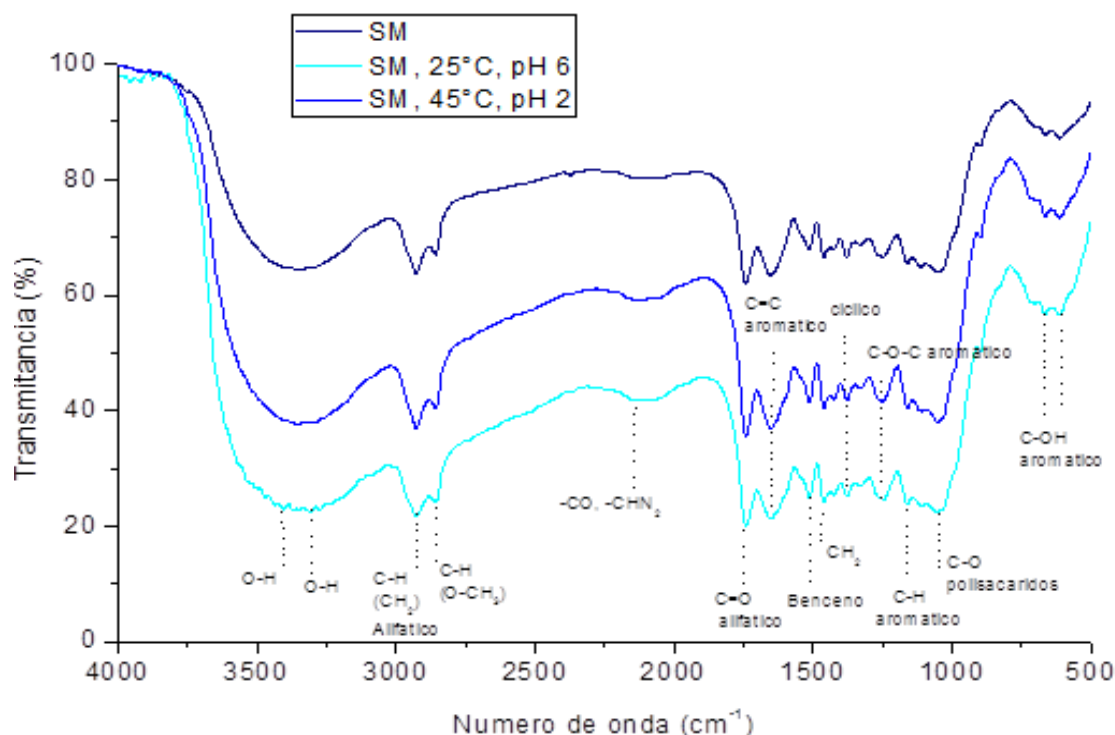


Figura 7.9 Espectrograma de una muestra de SM antes y después del proceso de sorción de cromo

7.2 Cinética de remoción de cromo

A continuación se presentan los resultados de las cinéticas de sorción realizadas para SN y SM según las condiciones de pH y temperatura establecidas en el diseño experimental 2² utilizando 0.01 g/mL de biomasa, 10 mL de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) con una concentración de 10 mg/L y agitación constante (200rpm).

Para cada una de las cinéticas que se presentan a continuación se graficó el porcentaje de remoción de Cr(VI) y cromo total, así como el porcentaje de Cr(III) presente en la fase acuosa después de la sorción.

7.2.1 Semilla natural, temperatura 25°C, pH 6

La cinética de sorción del sistema [SN, 25°C, pH 6] se presenta en la Figura 7.10, se observó que al inicio del experimento, las curvas de sorción de Cr(VI) y cromo total describen un comportamiento caracterizado por una sorción rápida seguida de una sorción más lenta y gradual hasta alcanzar el tiempo de equilibrio a las 94h. Además desde el inicio del experimento, se observó la presencia de Cr(III) en solución.

Durante las primeras horas se presentó, una remoción rápida de Cr(VI) y de igual forma la aparición de Cr(III) en la fase acuosa, además no se apreció una remoción significativa de cromo total. Posteriormente, el porcentaje de Cr(III) en la fase acuosa disminuyó gradualmente mientras que la remoción de cromo total y Cr(VI) aumentó significativa y gradualmente hasta alcanzar el equilibrio (94h).

Al tiempo de equilibrio se logró remover: 38% de Cr(VI), 19% de cromo total y 21% de Cr(III) presente en la solución.

Con lo anterior se establece que bajo estas condiciones de operación (25°C y pH 6), la SN remueve el Cr(VI) en solución mediante el mecanismo de adsorción acoplada a reducción del tipo reducción directa (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010; Moon-Park *et al.*, 2004, 2005, 2008; Chen-Paul *et al.*, 2011) ya que la remoción inicial de cromo se debe a la reducción química de Cr(VI) a Cr(III) en la fase acuosa, lo cual se observa claramente en el comportamiento similar de dichas curvas de sorción al inicio del experimento; posteriormente se lleva a cabo la sorción de Cr(VI) y/o Cr(III), situación que se refleja en el incremento en la remoción de cromo total.

A todos los tiempos de contacto ensayados, el porcentaje de remoción de Cr(VI) fue superior al porcentaje de remoción de cromo total, esta diferencia se debe a la cantidad de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y que permanece en solución (Netzahuatli-Muñoz *et al.*, 2010).

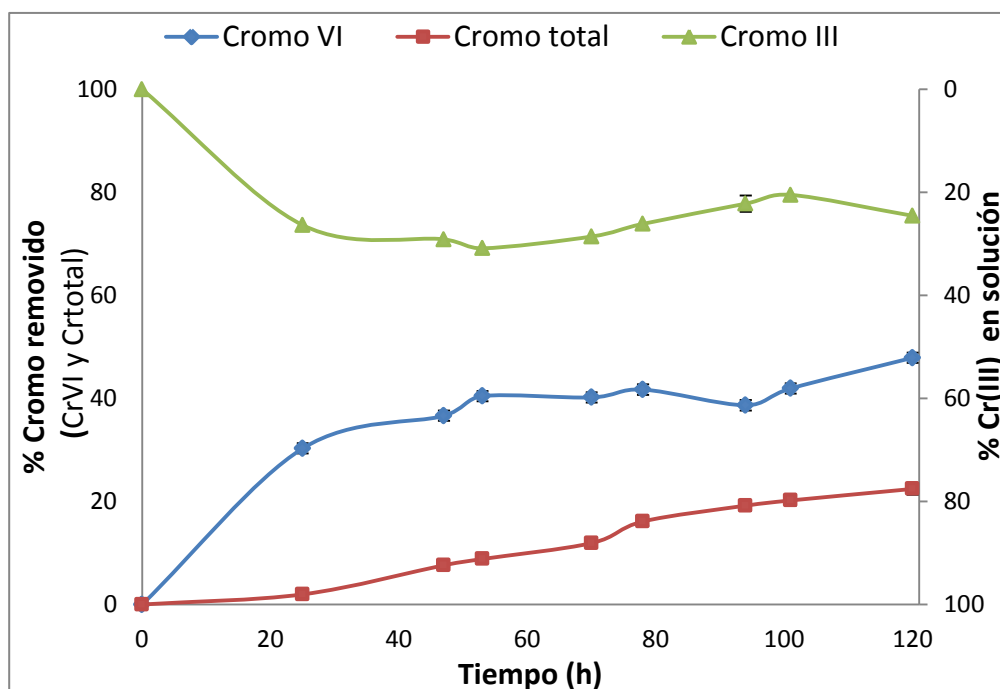


Figura 15 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH 6]

7.2.2 Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6

En el caso de la cinética de remoción de Cr(VI) con el sistema [SM, 25°C, pH 6] se aprecia en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** una remoción rápida de Cr(VI) en las primeras 8h, seguido de una remoción más lenta hasta alcanzar el equilibrio a las 37h, donde se alcanzó a remover 28% de Cr(VI). Es importante resaltar que no se observó presencia de Cr(III) a lo largo del experimento por lo que el mecanismo mediante el cual se removió el metal fue adsorción aniónica reportado por Moon-Park *et al.*, (2005).

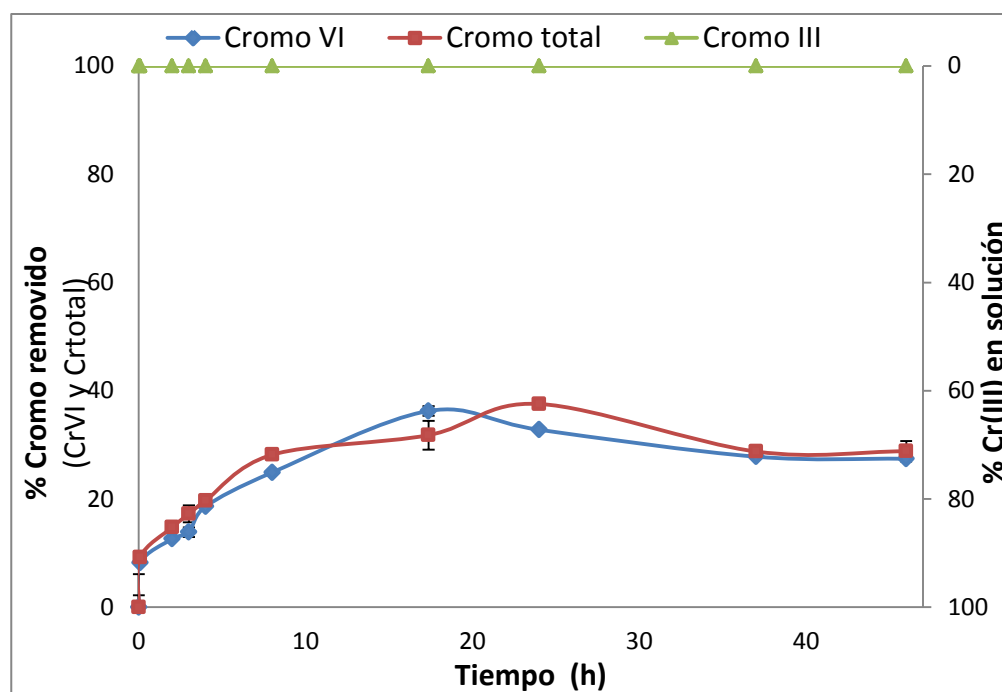


Figura 7.1116 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 25°C, pH 6]

Analizando las cinéticas de sorción para los sistemas mencionados anteriormente se observó que el tiempo de equilibrio fue mayor para el sistema [SN, 25°C, pH 6], es decir, la cinética de sorción de cromo es más rápida empleando SM como biosorbente que SN, por lo tanto se puede suponer que a dichas condiciones de temperatura y pH, la modificación ácida de las semillas de guayaba afecta

positivamente la cinética de sorción de cromo ya que acorta el tiempo de equilibrio de 94 h para el sistema [SN, 25°C, pH 6] a 37 h para el sistema [SM, 25°C, pH 6].

También se observó que empleando la SN como biosorbente se presenta el fenómeno de reducción química. Miretzky y Fernández-Cirelli (2010) y Chen-Paul *et al.* (2011), mencionan que el Cr(VI) se reduce a Cr(III) por contacto con grupos donadores de electrones presentes en el biosorbente. El análisis de IR de la SN (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) reveló la existencia de grupos metoxilo, carbonilo y fenólicos, los cuales se han reportado como grupos donadores de electrones (Suksabye *et al.*, 2009).

Al emplear la SM como biosorbente, no se presenta reducción de Cr(VI) a Cr(III). El lavado ácido limpia la pared celular y reemplaza la mezcla natural de especies iónicas enlazadas en la superficie del biosorbente con iones H^+ y SO_4^- (Yun *et al.*, 2001; Yun *et al.*, 2004).

Comparando los espectros de IR para SN y SM (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se observó, en el espectro para SM, una ligera disminución en la intensidad de los picos correspondientes a los grupos donadores de electrones; sin embargo, los espectros son prácticamente iguales para ambos biosorbentes. Navarro-Aliaga., *et al.* (2007) alude dicho comportamiento al desplazamiento de un ion por otro. De acuerdo a lo anterior, el reemplazo de los grupos donadores de electrones presentes en la biomasa por iones H^+ y SO_4^- después del lavado ácido inhibe la reducción química del metal.

Por lo tanto el sistema [SN, 25°C, pH 6] remueve el Cr(VI) en solución mediante el mecanismo de reducción acoplada a biosorción, mientras que para el sistema [SM, 25°C, pH 6] el mecanismo de remoción es la adsorción aniónica.

7.3 Efecto de la temperatura en la cinética de remoción de cromo

Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en la cinética de sorción de cromo para SN y SM, se realizaron pruebas con ambos biosorbentes a dos diferentes temperaturas: 25° y 45°C.

Los parámetros de agitación, dosis de biosorbente, concentración de cromo y volumen de la solución, se mantuvieron en las condiciones mencionadas anteriormente; el pH se mantuvo constante (pH 6) para cada uno de los biosorbentes y temperaturas evaluadas.

Los resultados del sistema [SN, 25°C, pH 6] y sistema [SM, 25°C, pH 6] se muestran en el apartado 7.2 mientras que los resultados para los sistemas [SN, 45°C, pH 6] y sistema [SM, 45°C, pH 6] se presentan a continuación.

7.3.1 Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6

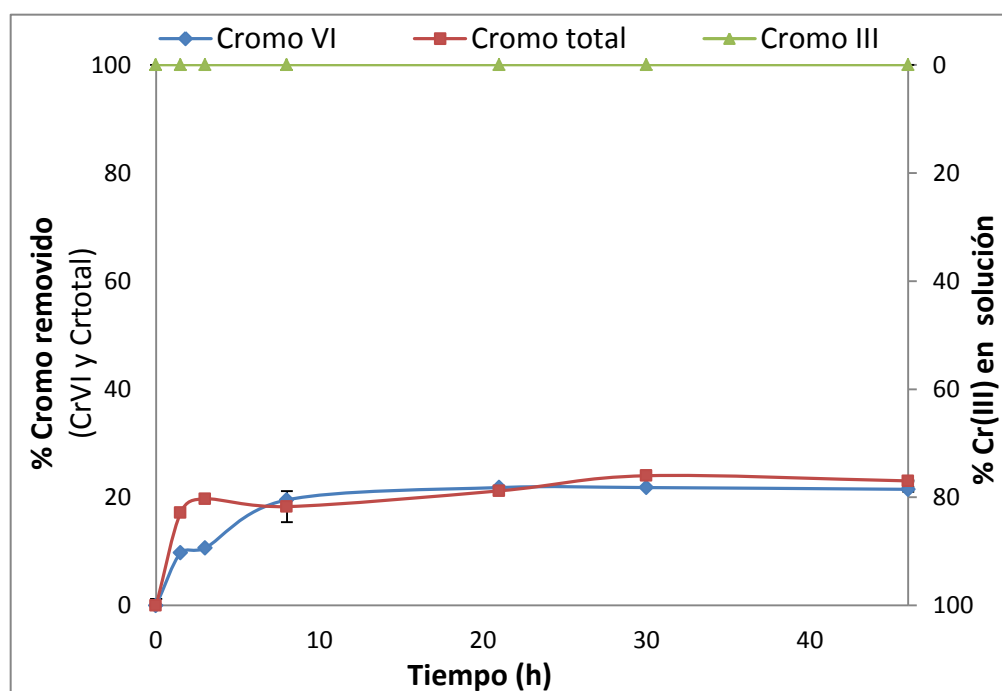


Figura 7.12 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 6]

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.12** se observó que la curva de sorción para el sistema [SN, 45°C, pH 6] tiene un comportamiento similar al descrito anteriormente, una sorción rápida de Cr(VI) en las primeras horas, seguido de una remoción más lenta hasta alcanzar el equilibrio a las 21 h, tiempo en donde se alcanzó una remoción del 21% de Cr(VI).

No se presentó el fenómeno de reducción química de Cr(VI) a Cr(III) con lo que se asume que a lo largo del experimento el cromo presente se encuentra en forma de cromo hexavalente, por lo tanto, el mecanismo mediante el cual se remueve el metal es adsorción aniónica (Moon-Park *et al.*, 2005).

El incremento de temperatura favorece la cinética de remoción de Cr(VI) ya que reduce significativamente el tiempo de equilibrio de 94 h para [SN, 25°C, pH 6] a 21 h para [SN, 45°C, pH 6]. Moon-Park *et al.* (2005) reportan un comportamiento similar con *Ecklonia sp* en la remoción de Cr(VI) donde el incremento de temperatura produjo un decremento en el tiempo de equilibrio.

Además se encontró que el incremento de temperatura inhibe la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Durante el desarrollo experimental se observó un aumento en la turbidez de la solución de cromo producto de la solubilización de semilla de guayaba. Moon-Park *et al.* (2010) mencionan que las temperaturas altas pueden causar daño físico al biosorbente causando la pérdida de grupos donadores de electrones inhibiéndose la reducción química.

7.3.2 Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 6

A continuación se presenta el gráfico para la cinética de sorción para el sistema [SM, 45°C, pH 6] (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.13**). En este caso se tiene una sorción de Cr(VI) lenta y gradual a lo largo del experimento, alcanzándose un 36% de remoción de Cr(VI) a las 53 h de haber iniciado el proceso. No se observó

presencia de Cr(III) a lo largo del experimento por lo que el cromo presente en la solución a lo largo del análisis se encuentra en forma de Cr(VI). La remoción de Cr(VI) se lleva a cabo por adsorción aniónica (Moon-Park *et al.*, 2005 y Miretzky y Fernández-Cirelli 2010).

Comparando la cinética de sorción para el sistema [SM, 45°C, pH 6] con la cinética del sistema [SM, 25°C, pH 6] se determinó que el incremento de temperatura no afectó positivamente la cinética de sorción ya que incrementó el tiempo de equilibrio, de 37 h (25°C) a 53 h (45°C).

En ambas condiciones de temperatura (25° y 45°C) no existió reducción de Cr(VI) a Cr(III).

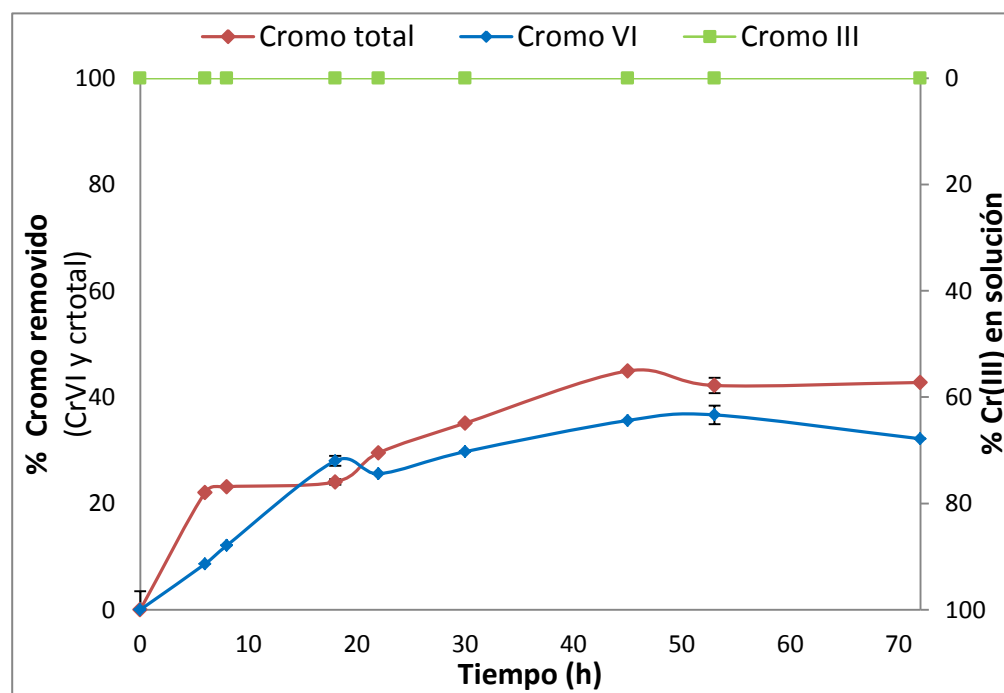


Figura 7.13 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 45°C, pH 6]

Contrastando con los resultados obtenidos para el sistema [SN, 45°C, pH 6] se observó que empleando la SM como biosorbente, bajo las mismas condiciones de pH y temperatura, el incremento de temperatura no causa daños físicos en la SM. No se

observó solubilización de biomasa a lo largo del experimento. Lugo-Lugo *et al.* (2008) establecen que las modificaciones químicas de los biosorbentes mejoran la estabilidad química y estructural del material.

7.4 Efecto del pH en la cinética de remoción de cromo

Con el objetivo de determinar un pH óptimo se realizaron cinéticas de remoción de cromo para SN y SM a dos condiciones diferentes de pH, 2 y 6. Los parámetros de agitación, concentración de biosorbente, concentración de cromo y volumen de la solución, se mantuvieron en las condiciones mencionadas anteriormente, la temperatura se mantuvo constante a 25°C.

Las cinéticas de sorción de cromo para los sistemas [SN, 25°C, pH 6] y [SM, 25°C, pH 6] se presentan en el apartado 7.3. A continuación se presentan las cinéticas de sorción para los sistemas [SN, 25°C, pH 2] y [SM, 25°C, pH 2].

7.4.1 Semilla natural, temperatura 25°C, pH 2.

En la Figura 7.14 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH2] se presenta la cinética de sorción para el sistema [SN, 25°C, pH 2]: Presento un comportamiento similar a las cinéticas anteriores remoción rápida del metal al inicio del experimento, seguida de una remoción lenta y gradual hasta alcanzar el equilibrio.

Durante las primeras 5 h se observó un comportamiento similar para las curvas de Cr(III) y Cr(VI), además no hubo una remoción significativa de cromo total con lo que se presume que la remoción del metal, a dicho tiempo, fue producto de la reducción química. Posteriormente la sorción de Cr(VI) y se tornó lenta y gradual, el porcentaje de Cr(III) en solución disminuyó lentamente, entre tanto, la remoción de cromo total aumento gradual y significativamente hasta alcanzar el equilibrio a las 50 h; lo cual

indica que a partir de las 5h se presentó el fenómeno de adsorción así como el de reducción química.

En el tiempo de equilibrio prácticamente todo el cromo presente en la solución se encontró en forma de Cr(III), es decir, se logró remover el 99% de Cr(VI), 45% de cromo total y 47% de Cr(VI) se transformó a Cr(III).

Analizando el comportamiento de las curvas de sorción y revisando lo reportado por Park *et al.*, (2004, 2005, 2008); Miretzky y Fernández-Cirelli (2010) y Chen-Paul *et al.* (2011), se considera que el mecanismo de remoción para el sistema [SN, 25°C, pH 2] es el de adsorción acoplada a reducción, considerando la reducción de tipo directo.

A todos los tiempos de contacto ensayados, el porcentaje de remoción de Cr(VI) fue superior al porcentaje de remoción de cromo total, esta diferencia se debe a la cantidad de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) y que permanece en solución (Netzahuatli-Muñoz *et al.*, 2010).

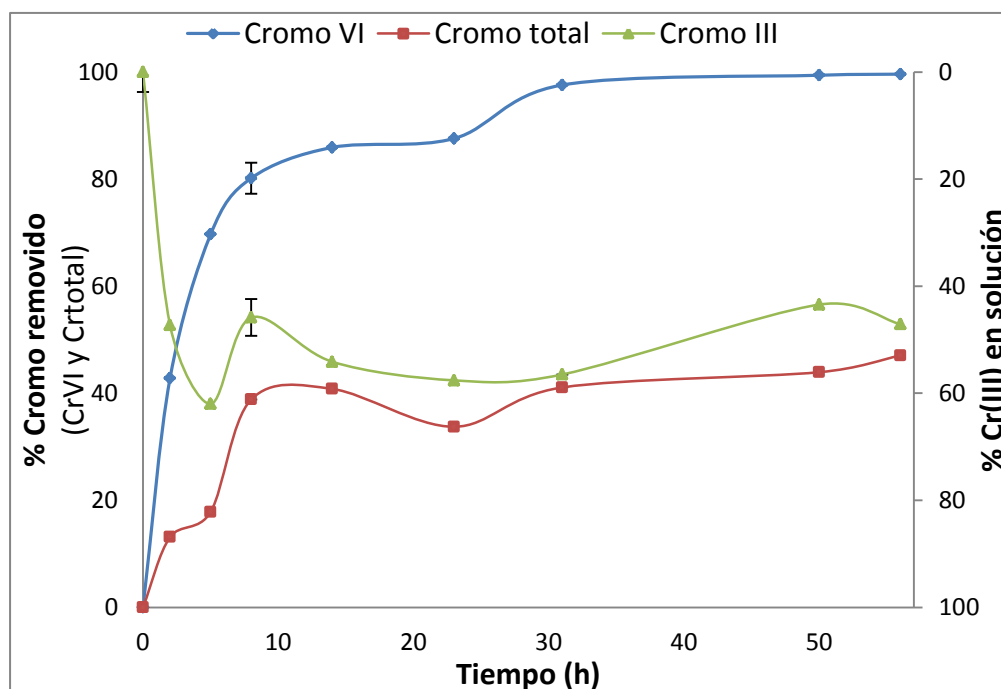


Figura 17 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH2]

En contraste con los resultados presentados para el sistema [SN, 25°C, pH 6] se aprecia claramente que las condiciones ácidas:

- Favorecen la cinética de remoción ya que se reduce considerablemente el tiempo de equilibrio de 94 h (pH 6) a 50 h (pH 2).
- Promueven la reducción química de Cr(VI); Park *et al.* (2008), reporta que el pH bajo favorece la reducción química ya que acelera las reacciones redox. Comportamientos similares se han reportado en varios estudios de remoción de Cr(VI) donde la tasa de remoción incrementó con el decremento del pH (Nilanjana *et al.*, 20010; Park *et al* 2004; Bai and Abraham, 2001; Merrin *et al.*, 1998; Nourbakhsh *et al.*, 1994; Sag and Kutsal, 1996), alcanzando remociones totales a pH 2 (Moon-Park *et al.*, 2005; El-Nemr., 2007).

7.4.2 Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 2

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la cinética de sorción para el sistema [SM, 25°C, pH 2]: en las primeras horas las curvas de remoción de Cr(VI) y cromo total mostraron un comportamiento similar, sorción rápida del metal; a partir de las 8 h se presentó el fenómeno de reducción de Cr(VI) a Cr(III) así como una sorción más lenta y gradual de Cr(VI) y cromo total hasta alcanzar el equilibrio a las 78h, donde prácticamente todo el cromo presente en la fase acuosa se encontró en forma de Cr(III).

Se logró remover 99% de Cr(VI), 64% de cromo total mientras que aproximadamente 34% de Cr(VI) se transforma a Cr(III).

Se considera que el mecanismo de remoción del metal es el de biosorción acoplado a reducción del tipo reducción indirecta (Park *et al.*, (2004, 2005, 2008); Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010 y Chen-Paul *et al.*, 2011) ya que primeramente se adsorbe el Cr(VI), situación que se observa claramente al aumentar significativamente

la remoción de cromo total. Posteriormente se presenta la reducción química del Cr(VI) así como la adsorción de Cr(VI) y/o Cr(III).

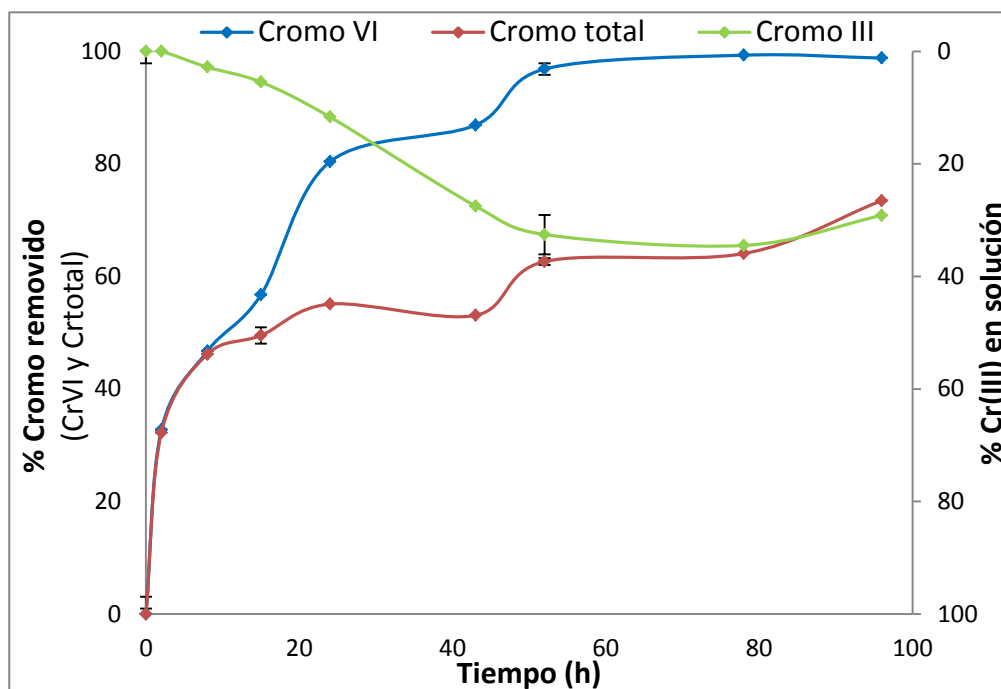


Figura 18 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 25°C, pH 2]

Comparando los resultados anteriores con los obtenidos para el sistema [SM, 25°C, pH 6] (*¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.11*) se observó que el pH ácido no afecta positivamente la cinética de sorción debido a que se incrementó considerablemente el tiempo de equilibrio de 37 h (pH6) a 78 h (pH2).

Además se observó que las condiciones ácidas promueven la reducción química de Cr(VI) a Cr(III), lo cual afecta directamente el mecanismo de remoción: adsorción aniónica para [SM, 25°C, pH 6] y adsorción acoplada a reducción para [SM, 25°C, pH 2].

En contraste con los resultados obtenidos para el sistema [SN, 25°C, pH 2] (Figura 7.14 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 25°C, pH2]7.14) se observó que en ambos casos se presentó la reducción química, lo cual indica que efectivamente el pH ácido favorece las reacciones redox; sin embargo, el porcentaje de reducción de Cr(VI)

es mayor para el sistema [SN, 25°C, pH 2] que para [SM, 25°C, pH 2], es muy posible que este comportamiento se deba al hecho de que al efectuarse el lavado ácido, los grupos funcionales que favorecen la reducción en la SN se sustituyen por iones H^+ o SO_4^- .

7.5 Efecto de la interacción del pH y la temperatura en la cinética de sorción

Con el objetivo de cumplir con el diseño experimental propuesto para el presente proyecto, se presentan a continuación los gráficos para los sistemas [SN, 45°C, pH 2] y [SM, 45°C, pH 2].

7.5.1 Semilla natural, temperatura 45°C, pH 2.

El sistema [SN, 45°C, pH 2] (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**7.16) presentó un comportamiento similar al descrito para el sistema [SN, 25°C, pH 2]: Durante las primeras horas se tiene una sorción rápido del metal y posteriormente la remoción se torna lenta y gradual hasta alcanzar el equilibrio a las 16 h, tiempo en el cual prácticamente no existe Cr(VI) en la fase acuosa, todo el cromo en solución se encuentra en forma de Cr(III).

Además desde el inicio del experimento el sistema [SN, 45°C, pH 2] fue capaz de transformar químicamente parte del Cr(VI) en solución.

Se sugiere que a dichas condiciones el mecanismo de remoción es el de adsorción acoplada a reducción de tipo directo (Park *et al.*, (2004, 2005, 2008); Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010 y Chen-Paul *et al.*, 2011), debido a que en un inicio la remoción del metal se debe a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en la fase acuosa, posteriormente la reducción química continua sin embargo se observó un aumento

significativo en la remoción de cromo total lo que involucra la sorción de Cr(VI) y/o Cr(III).

Al tiempo de equilibrio se logró remover 99% de Cr(VI), 42% de cromo total y 56% de Cr(VI) se reduce a Cr(III).

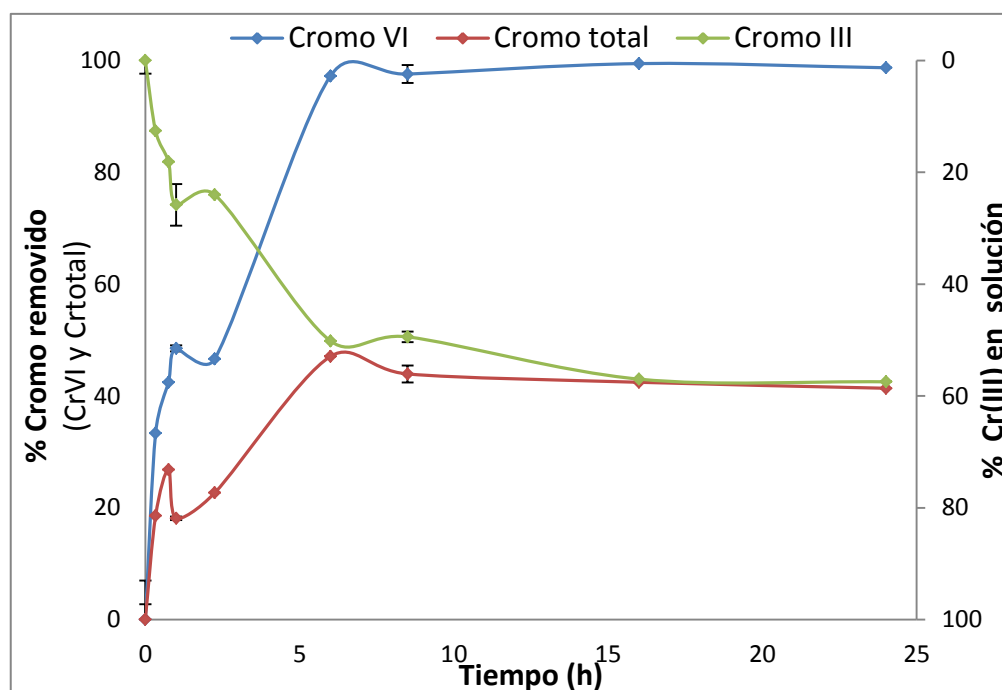


Figura 7.16 Cinética de sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 2]

El incremento de temperatura aunado a la disminución del pH afecta positivamente la cinética de sorción de cromo ya que acorta considerablemente el tiempo de equilibrio del proceso.

7.5.2 Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2.

En la (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se presenta la cinética de sorción de cromo del sistema [SM, 45°C, pH 2], igual que en las cinéticas anteriores presentó un comportamiento caracterizado por una sorción rápida del metal en las

primeras horas, seguido de una remoción lenta hasta alcanzar el equilibrio a las 6h, donde se obtuvo una remoción del 99% de Cr(VI), 52% de cromo total y 45% de reducción a Cr(III).

Al inicio del experimento se observó que las curvas de Cr(VI) y cromo total tuvieron comportamientos similares, es decir la remoción inicial del metal se debe a la adsorción del anion Cr(VI), posteriormente, inició el proceso de reducción química de Cr(VI) con lo que se observó un aumento significativo y gradual en la remoción de Cr(VI), cromo total y en la aparición de Cr(III) en solución hasta que se alcanzó el equilibrio. Por lo tanto se considera que el mecanismo de remoción es el de adsorción acoplada a reducción de tipo indirecto (Park *et al.*, (2004, 2005, 2008); Miretzky y Fernández-Cirelli, 2010 y Chen-Paul *et al.*, 2011).

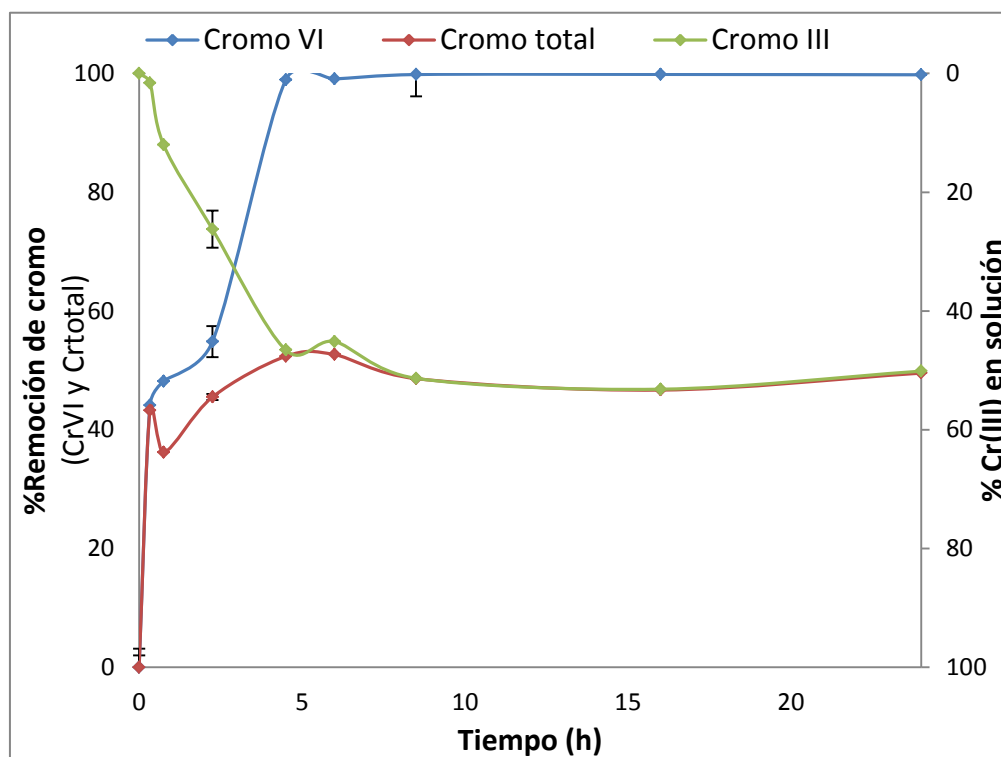


Figura 7.17 Cinética de sorción de cromo sistema [SM, 45°C, pH 2]

Comparando las cinéticas para [SN, 45°C, pH 2] y [SM, 45°C, pH 2] se observó, que el tiempo de equilibrio es menor para el sistema [SM, 45°C, pH 2]. Por lo tanto, el

augmentar la temperatura, disminuir el pH y emplear SM como biosorbente tiene un efecto positivo en la cinética de sorción de cromo ya que se reduce significativamente el tiempo de equilibrio, además de que se logra remover 99% de Cr(VI).

7.6 Modelos empíricos que describen la cinética de sorción de cromo

El estudio de la cinética de sorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso. Sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar la condiciones óptimas de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Hidalgo-Vázquez, 2010).

La cuestión principal cuando se busca un mecanismo de cinética de sorción es seleccionar un modelo matemático que no solamente ajuste los datos con exactitud, sino que también sea consistente y razonable con un mecanismo propuesto (Cortés-Martínez, 2007).

Para determinar el mecanismo de sorción correcto, se examinaron varios modelos, para analizar su conveniencia y consistencia con los datos experimentales de las cinéticas de sorción de cromo presentadas anteriormente.

Las cinéticas de remoción de cromo presentadas en las figuras 7.10 a 7.17, se ajustaron a los siguientes modelos: Pseudo primer-orden o ecuación de Lagergren, Elovich y pseudo segundo orden mediante un análisis por regresión no lineal utilizando el software STATISTICA 7; se utilizaron algoritmos basados en los métodos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton.

7.6.1 Semilla natural

En general las cuatro cinéticas de sorción de cromo que emplearon SN como biosorbente presentaron ajustes similares, independientemente de las condiciones de pH y temperatura: un buen ajuste de los datos experimentales y coeficientes de correlación cercanos a la unidad, para los modelos de Lagergren y de Pseudo segundo orden, mientras que para el modelo de Elovich los coeficientes de correlación fueron menores, además de no presentar un buen ajuste a los datos experimentales.

Las cinéticas de sorción con SN presentaron un comportamiento bifásico, característico tanto de las reacciones de Lagergren como las de pseudo segundo orden, al inicio una velocidad rápida de reacción seguida por una más lenta. Aun cuando el comportamiento de los datos experimentales describe ambos modelos, cada una de las cinéticas de sorción con SN presentó un coeficiente de correlación mayor para el modelo de Pseudo segundo orden.

Temperatura 25°C, pH 2

La (Figura 7.18. Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 25°C, pH 2] 7.18) muestra el ajuste de los datos experimentales de la cinética de sorción de Cr(VI) del sistema [SN, 25°C, pH 2] a los tres modelos cinéticos propuestos anteriormente. El modelo de Pseudo segundo orden presentó un coeficiente de correlación $R=0.9969$.

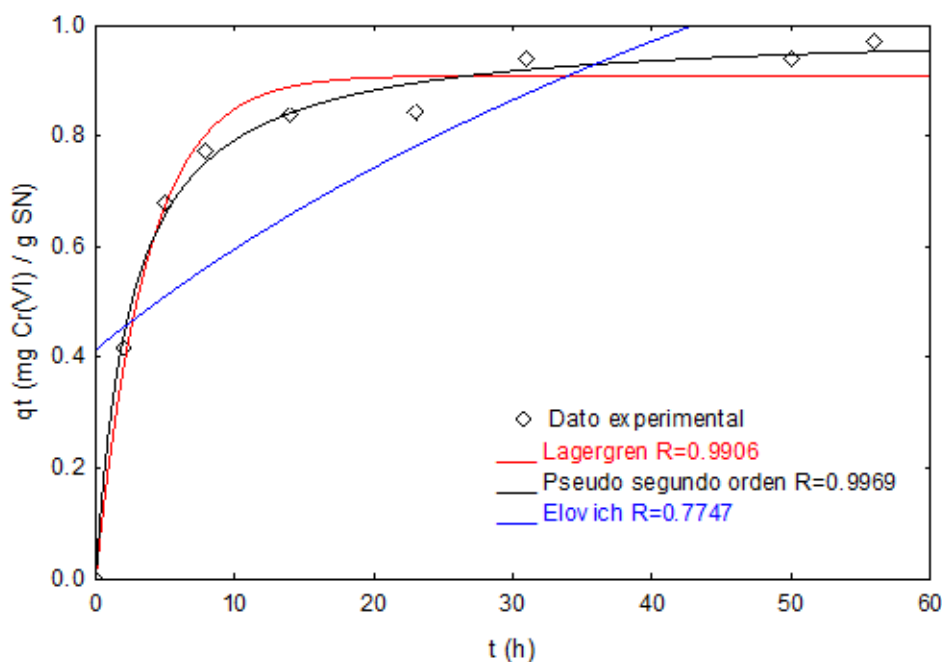


Figura 7.18. Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 25°C, pH 2]

Temperatura 25°C, pH 6

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**muestra el ajuste para la cinética de sorción de Cr(VI) del sistema [SN, 25°C, pH 6]. Se obtuvo un coeficiente de correlación $R=0.989$ para el modelo de Pseudo segundo orden.

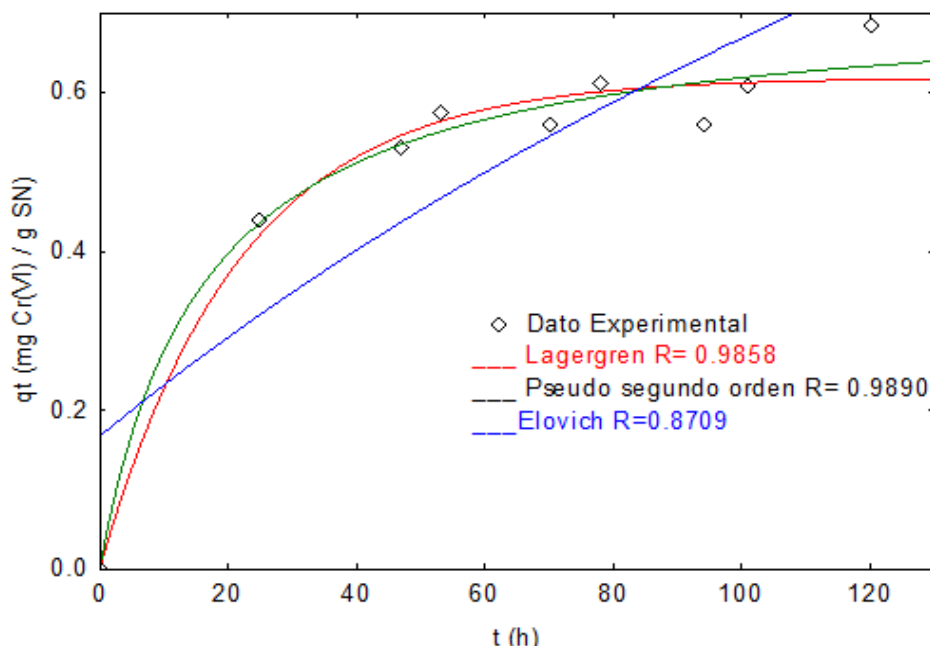


Figura 7.19 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 2]

Temperatura 45°C, pH 2

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**se tiene el ajuste para el sistema [SN, 45°C, pH 2]. $R=0.984$ para el modelo de pseudo segundo.

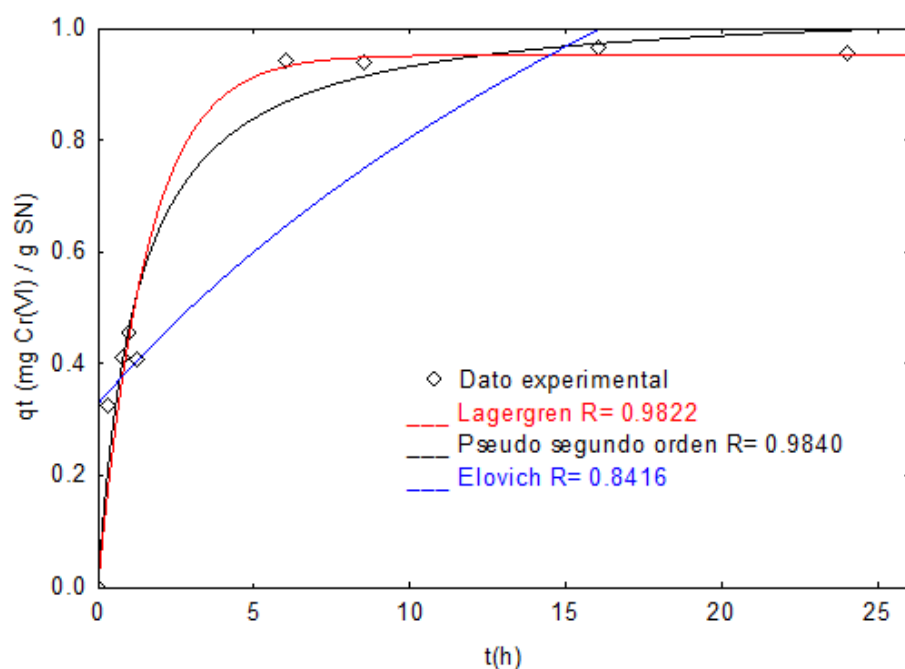
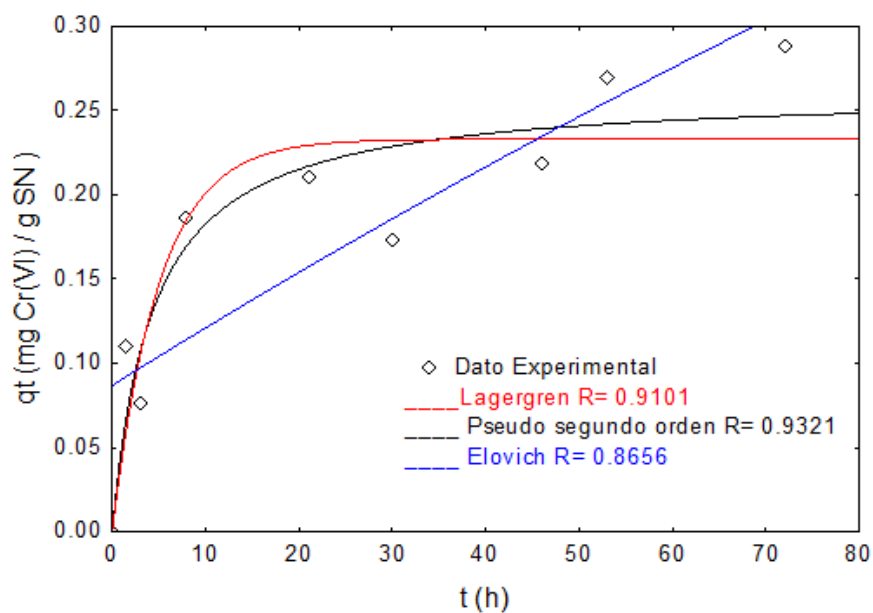


Figura 7.20 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 45°C, pH 2]

Temperatura 45°C, pH 6

Para el sistema [SN, 45°C, pH 6] se obtuvo un coeficiente de correlación $R=0.9321$ para el modelo de Pseudo segundo.



7.6.2 Semilla modificada

En las cinéticas donde se empleó SM como biosorbente se presentó un comportamiento similar al descrito para la SN, donde independientemente de las condiciones de operación (pH y temperatura) los datos experimentales presentaron un buen ajuste al modelo de Lagergren como al de Pseudo segundo orden, sin embargo fue el modelo de Pseudo segundo orden el que arrojó coeficientes de correlación mayores.

Figura 7.21 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SN, 45°C, pH 6]

Temperatura 25°C, pH 2

En la Figura 7.22 se presenta el ajuste de los modelos cinéticos para el sistema [SM, 25°C, pH 2]: se obtuvo un $R=0.9625$ para el modelo de Pseudo segundo orden. Comparando con el sistema [SN, 25°C, pH 2] se observó que el ajuste de datos y el coeficiente de correlación son relativamente mayores al emplear la SM.

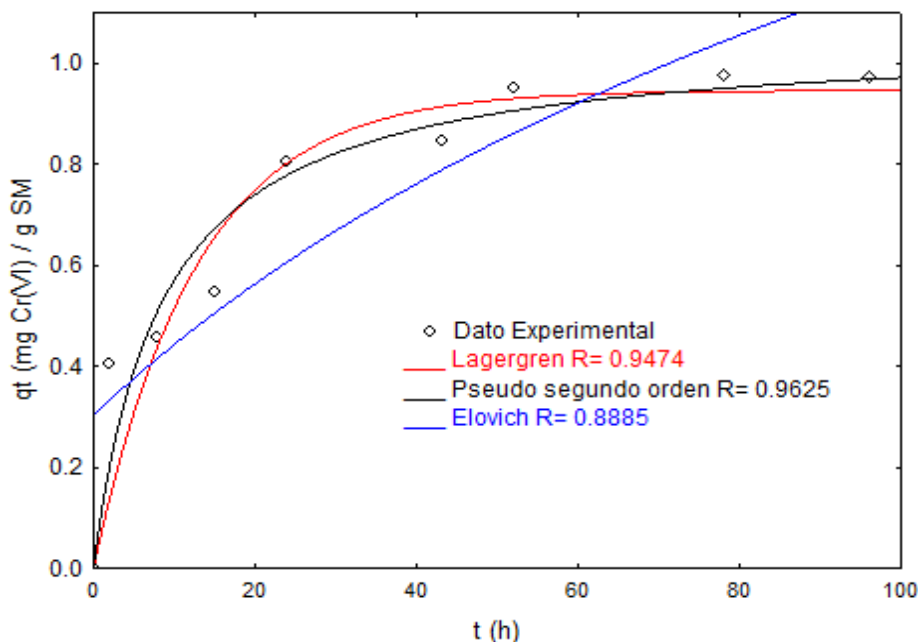


Figura 7.22 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 2]

Temperatura 25°C, pH 6

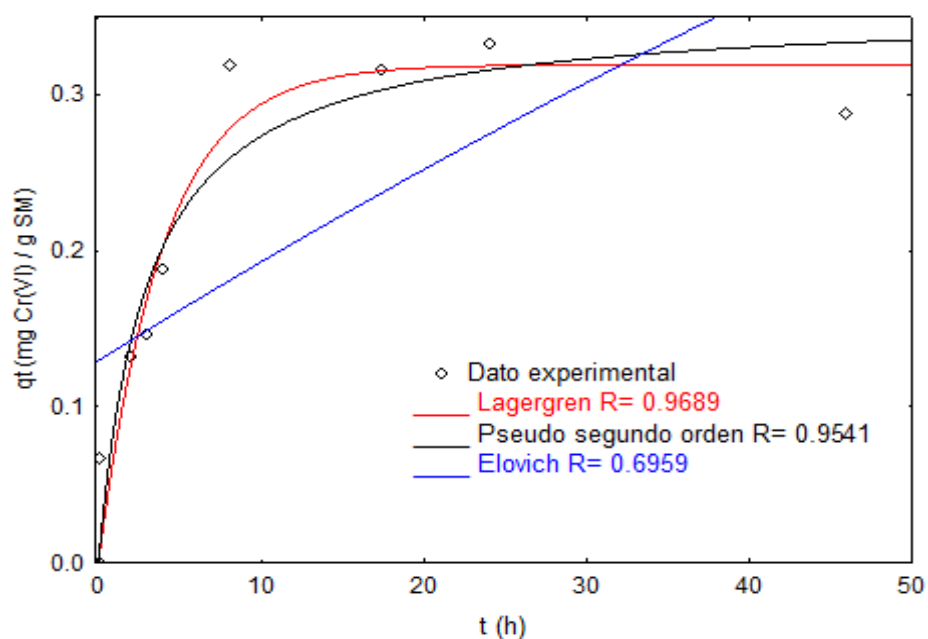


Figura 19 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 25°C, pH 6]

Temperatura 45°C, pH 2

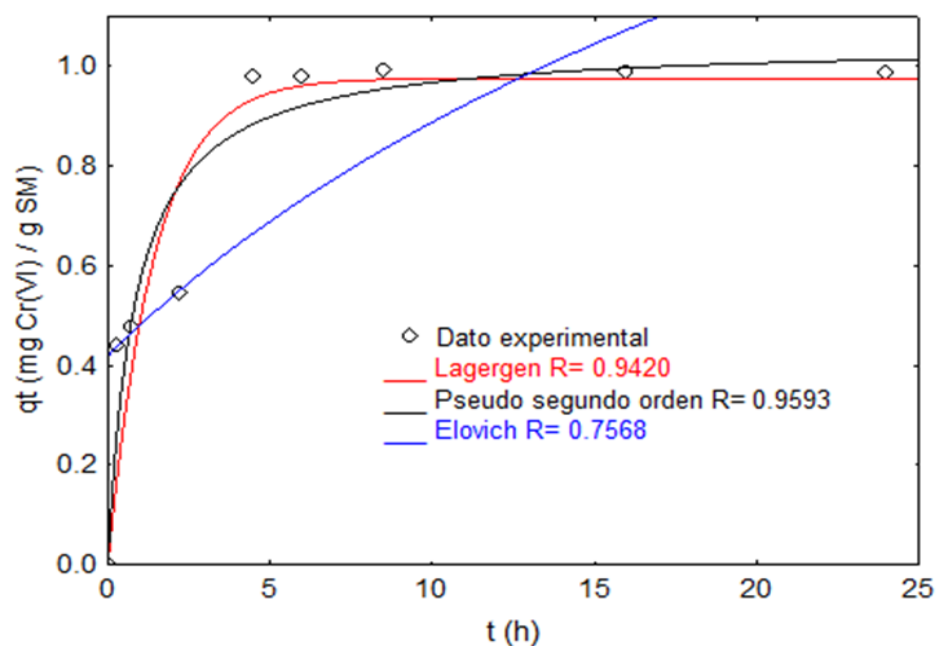


Figura 7.24 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 45°C, pH 2]

En las figuras 7.23 y 7.24 se presenta el ajuste de los modelos cinéticos para los sistemas [SM, 25°C, pH 6] y [SM, 45°C, pH 2,]: ambos presentaron un mejor ajuste y coeficientes de correlación mayores para el modelo de segundo orden.

Temperatura 45°, pH 6

Los datos experimentales obtenidos de la cinética de sorción de Cr(VI) del sistema (SM, 45°C, pH 6) (Figura 7.25) también presentaron un buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden $R = 0.9750$

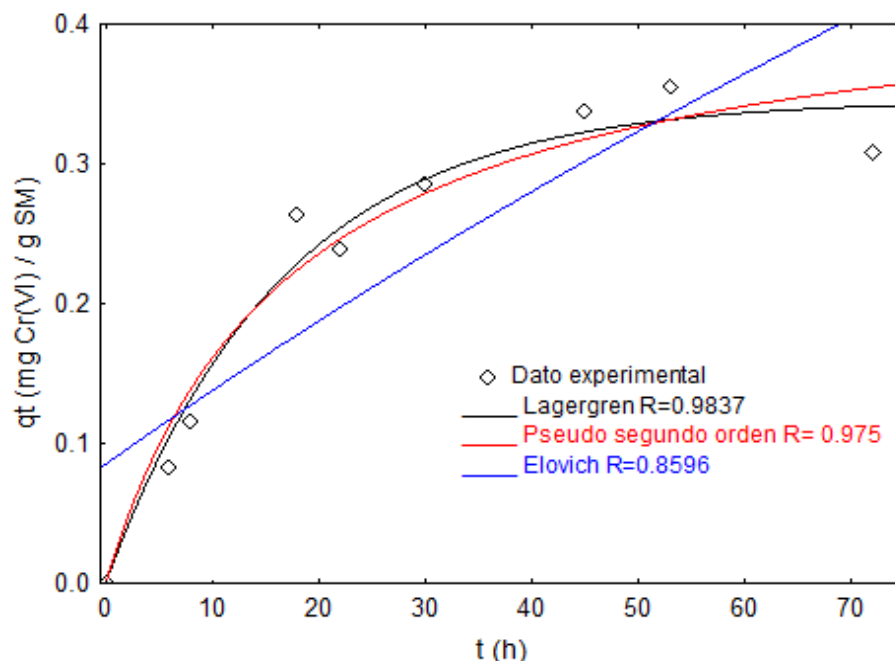


Figura 7.25 Modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cr(VI) en [SM, 45°C, pH 6]

Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de Cr(VI) para SN y SM presentaron un ajuste matemático adecuado a dos de los tres modelos matemáticos analizados: Lagergren y Pseudo segundo orden; sin embargo, la selección del modelo

utilizado para describir el proceso de cinética de sorción, depende de la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente en particular; así como de la concordancia entre dichas propiedades del sistema y las características del modelo que se ajusta a los datos experimentales, por lo tanto se deduce que para la sorción de Cr(VI) en SM y en SN, independientemente de las condiciones de pH y temperatura, el modelo matemático que mejor describe el comportamiento de los datos experimentales y que a su vez presento mejores coeficientes de correlación fue el modelo de Pseudo segundo orden propuesto por Ho y McKay (1998), lo que indica que la semilla de guayaba remueve el cromo mediante una sorción de tipo químico, situación que se conforma analizando el espectro de infrarrojo de SN y SM antes y después de la sorción de cromo, en donde se observa que la remoción de cromo implica la interacción de grupos funcionales hidroxilos, grupos aldehído, grupos metoxi metil éter y grupos carbonilo.

La quimisorción consiste en una producción cuasiexplosiva de sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de un decaimiento casi espontáneo de los sitios; resultando en una concentración de sitios en estado estable “inicial” cuya etapa es marcada por una cantidad de soluto que se adsorbe “instantáneamente”. A partir de este punto, ocurre una adsorción lenta, con una desaparición biomolecular de sitios y el correspondiente declive exponencial en la velocidad de adsorción (Low, 1960). Dicho comportamiento se observó en cada una de las cinéticas de sorción de Cr(VI) en SN y SM.

A continuación se presentan los parámetros cinéticos propios del modelo de Pseudo segundo orden para las diferentes cinéticas de sorción de Cr(VI).

Tabla	Cinética de sorción	Semilla Natural			Semilla Modificada			7.1.
		q_e (mg/g)	K_2 (g/ mg.h)	R	q_e (mg/g)	K_2 (g/ mg.h)	R	
	25°C, pH 2	0.996	0.391	0.997	1.053	0.112	0.963	
	25°C, pH 6	0.719	0.086	0.989	0.355	0.944	0.954	
	45°C, pH 2	1.048	0.764	0.984	1.048	1.146	0.959	
	45°C, pH 6	0.262	0.879	0.932	0.439	0.131	0.975	

Parámetros del modelo de Pseudo segundo orden para cinética de sorción de Cr(VI) en SN y SM.

Los parámetros, K_2 y q_e , variaron para cada cinética en particular dependiendo del tipo de biomasa y de las condiciones experimentales (pH y temperatura) de cada estudio.

Analizando la constante de velocidad para las cinéticas donde se empleó SN como biosorbente se encontró que el sistema [SN, 25°C, pH 6], condiciones iniciales de operación, presentó la constante de velocidad más baja, comportamiento que se reflejó en el tiempo de equilibrio de dicha cinética (94h) (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.10).

Se observó un ligero incremento en la constante de velocidad al disminuir el pH, sistema [SN, 25°C, pH 2], mientras que la interacción de los dos factores, sistema [SN, 45°C, pH 2] provocó un aumento significativo en la constante de velocidad; ambos casos sugieren un efecto positivo en la cinética de sorción situación que se manifestó experimentalmente en tiempos de equilibrio más cortos: 50h para [SN, 25°C, pH 2] (Figura 7.147.14) y 16h para [SN, 45°C, pH 2] (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.16). Sin embargo el mayor incremento en la constante de velocidad se presentó en el sistema [SM, 45°C, pH 6], lo anterior sugiere que el incremento de temperatura afecta positiva y significativamente la cinética de sorción de Cr(VI) en SN.

Definiendo el sistema [SM, 25°C, pH 6] como condiciones iniciales de operación se encontró, para las cinéticas donde se utilizó SM como biosorbente, que el elevar la temperatura, [SM, 45°C, pH 6] y disminuir el pH [SM, 25°C, pH 2] provocan un decremento en la constante de velocidad de adsorción. Lo anterior indica que dichas condiciones no tienen un efecto positivo en la cinética de sorción de Cr(VI), experimentalmente los tiempos de equilibrio fueron más largos: 53h para [SM, 45°C, pH 6] (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.13) y 78h para [SM, 25°C, pH 2] (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) comparados con 37h para [SM, 25°C, pH 6]. Por último el mover las dos variables del sistema (pH y temperatura), [SM, 45°C, pH 2], parece afectar positivamente la constante de velocidad, ya que, la constante de velocidad para este sistema fue la más alta y experimentalmente fue a estas condiciones donde se presentó el tiempo de equilibrio más corto 4.5h.

Es necesario resolver el diseño experimental propuesto anteriormente para determinar estadísticamente cuales condiciones de pH y temperatura afectan significativamente la constante de velocidad de adsorción para cada tipo de biosorbente (SM y SN).

7.7 Diseño factorial 2²

Con el objetivo de determinar, para cada biosorbente, cuales condiciones de operación (pH y temperatura) afectan positiva y significativamente la constante de velocidad de adsorción, se resolvió el diseño factorial 2².

7.7.1 Semilla Natural

En la Tabla 7.2 se presenta el arreglo 2² para SN: la variable respuesta es la constante cinética de segundo orden (K_2), el factor A es la temperatura y el factor B el pH; cada uno con dos niveles: alto y bajo. Cada experimento se realizó por triplicado para cumplir con la repetibilidad.

Tabla 7.2 Diseño factorial 2² SN

Temperatura A	pH B	
	2	6
25°C	0.365	0.101
	0.461	0.095
	0.355	0.098
45°C	0.739	0.530
	0.833	1.118
	0.724	0.959

Se resolvió el diseño de experimentos según lo establecido por Walpole *et al.* (2007), se trabajó con un nivel de significancia $\alpha=0.01$, se establecieron las hipótesis para cada factor así como para la interacción de los mismos:

$H_{A0} = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{A1} Al menos una es diferente

$H_{B0} = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{B1} Al menos una es diferente

$H_{AB0} = \alpha\beta_1 = \alpha\beta_2 = \alpha\beta_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{AB1} Al menos una es diferente

El estadístico de prueba se determinó de la tabla A.6: Valores críticos de la distribución F (Walpole *et al.*, 2007)

En la Tabla 7.3 se muestran los resultados del análisis de varianza del diseño factorial para SN.

Tabla 7.3 Tabla ANOVA para SN

Fuente	GL	Suma cuadrados	Media de cuadrados	$f_{calculada}$	f_{tablas}
A	1	0.980	0.980	39.41	11.26
B	1	0.028	0.028	1.11	
AB	1	0.120	0.120	4.81	
ERROR	8	0.199	0.025		
TOTAL	11	1.326			

Walpole *et al.* (2007) establece que para aceptar o rechazar una hipótesis nula (H_0) es necesario realizar una comparación entre el estadístico de prueba (f_{tablas}) y el estadístico calculado ($f_{calculada}$). Para rechazar H_0 el estadístico calculado debe ser mayor al estadístico de prueba ($f_{calculada} > f_{tablas}$).

Se realizó la comparación de los estadísticos para cada factor (pH y temperatura) así como para la interacción de los mismos, dando como resultado:

- Factor A (temperatura): $39.41 > 11.26$, por lo tanto se rechazó H_0 , y se estableció que al menos una de las medias es diferente.
- Factor B (pH): $1.11 < 11.26$. Se aceptó H_0 , todas las medias son iguales
- Interacción AB (temperatura/pH): $4.81 < 11.26$ Aceptar H_0 , todas las medias son iguales

Por lo tanto, el parámetro que afecta significativamente la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden es la temperatura, mientras que el pH y la interacción de ambos factores (pH y temperatura) no afectan significativamente la variable respuesta.

7.7.2 Semilla Modificada

En la Tabla 7.4 se presenta el arreglo 2^2 para SM, se tiene como variable respuesta la constante cinética de sorción de pseudo segundo orden, el factor A es la temperatura y el factor B el pH; cada uno con dos niveles, alto y bajo. Cada experimento se realizó por triplicado.

Tabla 7.4 Diseño factorial 2^2 para SM.

Temperatura A	pH B	
	2	6
25°C	0.116	0.983
	0.106	0.875
	0.117	0.973
45°C	1.1	0.159
	1.1	0.145
	1.2	0.108

Se utilizó un nivel de significancia $\alpha=0.01$, se establecieron las hipótesis para cada factor así como para la interacción de los mismos:

$H_{A0} = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{A1} Al menos una es diferente

$H_{B0} = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{B1} Al menos una es diferente

$H_{AB0} = \alpha\beta_1 = \alpha\beta_2 = \alpha\beta_3 = 0$ Todas las medias son iguales

H_{AB1} Al menos una es diferente

El estadístico de prueba se determinó de la tabla A.6 Valores críticos de la distribución F (Walpole *et al.*, 2007).

Tabla 7.5 Tabla ANOVA para SM.

Fuente	GL	Suma cuadrados	Media de cuadrados	$f_{\text{calculada}}$	f_{tablas}
A	1	0.038	0.038	33.98	11.26
B	1	0.024	0.024	20.92	
AB	1	2.537	2.537	2241.67	
ERROR	8	0.009	0.001		
TOTAL	11	2.608			

En la Tabla 7.5 se aprecian los resultados del análisis de varianza efectuado para SM.

Realizando la comparación entre el estadístico de prueba y el estadístico calculado para cada uno de los factores: A, B y AB, y sabiendo que para rechazar H_0 $f_{\text{calculada}} > f_{\text{tablas}}$. Se determinó que:

- Factor A (temperatura): $33.98 > 11.26$. Se rechaza H_0 , por lo tanto al menos una de las media es diferente

- Factor B (pH): $20.92 > 11.26$ Se rechaza H_0 , al menos una de las medias es diferente.
- Interacción AB (temperatura/pH): $2241.67 > 11.26$. Rechazar H_0 , al menos una de las medias es diferente

Los resultados arrojados por el diseño 2^2 para SM indican que efectivamente existe una diferencia significativa entre las medias del factor A (temperatura), factor B (pH) así como en la interacción de los mismos (AB); sin embargo, no permiten identificar cuáles de estos factores afectan significativamente la variable respuesta.

Por tal motivo se utilizó la prueba de Duncan con el objetivo de determinar cuáles de los parámetros mencionados anteriormente afectan significativamente la constante de velocidad de adsorción (K_2).

Tabla 7.6 Arreglo de medias de Duncan para SM.

	25°C, pH2	25°C, pH6	45°C, pH2	45°C, pH6
	0.116	0.983	1.147	0.159
	0.106	0.875	1.130	0.145
	0.117	0.973	1.160	0.108
Suma	0.339	2.831	3.437	0.412
Promedio	0.113	0.944	1.146	0.137

Y1 (25°,2) = 0.113

Y2 (45°,6) = 0.137

Y3 (25°,6) = 0.994

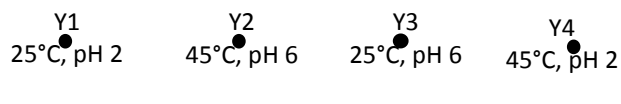
Y4 (45°,2) = 1.146

En la Tabla 7.6 se observa el arreglo de medias siguiendo el Método de Duncan (Walpole *et al.*, 2007) para las constantes de velocidad de adsorción obtenidas al usar SM como biosorbente.

Tabla 7.7 Resultados método de Duncan para SM

Y4-Y1	1.033	>	0.098	SIGNIFICATIVA
--------------	-------	---	-------	---------------

Y4-Y2	1.008	>	0.096	SIGNIFICATIVA
Y4-Y3	0.202	>	0.092	SIGNIFICATIVA
Y3-Y1	0.831	>	0.096	SIGNIFICATIVA
Y3-Y2	0.806	>	0.092	SIGNIFICATIVA
Y2-Y1	0.024	<	0.092	NO SIGNIFICATIVA



En la tabla anterior (Tabla 7.7) se muestran los resultados arrojados por el método de Duncan; no se observó una diferencia significativa entre los sistemas [SM, 25°C, pH 2] y [SM, 45°C, pH 6], por consiguiente las condiciones que tienen un efecto significativo en la constante de velocidad de adsorción son: [SM, 25°C, pH 6] y [SM, 45°C, pH 2].

7.8 Dosis óptima de biosorbente

Para determinar la dosis de biomasa a la cual se tiene una mayor remoción de cromo, se realizaron pruebas de dosis óptima de biosorbente para los sistemas que afectaron significativamente la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden.

Se utilizó un volumen de 10 mL de la solución de dicromato de potasio de 10mg/L, agitación constante (200 rpm); las concentraciones de biosorbente fueron las siguientes: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.2 g/mL.

7.8.1 Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6

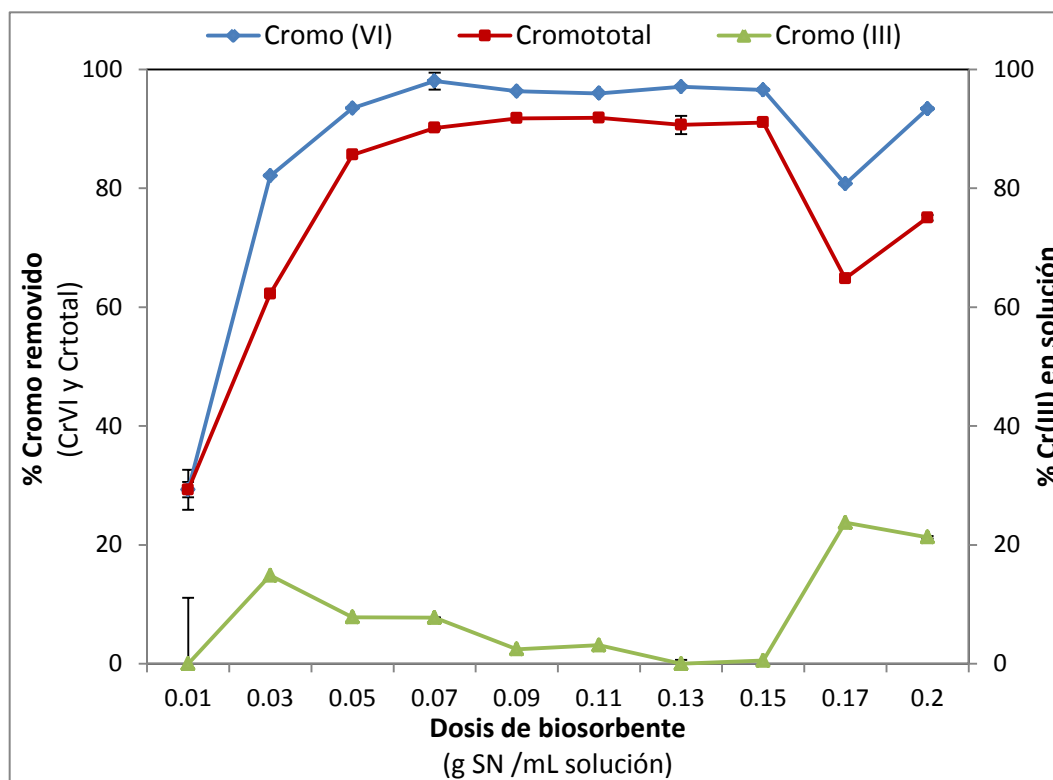


Figura 7.26 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo sistema [SN, 45°C, pH 6]

P

Para el sistema [SN, 45°C, pH 6] (Figura 7.26) el incremento en la concentración de biomasa aumentó la remoción de Cr(VI) y cromo total mientras que el porcentaje de reducción de Cr(VI) a Cr(III) disminuyó; sin embargo, a partir de la dosis de 0.09 g SN/mL en adelante se presentó un ligero decremento en el porcentaje de remoción de Cr(VI) y cromo total además de un aumento considerable en el porcentaje de Cr(III) en solución, dicho comportamiento se intensifica a dosis mayores. Lo anterior se asocia al aumento en la turbidez de la solución a medida que aumenta la dosis de SN indicando cierta solubilización de biomasa y consecuentemente pérdida de sitios activos afectando negativamente la remoción de Cr(VI) y cromo total. Se confirma entonces el hecho de que el incremento de temperatura afecta la estabilidad estructural de la SN

La concentración de SN a la cual se obtuvieron los mejores resultados fue la de 0.07 g, se logró remover el 98% de Cr(VI), 90% de cromo total y un 7% de Cr(VI) se redujo a Cr(III).

7.8.2 Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6

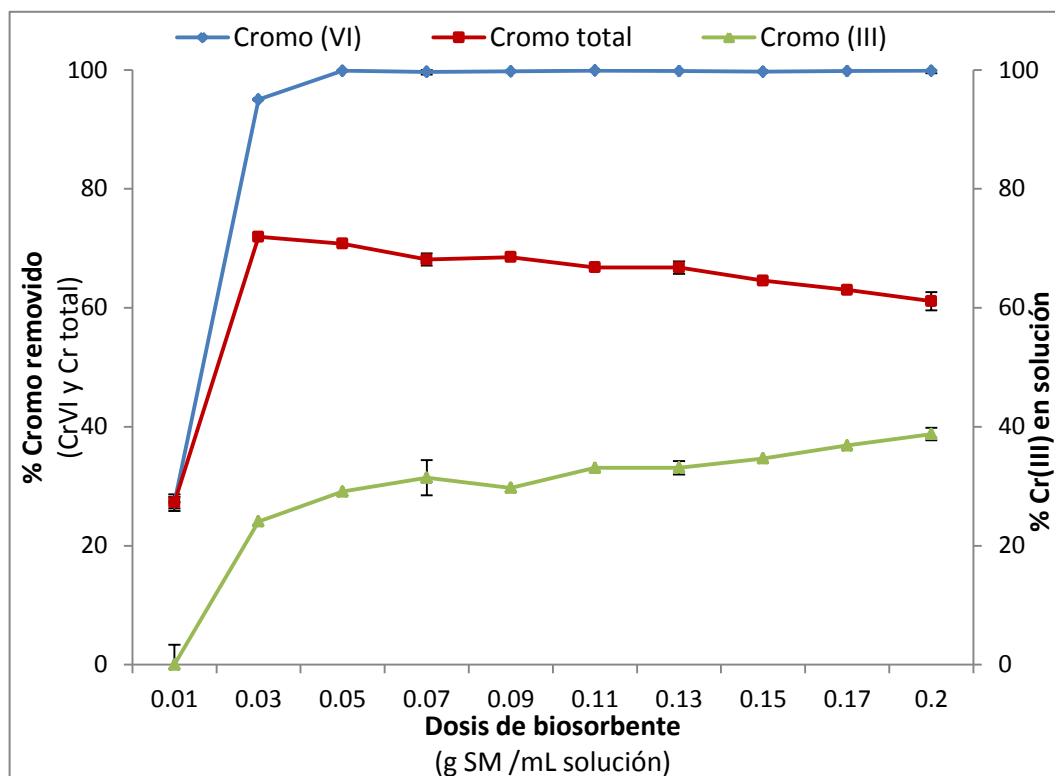


Figura 7.27 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo. Sistema [SM, 25°C, pH 6]

El sistema [SM, 25°C, pH 6] (Figura 7.27) presentó a dosis bajas de biomasa (0.01 y 0.03 g SM/mL) remociones relativamente bajas de Cr(VI) y cromo total, a concentraciones mayores de SM no se observó una diferencia significativa en la remoción de Cr(VI) ya que independientemente de la dosis de biosorbente se obtuvieron remociones del 99%, empero con el incremento de biomasa decreció la remoción de cromo total mientras que se favoreció la reducción química de Cr(VI).

Es importante mencionar que empleando la SM no se presentó aumento en la turbidez de la solución de cromo, lo cual indica que la modificación química de la semilla de guayaba le proporciona mayor estabilidad estructural y en consecuencia mejora la remoción de Cr(VI).

Debido a que no se presentó una variación significativa en la remoción de Cr(VI) a medida que aumento la dosis de SM, la elección de la dosis optima se basó en la remoción de cromo total; por lo tanto, bajo estas condiciones de pH y temperatura se determinó que la dosis optima fue de 0.05 g SM /mL ya que se obtuvo una mayor remoción de cromo total (71%),

7.8.3 Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2

En este sistema se logró remover el 100% de Cr(VI) independientemente de la dosis de biosorbente, sin embargo se observó que la dosis de biomasa afecta directamente la remoción de cromo total, así como la reducción química de Cr(VI): a concentraciones altas de biomasa el porcentaje de remoción de cromo total fue mayor, mientras que la reducción química decreció, por lo tanto, se seleccionó como dosis óptima 0.13 g SM/mL ya que removió el 90% de cromo total.

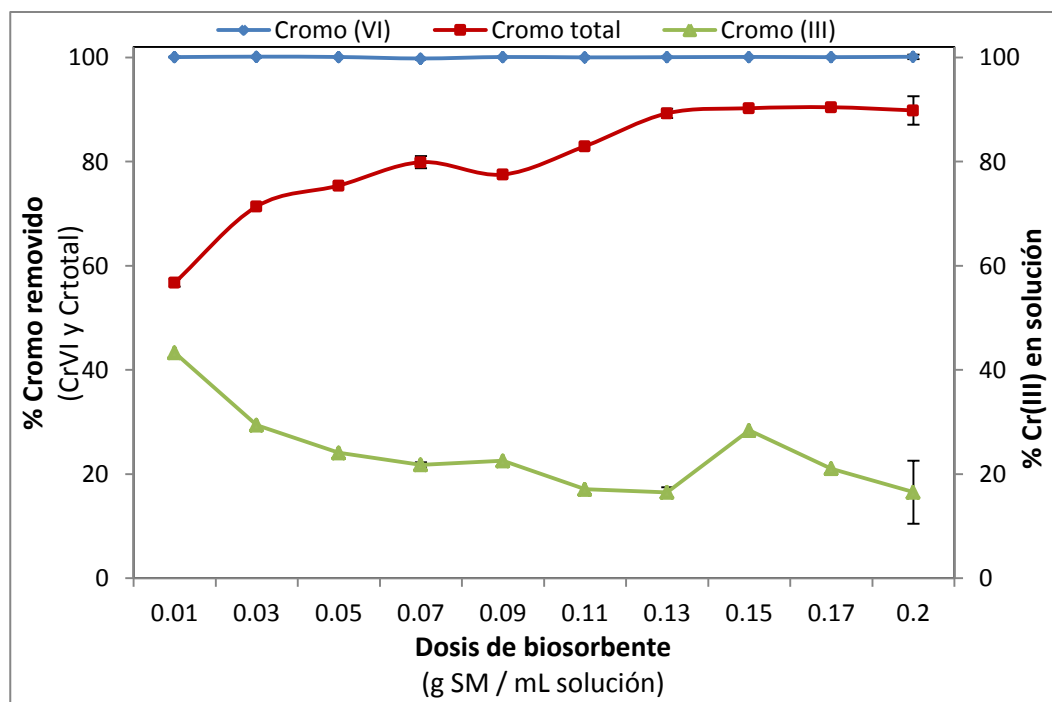


Figura 7.28 Efecto de la dosis de biosorbente en la sorción de cromo, sistema [SM, 45°C, pH 2].

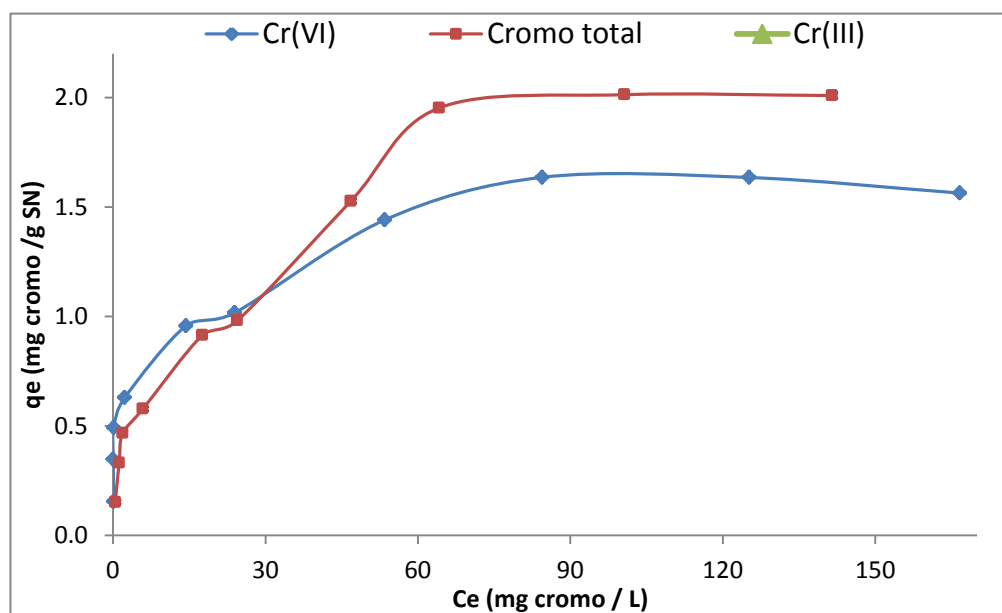
7.9 Isotermas de sorción

Basado en lo propuesto por El-Nemr (2007) se realizaron las isotermas de sorción, en experimentos tipo lote, para los tres sistemas que presentaron un efecto significativo en la cinética de sorción de cromo: [SN, 45°C, pH 6], [SM, 25°C, pH 6] y [SM, 45°C, pH 2].

Se trabajó con diferentes concentraciones de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), para los sistemas [SN, 45°C, pH 6] y [SM, 25°C, pH 6] las concentraciones utilizadas fueron: 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250 y 300 mg/L, para el sistema [SM, 45°C, pH 2] se emplearon las concentraciones mencionadas anteriormente así como concentraciones superiores: 400, 500 y 600 mg/L.

En cada isoterma de sorción se utilizó la dosis óptima de biosorbente y se mantuvo en contacto con la solución de cromo según el tiempo de equilibrio establecido para cada caso.

7.9.1 Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6



7

Figura 7.29 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración de equilibrio de la solución, [SN, 45°C, pH 6]

7.9.2 Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6

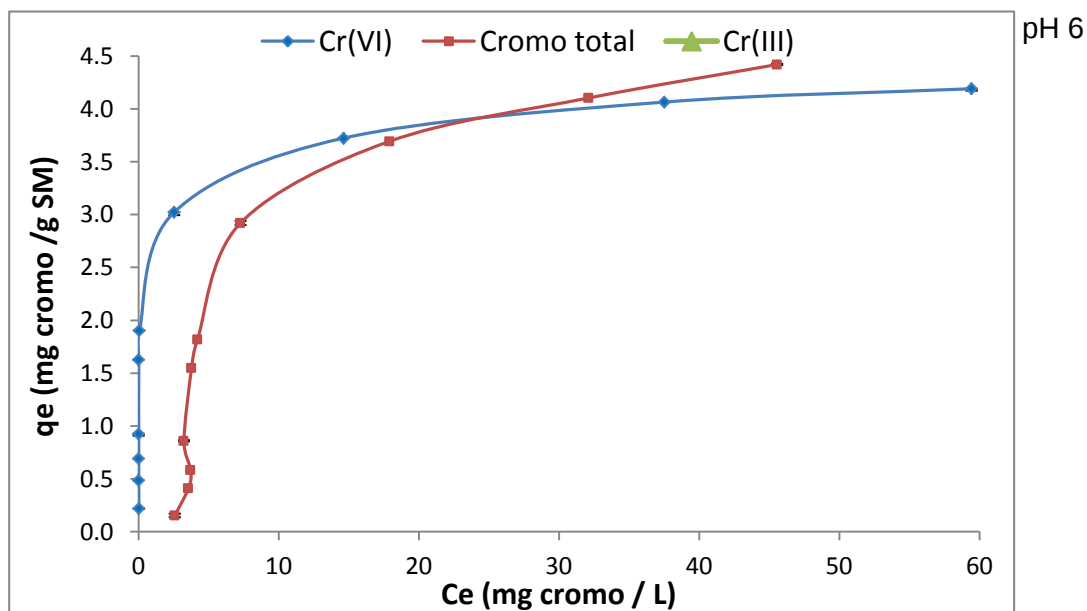


Figura 7.30 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración de equilibrio de la solución, [SM, 25°C, pH 6]

7.9.3 Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2

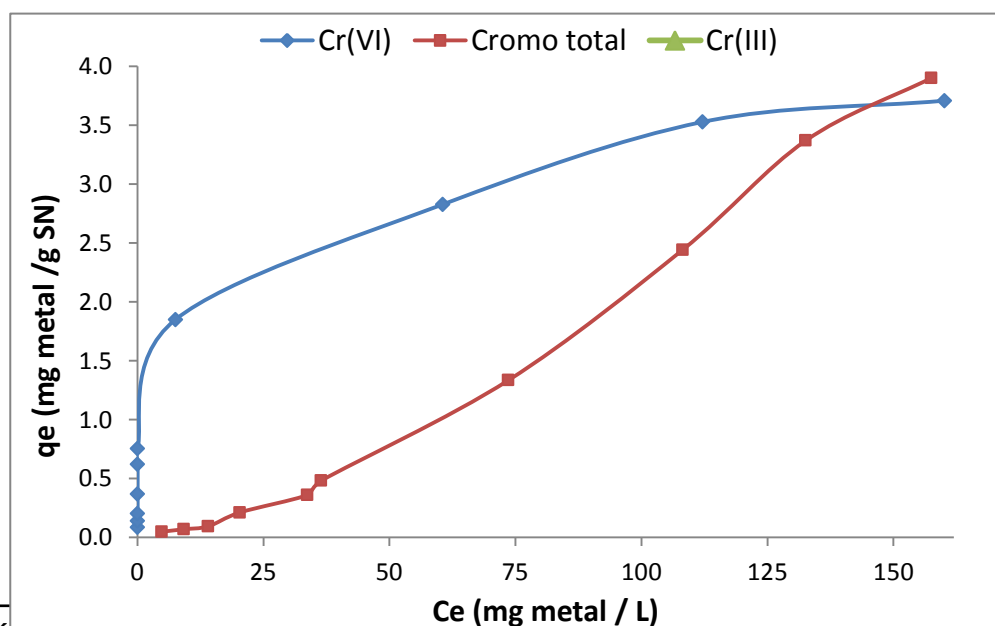


Figura 7.31 Capacidad de sorción de cromo en función de la concentración en equilibrio de la solución, [SM, 45°C, pH 2].

Como se puede observar en las figuras 7.29, 7.30 y 7.31, para los tres sistemas analizados a medida que aumento la concentración de Cr(VI) en solución aumento la remoción del metal.

Como era de esperarse el incremento en la concentración inicial del metal favoreció la capacidad de sorción del biosorbente, situación que se observó al emplear ambos biosorbentes: SN y SM.

En la isoterma del sistema [SN, 45°C, pH 6] (*Error! No se encuentra el origen de la referencia.*7.29) la capacidad de adsorción de Cr(VI) fue $q_e = 1.64$ mg/g SN y para cromo total $q_e = 2.01$ mg/g SN. Es importante mencionar que en este caso no se presentó reducción química significativa de Cr(VI); por lo tanto, el metal se removió vía el mecanismo de adsorción anicónica, este comportamiento es congruente con el presentado en el análisis de cinética de sorción.

Para el sistema [SM, 25°C, pH 6] se determinaron las siguientes capacidades de sorción: $q_e = 4.19$ mg metal/g SM y 4.42 mg metal/g SM, para Cr(VI) y cromo total respectivamente. No se presentó reducción química significativa del metal, se considera entonces que el mecanismo de remoción para este sistema fue el de adsorción aniónica.

Por último, el sistema [SM, 45°C, pH 2] presentó una capacidad de sorción de Cr(VI) $q_e = 3.70$ mg metal/g SM, mientras que para cromo total $q_e = 3.90$ mg metal/g SM. De igual forma que para el sistema [SM, 25°C, pH 6], el mecanismo mediante el cual se eliminó el cromo de la solución es el de adsorción acoplada a reducción.

Como se puede observar las capacidades de sorción de cromo determinadas para los sistemas [SM, 25°C, pH 6] y [SM, 45°C, pH 2] fueron relativamente similares; sin embargo, en ambos casos, la capacidad de sorción fue mayor comparada con la capacidad de sorción para el sistema [SN, 45°C, pH 6]. Se deduce entonces que la modificación ácida de la biomasa tiene un efecto positivo en la capacidad de adsorción de Cr(VI) y cromo total, mientras que los parámetros de pH y temperatura no afectan significativamente dicho parámetro. Los adsorbentes tratados con ácido muestran un incremento significativo en la capacidad de adsorción de Cr(VI) y cromo total comparados con los adsorbentes naturales (Philip-Ligy *et al* 2007).

7.10 Modelos matemáticos que describen el equilibrio de sorción de cromo

Los modelos matemáticos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración de disolución dada.

Los datos experimentales obtenidos de las isothermas de sorción fueron ajustados a los modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich para describir el equilibrio de sorción de cromo utilizando SN y SM como sólidos sorbentes.

El ajuste a los modelos y la determinación de los parámetros de interés, capacidad máxima de sorción (q_0), se realizó mediante un análisis por regresión no-lineal con el software Statistica 7.0, se utilizaron algoritmos basados en los métodos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton.

7.10.1 Semilla natural, temperatura 45°C, pH 6

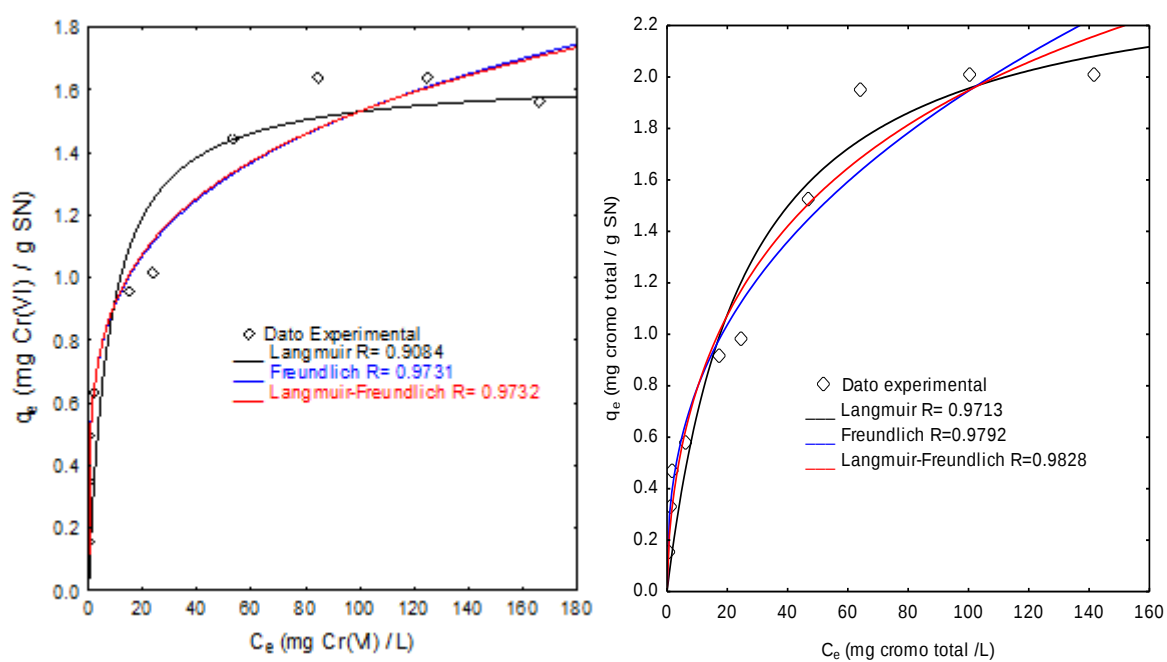


Figura 7.32 Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SN, 45°C, pH 6].

Tabla 7.8. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en el sistema [SN, 45°C, pH 6].

Modelo	Parámetro	Cr(VI)	Cromo total
Langmuir	$b(\text{L/mg})$	0.1318	0.0390
	$q_o (\text{mg/g})$	1.6454	2.4568
	R	0.9084	0.9713
Freundlich	$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n_F}$	0.5489	0.3213
	n_F	4.4910	2.5569
	R	0.9731	0.9792
Langmuir-Freundlich	$a_{LF}(\text{mg/L})$	0.0359	0.0612
	n_{LF}	4.2016	1.7603

q_0 (mg/g)	15.7800	4.2729
R	0.9732	0.9828

Analizando el ajuste de los datos experimentales a los modelos empíricos isoterma de sorción (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.32), así como los parámetros correspondientes a cada modelo (

Tabla 7.8. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en el sistema [SN, 45°C, pH 6]) es claro que los datos de adsorción de Cr(VI) y cromo total presentaron un buen ajuste a los tres modelos propuestos; sin embargo, el modelo de Langmuir predijo una máxima capacidad de sorción similar al valor obtenido experimentalmente; además revisando la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7.29 correspondiente a los datos experimentales de la isoterma [SN, 45°C, pH 6], se aprecia la formación de una “meseta” a intervalos altos de concentración, comportamiento típico de la isoterma de Langmuir.

Por lo tanto se concluye que el modelo de Langmuir representó adecuadamente la isoterma para Cr(VI) y cromo total del sistema [SN, 45°C, pH 6]. Lo anterior sugiere la existencia de sitios de adsorción homogéneos y la formación de una monocapa de moléculas de adsorbato cuando ocurre la máxima adsorción (Brunauer *et al.*, 1938), además, esta isoterma es la característica de un proceso de quimisorción, mecanismo considerado como dominante en el modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho y McKay, 1998), modelo que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales de la cinética de sorción [SN, 45°C, pH 6].

7.10.2 Semilla modificada, temperatura 25°C, pH 6

El sistema [SM, 25°C, pH 6] también mostró coeficientes de correlación altos para los tres modelos (Figura 7.30).

Para la isoterma de sorción de Cr(VI) fue el modelo de Langmuir el que arrojó un valor de máxima capacidad de sorción, $q_{0\text{Cr(VI)}}=3.78$ mg/g, cercano al experimental. En la Figura 7.30 Capacidad de sorción de cromo en función dese observa claramente que la isoterma para Cr(VI) presentó un comportamiento típico de la isoterma tipo I (Langmuir) donde a concentraciones altas del metal la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante.

Para la isoterma de sorción de cromo total fue el modelo de Langmuir-Freundlich el que arrojó un valor de la máxima capacidad de sorción ($q_{0(\text{cromototal})}=4.10$ mg/g) similar al reportado experimentalmente.

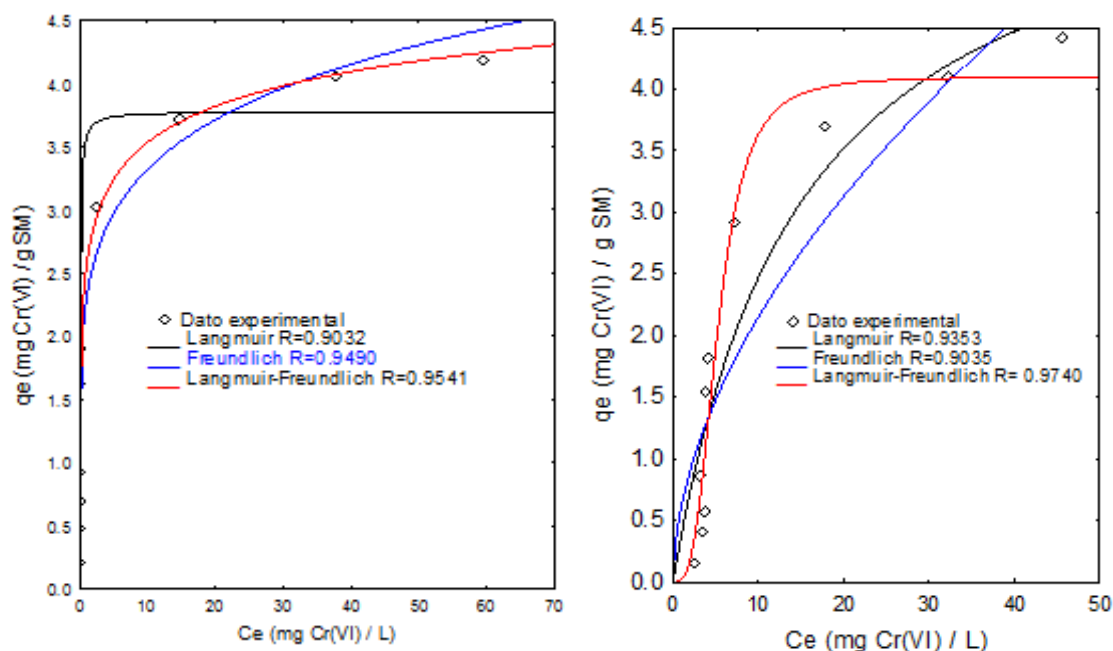


Figura 7.33 Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SM, 25°C, pH 6].

Tabla 7.9. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en [SM, 25°C, pH 6].

Modelo	Parametro	Cr(VI)	Cromo total
Langmuir	b (L/mg)	17.1545	0.0678
	q_0 (mg/g)	3.7780	6.1181
	R	0.9032	0.9353
Freundlich	$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n_F}$	2.2884	0.6173
	n_F	6.1936	1.8447
	R	0.9490	0.9035
Langmuir-Freundlich	$a_{LF}(\text{mg/L})$	0.6916	0.0051
	n_{LF}	3.6550	0.3144
	q_0 (mg/g)	6.2492	4.1014
	R	0.9541	0.9740

7.10.3 Semilla modificada, temperatura 45°C, pH 2

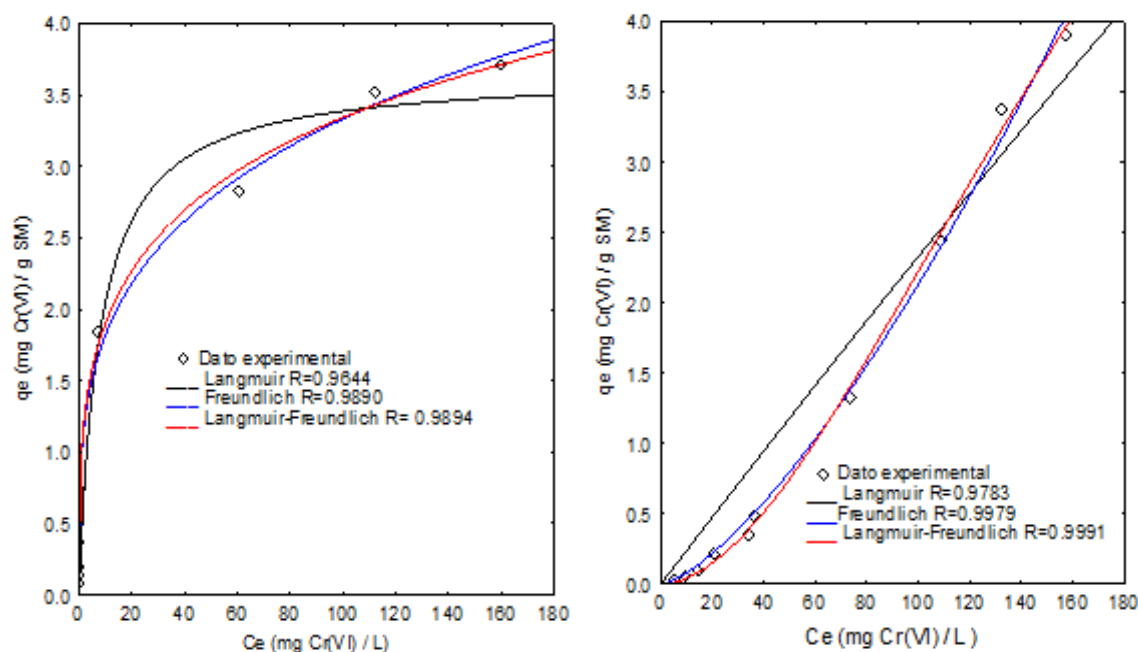


Figura 7.34. Modelos empíricos de isoterma de sorción de cromo, sistema [SM, 45°C, pH 2].

Tabla 7.10. Parámetros obtenidos de los modelos empíricos aplicados al proceso de sorción de cromo en [SM, 45°C, pH 2]

Modelo	Parametro	Cr(VI)	Cromo total
Langmuir	b (L/mg)	0.1265	0.0003
	q_0 (mg/g)	3.6546	81.5583
	R	0.9644	0.9783
Freundlich	$K_{LF}(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	0.9894	0.0032
	n_{LF}	3.7929	0.7074
	R	0.9890	0.9979
Langmuir-Freundlich	$a_{LF}(\text{mg/L})$	0.0831	0.0001
	n_{LF}	3.2783	0.5505
	q_0 (mg/g)	13.2124	10.1688
	R	0.9894	0.9991

Los datos experimentales de la isoterma de Cr(VI) del sistema [SM, 45°C, pH2] se ajustaron al modelo de Langmuir mostrando coeficientes de correlación cercanos a la unidad así como un valor de máxima capacidad de sorción ($q_0=3.65$ mg/g) semejante al experimental. Sin embargo, en el intervalo de concentraciones analizadas, la máxima capacidad de sorción (q_0) para cromo total no se asemeja a la determinada experimentalmente.

Considerando la afinidad de los datos experimentales con el modelo de Langmuir y los coeficientes de correlación, se determinó que el modelo de Langmuir describe convenientemente el equilibrio para la sorción de Cr(VI) en SN y/o SM, independientemente de las condiciones de operación (pH y temperatura).

La adsorción de Cr(VI) en SN y/o SM se da en forma de una monocapa, lo cual indica que el límite de adsorción está determinado por el volumen accesible y no por el tamaño de poro.

También es importante mencionar que la isoterma de Langmuir es característica de un proceso de quimisorción, reforzando así lo señalado en las cinéticas de sorción de cromo para SM y SN por el modelo de pseudo segundo orden.

El orden obtenido en la capacidad máxima de sorción de Cr(VI) y cromo total fue [SM, 25°C, pH 6] $\geq$ [SM, 45°C, pH 2] > [SN, 45°C, pH 6]. Se observó que la modificación ácida de la semilla de guayaba afecta positivamente la capacidad de adsorción. Abraham y Sudha-bai (2002) mencionan que el tratamiento ácido incrementa la capacidad de sorción de Cr(VI), en comparación con la biomasa natural de *Rhizopus nigricans*. La capacidad de sorción depende de la modificación de la superficie externa del material (Moon-Park *et al.*, 2010).

Basándose en el parámetro de capacidad de sorción, las condiciones óptimas de operación fueron: SM como biosorbente, pH 6 y 25°C. Abraham y Sudha-bai (2002)

mencionan un incremento en la capacidad de sorción de Cr(VI) en biomasa modificada

Material	Capacidad (mg/g)	Referencia
----------	---------------------	------------

mediante
un
tratamiento
ácido

En la
Tabla 7.11
se
muestran
algunos de
los
sorbentes
empleados

en la remoción de Cr(VI), incluyendo: carbón activado, zeolitas, aserrín y algunos residuos agroindustriales. Se aprecia el amplio rango que existe en cuanto a las capacidades de sorción para cada material. La sorción de Cr(VI) depende de las propiedades de cada material.

Tabla 7.11. Capacidades máximas de sorción de Cr(VI) (q_0) reportadas para diferentes biosorbente.

Carbon activado de nueces (Terminalia arjuna)	28.43	Mohanty <i>et al</i> (2005)
Zeolita natural (phobosita phillipsita)	7.10	Pansini <i>et al</i> (1991)
Material	Capacidad (mg/g)	Referencia
Barro rojo activado	1.6	Pradhan <i>et al</i> (1999)
Bagazo de caña de azúcar	5.75	Gark,U.K <i>et al</i> .(2007)
Aserrin	2.29	Hamadj <i>et al</i> (2001)
Semilla de mamey	67.43	Cristiani-Urbina <i>et al</i> (2008)
Semilla de mango variedad Haden	100.44	Cristiani-Urbina <i>et al</i> (2008)
Olote de maíz	3.0	Gark,U.K <i>et al</i> .(2007)
Semilla de guayaba	0.01	El- Nemr <i>et al</i> (2007)
Semillas de <i>Tamarindus indica</i>	90	Agarwal <i>et al</i> (2006)
Semilla de guayaba (natural)	1.65	Este estudio
Semilla de guayaba modificada (25°C,pH 6)	3.77	Este estudio
Semilla de guayaba modificada (45°C, pH 2)	3.65	Este estudio

La tabla siguiente (Tabla 7.12) presenta algunas de las capacidades de sorción de cromo total reportadas para diferentes biosorbentes naturales. Como se puede observar las capacidades de sorción dependen del tipo de biomasa.

Tabla 7.12. Capacidades máximas de sorción de cromo total (q_0) reportadas para diferentes biosorbentes

Cascara de nuez (<i>Carya illinoensis</i>)	72.79	Cristiani-Urbina <i>et al</i> (2008)
Semilla de mamey	54.60	Cristiani-Urbina <i>et al</i> (2008)
Raspon de uva	53.66	Cristiani-Urbina <i>et al</i> (2008)
Jacinto de agua	0.342	Philip-Ligy <i>et al</i> (2007)
Hoja de mangle	5.724	Philip-Ligy <i>et al</i> (2007)
Barro rojo	1.662	Philip-Ligy <i>et al</i> (2007)
Cascara de avellana activada químicamente	1.21	Cimino, G. <i>et al</i> (2000)
Semillas de olive	9	Fiol, N. <i>et al</i> (2003).
Salvado de arroz	0.15	Oliveira, E. <i>et al</i> (2005).
Caña de azúcar	18.19	Wartelle, L.H. <i>et al</i> (2005).
Semilla de guayaba natural	2.46	Este estudio
Semilla de guayaba modificada (25°C, pH 6)	4.10	Este estudio
Semilla de guayaba modificada (45°C, pH 2)	3.90	Este estudio

Comparando las capacidades de adsorción de Cr(VI) y cromo total para cada uno de los sistemas analizados se observó que la capacidad de sorción de cromo total fue mayor a la capacidad de sorción de Cr(VI) en cada uno de los sistemas.

Se concluye que ambos materiales son capaces de remover cromo en solución, siendo la semilla modificada químicamente la que presenta una mayor capacidad de sorción del metal.

8. CONCLUSIONES

- El tratamiento químico afecta positivamente la capacidad de sorción de Cr(VI) y cromo total de la semilla de guayaba ya que incrementa la sorción de cromo y brinda mayor estabilidad a la semilla de guayaba.

- Las condiciones de operación, pH y temperatura, no tienen un efecto significativo en la capacidad de adsorción de cromo de la SN o SM. Sin embargo, afectan directamente la constante de velocidad de adsorción y por consiguiente las cinéticas de sorción de cromo, además el mecanismo de remoción de cromo depende directamente de la condiciones de operación y del tipo de biomasa utilizada.
- La semilla de guayaba es capaz de remover cromo en solución mediante dos mecanismos: adsorción aniónica o adsorción acoplada a reducción
- El modelo matemático que mejor describe la cinética de sorción de cromo, es el de pseudo segundo orden, tanto para SN como para SM, lo cual, en conjunto con la caracterización por espectroscopia de IR, indica una quimisorción.
- El ajuste de las isothermas de sorción de cromo, en SN y SM, al modelo de Langmuir indica que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y que una vez que el ion metálico ocupa un lugar no puede ocurrir otra sorción en ese mismo sitio, es decir, la adsorción del metal se da en forma de una monocapa.
- Los grupos funcionales involucrados en la remoción de cromo en SN y/o SM son: COH, COO, OH, CH₃-O.

BIBLIOGRAFÍA

Abraham-T, E. y Sudha-Bai, R. (2002). Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research*. 36(5): 1224-1236.

- Abraham-T, E. y Sudha-Bai, R. (2001). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*. 79 (1), 73–81.
- Acosta I., Moctezuma-Zarate M. G., Cárdenas J. F. y Gutiérrez C. (2007). Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomásas Fúngicas. *Información Tecnológica*. 18(1): 9-14.
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technology*. 97:949-956p
- Aguilar-Ávila, D.S. (2010). *Uso de residuos de Naranja (Citrus sinensis) y tamarindo (Tamarindus indica) como biosorbentes en la remoción de cadmio, plomo y zinc de aguas contaminadas*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- ASERCA. (1998). La guayaba en México. Un largo camino por recorrer. En: De Nuestra Cosecha. Tesis de licenciatura, Facultad de Químico Farmacobiología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., México. 6, 11, 16 p. ASERCA México, *claridades Agropecuarias*. 59. 3-14p.
- Aurea-Bernardino, N., Dávila-Ortíz, G. y Ortiz-Moreno, A. (2001). *Obtención de un aislado proteínico a partir de la semilla de guayaba (Psidium guajava)*. Departamento de Graduados e Investigación en Alimentos. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas I.P.N. México, D.F.
- Azeemoddin, G. y Prasad, N.B.L. (1994). Characteristics and Composition of Guava (*Psidium guajava* L.) seed and oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71: 457-458.
- Bykov, I. (2008) Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy. Master Thesis. Department of Engineering and Geosciences. Lulea University of Technology.
- Brunauer, S., P.H, E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309–319.
- Cañizares-Villanueva, R.O., (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42: 131-143.

- Cardozo, X., Muñoz, R., González, G., Soto, D. y F. Linares, C. (2011). Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de úrea proveniente de soluciones acuosas. *INGENIERÍA UC*. 18 (2):55-62p.
- Castañé, P.M, Topalián, M.L, Cordero, R.R, Salibián A, (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad, *Revista de Toxicología*, 20(001): 13-18.
- Chávez-Cortes, M.M. (2007). Usos y abusos del recurso agua. *Ciencias* 085: 30-36.
- Chen-Paul, J., Yu-Ming, Z., Tao, L., Jianwen, J., Lei, Y., Yanping, F., Andrew, TS., Wee, J. (2010). Characterization of hexavalent chromium interaction with argassum by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation, *Journal of Colloid and Interface Science*. 356: 741-748.
- Cheung, C.W.; Porter, J.F. y Mckay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*. 35(3), 605-612.
- Cheung, C.W.; Porter, J.F. y Mckay, G. (2000). Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 5, 963-970.
- Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*. 34: 2955-2962.
- Coates, J. (2000) Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.). 10815–10837p.
- CONSETEX. (1992). *Estudio de comercialización, diversificación y aprovechamiento de la guayaba. Zona productora de Calvillo*. Ags. Construcciones, Consultoría y Servicios Técnicos de México, S.A. de C.V. Mimeografiado 171p.
- Cooney, D.O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*, CRC Pres, INC., Boca Raton Florida, USA.
- Cortés-Martínez, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de doctorado, Facultad de

- Ingeniería. Centro Interamericano de Recurso del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Cristiani-Urbina, M. C., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Cristiani-Urbina. (2008). Reducción de Cr(VI) y biosorción de cromo por la cáscara de la semilla de mamey. *Revista Cubana de Química*. XX (2).
- Cristiani-Urbina, M. C., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Cristiani-Urbina. (2008). Uso de la semilla de mango variedad Haden para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas. *Revista Cubana de Química*. XX (3).
- Cristiani-Urbina, E., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Pineda-Camacho. (2011). Remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas por el raspón de uva. *Revista Cubana de Química*. XXIII (3).
- Cristiani-Urbina, E., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Pineda-Camacho. (2011). Aplicación de la cáscara de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*) en la remoción decromo, a partir de soluciones acuosas. *Revista Cubana de Química*. XXIII (2).
- Dupont L., Guillon E. (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, *Environmental Science and Technology*. 37: 4235–4241.
- El-Nemr, A., Khaled, A., El-Sikaily, A. y Abdelwahab, O. (2007). Mass-transfer processes of chromium (VI) adsorption onto guava seeds. *Chemistry and Ecology*, 23(1): 73-85.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M. Miralles, N. (2003). Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*. 1:135-139.
- Foo, K.Y and Hameed, B.H. (2010). Insights Into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*. 156: 2-10p.
- Fourest, E. y Volesky, B. (1996). Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environmental Science and Technology*. 30(1): 277-282p.
- Flores-Vásquez, J., Tapia-Huanambal, N., Maldonado-García, H. (2001). Biorremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción,

- Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, 4(7).
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., Sud, D. (2007). Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 140: 60-68p.
- Gonzales-Flores, E., Tornero-Campante, M., Ángeles-Cruz, Y., Bonilla-Fernandez, N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25 (1) 15-22.
- Hamadi, N.K., Chen,X.-D. Farid, M.M., Lu., M.G.Q. (2001). Removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*., 84, 95–105.
- Hidalgo-Vázquez, A.R. (2010). *Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio)*. Tesis de licenciatura, Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., México.
- Ho,Y.S., McKay, G. (1998). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*., 34, 451–465.
- Ibrahim K.M., NasserEd-Deen, T., Khoury, H. (2002). Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan. *Environmental Geology*., 41: 547–551p.
- Kartohardjono, S. y Lukman-Ali, M. (2009). Biosorption of Cr (VI) by *Psidium guajava*. *Global Journal of Environmental Research*, 3(3): 149-154.
- López-Leal, M.A. (2009). *Aprovechamiento de los residuos del procesamiento de la madera (aserrín de pino) para tratamiento de aguas contaminadas con arsénico*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Mich., México.79 p.
- Lugo-Lugo, E., Barrera-E., C. Ureña-Nuñez, F., Balderas-Hernandez, P. y Sanchez-Mendieta, V. (2008). *Biosorción de Cr(VI) en cáscara de naranja (Citrus sp.): Efecto de pretratamiento e irradiación γ* . Memorias del VII Congreso

- Internacional, XIII Congreso Nacional, III Congreso Regional de Ciencias Ambientales. Ciudad Obregon, Sonora, Mexico.
- Manahan S. E. (1994). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 1^a ed. Lewis publishers. USA. p.811
- Mathialagan, T. y Viraraghavan, T. (2003). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by Vermiculite. *Separation Science and Technology*. 38 (1), 57-76.
- Merrin, J.S., Sheela, R., Saswathi, N., Prakasham, R.S., Ramakrishna, S.V., 1998. Biosorption of chromium VI using *Rhizopus arrhizus*. *Ind. J. Exp. Biol.* 36, 1052–1055.
- Miretzky, P. y Fernandez-Cirelli, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180 (2010): 1–19.
- Moon-Park, J., Donghee-Park, Y Yeoung-Sang, Y. (2010). The Past, Present, and Future Trends of *Biosorption*. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010(15): 86-102.
- Moon-Park, J., Donghee-Park, Y Yeoung-Sang, Y. (2008). XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2008): 54–61.
- Moon-Park, J., Yeoung-Sang, Y. y Park, D. (2005). Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* *Chemosphere*, 60 (2005): 1356-1364.
- Moon-Park, J., Yeoung-Sang, Y., Park, D. y Hye-Joa, J. (2004). Mechanism of exavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *WaterResearch*, 39 (2005): 533–540.
- Mohanty, K., Jha M., Meikap, B.C., Biswas, M.N. (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*. 60: 3049–3059.
- Munguía-Álvarez, V., Figueroa-Lara, J. (2006). *Contaminación ambiental, causas y control*. Universidad Autónoma Metropolitana, 367p.

- Netzahuatl-Muñoz, A.R., Cristiani-Urbina, M.C. y Cristiani-Urbina, E. (2008). Uso de la semilla de mango variedad Haden para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas. *Revista Cubana de Química*, XX(3): 91-98.
- Alma Rosa Netzahuatl-Muñoz, A.R., Pineda-Camacho, G., Barragán-Huerta, B.E., Cristiani-Urbina, E. (2010). Evaluación de la cáscara del aguacate para la remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41:1-10.
- Nilanjana, D., Vinodhini, V. y Anabarasu, V. (Junio 2010). Screening of natural waste products for the removal of Cr (VI) ions from industrial effluents. *Indian Journal of Natural Products and Resources*. 1(2): 174-180.
- Niu, H., Volesky, B., (2003). Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*. 71: 209–215.
- Nourbakhsh, M., Sag˘ , Y., O˘ zer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., Cag˘ lar, A. (1994). A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochemistry*. 29 (1): 1–5
- Oliveira, E.A., Montanher, F., Andrade, A.D., Nóbrega, J.A. (2005). Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran *Process Biochemistry*. 40: 3485-3490.
- Pansini, M., Colella, C., De'Gennaro, M. (1991). Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination*, 83, 145–157.
- Peavy H. S., Rowe, D.R. y Tchobanoglous, G. (1985). *Environmental Engineering*. 1ª ed. McGraw-Hill. EUA.
- Philip, L., Elangovan, R., Chandraraj, K. (2008). Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials* 152: 100–112.
- Popuri, S.R., Jammala, A., Abburi, K. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Journal of Biotechnology*, 10(3):358-367.

- Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S. (1999). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*. 217: 137–141.
- Quiroz, E., Folch, J. y Cuervo, L. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares Para la producción de etanol. *BioTecnología*, 13(3).
- Rivera V., J. (1999). El comercio Internacional de la Guayaba. En: Primer encuentro estatal de Productores de Guayaba. *Michoacán. SAGAR. ASERCA. (Dirección General de Desarrollo de Mercados)*, Méx. 6p.
- Sag, Y., Kutsal, T., (1996). The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. *Process Biochemistry*. 31 (6): 561–572.
- Silva-Moreno, A., Cortés-Penagos, C.J. y Yahuaca-Juárez, B. *Evolución de indicadores de calidad de guayaba almacenada en frigorífico*. Coordinación de Innovación Educativa, UMSNH. Consultado el 9 de Junio del 2011 en <http://dieumsnh.qfb.umich.mx/indicadores.htm>
- Skoog, D.A. y West, D.M. (1987). *Análisis Instrumental*. Segunda edición. Nueva editorial Interamericana, Mexico.
- Slejko, F.L. (1985) *Adsorption Technology: A step-step approach to processevaluation and application*. Marcel Dekker inc. New York and Basel.
- Stuar, B. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.
- Suksabye, P., Nakajima, A., Thiravetyan, P., Baba, Y., Nakbanpote, W. (2009) Mechanismof Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic. *Journal of Hazardous Materials*. 161(2009): 1103–1108
- Tariq-Najim, S y Yassin-Suhad, A. (Mayo 2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified Pomegranate Peel. Equilibrium and Kinetic studies. *E-Journal of Chemistry*. 6(S1): S129-S142.
- Tenorio-Rivas, G.(2006). *Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada. 309, 292, 26 p.

- Tomás-Pontón, R. (2008) El valor del agua. *Invenio*. 1 1(020): 7-14.
- Vasco Méndez, N. L., Toro Vázquez J. F, Padilla Ramírez, S. (2005). Composición química de la semilla de guayaba. Tesis de Maestría, Departamento de Química, Centro de Ciencias Básicas Universidad Autónoma de Aguascalientes.
- Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., & Ye, K. (2007). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias* (Octava ed.). (L. M. Castillo, Ed.) México: Pearson, Prentice Hall.
- Wartelle, L.H., Marshall, E. (2005). Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride. *Water Research*. 39: 2869-2876.
- Weber, W.J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. 1a ed., Editorial wiley Interscience. USA.
- Yang, L y Chen, P. (2006). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. *Bioresource Technology*. 99: 297-307 p.
- Yakup-Arica, M., İlhami-Tüzün, Emine-Yalcın, Özlem-Ince, Gülay-Bayramoglu. (2005). Utilization of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry*. 40: 2351–2358 p.
- Yun, Y.-S., Park, D., Park, J.M., Volesky, B. (2001). Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science and Technology*. 35 (21): 4353–4358 p.
- Yun, Y.-S., Park, D., Park, J.M., 2004. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. *Environmental Sciences and Technology*. 38 (18): 4860–4864.

ANEXOS

A1. DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.

La determinación de Cr(VI) se basó en lo estipulado en la NMX-AA-044-SCFI-2001, utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis.

Reactivos

Acetona (C_3H_6O)

Ácido nítrico concentrado (HNO_3)

Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

1.5 Difenilcarbazona ($C_{13}H_{14}N_4O$)

Soluciones

Disolución de difenilcarbazona (5 mg/mL): Se pesó aproximadamente y con precisión 250 mg de difenilcarbazona y se disolvieron en 50 mL de acetona.

Disolución madre de cromo (500 mg/L): Se secaron a $105^\circ C$ por 1 h aproximadamente 2 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Se pesaron aproximadamente 141.4 mg de dicromato de potasio, se disolvió y aforo a 100 mL.

Disolución estándar de Cr (VI) 5 mg/L: Se tomó una alícuota de 1 mL de la disolución madre de y se colocó en un matraz volumétrico de 100 mL , se aforo con agua.

Disolución de ácido sulfúrico 0.2 N: Se agregaron 5.6 mL de ácido sulfúrico concentrado a un matraz que contenía 500 mL de agua, se mezcló y dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se diluyó con 1 L de agua.

Curva de calibración

Se prepararon cinco estándares de Cr(VI): 0.1 mg/L, 0.25mg/L, 0.5 mg/L, 0.75mg/L y 1mg/L para lo cual se siguió la metodología que a continuación se menciona:

Se midieron volúmenes entre 2.0 mL y 20.0 mL de la disolución de Cr (VI) de 5.0 mg/L para obtener las concentraciones mencionadas anteriormente, en matraces aforados de 100 mL.

Posteriormente se tomó una alícuota de 5mL de cada estándar y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 10 mL, en donde se agregaron 2.3mL de ácido sulfúrico 0.2 N para ajustar el pH de la solución a 1.6 ± 0.1 (pH en el cual se observó un óptimo desarrollo del color).

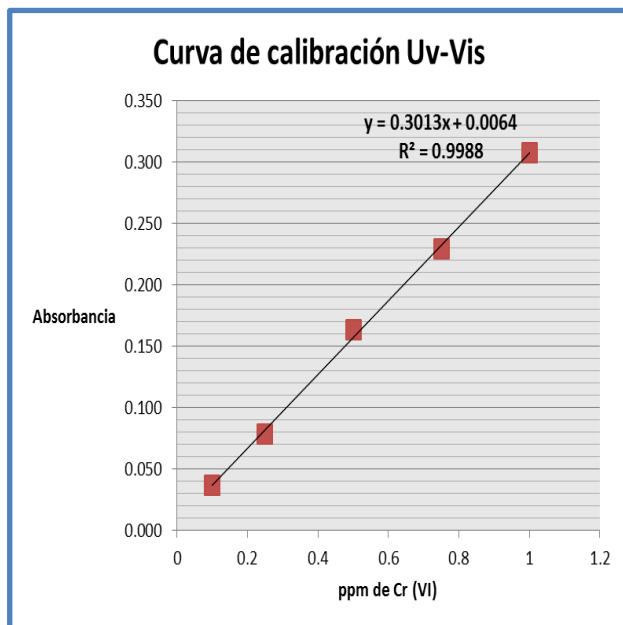
Se transfirió una alícuota de 1mL de cada estándar a una celda de absorción de 1 cm y se agregaron 0.025mL de la solución de difenilcarbazida. Las muestras se homogenizaron y se dejaron reposar de 20-30 min para asegurar un completo desarrollo de color.

Se ajustó el espectrofotómetro con un blanco de reactivo, el cual recibió exactamente el mismo tratamiento que los estándares, a cero de absorbancia.

Posteriormente se midieron a 540nm las soluciones de calibración comenzando con la de menor concentración.

Finalmente, se construyó una curva de calibración, graficando la absorbancia leída contra los μg de Cr(VI). Se evaluó la calidad de la curva (coeficiente de correlación mayor 0.9995).

En la figura 7.35 se presenta la curva de calibración para Cr(VI).



Estándares de Cr(VI) para curva de calibración

Figura 7.35 Curva de calibración para determinación de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-Vis

Preparación de la muestra

La muestra debe encontrarse lo más clara posible por lo que antes de su preparación se filtró con papel filtro de poro fino.

Se tomó una alícuota de 1mL de la muestra y se colocó en una celda de 1cm, se agregaron 0.233mL para ajustar el pH de la muestra a 1.6 ± 0.1 .

Se agregaron 0.025mL de difenilcarbazida, se homogenizó y dejó reposar de 20 a 30 min para completar desarrollo de color.

Se ajustó el espectrofotómetro con un blanco de reactivos a cero de absorbancia.

Por último se midió la absorbancia a 540nm. La concentración de Cr(VI) presente en la muestra se determinó directamente de la curva de calibración.