



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE
POSGRADO**

**Eliminación de Cd (II) y Cr (VI) en solución acuosa por
medio de semilla de uva (*Vitis vinifera L.*)**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

Ing. María de los Angeles Calderón Flores

Asesora:

Dra. María Selene Berber Mendoza

Co- Asesor:

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo



San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2021



20 de mayo de 2021

**ING. MARÍA DE LOS ANGELES CALDERÓN FLORES
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. María Selene Berber Mendoza y Nahúm Andrés Medellín Castillo**, *Asesora y Coasesor de la Tesis* que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 20 de mayo del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Eliminación de Cr (VI) y Cd (II) en solución acuosa por medio de semilla de uva (*Vitis Vinifera* L.)"

- Introducción.
1. Propiedades, usos, métodos de remoción y efectos de la salud humana por Cd (II) y Cr (VI).
 2. Caracterización de semilla de uva natural (*Vitis Vinifera* L.)
 3. Equilibrio de adsorción Cd (II) y Cr (VI) en solución acuosa sobre semilla de uva natural.
- Conclusiones.
Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE


DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria - CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.
*etn

DEDICATORIAS

Esta tesis está dedicada a la memoria de mi padre José Oziel Calderón Castillo, quién me apoyó durante años y facilitó mis estudios compartiendo su hogar conmigo cuando necesité un lugar para sentirme segura. Vivió su vida, alegre y siempre ayudando tanto a familiares como a extraños necesitados. Su ejemplo me mantuvo soñando cuando quise rendirme y aunque no te encuentres físicamente te llevo en mi corazón y pensamiento por siempre, te amo papá. Esto es para ti.

A mi madre por todo su amor, comprensión y apoyo, pero sobre todo gracias infinitas por la paciencia que me ha tenido. No tengo palabras para agradecerle las incontables veces que me brindó su hombro en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, unas buenas, otras malas, pero siempre a mi lado.

A mi hermana por estar siempre presente, acompañándome y por el apoyo moral, que me brindó a lo largo de esta etapa de mi vida.

A todas las personas que me apoyaron y han hecho que el trabajo se realizara con éxito en especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos durante estos 2 años en la UASLP.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de lograr esta etapa de mi vida aún con altibajos, pero siempre fortaleciendo mi corazón y estando conmigo a cada momento demostrándome que no estoy sola.

A mis maestros, en especial a la Dra. Selene Berber y el Dr. Nahúm Medellín por compartirme sus conocimientos tanto en las clases como a lo largo del proyecto, por su disponibilidad a resolver mis dudas y darme la guía para realizar esta tesis, sin ellos esto no hubiera sido posible, pero sobre todo por el apoyo que me dieron al concluir esta tesis, al final que creía que ya no podía más a pesar de los problemas que presenté.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa, Q. Korina Loredo Martínez y a la Dra. María Elena García Arreola por todo el apoyo en la realización de los análisis por espectrofotometría de absorción atómica. Facultad de Ciencias Químicas e Instituto de Geología.

Al M. C. Fernando Rodríguez Juárez por su atenta y amable aportación en la realización de los análisis de microscopia electrónica de barrido en el Instituto de Metalurgia UASLP.

A mis amigos del posgrado Gloria, Katy, Dani, y Lázaro que hicieron que el final de este trabajo fuera un poco menos pesado gracias por su amistad incondicional.

A mi amiga de toda la vida Becky por su apoyo incondicional al final de esta etapa, gracias por estar ahí cuando más lo necesité, entre risas, llantos y comidas tan deliciosas que me preparaste.

A Juan Jesús, por hacer que estos 2 años fuera de casa me hiciera sentir acompañada, gracias por todo.

	PÁGINA
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1: PROPIEDADES, USOS, MÉTODOS DE REMOCIÓN Y EFECTOS EN LA SALUD HUMANA DE Cd (II) Y Cr (VI)	3
1.1 Contaminación del agua por metales pesados	3
	4
1.1.1 Metales pesados	
1.1.2 El cadmio	4
1.1.2.1 Propiedades	4
1.1.2.2 Aplicaciones	6
1.1.2.3 Fuentes de contaminación	7
1.1.2.4 Efectos en la salud humana	8
1.2 El cromo	9
1.2.1 Propiedades del cromo	9
1.2.2 Aplicaciones	10
1.2.3 Fuentes de contaminación	11
1.2.4 Efectos en la salud humana	11
1.2.2.3 Límites máximos permisibles del cadmio y cromo en agua	11
1.3 Métodos de remoción de metales pesados	13
1.3.1 Precipitación química	14
1.3.2 Intercambio iónico	14
1.3.2.1 Separación por membranas	15

1.3.2.2	Adsorción	16
1.4	Biosorción	17
1.4.1	Biosorbentes	18
1.4.2	Principales componentes de los residuos agrícolas.	19
1.4.2.1	Factores que afectan la biosorción	20
1.4.2.2	Propiedades de textura y área específica	21
1.4.2.3	Naturaleza del biosorbente	21
1.4.2.4	Naturaleza del solvente	24
1.4.2.5	Concentración del adsorbente y el adsorbato	24
1.4.2.6	Efecto del pH	25
1.4.2.7	Temperatura	26
1.5	Modelos de las isotermas de adsorción	27
1.5.1	Modelo de Freundlich	27
1.5.2	Modelo de Langmuir	27
1.5.3	Modelo de Prausnitz-Radke	28
1.6	Problemática de contaminación del agua por metales pesados	28
1.7	Justificación	29
1.8	Objetivos	31
1.8.1	Objetivo general	31
1.8.2	Objetivos particulares	31
CAPITULO 2: CARACTERIZACIÓN DE SEMILLA DE UVA NATURAL		32
<i>(Vitis Vinifera L.)</i>		
2.1	Introducción	32
2.1.1	Materiales y reactivos	33
2.1.2	Pretratamiento de la semilla de uva	33
2.1.3	Reactivos	33
2.1.4	Instrumentos y equipo analítico	34

2.3 Metodología experimental	35
2.3.1 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	35
2.3.2 Análisis de la superficie del biosorbente por Microscopía Electrónica de barrido (MEB)	36
2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	36
2.3.4 Concentración de sitios activos	37
2.3.5 Análisis por fisisorción de nitrógeno	38
2.3.6 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)	42
2.4 Análisis y resultados	44
2.4.1 Análisis por espectroscopía en el infrarrojo (IR)	44
2.4.2 Concentración de sitios activos	45
2.4.3 Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC)	47
2.4.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)	50
2.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	53
2.4.6 Análisis de fisisorción de nitrógeno	54
2.5 Conclusiones	56

CAPITULO 3: EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN Cd (II) Y Cr (VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE SEMILLA DE UVA NATURAL

3.1 Introducción	57
3.2 Metodología experimental	58
3.2.1 Reactivos	58
3.2.2 Soluciones patrón	58
3.2.3 Instrumentos y equipo analítico	59
3.2.4 Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción del Cd(II) y Cr(VI).	59
3.2.5 Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de metales pesados	60
3.2.6 Método para determinar la concentración de Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa	62

3.3	Resultados y discusión	62
3.3.1	Equilibrio de adsorción Cd(II) y Cr(VI)	62
3.3.2	Isotermas de adsorción de Cd(II) y Cr(VI)	66
3.3.3	Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre SUN	70
3.3.4	Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de la SUN para adsorbr Cd(II) y Cr(VI)	71
3.3.5	Efecto de la selectividad de Cd(II) y Cr(VI) sobre semilla de uva natural	74
3.4	Mecanismo de adsorción de Cd(II) y Cr(VI)	75
3.5	Conclusiones	79
	CONCLUSIONES	80
	REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1	Usos de las sales de cadmio en los procesos industriales	6
Tabla 1.2	NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en ríos, embalses naturales y artificiales y aguas costeras. (D. O. F., 2003).	12
Tabla 1.3	NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. (D. O. F., 1998).	12
Tabla 1.4	NOM-127-SSA1-1994. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) agua para uso y consumo humano, (D. O. F., 2000).	13
Tabla 1.5	La NOM-201-SSA1-2002. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. (D. O. F., 2001).	13
Tabla 1.6	Diferencias entre adsorción física y química.	15
Tabla 1.7	Efecto en las capacidades de adsorción de algunos materiales lignocelulósicos.	18
Tabla 1.8	Composición química de los precursores de los materiales lignocelulósicos.	19
Tabla 1.9	Principales grupos funcionales presentes en los biosorbentes (Volesky, 2003).	23
Tabla 2.1	Reactivos utilizados en la parte experimental y soluciones valoradas de grado analítico.	34
Tabla 2.2	Instrumentos y equipo analítico.	34
Tabla 2.3	Concentración de los sitios activos en la semilla de uva natural y PCC.	46
Tabla 2.4	Elementos presentes en SUN, SUNCr(VI) y SUNCd(II) de acuerdo al EDAX.	51
Tabla 2.5	Propiedades de textura de los materiales adsorbentes.	54

Tabla 3.1	Información técnica de los reactivos y soluciones valoradas de grado analítico.	58
Tabla 3.2	Masas de los reactivos químicos.	59
Tabla 3.3	Instrumentos y equipo analítico.	59
Tabla 3.4	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN. pH6.	63
Tabla 3.5	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN. pH=7, T= 25°C	63
Tabla 3.6	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN. pH=, T=5 25°C	63
Tabla 3.7	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN pH=3 T= 25°C	64
Tabla 3.8	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN. pH=3 T= 25°C.	64
Tabla 3.9	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN pH=6.5 T= 25°C	65
Tabla 3.10	Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN pH=8 T= 25°C	65
Tabla 3.11	Parámetros de los isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Efecto de pH	66
Tabla 3.12	Parámetros de los isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Fuerza iónica.	67

Tabla 3.13	Parámetros de los isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Fuerza iónica.	67
Tabla 3.14	Parámetros de los isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Efecto de pH	68
Tabla 3.15	Datos experimentales para el cálculo del balance de iones intercambiados de Cd(II) y adsorbidos por otros mecanismos en solución acuosa sobre SUN a pH= 5 y T= 25°C. V= 30 mL.	77

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1	Diagrama de especiación del Cd(II) en solución acuosa.	5
Figura 1.2	Diagrama de especiación de cromo hexavalente en solución acuosa.	9
Figura 2.1	Tipos de isotermas de adsorción	41
Figura 2.2	Espectro del análisis IR de la semilla de uva natural, SUCd(II) y SUCr(VI).	45
Figura 2.3	Curvas de titulación potenciométricas de la semilla de uva natural.	48
Figura 2.4	Distribución de la carga superficial y Punto de carga cero (PCC).	49
Figura 2.5	Fotomicrografía de la semilla de uva natural	50
Figura 2.6	Fotomicrografías de (a) SUNCr(VI) y (b) SUNCd(II)	51
Figura 2.7	Espectro de Fluorescencia de Rayos X correspondiente al análisis puntual en la superficie de la SUN	52
Figura 2.8	Espectro de Fluorescencia de Rayos X correspondiente al análisis puntual en la superficie de la SUNCr(VI).	52
Figura 2.9	Termogramas de semilla de uva natural.	53
Figura 2.10	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77°K sobre SUN.	54
Figura 2.11	Distribución de poros sobre SUN	55
Figura 3.1	Adsorbedor de lote	60
Figura 3.2	Isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre semilla de uva a 25 °C y a pH 7. La línea representa el modelo de Prausnitz-Radke.	68
Figura 3.3	Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre semilla de uva natural pH =3 y T=25 °C. La línea representa el modelo de Prausnitz-Radke	70

Figura 3.4	Isoterma de adsorción de Cd(II) para fuerza iónica sobre semilla de uva natural sin control de pH y T=25°C	71
Figura 3.5	Isoterma de adsorción de Cd(II) para efecto de pH sobre semilla de uva natural y T=25°C	72
Figura 3.6	Isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN efecto de pH a T=25°C	73
Figura 3.7	Isoterma de adsorción de Cd(II) y Cr(VI) sobre semilla de uva natural pH=6.5 T=25°C	75
Figura 3.8	Contribución de los mecanismos de adsorción del Cd(II) sobre semilla de uva natural.	78

RESUMEN

En este estudio se investigó la adsorción de Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa sobre la semilla de uva natural (*Vitis vinifera L.*) para incorporar nuevos materiales lignocelulósicos en estudios de adsorción esto con el fin de proponer un estudio viable y amigable con el medio ambiente a bajo costo, evitando acumulaciones de lodos. Los experimentos de adsorción de Cd (II) y Cr (VI) se realizaron en adsorbedores de lote, así como efecto de pH de la solución, y fuerza iónica. La caracterización se realizó por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno a 77 K, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo (IR), y, además, se determinaron los sitios activos y la carga superficial de la semilla de uva natural.

El análisis de fisisorción de nitrógeno mostró un área específica baja de $0.311 \text{ m}^2/\text{g}$ para la semilla de uva natural. El diámetro promedio de poros para este material se encontró cercano a 20 nm, es un material que posee muy poca área específica, por lo que es muy probable que no sea un material poroso o con escasa porosidad. En las micrografías de la semilla de uva natural (SUN) se puede observar que la superficie de este material está fracturada, rugosa y porosa, ya que la forma y tamaño de las partículas de este material es muy irregular. La distribución de los tamaños de las partículas no es uniforme. En el espectro de IR se puede observar la SUN, SUCd(II) y SUNCr(VI) con picos característicos de los grupos funcionales provocados por esas vibraciones donde se pueden reconocer compuestos orgánicos del material, como O-H, C-H y C-O. Los sitios activos encontrados en el material fueron básicos y ácidos predominando más los de carácter ácido por lo que la superficie de este material está comprendida en su mayoría por sitios de tipo carboxílico, lactónicos y fenólicos. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales del equilibrio de adsorción fue el modelo de Prausnitz-Radke, al evaluar el efecto de pH para Cd(II) adsorbido aumentó significativamente con un pH de 7 mientras que a pH por debajo de este la capacidad fue más baja, esto se debe al punto de carga cero (PCC) del material ya que existe una mayor atracción entre la superficie del material y el metal. Para Cr(VI) el pH 3 fue el óptimo para que ocurriera una mayor capacidad de adsorción en el material.

La presencia de NaCl al valor de concentración de 0.01 N disminuye la capacidad de adsorción de Cd(II). Esto ocurre porque los iones sodio son una interferencia en el proceso

de adsorción, los cuales pueden ocupar los sitios activos del material y provocar que los iones del contaminante en estudio no puedan acceder a las posiciones efectivas para que ocurra la adsorción. La elucidación del mecanismo de adsorción permite conocer las interacciones que ocurren entre un ion metálico en solución acuosa y la superficie de un material bioadsorbente como la semilla de uva. Esto se logra comprendiendo la forma en la que un metal como el Cd(II) o el Cr(VI) interactúa con los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del adsorbente. En este estudio se determinó que el Cd(II) y Cr(VI) se removieron sobre la SUN por los mecanismos intercambio iónico y quimisorción.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural no renovable vital para la existencia no solo del ser humano sino de muchas formas de vida y es necesaria en un sin número de actividades industriales, agrícolas, forestales, pesca, minería y en la generación de la energía hidráulica y eléctrica. La contaminación del agua se refiere a la alteración de la calidad natural de la misma, debida a la acción humana, que la hace total o parcialmente inutilizable para la aplicación a la que es destinada. Uno de los problemas ambientales con mayor impacto que se haya vivido en la historia de la humanidad con respecto a la contaminación del agua es la gran cantidad de descargas industriales que se vierten en aguas superficiales lo que ha provocado alteraciones muy fuertes en sus entornos y en todos los ciclos vitales que de ella dependen. Entre los principales contaminantes de las corrientes de aguas se encuentra el cadmio de forma natural y grandes cantidades son liberadas al ambiente siendo aproximadamente 25,000 toneladas al año. La mitad de este cadmio es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas y puede ser liberado al aire a través de fuegos forestales y volcanes. El cadmio en las corrientes residuales puede también entrar en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles, debido a las regulaciones, sólo una pequeña cantidad de cadmio entra ahora en el agua a través del vertido de aguas residuales de casas o industrias. En ambientes acuáticos el cromo se encuentra sobre todo como especies trivalentes (III) y hexavalentes (VI), ambas caracterizándose por un comportamiento químico y toxicológico muy distinto. El Cr(VI) existe principalmente como oxianiones altamente solubles, mientras el Cr(III) es mucho menos soluble y precipita rápidamente como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, suele existir en dos estados oxidativos, es decir, Cr(III) y Cr(VI); y el Cr(VI) es 100 veces más tóxico y 1000 veces más mutágeno que el Cr(III) (Rahman, Z. et al. 2019)

Debido a la problemática mundial que genera la contaminación del agua por metales pesados, se han empleado diversos métodos de remoción, siendo los procesos más comunes la precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, separación mediante membranas, extracción por solventes y adsorción con carbón activado. Sin embargo, el

mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos sujetos a restricciones o baja eficiencia del proceso.

La adsorción es un método efectivo y económico en la remoción de metales pesados y fármacos en solución acuosa, que ofrece flexibilidad en el diseño y operación. Entre los adsorbentes ampliamente usados en la remoción de compuestos orgánicos (fármacos, colorantes, pesticidas, etc.) e inorgánicos (metales pesados) se encuentran los carbones activados. La adsorción de contaminantes sobre carbones activados dependerá de las características fisicoquímicas del adsorbente (grupos funcionales y área específica) y la naturaleza del adsorbato (tamaño molecular, grupos funcionales, etc.) (Moreno-Castilla, et al. 2004). Adicionalmente, este tipo de residuos también han sido ampliamente estudiados como adsorbentes en la eliminación de metales pesados en aguas residuales.

Actualmente, la mayor parte del orujo de uva compuesto principalmente por la semilla y piel se está compostando para reintroducirse en los viñedos para completar el ciclo del carbono. Existe una amplia gama de aplicaciones para los bioactivos de la semilla de uva que incluyen: alimentos funcionales (fibra dietética + polifenoles), procesamiento de alimentos (biosurfactantes), cosméticos (aceite de semilla de uva + antioxidantes), farmacéuticos / biomédicos (pululano) y complementos (polvo de orujo de uva) (Dwyer-Kyle et al. 2014).

Se han realizado muchos estudios para obtener materiales biosorbentes de bajo costo a partir de desechos agrícolas como mazorcas de maíz, semilla de uva y cascara de avellana debido a que poseen una buena superficie, estructura microporosa y la naturaleza química de su superficie indican que son adsorbentes potenciales para la eliminación de diferentes metales pesados de las aguas residuales industriales (Didem Özc et al. 2009).

Por lo anterior, se ha tomado en cuenta la utilización de la semilla de uva para remover este tipo de metales, ya que es un material de bajo costo, amigable con el medio ambiente y con gran presencia de grupos funcionales que favorecen la adsorción.

El objetivo de este trabajo fue investigar el equilibrio de adsorción del Cd (II) y Cr (VI) en solución acuosa sobre semilla de uva, el efecto del pH de la solución, fuerza iónica y finalmente la elucidación de los mecanismos de adsorción.

CAPÍTULO 1: PROPIEDADES, USOS, MÉTODOS DE REMOCIÓN Y EFECTOS EN LA SALUD HUMANA DE Cd(II) y Cr(VI)

1.1 Contaminación del agua por metales pesados

El agua es un recurso renovable que a través de los años ha sido contaminada con diversos elementos que han alterado su calidad, entre estos se encuentran los metales pesados, que son sustancias tóxicas no biodegradables que presentan una alta persistencia y tienden a acumularse en los organismos vivos, provocando trastornos y, en ocasiones, la muerte. Los metales pesados como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), entre otros, que están presentes en las aguas residuales industriales, son dañinos para el medio ambiente (Vilar et al. 2006). Estos elementos generalmente forman compuestos que pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutagénicos aún en concentraciones muy bajas debido a su toxicidad, la presencia de estos metales en los ecosistemas acuáticos causa efectos nocivos a los organismos que habitan en ellos. En muchos casos estos organismos acuáticos contaminados son fuente de alimentación humana y entonces se genera un problema de salud pública. En diversos lugares como consecuencia del desarrollo industrial, se ha registrado un incremento en la contaminación ambiental (Covarrubias et al. (2017).

Los aportes al medio natural de iones metálicos se han incrementado de manera considerable. Debido a esta problemática para los investigadores se ha tornado de suma importancia encontrar diversos métodos para la retención y extracción de dichos metales de las fuentes hídricas y reducir la toxicidad en las mismas para garantizar la preservación tanto de los ecosistemas y la vida humana. Entre los diversos métodos existentes para el control de este tipo de metales podemos encontrar la precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, adsorción y bioadsorción (Pabón et al. 2020).

La industria minera es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, la cual explota principalmente metales como Cd, Zn, Ag y Cr. El peligro que los metales pesados causan a los humanos y al medio ambiente, ha provocado que las autoridades ambientales exijan controles más estrictos sobre los límites máximos permisibles de estos metales en el agua potable y en las descargas de aguas residuales (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996). Según (Ucun et al. 2003), la concentración en la mayoría de las aguas residuales industriales es de aproximadamente 200-500 mg/L, lo cual indica que es un valor muy alto en relación con los estándares de calidad del agua de cualquier país. Debido a lo anterior, es necesario controlar la entrada de estos elementos en el medio ambiente, evitando especialmente la contaminación provocada por las aguas residuales de numerosas industrias.

1.1.1 Metales pesados

Los metales pesados son elementos naturales que al encontrarse en el medio ambiente y en los organismos vivos ejercen efectos que pueden ser beneficiosos o perjudiciales, debido a que no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos, causando numerosas enfermedades y trastornos (Doula et al. 2017).

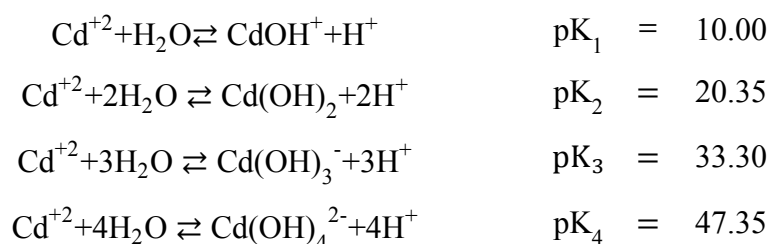
Estos elementos pueden ser encontrados en el suelo, al igual que en aguas subterráneas y superficiales como resultado de procesos naturales y/o de actividades antropogénicas, siendo esta última la principal responsable tanto de forma directa como indirecta del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente (incluyendo las aguas superficiales (por medio de la descarga de residuos líquidos), el aire (por medio de procesos de combustión) y el suelo (a través de actividades agropecuarias) (Londoño et al. 2016).

1.1.2 El Cadmio

1.1.2.1 Propiedades

El cadmio es un elemento químico de número atómico 48, con peso atómico de 112.4 g/mol. Es un metal pesado, blanco azulado, relativamente poco abundante. Es un metal que se encuentra en la naturaleza asociado a muchos minerales, se obtiene como subproducto

del procesamiento de metales como el zinc (Zn), plomo (Pb) y el cobre (Cu) (Ortiz et al. 2015). Su estado de oxidación más común es el +2 y puede presentar el estado de oxidación +1, pero en forma muy inestable. En solución acuosa se presenta solamente en el estado de oxidación +2 y dependiendo del pH puede formar diferentes hidrocomplejos. Algunos compuestos del cadmio como el sulfuro, carbonato y óxido de cadmio son insolubles en agua, y pueden convertirse en sales solubles bajo la influencia de oxígeno y ácidos. Por lo contrario, los sulfatos, nitratos y haluros de cadmio son totalmente solubles en agua (Stevenel et al. 2005). Las reacciones de formación y las constantes de equilibrio de estas especies se presentan a continuación (Ammari et al. 2017).



En la Figura 1.1 se muestra el diagrama de especiación del Cd^{2+} en donde se puede ver que la especie Cd^{2+} predomina cuando la solución se encuentra a $\text{pH} < 7.1$, mientras que a $\text{pH}=8$ ocurre la formación de la especie Cd(OH)^+ . A $\text{pH}=9$ se forma el Cd(OH)_2 . Por último las especies Cd(OH)_3^- y Cd(OH)_4^{2-} se forman entre pH de 10 y 13.

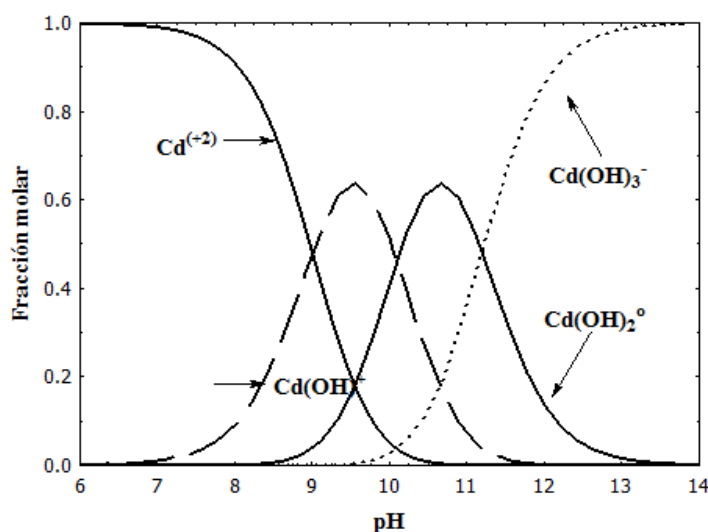


Figura 1.1 Diagrama de especiación del Cd (II) en solución acuosa.

1.1.2.2 Aplicaciones

La producción anual de cadmio en México, según el Servicio Geológico Mexicano, ronda las 127 toneladas. Un 80% de la producción de este metal proviene de la extracción y refinación de zinc y el 20% restante proviene de la extracción de otros metales (cobre y plomo) y su reciclaje. Los principales productores de cadmio en el mundo son: Japón, China, Corea, México y Estados Unidos (Stevenel et al. 2005). Existen diferentes industrias que emplean al cadmio para la elaboración de sus productos, tales industrias son: La industria de la electrodeposición o electroplateado, industria de los plásticos, industria de los pigmentos y baterías. Cabe destacar que aproximadamente el 75% del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías, especialmente las baterías de níquel-cadmio. Otra aplicación importante, pero en menor porcentaje es la galvanoplastia y el uso de sales como el sulfuro de cadmio para la fabricación de pigmentos (Emsley et al. 2001). En la Tabla 1.1 se muestran los diversos usos de sales de cadmio en la industria (García et al. 2012).

Debido a esto, el Cr III no migra de manera significativa en el rango de pH cubierto por las aguas naturales, sino que precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Los compuestos de Cr VI, sin embargo, son solubles en un rango mayor de condiciones ambientales. En solución, el Cr VI existe en forma de hidrocromatos, cromatos y dicromatos, dependiendo del pH; los cromatos predominan a pH básico y neutro, los hidrocromatos a pH ligeramente ácido (6 a 6.2), mientras que a pH muy bajo predominan los dicromatos .

Tabla 1.1 Usos de las sales de cadmio en los procesos industriales.

Sal	Usos en la industria
Estearato de cadmio	Estabilizante térmico en los plásticos de PVC (cloruro de polivinilo), adherente comercial y lubricante.

Sulfuro de cadmio	Fabricación de pigmentos amarillo y rojo en plásticos y tintes, también en células solares y fotográficas
Cloruro de cadmio	Se emplea como fungicida, componente de los baños de galvanoplastia, colorante en pirotecnia, aditivo en las soluciones de estañado e impresión de textiles.
Óxido de cadmio	Uso como agente de galvanoplastia, materia prima para los estabilizadores térmicos de PVC y componente de las aleaciones de plata, pigmentos fosforescentes y semiconductores, así como para el endurecimiento de cristales o vitrificado de cerámica.

1.1.2.3 Fuentes de contaminación

Como anteriormente se mencionó, el cadmio es principalmente empleado en diferentes actividades industriales como: acabado de metales, electrónica, manufactura de pigmentos, agentes colorantes, baterías de cadmio o níquel, estabilizadores de plásticos, plaguicidas, etc. Dichas actividades liberan cadmio al medio ambiente por medio de emisiones atmosféricas de la actividad minera, de la refinación, fundición de minerales, uso de combustibles fósiles y las escorrentías de algunas zonas agrícolas. Algunas otras industrias y laboratorios descargan en las alcantarillas compuestos de cadmio (Stevenel et al. 2005).

Los alimentos que son ricos en cadmio, como por ejemplo, mariscos, cacao y algas, entre otros, pueden incrementar en gran medida la concentración de dicho metal en los humanos, también, puede ocurrir por inhalación o ingestión de agua. Cabe señalar que corren riesgo de inhalación de cadmio las personas que viven en las zonas cercanas a los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que liberan cadmio en el aire y gente que trabaja en las industrias de refinerías del metal.

Cuando el cadmio se encuentra en el suelo es fuertemente adsorbido por la materia orgánica y puede ser transportado a grandes distancias cuando es absorbido por el lodo. Esto puede ser extremadamente peligroso, ya que pasa a las plantas llegando, así, a los animales que se alimentan de ellas, generando un daño potencial para los animales que dependen de las

plantas para sobrevivir, ya que el cadmio puede acumularse en sus cuerpos, especialmente, cuando éstos comen muchas plantas diferentes (Ryan et al. 2002).

1.1.2.4 Efectos en la salud humana

La exposición al cadmio en los seres humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales: La primera es por vía oral (por agua o ingestión de alimentos contaminados) y la segunda vía es por inhalación.

Según (Acosta et al. 2009) el cadmio, es un elemento no biodegradable, que se acumula en el ambiente y es de comprobada toxicidad para el individuo debido al amplio uso de sus innumerables aplicaciones. En el humano afecta principalmente órganos blancos como el riñón, hígado y los pulmones, siendo sus vías de absorción: oral, respiratoria y dérmica, produciendo hepatotoxicidad, nefrotoxicidad, neurotoxicidad, teratogenicidad y alteraciones del sistema reproductor tanto masculino como femenino.

La ingesta de cadmio a través de los alimentos contaminados provoca graves efectos gastrointestinales como vómitos y diarrea. Otros efectos sobre la salud que pueden ser causadas por este metal son: dolor de estómago, fractura de huesos, fallos en la reproducción, daño al sistema nervioso central, daño al sistema inmune, desordenes psicológicos, posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer (Tang, et al. 2002).

1.2 El cromo

1.2.1 Propiedades

El cromo es un elemento químico de número atómico 24 y peso molecular de 51.996 g/mol. Es un metal pesado, elevada dureza, de color blanco agrisado y brillante, buen conductor de la electricidad y el calor presenta puntos de ebullición y fusión elevados, además de ser muy resistente frente a la corrosión. El cromo tiene diversos estados de oxidación (-2 hasta +6), siendo el estado hexavalente Cr(VI) y trivalente Cr(III) las más comunes y estables en la naturaleza (Ashraf et al. 2017).

El cromo no existe en forma elemental en la naturaleza, solo es posible encontrarlo en minerales tales como la cromita (FeCr_2O_4), conocida como la fuente mineral de cromo más importante. En los sistemas acuosos, el cromo puede encontrarse como Cr(III) y Cr(VI),

siendo el estado hexavalente la forma química más tóxica y la que presenta mayor movilidad; en su forma hexavalente usualmente se encuentra en forma de iones cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o bicromato (HCrO_4^-) dependiendo tanto del pH del medio como del potencial redox (Erdem et al.2004).

En presencia de materia orgánica, el Cr (VI) presente en solución acuosa puede reducirse a cromo (III). Sin embargo, las altas concentraciones del ion en estado hexavalente pueden sobrepasar la capacidad natural de reducción, lo cual impediría su adecuada eliminación (Flores et al. 2004).

En la Figura 1.1 puede observarse el diagrama de distribución de especies para el cromo en su estado hexavalente. Para aguas residuales industriales, a pH mayor de 1, se ha observado la desprotonación del Cr (VI). A pH entre 1 y 6, el HCrO_4^- es predominante, mientras que por encima de pH 7 sólo existen iones CrO_4^{2-} en solución en todo el intervalo de concentración. Estas especies han mostrado atravesar fácilmente barreras biológicas, así como ser mutagénicos y carcinogénicos (Opperman et al. 2007).

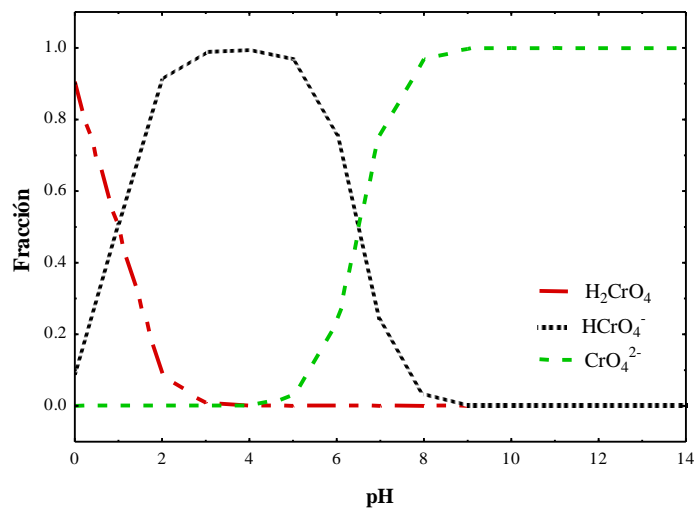


Figura 1.2 Diagrama de especiación de cromo hexavalente en solución acuosa (Gallegos García, 2016).

1.2.2 Aplicaciones

El cromo y sus compuestos son utilizados, sobre todo, en tres industrias: metalúrgica, química y de materiales refractarios. Entre las principales actividades industriales que usan el cromo, podemos citar: galvanizados (inhibidores de corrosión), pinturas, tratamiento para la preservación de madera, funguicidas, tintas, curtiembres, cerámicas, preservadores de telas, en la fabricación de explosivos y tóner para copadoras, entre otros. (Sharma et al. 2011).

1.2.3 Fuentes de contaminación del cromo

La población general se encuentra expuesta al Cr(III) fundamentalmente a través de la alimentación. Las principales fuentes de contaminación por cromo son aquellas relacionadas con la manufactura y uso de sus compuestos, por los beneficios que brinda en la elaboración de múltiples productos (Téllez et al. 2004). El cromo es utilizado para la fabricación de pigmentos y conservantes textiles, en la fabricación de cemento, en la industria del cuero, en aleaciones, pinturas, catalizadores, agentes anticorrosivos, baterías, funguicidas, conservantes de madera, recubrimientos metálicos y electrogalvanizados. Los estados de interés industrial son el cromo hexavalente y el cromo trivalente (Loayza et al. 2006).

Otras fuentes de este metal son complementos alimenticios ricos en cromo, material particulado presente en el aire, artículos de piel curtida con cromo, artículos de acero inoxidable, los implantes prostéticos y los aparatos de ortodoncia. A pesar de ser un micronutriente necesario para diversos organismos, una exposición de corta duración al Cr(III) puede causar irritación mecánica en los ojos y en el tracto respiratorio.

1.2.4 Efectos en la salud humana

El cromo es un elemento que se encuentra normalmente en rocas, animales, plantas y el suelo. Puede existir en formas diferentes y éstas determinan su estado líquido, sólido o gas. Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, en su mayoría, del estado de oxidación de este elemento en el momento de la exposición y de la solubilidad del

compuesto. Sin embargo, las únicas formas de importancia toxicológica son el cromo en sus estados más estables: Cr(0), Cr(III) y el Cr(VI).

El cromo hexavalente y el cromo metálico son las especies producidas normalmente por procesos industriales, mientras que las formas trivalentes predominan en sistemas biológicos (Molina et al. 2010). Este elemento puede estar presente en los cuerpos de agua como Cr+3, poco soluble y muy estable (elemento traza esencial), y como Cr+6, menos estable pero más soluble, con una alta movilidad entre sustratos, siendo mutagénico y carcinogénico en humanos, puede alterar seriamente el equilibrio biológico causando efectos tóxicos, ya que es rápidamente absorbido por las membranas biológicas (Téllez et al. 2004, 2006). La forma tóxica del cromo y sus compuestos son corrosivos y la exposición a ellos provoca reacciones alérgicas en la piel, en las vías respiratorias e irritación gastrointestinal, así como lesiones renales y hepáticas (Cuberos et al. 2009). La exposición a largo plazo a la presencia de cromo en el aire ha sido vinculada con el cáncer de pulmón.

1.2.2.3 Límites máximos permisibles del cadmio y cromo en el agua

En México existen diferentes normas para proteger al medio ambiente y a la salud de la población, estas normas establecen límites máximos permisibles de los contaminantes en el agua potable y residual. Las Normas Oficiales Mexicanas son un ejemplo de esto, de tal manera que en la Tabla 1.2 a la 1.5 se enlistaron los límites máximos permisibles para el Cd(II), Cu(II) y Pb(II) en el agua. Cabe mencionar que estos valores son únicamente un extracto de esas normas.

- a) NOM-001-SEMARNAT-1996 (D. O. F., 2003), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales
- b) NOM-201-SSA1-2002 (D. O. F., 2001), productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.

Tabla 1.2 NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en ríos, embalses naturales y artificiales y aguas costeras. (D. O. F., 2003).

Metal	Ríos						Embalses naturales y artificiales						Aguas costeras		
	Usos		Usos		Usos		Usos		Usos		Usos		Usos		
	Riego agrícola, (mg/L)	Público urbano, (mg/L)	Protección de la vida acuática, (mg/L)	Riego agrícola, (mg/L)	Público urbano, (mg/L)	Explotación pesquera, navegación y otros usos, (mg/L)	Recreación, (mg/L)	Estuario, (mg/L)							
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5

PD= Promedio diario PM= Promedio mensual.

Tabla 1.3 NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de Cd (II) y Cr(VI) en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. (D. O. F., 1998).

Metal	Promedio mensual, mg/L	Promedio diario, mg/L	Instantáneo, mg/L
Cadmio total	0.5	0.75	1.0
Cromo total	0.5	0.75	1

Tabla 1.4 NOM-127-SSA1-1994. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en agua para uso y consumo humano, (D. O. F., 2000).

Metal	Promedio mensual, mg/L
Cadmio total	0.005
Cromo total	0.05

Tabla 1.5 NOM-201-SSA1-2002. Límites máximos permisibles de Cd(II) y Cr(VI) en agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. (D. O. F., 2001).

Metal	Promedio mensual, mg/L
Cadmio total	0.005
Cromo total	-

1.2 Métodos de remoción de metales pesados

Con la finalidad de remover los metales pesados del agua, se han empleado diferentes técnicas como la coagulación-floculación, precipitación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis, etc. (Zhang et al. 2006). Sin embargo, estas tecnologías son inadecuadas para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, debido a que crean problemas secundarios como lodos que son difíciles de tratar que a su vez su eliminación es costosa (Lodeiro et al. 2006). Una técnica que ha encontrado muchas aplicaciones en los campos científico y técnico y además puede resultar mejor y más económica por diversas causas es la adsorción, utilizando material biológico (biomasa).

1.3.1 Precipitación química

La precipitación química consiste en la eliminación de un ion metálico indeseable disuelto, que conlleva la adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble en el mismo. Normalmente, las especies metálicas en disolución precipitan cuando el pH de su solución aumenta. Este es el método más común para la eliminación de plomo de efluentes industriales, en el que se añade sosa cáustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH

alcalino y el plomo precipita en forma de hidróxido (Matlock et al. 2001). Sin embargo, este método de precipitación como hidróxido no es efectivo cuando en el efluente hay materia orgánica, debido a que los compuestos orgánicos de plomo no precipitan. Una vez que el metal se encuentra en forma de precipitado, es separado por decantación o filtración; esto eleva el costo del uso de esta técnica. Cabe mencionar que la producción de lodos tóxicos es una desventaja, debido a que éstos se tienen que depositar en un confinamiento de residuos peligrosos (Salazar et al. 2011).

1.3.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso de separación, en el cual los iones adsorbidos electrostáticamente a grupos cargados en la superficie de un sólido son intercambiados por iones de carga similar que se encuentran en solución. Este proceso consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador catiónico y/o aniónico sólido, reemplazando los cationes y/o aniones por el ion hidrógeno (H^+) y/o el ion hidroxilo (OH^-) respectivamente (Manahan et al. 2007). El intercambio iónico es un proceso de separación muy eficaz; sin embargo, es costoso, ha sido aplicado en la eliminación de metales en residuos acuosos que provienen de los procesos hidrometalúrgicos.

Los intercambiadores iónicos más comúnmente usados son las resinas poliméricas y las zeolitas naturales. Este método se ha empleado en la remoción de arsénico y plomo en solución acuosa empleando estos materiales (Leyva-Ramos et al. 2004). Se ha comprobado también, su eficacia como material intercambiador de iones de $Cr(VI)$ y $Cd(II)$, en donde se menciona que la capacidad de esta zeolita natural para el intercambio de $Cr(VI)$ y $Cd(II)$, aumentó, aumentando el pH y la temperatura de la solución (Berber et al 2006). También, puede eliminarse zinc y cadmio usando amberlita IR 120, así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas (Kurniawan et al. 2003).

1.3.2.1 Separación por membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma

selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Bódalo et al. 2005). La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes en el agua tiene mayor complejidad. Además del elevado coste que representa, las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, y ciertos valores de pH, y son especialmente deteriorables por la presencia de algunos microorganismos (Choi et al. 2005).

1.3.2.2 Adsorción

Según la Sociedad Internacional de Adsorción (IAS), la adsorción es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia que se adsorbe es conocida como adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Cooney et al. 1998). Este proceso es ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, y para potabilizar el agua.

Existen dos tipos de adsorción, la adsorción física y la adsorción química. La primera ocurre cuando las interacciones electrostáticas son debidas a las fuerzas de Van del Waals como las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión. En este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no se encuentra fija en un lugar específico de la superficie, sino está libre para trasladarse a la interfase. El ion es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido y reversible, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de otros factores como el pH y la temperatura (Lara et al. 2008). Por otra parte, la adsorción química o quimisorción es debida a fuerzas de naturaleza química, llevándose a cabo por enlaces covalentes. En la quimisorción, el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente, asemejándose a una reacción química, de tal manera que en este proceso se requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato.

Tabla 1.6 Diferencias entre adsorción física y química

Parámetro	Adsorción física	Adsorción química
-----------	------------------	-------------------

Temperatura	Baja	Alta
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Velocidad de adsorción	Rápida	Lenta
Energía de activación	Baja	Baja
Cobertura	Posibles multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta	Irreversible

Los principales mecanismos de adsorción de metales en solución acuosa sobre diferentes adsorbentes son: atracción electrostática, formación de complejos superficiales, intercambio iónico y quelación. La atracción electrostática es un fenómeno de interacción débil que ocurre cuando la superficie del adsorbente tiene carga opuesta a la del catión metálico. La formación de complejos superficiales se debe a la generación de un complejo entre el ion metálico y los grupos funcionales presentes en el adsorbente. El intercambio iónico es el desplazamiento de uno de los iones presentes en el adsorbente por el ion metálico que se encuentra presente en la solución. A este sólido se le conoce como intercambiador iónico. La quelación ocurre cuando el ion metálico en solución forma un ligando de complejo de coordinación con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente (Leyva-Ramos et al. 2007).

1.4 Biosorción

La biosorción se fundamenta en la acumulación pasiva de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre biomasa no viva; es decir, biomasa que no puede metabolizar el compuesto adsorbido (Salazar et al. 2011). Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas. Debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido. (Rodríguez et al. 2008).

Los biosorbentes naturales, generalmente, usados son algas, bacterias, lodos biológicos de plantas de depuración y residuos agrícolas e industriales (Pagnanelli et al., 2005). Según (Driss-Saloua et al. 2010), el hecho de usar la palabra biosorción se emplea cuando el adsorbente usado es de naturaleza biológica.

En el caso de la remoción de metales pesados en el agua, la biosorción ocurre cuando los cationes de los metales en solución acuosa se unen por interacciones electrostáticas a los sitios activos que se encuentran en los biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos del carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Tapia et al. 2002).

Las ventajas del proceso de biosorción son de bajo costo debido a que generalmente los biosorbentes provienen de residuos agrícolas, alta eficacia, minimización de los lodos tanto biológicos como químicos, no necesita nutrientes debido a que es una biomasa muerta que no es capaz de metabolizar, regeneración del biosorbente y posibilidad de recuperación del metal.

1.4.1 Biosorbentes

Los biosorbentes son materiales naturales que se encuentran disponibles en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que han sido utilizados con la finalidad de remover contaminantes (Vargas et al. 2010), poseen un gran número de grupos funcionales que incluye grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, sulfuro, amino, alcoholes, etc., dentro de estos materiales encontramos los lignocelulósicos como algas, hongos, levaduras y bacterias plantas, tallos, raíces, hojas, cáscaras, huesos de frutos, y semillas, los materiales lignocelulósicos presentan ventajas ya que son de bajo costo, abundantes y renovables, reducen la generación de lodos químicos o biológicos, son una biomasa no viva que se encuentra compuesta principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa como se muestra en la Tabla 1.7. Así mismo tienen la capacidad de eliminar metales pesados en solución acuosa, sin embargo, en algunas ocasiones cuando suele ser modificado puede presentar mayores concentraciones de adsorción que se adhieren a su

superficie. En la Tabla 1.8 se enlistan algunos materiales lignocelulósicos demostrando la capacidad de adsorción del metal en estudio.

Tabla 1.7 Composición química de los precursores de carbones activados (Zanzi y Björnbom, 1999).

Material	Celulosa %	Lignina%	Hemicelulosa%	Lignina celulosa %
Albaricoque	30	37	58	1.23
Cereza	28	40	55	1.43
Semilla de uva	30	49	48	1.63

Tabla 1.8 Capacidades máximas de adsorción en materiales tipo fibra o residuo vegetal (C. Tejada, A. Villabona, E. Ruiz, 2014).

Material Lignocelulósico	Metal	q _m (mg/g)
Aserrín de Neem	Cr (VI)	58.82
Trigo (<i>T. aestivum</i>)	Cd	39.2
Cáscara de naranja	Cd	78.63
Cáscara de pistacho	Cr (VI)	116.30
Cáscara de arroz	Cd	11.1
Aserrín	Cd	73.6
Bagazo de caña de azúcar	Cr (VI)	32.76

Desde hace varias décadas los residuos agroindustriales han sido un foco de atención para investigadores a nivel mundial. En la década de los años 70, una parte importante de los biotecnólogos de todo el mundo enfocaron sus investigaciones hacia la utilización y aprovechamiento de los residuos agroindustriales para la producción de compuestos útiles

como insumos de otros procesos industriales. A partir del presente siglo la prioridad se enfoca a la producción de bioenergéticos y a la elaboración de nuevas formulaciones de alimentos para animales (Rogers et al. 2015). Desde este marco de referencia, se puede plantear que los residuos industriales y agrícolas, como materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social (Saval et al. 2012).

Los subproductos procedentes de la agricultura y la silvicultura son una abundante fuente de biomasa vegetal renovable y barata, también lo son los residuos agroindustriales obtenidos a partir de recursos biorrenovables como materiales minerales y lignocelulósicos que se podrían revalorizar (Ahmaruzzaman et al. 2008).

Un enfoque práctico para un modelo de desarrollo sostenible en la fabricación de una variedad de compuestos comerciales es el fraccionamiento de la biomasa de residuos lignocelulósicos y su separación en componentes de diferente naturaleza química. A partir de estos materiales se puede aprovechar la fracción de sacáridos (hemicelulosas y celulosa) para productos químicos (Carvalho et al. 2014). La lignina puede emplearse para usos energéticos, como dispersante de pesticidas, emulsificante, como copolímero para incorporarse en resinas o para la adsorción selectiva de compuestos fenólicos (Barrera-Garci et al. 2008).

La hidrólisis de materiales lignocelulósicos en condiciones suaves usando agua o vapor (eventualmente complementadas con la adición externa de ácidos minerales, SO_2 u oxígeno) se traduce en la ruptura selectiva de hemicelulosas, que conduce a la producción de azúcares o de oligómeros de azúcar (Garrote et al. 2004).

1.4.2 Principales componentes de los residuos agrícolas

Los residuos agroindustriales también contienen otras fracciones, incluyendo la de extractos, proteína, o minerales. El aprovechamiento de estos requiere de etapas iniciales de extracción y posterior concentración y/o purificación.

Una de las fuentes residuales de antioxidantes más estudiadas es el bagazo. Se han propuesto varios métodos para la obtención de estos antioxidantes: su utilización directa la extracción con disolventes convencionales (Makris et al. 2008), extracción con CO₂ supercrítico o con ambos tipos de disolventes (De Campos et al. 2008).

En algunas industrias del vino, el bagazo se destila, dando lugar a la aparición de un nuevo residuo sólido conocido como orujo de uva destilado. Los compuestos fenólicos contenidos en este bagazo son más activos que aquellos presenten en las vinazas o licores de orujo prensado (Pinelo et al. 2005), este aumento de la actividad se atribuye al tratamiento térmico, que favorece la polimerización de fenoles.

Los racimos o raspones de las uvas constituyen entre un 1.4 y el 7.0 % del material sometido a vinificación. Este residuo se genera debido a que los raspones se retiran antes del proceso de vinificación para evitar un exceso de astringencia en los caldos o el efecto negativo en las características organolépticas de los vinos. En la actualidad, esta fracción residual del proceso de vinificación tiene escaso valor comercial debido a que su principal destino es el empleo en alimentación animal o en la corrección de suelos.

Dependiendo de la variedad de uva, la concentración y tipo de compuestos fenólicos de los raspones puede oscilar. De manera genérica, los compuestos fenólicos están presentes en los raspones en una concentración próxima al 6 % siendo flavan-3-oles, ácidos hidroxicinámicos, flavonoles monoméricos y flavonoles oligoméricos, y estilbenos que son los compuestos predominantes (Kataliníc et al. 2010).

1.4.2.1 Factores que afectan la biosorción

La capacidad de adsorción depende de aquellos parámetros que afectan el proceso de biosorción, ciertos parámetros afectan estas interacciones entre la solución y el adsorbente. Los principales factores son: el pH, la temperatura, las propiedades de textura y fisicoquímicas del biosorbente el adsorbato (Salazar et al. 2011).

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como los son: la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula).

El aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción. La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras.

1.4.2.2 Propiedades de textura y área específica

La capacidad de adsorción depende de las propiedades de textura (área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros) debido a que afectan la disponibilidad y accesibilidad de la superficie expuesta en donde se llevará a cabo el proceso de adsorción. Asimismo, la cantidad y naturaleza de sitios activos presentes en el material biosorbente es importante para la adsorción en fase líquida-sólida. La difusión de la molécula de un soluto se efectúa siempre y cuando el diámetro del poro sea mayor que el diámetro de la molécula del soluto. Si la molécula del soluto tiene un diámetro molecular mayor o ligeramente menor al diámetro de los poros, entonces esta molécula no podrá penetrar a través del poro y no se adsorbe ya que no puede acceder al sitio activo (Leyva-Ramos et al. 2007).

1.4.2.3 Naturaleza del biosorbente

Los biosorbentes provienen de la biomasa de microorganismos (algas, residuos industriales y residuos naturales). Existen varios tipos, los hay de origen biológico que son formados por una biomasa proveniente de procesos de fermentación en las industrias, las cuales producen algas, bacterias, hongos y levaduras. Los biosorbentes de origen vegetal están constituidos por residuos de origen agrícola y forestal como las cortezas de árboles, restos de vegetales, cereales y frutos. También, se encuentran dentro de este grupo los residuos orgánicos o de origen animal que se obtienen a partir de procesos industriales como el quitosán o el xantato. Además, de los biosorbentes mencionados anteriormente, otros materiales de bajo costo están siendo investigados para la remoción de metales pesados en solución acuosa, algunos de origen natural como zeolitas, arcillas, etc., (Dandan et al. 2008).

Cabe destacar que la biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los biosorbentes.

Entre estos grupos se pueden citar el hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Tapia et al. 2002). Siendo que la biosorción de un determinado metal sobre un material adsorbente que contiene un cierto sitio activo, depende de diversos factores como: Cantidad de sitios en el material biosorbente, accesibilidad del sitio, estado químico del sitio, es decir disponibilidad, afinidad entre el sitio y el metal, es decir la fuerza de unión.

Esto quiere decir que existe una gran cantidad de grupos funcionales que han sido reportados para explicar el proceso de la adsorción de metales pesados. En el caso de la adsorción, la mayoría de los sitios activos son ácidos. Muchos grupos (hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, sulfonato y fosfonato) son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. De manera que los grupos funcionales ácidos presentan una mayor disponibilidad para atraer y formar enlaces con los cationes (Volesky et al. 2003) cuando el pH de la solución sobrepasa sus valores de pK_a , esto explica que la disponibilidad de los grupos funcionales para atraer cationes aumenta porque la superficie del biosorbente se desprotona y adquiere una carga negativa. Los grupos amina, imina e imidazol por el contrario son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan. En la Tabla 1.9 se encuentra la fórmula estructural, el valor del pK_a , la clasificación como ácido-base, duro-blando (teoría ABDB o HSAB por sus siglas en inglés) y el átomo ligante de los grupos funcionales en los biosorbentes.

Tabla 1.9 Principales grupos funcionales presentes en los biosorbentes (Volesky, 2003).

Grupo funcional	Fórmula estructural	pK_a	Clasificación HSAB	Átomo ligante
Hidroxilo	-OH	9.5 - 13	Duro	O

Carbonilo (cetona)	$\parallel >C=O$	-	Duro	O
Carboxílico	$\parallel -COOH$	1.7 - 4.7	Duro	O
Sulfhidrilo (Tiol)	$\parallel -SH$	8.3 – 10.8	Blando	S
Sulfonato	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \parallel -S-O \\ \parallel \\ O \end{array}$	1.3	Duro	O
Tioéter	$\parallel >S$	-	Blando	S
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \parallel >P=O \\ \\ OH \end{array}$	1.5	Duro	O
Amino	$\parallel -NH_2$	8.0 – 11.0	Intermedio	N
Amino secundario	$\parallel >NH$	13.0	Intermedio	N
Amida	$\begin{array}{c} C=O \\ \\ NH_2 \end{array}$	-	Intermedio	N

*El símbolo \parallel representa la superficie del biosorbente.

1.4.2.4 Naturaleza del solvente

El solvente tiene un efecto importante porque compite con la superficie del adsorbente por la atracción del adsorbato. Un aumento en la fuerza iónica de la solución reduce la capacidad del biosorbente para remover el contaminante ya que existirá una competencia

por los sitios activos del biosorbente (Park et al. 2010). Si en la solución se encuentran presentes algunas sales inorgánicas como el NaCl, se ha demostrado que estas mejoran la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos. Mientras que la presencia de otros solutos en la solución puede ocasionar una competencia por la superficie del adsorbente, el adsorbato que finalmente se adsorba será en función de las condiciones de operación, así como de la naturaleza del soluto y la solución (Cooney et al. 1998).

1.4.2.5 Concentración del adsorbente y el adsorbato

La concentración del adsorbato y la cantidad del adsorbente influyen de manera directa en la capacidad de adsorción. El aumento en la concentración de metales en una solución puede aumentar la capacidad de adsorción debido al gradiente de concentración del metal (Driss-Alami et al. 2010). También, un aumento en la cantidad del adsorbente o biomasa empleada para remover cualquier tipo de contaminante puede provocar un aumento en la capacidad de adsorción, esto se debe a que el adsorbente ofrece más poros (si es un material poroso) o más área de contacto. Sin embargo, un aumento en la concentración de la biomasa ocasiona una interferencia entre los sitios activos.

Luego (Selatnia et al. 2004) demostró que la eficiencia de la adsorción del Fe (III) aumenta con el aumento de la cantidad de la biomasa hasta llegar a una máxima capacidad de adsorción del metal en donde ésta ya no aumenta más. Otro caso similar es el de (Wang et al. 2006) quien explicó que la biosorción del Cd (II) aumenta cuando el tamaño de las partículas es más pequeño debido a que el área de contacto del metal con los sitios activos de la biomasa aumenta. Esto es un efecto parecido a lo que genera el aumento de la concentración de la biomasa, ya que al aumentarla se incrementan los sitios activos disponibles para atraer al metal. Esto mismo indica que una vez que los sitios activos estén completamente ocupados con el metal, el biosorbente ya no adsorberá más.

1.4.2.6 Efecto del pH

El valor del pH en fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos (Lodeiro et al. 2006). En el caso de los cationes, la biosorción suele encontrarse favorecida cuando hay valores de pH > 4.5,

mientras que la adsorción de aniones predomina con valores de pH bajos entre 1.5 y 4 (Krishman et al. 2003). En un estudio encontraron bajas capacidades de biosorción para el cadmio usando carbón de caña de azúcar como biosorbente cuando se trabajaba a valores de pH menores a 5.

Se considera que existen tres aspectos importantes del pH que influyen en la biosorción de un metal (Schiewer et al. 1996):

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Esto quiere decir que el pH influye de manera directa en la química superficial del biosorbente. En este caso los grupos ácidos del biosorbente tienden a liberar protones en medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esa manera pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. Si el pH de la solución metálica es mayor que el punto de carga cero (PCC) del biosorbente, habrá un predominio de las cargas negativas en la superficie del material; por el contrario, si el pH es menor que el PCC, se obtendrá una superficie cargada positivamente. De manera que las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas superficies en las que se presente una carga neta positiva tendrán la capacidad de adsorber aniones.
2. Valores extremos de pH usados para la regeneración del biosorbente (desorción) podrían dañar la estructura del material. Esto provoca una distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos efectos observados.
3. La especiación del metal en solución acuosa depende del pH. Los metales en solución acuosa se encuentran como iones hidrolizados cuando el pH de la solución es bajo, especialmente aniones de metales de carga alta y pequeño tamaño. También hay que considerar que para valores de pH bajos la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones metálicos para unirse al material. (Villaescusa et al. 2004).

Por otra parte, se ha encontrado que conforme aumenta el pH ocurre una mejor biosorción de cationes metálicos, pero decrece la remoción de aniones metálicos (Park et al. 2010), debido a que, si el pH de la solución es menor al PCC, el biosorbente adsorberá aniones y si es mayor adsorberá cationes (Salazar et al. 2011).

1.4.2.7 Temperatura

Es bien conocido que la temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de adsorción. Este efecto de temperatura presenta diversos comportamientos que dependen a su vez del biosorbente y el metal de estudio. (Doyurum-Celik et al. 2006) reportaron que al aumentar la temperatura de la solución se alcanzan mayores capacidades de biosorción de metales pesados usando orujo como adsorbente. Por el contrario, (Cruz et al. 2008) obtuvo que la capacidad de biosorción de cadmio disminuye con la temperatura.

Hay otros estudios en los que se ha obtenido la combinación de ambos efectos, tal es el caso de algunos autores (Yasemin y Zeki, et al 2007; Park et al. 2010) que han observado que el aumento en la temperatura puede provocar un aumento en la capacidad de remoción del biosorbente, debido a que la actividad en la superficie de la biomasa y la energía cinética del adsorbato están aumentando. Sin embargo, un aumento de temperatura hasta 40°C provoca sólo una pequeña mejora en la retención del material, mientras que a una temperatura de 60°C o superior se produce un cambio en la textura del adsorbente y también una pérdida en la capacidad de adsorción debido al deterioro del material. Es por eso que, para aplicaciones prácticas de la biosorción, un intervalo de temperatura de 10 a 60°C es aconsejable; en ese intervalo, el efecto de la temperatura será pequeño en comparación al de otros factores (Park et al. 2010).

1.5 Modelos de las isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en solución cuyo se

ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura (Cooney et al. 1998). En la literatura se han propuesto varios modelos matemáticos de isothermas de adsorción para representar el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido, los más aplicados son los modelos de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke (Cooney et al. 1998).

1.5.1 Modelo de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich es un modelo empírico usado en sistemas líquido-sólido y para superficies energéticamente heterogéneas (superficies con sitios activos que tienen diferentes calores de adsorción). Este modelo se representa de la manera siguiente:

$$q = kC^{1/n} \quad (1.1)$$

Donde:

- k = Constante relacionada a la capacidad de adsorción, $\text{mg}^{-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$.
- C = Concentración del soluto en el equilibrio, mg L^{-1} .
- n = Parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción.
- q = Masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg g^{-1} .

1.5.2 Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir es un modelo que se basa en las siguientes hipótesis: a) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; b) sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; c) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes y d) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios (Cooney et al. 1998). Este modelo se representa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (1.2)$$

Donde:

- q_m = Masa máxima del soluto adsorbido sobre el adsorbente, mg g^{-1} .
- K = Parámetro de la isoterma de Langmuir relacionado con la entalpía de adsorción, L mg^{-1} .

1.5.2 Modelo de Prausnitz-Radke

El modelo de la isoterma de adsorción de Prausnitz-Radke combina las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich. La expresión matemática que representa este modelo se expresa a continuación (Leyva-Ramos et al. 2007).

$$q = \frac{aC}{1+bC^\beta} \quad (1.3)$$

Donde:

- a = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L g⁻¹.
- b = Constante de la isoterma de Prausnitz-Radke, L mg⁻¹.
- β = Concentración de la isoterma de Prausnitz-Radke.

1.6 Problemática de contaminación del agua por metales pesados

La contaminación del agua por iones metálicos representa uno de los problemas ambientales más severos en la actualidad. Actividades industriales como la minería, galvanoplastia, metalurgia, industria textil, producción de aleaciones, cemento, fertilizantes, pesticidas, baterías, etc. representan la principal fuente de contaminación del agua por metales pesados.

Por tal motivo, la contaminación por iones metálicos es una amenaza potencial para el ambiente y los seres vivos. Los métodos convencionales para removerlos de efluentes industriales son: intercambio iónico, precipitación química, coagulación-floculación, separación por membranas y procesos electroquímicos. No obstante, estos métodos presentan algunas desventajas como la formación de lodos peligrosos, elevados costos de operación y mantenimiento y en algunos casos bajas eficiencias de remoción a concentraciones bajas del metal. La adsorción es otro método utilizado para remover metales pesados, ofrece flexibilidad en el diseño y operación, altas eficiencias de remoción y en la mayoría de los casos el adsorbente utilizado pueden ser regenerado y reutilizado. Adsorbentes como el carbón activado, sílica gel, zeolitas sintéticas entre otros materiales han mostrado excelentes capacidades para remoción de metales, sin embargo, la producción

de estos adsorbentes puede ser costosa haciéndolos poco atractivos para su aplicación a gran escala, por lo que se ha buscado el uso de adsorbentes de bajo costo, en este caso los residuos agrícolas también conocidos como materiales lignocelulósicos, han llamado la atención para hacer investigaciones en las últimas décadas (Abdolali et al. 2014). La semilla de uva es un residuo poco estudiado pero que es una buena alternativa por ser un material con grandes características como biosorbente, por el tipo de sitios que contiene en su superficie.

1.7 Justificación

El agua es esencial para la vida y es un recurso natural no renovable, hoy en día, el agua se ha convertido en un recurso muy preciado y necesario en todas partes del mundo. El agua no solo es vital para la existencia del ser humano y se requiere en un sin número de actividades industriales, agrícolas, forestales, pesca, minería y en la generación de la energía hidráulica y eléctrica. En los últimos años el crecimiento demográfico e industrial ha ocasionado la contaminación de fuentes importantes de abastecimiento de agua. Dentro de estas aguas contaminantes, se encuentran las aguas grises, que son fuente importante de contaminación de diferentes compuestos químicos, algunos de los compuestos son las sales cuaternarias de amonio y fosfatos de sodio.

Los fenómenos de adsorción presentan enorme importancia en el desarrollo de operaciones y procesos en la industria química, en laboratorios y en el campo académico e investigativo. Múltiples aplicaciones de fenómenos de adsorción se hacen evidentes durante procesos de catálisis heterogénea (por ejemplo en reacciones de craqueo de petróleo, de eliminación de contaminantes, como en el caso de los convertidores catalíticos de automóviles —catálisis ambiental— y reacciones de química fina, entre otros), procesos de separación de mezclas (con variadas aplicaciones en cromatografía), tratamiento de residuos en solución acuosa, y procesos de purificación de gases y líquidos (por ejemplo, en procedimientos de purificación de agua y aceites) (Carriazo et al., 2008).

Los subproductos procedentes de la agricultura y la silvicultura son una abundante fuente de biomasa vegetal renovable y barata, también lo son la extracción y purificación de

compuestos fenólicos a partir de residuos agroindustriales obtenidos a partir de recursos biorrenovables como materiales minerales y lignocelulósicos que se podrían revalorizar (Lin y Juang et al. 2009).

Debido a la problemática en el mundo por la cantidad de metales pesados que se desechan en cuerpos de agua, se requieren alternativas para la remoción de este compuesto. Estudios han revelado que el contenido de lignina es más alto en las semillas de uva y más bajo en las piedras de albaricoque, la semilla de uva también se trató como reductor por su contenido relativamente alto de reducción sustancias como catequina, epicatequina (CE), galato de epigallocatequina (EGCG), ácido gálico, oligoprocianidinas (OP).

Sin embargo, hasta donde sabemos, este material en su forma natural, nunca se ha aplicado para esta área, cabe mencionar que en estudios anteriores las potencialidades de la semilla de uva como material adsorbente a través de sus propiedades físicas y químicas, así como su caracterización apuntan que es un excelente biosorbente para reportar capacidades máximas de adsorción de metales pesados, y por lo antes mencionado este material podría ser utilizado para la eliminación de metales en efluentes de laboratorio.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

- Caracterizar y evaluar la capacidad de adsorción de la semilla de uva como material adsorbente para la remoción de cadmio y cromo en solución acuosa.

1.8.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y de textura de la semilla de uva.
- Determinar la máxima capacidad de adsorción de la semilla de uva en estudio para adsorber cadmio y cromo en solución acuosa.
- Analizar los efectos de pH y fuerza iónica sobre el equilibrio de adsorción de cadmio sobre la semilla de uva.
- Elucidar los mecanismos de adsorción de cromo y cadmio en solución acuosa.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE SEMILLA DE UVA NATURAL (*Vitis vinifera L.*)

2.1 Introducción

La semilla de uva (*Vitis vinifera L.*) es una uva silvestre que aún no ha sido reconocida adecuadamente por investigadores y enólogos. Esta uva es originaria del estado de Querétaro. En México, crece en los estados de Chiapas, Colima, Guerrero, Hidalgo, Nuevo León, Oaxaca, Querétaro, San Luis Potosí, Tabasco y Veracruz, donde es conocida por diferentes nombres, tales como uva de montaña, liana cazadora de agua, broncadora, conduj, Gunhi, loobabi-chuli, sanalo todo, tecamate, xocomecatli, y otros más (Arellano et al. 2003). Sus frutos han sido utilizados como materias primas para elaborar jugos y vinos artesanales (Lascurain et al. 2010).

La uva contiene una sola semilla que puede ser considerada como una fuente no convencional de lípidos; pero hasta el momento esta semilla no ha sido explotada pues existen pocos estudios que arrojen información sobre su morfología y composición. Usualmente son desechadas como parte del proceso de elaboración del vino; sin embargo, la extracción y la venta de aceite de semillas de uva y extracto de semillas de uva puede ser un negocio rentable, así como un uso eficiente de los subproductos. La semilla de uva de otras variedades es conocido por los beneficios de su valor nutricional, debido a su alto contenido de ácido linoleico (aproximadamente 72-76%), este se utiliza comúnmente para freír alimentos (debido a su alto punto de humo), también se utiliza en cosméticos debido a sus propiedades humectantes de la piel (Da Porto et al. 2013). Las semillas de uva son una fuente rica de compuestos fenólicos monoméricos tales como (+)-catequina, (-)-epicatequina, (-)-epicatequina-3-O-gallate y dímeros, trímeros y tetrámeros de procianidinas (Saito et al. 1998). Además, el aceite y la harina de uva contienen polifenoles y otros compuestos bioactivos que son atractivos para la industria debido a sus propiedades antioxidantes (Crews et al. 2006). Estos compuestos son de gran interés para las industrias farmacéutica y de alimentos ya que poseen propiedades anti-envejecimiento, anti-inflamatoria, anti-carcinogénica, anti-mutagénica, anti-ulceras y efectos anti-virales, además de estar asociados con un menor riesgo de enfermedades cardiovasculares (Da Porto et al. 2013).

Sin embargo, por lo que sabemos no existe información relativa a las propiedades fisicoquímicas y la composición de la semilla. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la composición, propiedades de textura y morfología.

Algunos investigadores han estudiado el uso del bagazo de semilla de uva y reportan que el bagazo de uva puede considerarse un adsorbente natural alternativo para la eliminación de Cd(II) y Pb(II) en solución acuosa (Farinella et al. 2008).

Las principales técnicas utilizadas en la caracterización de biosorbentes son: microscopia electrónica de barrido que permite observar la morfología y características del material, espectroscopia de infrarrojo que permite identificar los grupos funcionales de la superficie del material, fisorción de nitrógeno N₂ (método BET) para la determinación del área específica, volumen de poro y diámetro de poro, determinación de sitios activos, distribución de carga y PCC.

2.2 Material y reactivos

2.2.1 Adsorbente

El adsorbente utilizado en este trabajo fue semilla de uva (*Vitis vinifera L.*), procedente de una empresa llamada Ouzia Cosmectis en San Luis Potosí.

2.2.2 Pretratamiento de la semilla de uva natural

La semilla de uva fue lavada en repetidas ocasiones con agua desionizada para eliminar polvo y residuos de materia orgánica, fue secada a temperatura de 80 °C durante 24 horas; transcurrido este tiempo, se tamizó a través de dos tamices de pruebas físicas marca Motinox, malla 30 y 50 con abertura de 0.0232 pulgadas (0.6 mm) y 0.0117 pulgadas (0.3 mm) respectivamente, para obtener un tamaño de partícula promedio de 0.45 mm.

2.2.3 Reactivos

En la Tabla 2.1 se enlistan los reactivos de grado analítico empleados en el desarrollo experimental.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la parte experimental y soluciones valoradas de grado analítico.

Reactivo o solución	Fabricante	Aplicación
Cloruro de Sodio	J. T. Baker	Determinación de la distribución de carga y punto de carga cero (PCC). y control de pH.
Solución valorada de hidróxido de sodio 0.1 N	Golden Bell	
Solución valorada de ácido clorhídrico 0.1 N	Hycel de México	Determinación de sitios activos en la superficie del material adsorbente.
Solución valorada de hidróxido de sodio 0.01 N		
Solución valorada de ácido clorhídrico 0.01 N		
Solución valorada de bicarbonato de sodio 0.01 N		
Solución valorada de carbonato de sodio 0.01 N		
Cloruro de Potasio 10%	Karal	Fuerza iónica
Ácido nítrico (68%)	Golden Bell	Control de pH

2.2.4 Instrumentos y equipo analítico

En la Tabla 2.2 se muestran los equipos utilizados para las pruebas de caracterización de la semilla de uva.

Tabla 2.2 Instrumentos y equipo analítico.

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Balanza analítica	AND	GH	Pesaje de reactivos y material adsorbente.
Potenciómetro	Thermo Scientific	Orion 4 Star	Medición de la concentración de iones H^+ en la solución.
Microscopio electrónico de	Philips	XL-30 SERIES.	Observación de la morfología de la superficie del adsorbente.

barrido			
Analizador termogravimétrico	TGA	Q500	Determinación del contenido de agua y en el adsorbente.
FTIR-ATR	Nicolet iS10	Thermo Fisher Scientific	Identificación de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente.
Titulador automático	Mettler	Toledo DL50	Determinación de la concentración de sitios activos presentes en el adsorbente.

2.3 Metodología

2.3.1 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

La identificación de los grupos funcionales presentes en la semilla de uva se lleva a cabo por medio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas y experimentará vibraciones. En el espectro resultante las moléculas podrán ser identificadas al observar los picos característicos de los grupos funcionales presentes.

Este método se aplica ampliamente en el análisis cualitativo y su principal aplicación es la identificación de grupos funcionales a partir de los cuales se pueden reconocer compuestos orgánicos. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, se dice que las moléculas se situaron en un estado vibracional excitado. Un enlace dentro de una molécula puede experimentar dos tipos de vibraciones, una es por alargamiento y la otra por flexión. En un espectro de infrarrojo se observan los picos característicos de los grupos funcionales ocasionados por estas vibraciones.

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro de IR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. La muestra se colocó sobre la malla cerrada en una portamuestras que se encuentra en una cámara que se cierra herméticamente, en la que se introdujo gas

nitrógeno para mantener una atmosfera inerte y se fijó la temperatura por medio de un controlador de temperatura.

Al inicio se hizo un barrido de la cámara sin muestra, haciendo circular el gas inerte y a una temperatura de 100°C este espectro se sustrae automáticamente del espectro de la muestra que realizó el análisis. Posteriormente, se colocaron las muestras de SUN, SUCr y SUCd (previamente molida) en el portamuestras de la cámara, se inyectó nitrógeno gas, se ajustó la temperatura al valor deseado y se realizó el análisis obteniendo el espectro.

2.3.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de la superficie y forma de las partículas de los materiales en estudio se analiza empleando un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL-3. La microscopía electrónica de barrido (MEB), se fundamenta en un haz de electrones que incide sobre la muestra previamente molida en un mortero de ágata para garantizar su homogeneidad y colocada en una columna de alto vacío. Los electrones que inciden sobre la muestra barren su superficie y son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible. Con esta técnica se puede evaluar detalle de la superficie y la morfología de la partícula hasta 100 000 aumentos sobre el tamaño real de la muestra.

2.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa, asimismo, permite determinar la cantidad y tipos de agua presente en el material. Este análisis se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico marca Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA. El equipo se calibra con una muestra de indio desde la temperatura ambiente hasta 660 °C y con una muestra de oro desde temperatura ambiente hasta 1063 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A continuación, se agrega la muestra en la capsula de la balanza del TGA hasta aproximadamente el 80 % de su capacidad, se registra el peso inicial de la muestra, se selecciona el intervalo de temperaturas, desde temperatura

ambiente hasta 1000 °C y se establece la velocidad de calentamiento a 5 °C/min para proceder al análisis correspondiente. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica, el cual nos indica la composición de un material.

2.3.4 Determinación de la concentración de sitios activos

La concentración de los grupos superficiales presentes en la semilla de uva se determinó por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1994). Este método consiste en la determinación de grupos funcionales oxigenados de la superficie de un material mediante titulaciones ácido-base, basado en la neutralización de sus funciones ácidas con bases de distinta fuerza (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH). Los sitios ácidos se neutralizaron con una solución valorada de NaOH 0.01 N y los sitios básicos con una solución de HCl 0.01 N. Los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en los materiales adsorbentes se neutralizaron con soluciones de Na_2CO_3 y NaHCO_3 0.01 N. Los sitios carboxílicos, fenólicos y lactónicos fueron neutralizados con una solución de NaOH 0.01 N, y los sitios carboxílicos y lactónicos con una solución de Na_2CO_3 y los sitios carboxílicos con una solución de NaHCO_3 0.01 N. Los sitios fenólicos fueron determinados calculando la diferencia entre los sitios ácidos totales y los sitios carboxílicos y lactónicos (Bandosz et al. 1992).

La concentración de los sitios activos de la semilla de uva se efectuó agregando 0.1 g del adsorbente a un tubo de centrífuga de 50 mL, el cual contenía 45 mL de la solución neutralizante. El tubo se sumergió parcialmente en un baño de acrílico con agua durante 7 días a temperatura constante de 25°C y se agitó 2 veces por día; ese tiempo fue suficiente para que se alcanzara el equilibrio. Al concluir el periodo de equilibrio se tomó una alícuota de 20 mL y se tituló con una solución valorada de NaOH o HCl 0.01 N, según fuera el caso. La titulación se llevó a cabo utilizando un titulador automático, marca Mettler, modelo Toledo DL50. Las concentraciones de los sitios activos de los materiales adsorbentes se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C_{SA} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000$$

Donde:

C_{SA} = Concentración de los sitios activos, meq/g

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L

C_{fn} = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L

m = Masa del material adsorbente, g

V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante, L.

La concentración final de la solución neutralizante se estimó usando los datos de la titulación y la expresión siguiente:

(2.2)

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m}$$

C_T = Concentración de la solución titulante, meq/L

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, meq/L

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, L.

Las concentraciones de los sitios lactónicos y fenólicos se calcularon de acuerdo con las expresiones siguientes:

$$[\text{Ácidos totales}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}] + [\text{Fenólicos}]$$

$$[\text{Lactónicos}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}] - [\text{Carboxílicos}]$$

$$[\text{Fenólicos}] = [\text{Ácidos totales}] - [\text{Carboxílicos}] - [\text{Lactónicos}]$$

2.3.5 Análisis por fisisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura como área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisisorción Micromeritics, modelo ASAP 2010. El funcionamiento de este equipo se fundamenta en el método de adsorción de

nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ (77 K). La determinación del área específica se efectuó por el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisisorción se determinó el volumen del N₂ adsorbido (V) a diferentes presiones del N₂ en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N₂ está referido a la temperatura y presión total estándares (0°C y 1 atm) y se grafica contra la presión relativa del N₂ (P/P₀).

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de N₂ sobre el material adsorbente se obtuvieron como se describe a continuación: Un tubo portamuestras limpio y seco se selló con un tapón de hule o “sello filtrante” y enseguida se colocó en una cámara desgasificante y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menos de 100 μm de Hg. Posteriormente se introdujo N₂ y el tubo se retiró de la cámara de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Después se retiró el tapón y el rodillo de relleno y se agregó la muestra del adsorbente secado previamente en una estufa a 110°C, durante 24 horas. Posteriormente, el rodillo de relleno y el tapón se colocaron nuevamente en el portamuestras y se pesó nuevamente con la muestra y se sujetó a uno de los puertos de desgasificación. El portamuestras se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 110°C y se procedió a la desgasificación automática de la muestra durante 12 horas. Al finalizar este tiempo, el portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación y se pesó, mientras que el peso de la muestra después de desgasificación se calculó por diferencia. Por último, el portamuestras se introdujo en la cámara de adsorción de N₂ y se efectuó el análisis automáticamente por medio del software del equipo.

Los datos de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el adsorbente (V_{gas} vs P/P₀) se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET expresada en forma lineal que se representa de la siguiente manera (Sparks et al. 1995):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_{mc}-c} + \left[\left(\frac{c-1}{V_{mc}-c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.3)$$

$$c = \exp \left[\frac{(E_1 - E_2)}{RT} \right] \quad (2.4)$$

Donde:

- P = Presión del N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.
- P₀ = Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm.
- V = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales, m³/g.
- V_m = Volumen del N₂ adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³/g.
- E₁ = Calor de adsorción de la primera capa de N₂, cal/mol.
- E₂ = Calor de licuefacción del N₂, cal/mol.
- R = Constante de los gases ideales, cm³ atm/mol K.
- T = Temperatura absoluta, K.

El área específica del adsorbente (S_{BET}) se evaluó a partir de V_{mc} y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción.

El cálculo de S_{BET} se efectuó con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{P_s V_{mc}}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad (2.5)$$

Dónde:

- N = Número de Avogadro, 6.023x10²³ moléculas/mol.
- P_s = Presión estándar, 1 atm.
- S = Área específica del adsorbente, m².
- S_{N₂} = Área proyectada que ocupa una molécula de N₂, 16.2 nm²/molécula.
- T₀ = Temperatura estándar, 273.15 K.

En la Figura 2.1 se muestran los diferentes tipos de isotermas BET que se pueden encontrar dependiendo del material adsorbente y las interacciones con el adsorbato.

Las isotermas de adsorción y desorción en fase gaseosa se pueden clasificar en seis tipos básicos que se observan en la Figura 2.1. Esta clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad de este.

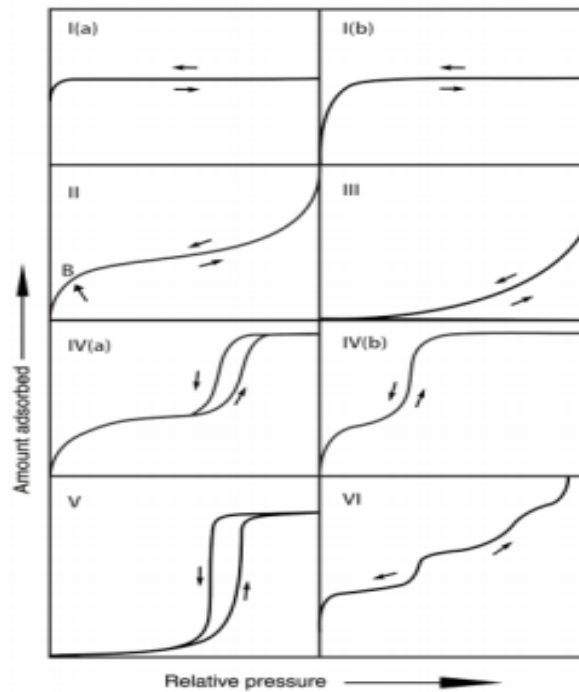


Figura 2.1 Tipos de isothermas de adsorción (Muttakin et al. 2018).

La isoterma de tipo I se caracteriza por la adsorción en monocapa. La captación muestra un aumento bastante rápido con la presión y finalmente alcanza una meseta a una presión suficientemente alta. Esta isoterma de tipo reversible se puede obtener para sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas. La adsorción limitante depende del volumen de microporos accesible.

La isoterma de tipo II exhibe adsorción de múltiples capas y, por lo tanto, la meseta de captación observada en la isoterma de tipo I está ausente. La captación continúa aumentando incluso cuando la presión relativa se acerca a la unidad. Este tipo también es reversible y, típicamente, los adsorbentes macroporosos muestran este tipo de comportamiento.

El tipo III se suele observar la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la de adsorbente-adsorbato, es decir, la interacción adsorbato-adsorbente es baja, además de ser característica de superficies abiertas y por lo general no porosas. Este es también un tipo de isoterma reversible y la curva de adsorción es convexa a la relación de presión en todo el rango.

La isoterma de tipo IV se caracteriza por su circuito de histéresis que se atribuye al llenado/vaciado de los mesoporos por condensación capilar (Muttakin et al. 2018).

La rama inferior del bucle de histéresis representa la medición por adición progresiva de gas del adsorbente y la rama superior representa la medición por extracción progresiva. Este tipo puede considerarse como una combinación de isothermas de adsorción de Tipo I y Tipo II. La adsorción aumenta bastante con la presión dentro de la región de baja presión y luego se somete a una adsorción monocapa-multicapa. La condensación en el mesoporo domina cuando la presión se acerca a la presión de saturación.

La isoterma de tipo V es conocida por su curva en S característica y también muestra un bucle de histéresis. Este tipo de isoterma se observa para la adsorción de agua sobre diferentes tipos de zeolitas. Esta curva de isoterma es discernible por la baja adsorción inicial atribuida a la adsorción en una superficie de poro no polar o débilmente polar (Kim et al. 2014) seguida de un aumento abrupto de la adsorción debido a la naturaleza hidrofílica del adsorbente que permite el llenado de microporos con agua condensada. Posteriormente, el aumento de la adsorción se reduce después de que se ha alcanzado un umbral de adsorción.

Similar al tipo II, el tipo VI exhibe adsorción multicapa sobre una superficie uniforme no porosa, pero en este tipo la adsorción ocurre en etapas. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y casi permanece constante para dos o tres capas adsorbidas. La nitidez de los pasos depende del sistema y la temperatura. Cada paso está asociado con una energía de adsorción correspondiente existente en la superficie de adsorción.

2.3.6 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es neutra, es decir cuando todos los grupos presentes sobre la superficie alcanzan su equilibrio de disociación y asociación (Rodríguez et al. 2011).

La carga superficial de la semilla de uva natural se determinó por un procedimiento muy similar al reportado por (Segovia et al. 2019) que se describe a continuación: En matraces volumétricos de 50 mL se prepararon soluciones neutralizadoras ácidas y básicas

colocando volúmenes de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 o 5.0 mL de HCl y NaOH 0.1 N, respectivamente. Posteriormente, el matraz se aforó hasta la marca con una solución de NaCl 0.1 N. Después, en vasos de centrifuga de 50 mL se agregaron 0.1 g de cáscara del material adsorbente y 25 mL de las soluciones preparadas. Los otros 25 mL se utilizaron como blanco de referencia. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno gaseoso durante 2 minutos para evitar la formación de carbonatos. Dos veces al día, los viales de 50 mL fueron puestos en agitación a 300 rpm durante 15 min, esto se realizó durante 5 días. Después de este periodo, se determinó el pH por medio de un potenciómetro, así como a la solución remanente (blanco).

La distribución de carga superficial se estimó por el siguiente procedimiento: Se graficaron las curvas potenciométricas del volumen neutralizante vs pH que correspondían a la solución con el material adsorbente y la solución sin el material (blanco). El volumen de HCl se considera negativo y el de NaOH positivo. El volumen de la solución valorada con aserrín y el volumen de la solución blanco se determinaron gráficamente a un mismo valor de pH. De tal manera que los valores correspondientes a los volúmenes de la solución con material adsorbente y de la solución blanco se les denominó V_A y V_B , respectivamente.

La carga superficial se determinó mediante la ecuación siguiente:

$$C_S = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \times F \quad (2.6)$$

2.4 Análisis y resultados

2.4.1 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 2.2 del espectro infrarrojo se puede observar la SUN, SUCd(II) y SUNCr(VI) con picos característicos de los grupos funcionales provocados por esas vibraciones donde se pueden reconocer compuestos orgánicos del material.

En la región de 3300 cm^{-1} aparece una amplia banda de absorción de los grupos O-H debido a los enlaces de hidrogeno presentes en el material, lo cual coincide con lo reportado por (Lu et al. (2005). las bandas presentes en la región situada entre los 1020 y 1250 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace C-O de los alcoholes, éteres, ésteres y ácidos carboxílicos. Una característica común de un grupo carbonilo es la amplia banda de absorción que presenta y la segunda banda de absorción se localiza aproximadamente en los 1710 cm^{-1} . Las bandas de los enlaces C-H son típicas de las cadenas carbonadas de las diferentes estructuras químicas que componen la semilla de uva.

En el espectro infrarrojo hay un pico de 1600 cm^{-1} , que puede ser atribuido al estiramiento de los enlaces C-C del anillo aromático de la lignina, y el estiramiento de los grupos C-O correspondientes a carbonilos de aldehídos y cetonas procedentes de la lignina.

También se puede observar que hay diferentes bandas de vibración asociadas con la presencia de grupos funcionales en el material. Estos grupos funcionales son característicos de este tipo de material en el cual existe la presencia de diferentes macromoléculas en su composición estructural. Estas bandas están relacionadas con los movimientos de vibración de los diferentes grupos funcionales. Si estos grupos desaparecen del espectro luego de ser el material sometido a un tratamiento, puede ser indicativo de que este grupo funcional no se encuentra libre para hacer una vibración y ha sido restringido por alguna otra especie química.

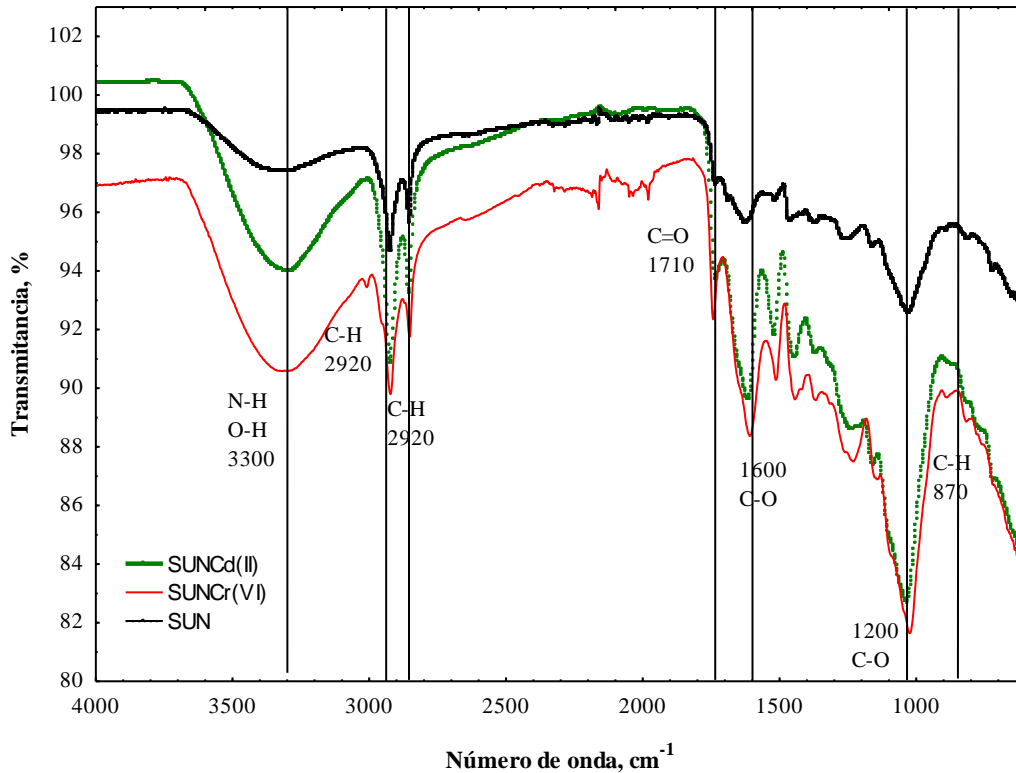


Figura 2.2 Espectro del análisis IR de la semilla de uva natural, SUCd(II) y SUCr(VI).

La Figura 2.2 se muestra que hay un incremento en la absorbancia a la longitud de onda de 1200 cm^{-1} , ha sido reportado que el incremento en la absorbancia a esta longitud de onda puede ser asignada a los enlaces C-O. Esto indica un aumento en la cantidad de oxígeno presente en la estructura de los componentes del material. (Skoog et al., 2003).

2.4.2 Concentración de sitios activos

Las concentraciones de los sitios activos de la semilla de uva natural se evaluaron utilizando las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.9). Para el caso de los sitios básicos que se encuentra en la tabla 2.3 se encontró que, para la semilla de uva, la concentración de estos sitios fue ácidos muy superiores a la de sitios básicos, porque la superficie de este material está comprendida en su mayoría por sitios de tipo carboxílico, lactónicos y fenólicos.

A continuación, se muestra un ejemplo del cálculo de los sitios ácidos totales para la semilla de uva.

$$\begin{array}{ll} \mathbf{m} & = 0.1038 \text{ g} & \mathbf{C_{in}} & = 0.010 \text{ eq/L} \\ \mathbf{V_0} & = 0.045 \text{ L} & \mathbf{C_T} & = 0.010 \text{ eq/L} \\ \mathbf{V_m} & = 0.019 \text{ L} & \mathbf{V_T} & = 0.019 \text{ L} \end{array}$$

Se calcula la concentración final de la solución neutralizante se utilizan estos datos en la ecuación (2.2):

$$C_{fn} = \frac{(0.0019 \text{ L})(0.010 \text{ eq/L})}{(0.01 \text{ L})} = \mathbf{0.096 \text{ eq/L}}$$

Teniendo la concentración final de la solución neutralizante, se estima la concentración de los sitios ácidos totales, usando la ecuación (2.1):

$$C_{SA} = \frac{(0.045 \text{ L})(0.010 \text{ eq/L} - 0.096 \text{ eq/L}) \left(\frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}} \right)}{(0.1038 \text{ g})} = \mathbf{2.1155 \text{ meq/g}}$$

Las concentraciones de los sitios lactónicos y fenólicos se calcularon con las ecuaciones siguientes:

$$[\text{Ácidos totales}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}] + [\text{Fenólicos}] \quad (2.7)$$

$$[\text{Lactónicos}] = [\text{Carboxílicos}] + [\text{Lactónicos}] - [\text{Carboxílicos}] \quad (2.8)$$

$$[\text{Fenólicos}] = [\text{Ácidos totales}] - [\text{Carboxílicos}] - [\text{Lactónicos}] \quad (2.9)$$

Tabla 2.3 Concentración de los sitios activos en la semilla de uva natural y PCC.

Concentración de sitios activos (meq g ⁻¹)					PCC
Sitios Ácidos				Sitios Básicos Totales	
Carboxílicos	Fenólicos	Lactónicos	Totales		
0.9608	0.0588	1.10	2.1195	0.4095	4.3

Como se puede observar en la Tabla 2.3, los sitios ácidos representan más del 80 % de la totalidad de sitios de material. Esto se relaciona directamente con el PCC del material que se debe encontrar en la zona ácida del intervalo de pH. Dentro de los sitios activos ácidos determinados, los principales son los lactónicos, seguidos de los sitios carboxílicos. Se puede observar además que la cantidad de sitios ácidos es muy superior a la reportada para otros materiales de origen biológico y con lignocelulosa que han estudiado otros autores (Francesca et. al. 2008). Tenemos que los principales sitios básicos son los hidroxílicos, tipo amina e imina y sulfihidrido, por lo tanto, la basicidad total es de 0.4095 meqg-1, sin embargo, los sitios ácidos como los lactónicos están por encima de la unidad y es un comportamiento comparable con los datos obtenidos por otros autores (Diaz et al. 2003).

En este sentido la concentración alta de estos sitios ácidos puede estar relacionada con la capacidad de adsorción del material porque finalmente sobre estos sitios es que ocurre el proceso de adsorción tanto para el Cd(II) y Cr(VI). Estos sitios activos que se encuentran en la superficie son relativos a los diferentes constituyentes de la semilla de uva tale como polímeros, carbohidratos, etc. Los mismos pueden propiciar tanto para el Cd(II) y Cr(VI) un ambiente efectivo para la complejación de los metales en un efecto conocido como *egg-box* (Davis et. al. 2003). Según consta en la revisión bibliográfica realizada no se han reportado estos parámetros para este material específicamente.

2.4.3 Distribución de la carga superficial y punto de carga cero.

Debido a las interacciones que resultan entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales que contiene el adsorbente puede adquirir carga positiva o negativa como resultado de la aceptación o donación de protones de los grupos funcionales presentes en la superficie, la carga superficial será función de la cantidad de grupos funcionales y el pH de la solución.

La distribución de la carga superficial y PCC de la semilla de uva se determinaron apartir de las curvas de titulación potenciométricas a un determinado valor de pH se lee el valor del volumen correspondiente a la solución del blanco (V_B) y a la solución del adsorbente (V_A).

Posteriormente se calculó la carga superficial utilizando la ecuación (2.6), con datos que corresponden a la SUN.

$$\begin{array}{lclclcl} \mathbf{m} & = & 0.1 \text{ g} & \mathbf{C}_N & = & 0.010 \text{ eq/L} & \mathbf{V}_A & = & 0.001 \text{ L} \\ \mathbf{V}_B & = & 0.002 \text{ L} & \mathbf{F} & = & 96,485 \text{ C/mol} & & & \end{array}$$

Una vez teniendo los datos se sustituyen en la fórmula:

$$C_s = \frac{(0.100 \text{ mol/L})(0.002\text{L}) - (-0.001\text{L})}{0.1 \text{ g}} \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 96.51 \text{ C/g}$$

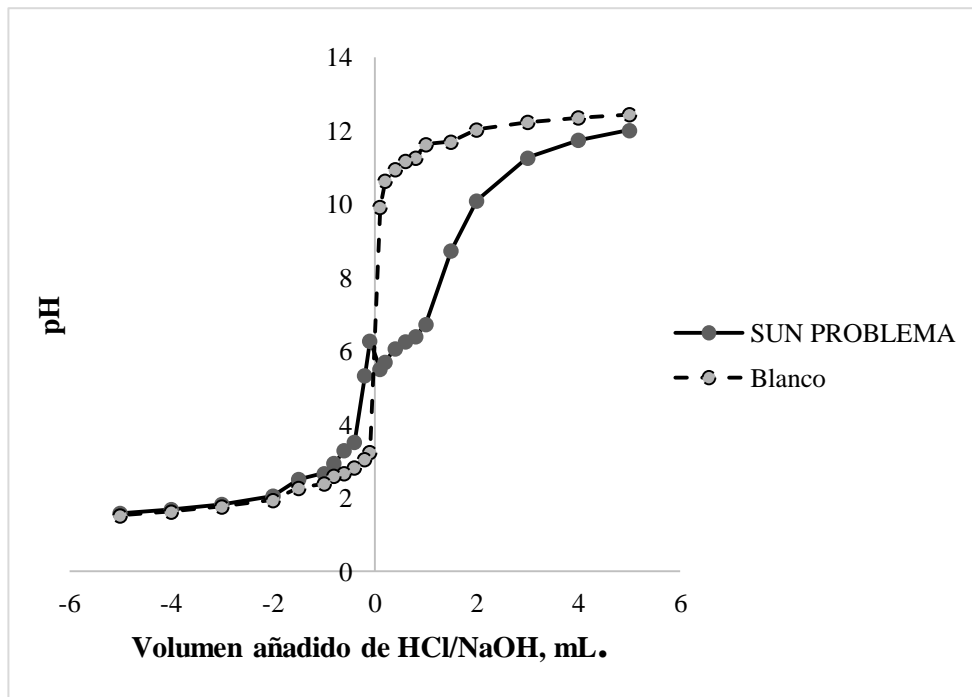


Figura 2.3 Curvas de titulación potenciométricas de la semilla de uva natural.

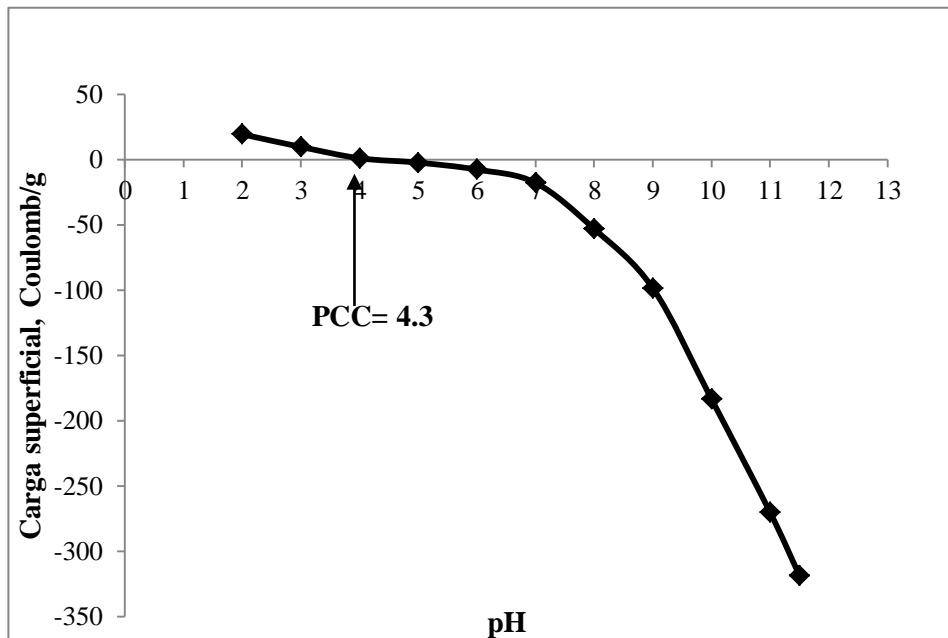


Figura 2.4 Distribución de la carga superficial y Punto de carga cero (PCC).

En la Figura 2.4 se observa que el PCC es el valor del pH al cual la carga neta de la superficie de un material adsorbente en solución acuosa es cero (neutro). El valor para nuestra semilla de uva natural es de 4.3 y esto favorece que se pueda utilizar el material para la adsorción de cationes metálicos a valores de pH en la zona cercana a la neutralidad o en la zona ligeramente ácida, que es donde se encuentra fundamentalmente el valor de pH de las aguas residuales que contienen estos metales.

Se puede deducir que existe la presencia de estos grupos funcionales en la superficie del material. La adsorción de estos iones metálicos se debe principalmente a la química de la superficie del material. La superficie estará cargada positivamente a valores de $\text{pH} < \text{PCC}$ mientras que a valores de $\text{pH} > \text{PCC}$ la superficie del material es más negativa debido a la disociación de los grupos oxigenados en los sitios ácidos, por lo tanto, la superficie del material tiene la habilidad de atraer o intercambiar los cationes en solución (Rangel et al. 2002).

El valor obtenido de PCC para la SUN en este trabajo fue similar al encontrado en la literatura (Segovia et al. 2019) ya que reportaron cáscara de nuez con un PCC de 4.5 y 4.0 respectivamente.

Otros autores han reportado PCC para sus materiales biosorbentes, tal es el caso de (Yao et al. 2010) que reportaron una PCC de 4.9 en la cáscara de castaño chino (*Castanea mollissima*) natural.

2.4.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 2.5 se muestran las fotomicrografías de la semilla de uva en donde se puede ver que la superficie de este material está fracturada, rugosa y porosa. Se observa que la forma y tamaño de las partículas de este material es muy irregular. La distribución de los tamaños de las partículas no es uniforme. El efecto de la porosidad de la superficie es claro, lo cual provoca muchos túneles que pueden ayudar a la difusión de los contaminantes en el seno del material.

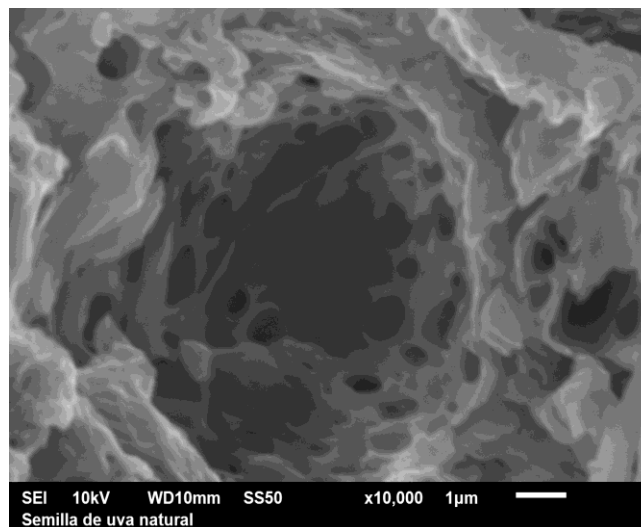


Figura 2.5 Fotomicrografía de la semilla de uva natural

En la Figura 2.6 se puede observar que la semilla de uva presenta depósitos blancos que se debe a la presencia de los metales en el material adsorbente, que corresponden al Cd(II) y Cr(VI) (a) SUNCd(II) y (b) SUNCr(VI). Por otra parte, también se puede ver que en ambos casos aparecen láminas, unas sobre otras.

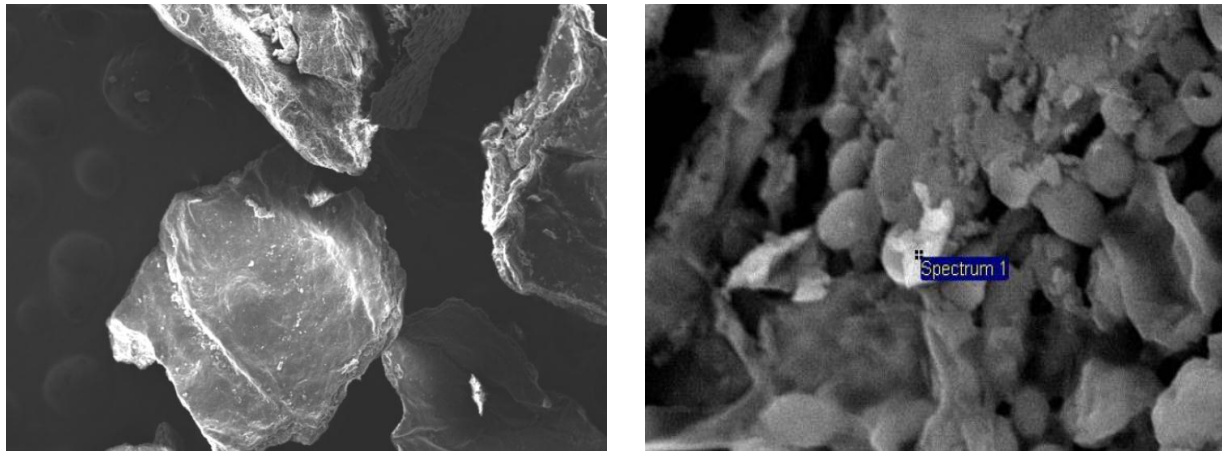


Figura 2.6 Fotomicrografías de (a) SUNCd(II) y (b) SUNCr(VI)

En la Tabla 2.5 se muestran los porcentajes de masa de los principales elementos de la SUN y la SUNCr(VI) y SUNCd(II) de acuerdo al análisis elemental de EDAX las proporciones mayores del carbono y oxígeno para la semilla de uva estos se atribuyen a los polisacáridos como son la lignina, celulosa y hemicelulosa (Segovia et al., 2019).

Tabla 2.5 Elementos presentes en SUN, SUNCr(VI) y SUNCd(II) de acuerdo al EDAX.

Material	Elemento %		
	C	O	Cd(II) y Cr(VI)
SUN	62.91	37.09	-
SUNCr(VI)	63.75	34.71	1.54
SUNCd(II)	63.12	35.15	1.73

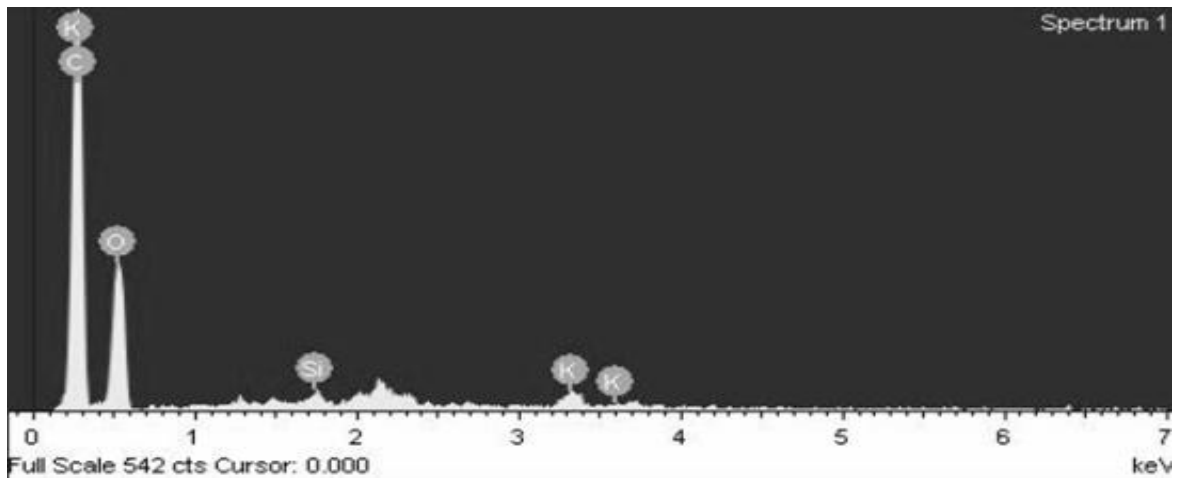


Figura 2.7 Espectro de Fluorescencia de Rayos X correspondiente al análisis puntual en la superficie de la SUN.

En el análisis elemental de la SUN, SUNCd(II) y SUNCr(VI) se realizó por medio de espectroscopia de Fluorescencia de rayos X por energía dispersada mediante el MEB en la Figura 2.7 se observan diferentes elementos como carbono, oxígeno, potasio estos corresponden a la semilla de uva natural.

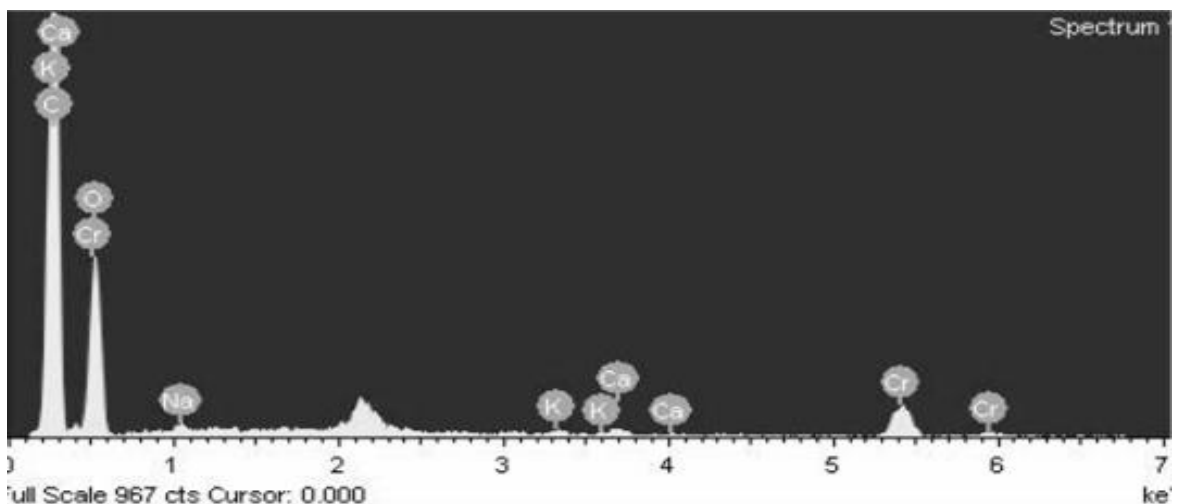


Figura 2.8 Espectro de Fluorescencia de Rayos X correspondiente al análisis puntual en la superficie de la SUNCr(VI).

En la Figura 2.8 podemos observar que existe la presencia del metal en estudio en este caso Cr(VI) además de los elementos antes descritos en la figura 2.7, también se logró identificar Ca y K.

2.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 2.9 muestra los termogramas de la muestra de la semilla de uva. En los termogramas, se observan porcentajes de pérdida de masa registrados a 100 °C, los cuales corresponden a la pérdida de humedad principalmente. También se observa que en general, las muestras presentaron su mayor pérdida de masa en el intervalo de 200-400 °C, lo cual probablemente se atribuye a la degradación de la hemicelulosa, celulosa y parte de la lignina. Se ha documentado que la degradación de la hemicelulosa ocurre en un rango de temperaturas de 225 a 330 °C. Mientras que la pirolisis de la celulosa ocurre en un rango de temperaturas entre 330 y 480 °C. La pérdida de peso continúa hasta que la descomposición completa de la lignina ocurre alrededor de los 900 °C (Ali et al. 2016). Los porcentajes de las pérdidas de masa fueron de 42 y 47% para la semilla de uva. Los picos observados en las curvas DTG a 415 °C en la figura de la semilla de uva, pueden ser relacionados a un efecto combinado de la descomposición térmica de la hemicelulosa, celulosa y lignina (Velazquez et al. 2015). Mientras que los picos desplazados a 269 y 340 °C para la Figura 2.9 puede atribuirse a la esterificación de en los materiales.

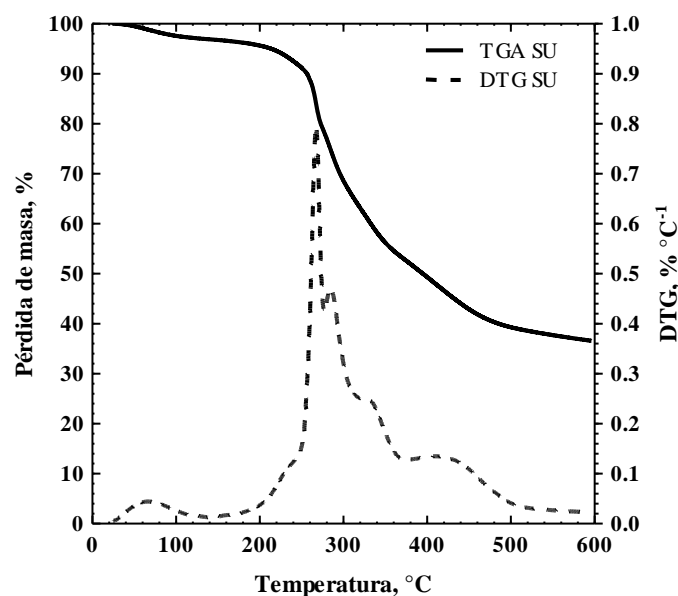


Figura 2.9 Termograma de semilla de uva natural.

2.4.6 Análisis de fisisorción de N₂

Las propiedades de textura de la SUN se muestran en la Tabla 2.5

Tabla 2.5 Propiedades de textura de los materiales adsorbentes

Material	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	L ₀ (N ₂) (nm)	V _(BJH) (cm ³ ·g ⁻¹)
SUN	0.311	24	0.0018

Como se puede observar en la Tabla 2.5, el material posee muy poca área específica, por lo que es muy probable que no sea un material poroso o con escasa porosidad. Resultados similares para materiales adsorbentes de origen biológico han sido reportados por (Vijayaraghavan et al. 2008).

Este hecho puede significar que la adsorción en este material no esté gobernada por la difusión hacia los poros ni por área del material, sino por fenómenos de adsorción en los sitios activos del material o por fenómenos de complejación. Los materiales con escasa área específica pueden llegar a tener altos valores de capacidad de adsorción si estos son ricos en sitios activos en superficie. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ sobre la SUN se muestra en la Figura 2.9.

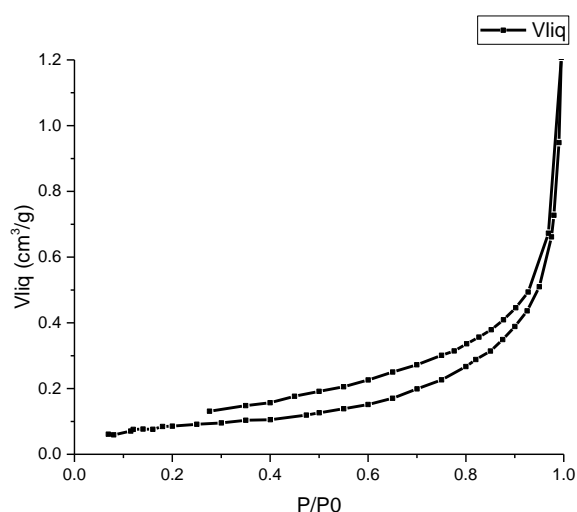


Figura 2.10 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77°K sobre SUN.

La isoterma que se obtiene es de tipo V con un ciclo de histéresis tipo H1. Este tipo de isothermas es característico de materiales muy hidrofóbicos que poseen una adsorción de N_2 muy baja para valores de presión muy bajos, pero que a presiones más altas muestra un comportamiento muy diferente. El tipo de histéresis que describe corresponde con la presencia de mesoporos y macroporos que promueven la condensación capilar del gas en su interior (Sing et al., 1985).

El diámetro promedio de los poros L_0 muestra un valor elevado, por encima de los 20 nm, siendo en este caso un material esencialmente mesoporo. Esta hipótesis se confirma a través de la gráfica de distribución de poros que se muestra en la figura 2.10.

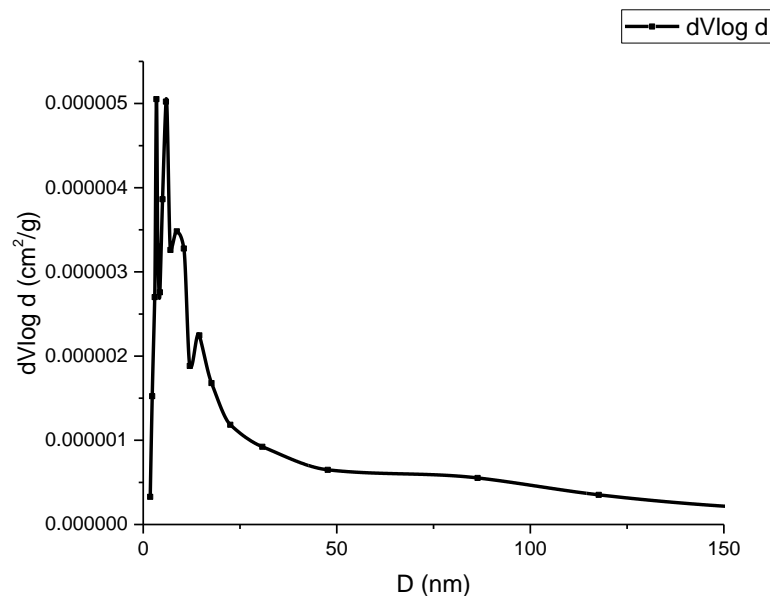


Figura 2.11 Distribución de poros sobre SUN.

Como se puede apreciar en la Figura 2.11, el material tiene un tamaño de poro que se encuentra fundamentalmente comprendido entre los 20 y 50 nm de diámetro, lo que explica la isoterma tipo V obtenida y coincide con la escasa área superficial reportada anteriormente. Resultados semejantes a los mostrados fueron reportados por (Araujo et al. 2018).

2.7 Conclusiones

En el espectro de IR se puede observar la SUN, SUCd(II) y SUNCr(VI) con picos característicos de los grupos funcionales provocados por esas vibraciones donde se pueden reconocer compuestos orgánicos del material, como O-H, C-H y C-O.

De acuerdo con los estudios realizados a la semilla de uva (caracterización) las propiedades de textura como área específica, diámetro, promedio de poros y volumen de poros de la semilla de uva natural obtenidos en este trabajo se encuentran relacionados a los reportados en literatura publicada hace un par de años, (Araujo et al. 2018). La concentración de sitios ácidos totales (carboxílicos, fenólicos y lactónicos) sobre la semilla de uva aumentó la capacidad de adsorción, mientras que la concentración de sitios básicos no se reflejó debido a que la semilla de uva tiene en su totalidad una superficie ácida, esto a su vez se comprueba con el PCC de estos materiales, que se encontró entre 4.3 con estos valores se confirma que la semilla de uva es un material no poroso con mayor cantidad de sitios ácidos que básicos, por lo que considera un material ácido.

El análisis de TGA, mediante la descomposición de la semilla de uva a diferentes rangos de temperatura, reveló que este material se encuentra constituido por lignina, celulosa y hemicelulosa.

CAPÍTULO 3: EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE Cd(II) y Cr(VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE SEMILLA DE UVA NATURAL

3.1 Introducción

La adsorción está catalogada como una tecnología eficiente y versátil para el tratamiento de aguas residuales, existen adsorbentes efectivos y menos costosos ya que en los últimos años algunos investigadores han optado por enfocarse en el estudio de biosorbentes tales como algunos minerales, biomasa o residuos de operaciones industriales y agrícolas, que en comparación con los adsorbentes convencionales los primeros se representan un bajo costo, ya que muchos son residuos agrícolas sin ningún valor a diferencia de otros materiales que representan un elevado precio y que requieren de tratamientos previos (Babel et al. 2008). Otra de las ventajas de los biosorbentes es su elevada disponibilidad, ya que muchos de estos se encuentran de forma abundante en la naturaleza.

(Arvanitoyannis et al. 2008) y (Martínez et al. 2006) estudiaron la capacidad para remover Pb(II) y Cd(II) sobre el tallo de uva, las capacidades de remoción reportadas fueron de 0.241 y 0.248 mmol/g respectivamente.

La adsorción de Cd(II) y Zn(II) sobre cáscara de arroz y chícharo fue estudiada por (Patel et. 2013) encontró que la remoción de Cd(II) era dependiente del pH de la solución y la concentración inicial del metal.

Los experimentos de adsorción se realizan variando la concentración inicial de iones metálicos, la temperatura, pH así como la presencia de electrolitos, se utilizaron isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para analizar los datos de equilibrio obtenidos en diferentes condiciones de adsorción.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Reactivos

En el desarrollo de la parte experimental se utilizaron algunos reactivos para la preparación de las soluciones patrón de Cd(II) y Cr(VI) y algunas otras soluciones para ajustar el pH de estas soluciones. Cada una de estas soluciones y reactivos se encuentran enlistados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Información técnica de los reactivos y soluciones valoradas de grado analítico.

Sustancia/Reactivo	Fabricante	Aplicación
Ácido nítrico	Golden Bell	Control de pH de la solución acuosa en el adsorbedor de lote.
Hidróxido de sodio	Fermont	
Nitrato de cadmio	Caledon	Preparación de las soluciones patrón.
Dicromato de potasio	Fermont	Preparación de las soluciones patrón.

3.2.2 Soluciones patrón

Las soluciones patrón y reactivos que se utilizaron en este estudio se prepararon de acuerdo a los procedimientos que se describen a continuación. Todas las soluciones patrón de 1000 mg/L se prepararon en un matraz de 1000 mL y se aforaron con agua desionizada para evitar la interferencia de otros iones. Las masas de los reactivos metálicos se encuentran en la Tabla 3.2.

La preparación de las soluciones de hidróxido de sodio y ácido nítrico 0.1 N empleadas para ajustar el pH en el adsorbedor de lote se describen a continuación:

Solución de hidróxido de sodio 0.1 N. Se agregaron 2 g de hidróxido de sodio deshidratado en un matraz volumétrico de 500 mL y se disolvieron con agua desionizada hasta aforar.

Solución de ácido nítrico 0.1 N. Se añadieron 3.2 mL de ácido nítrico concentrado a un matraz volumétrico de 500 mL y se aforó hasta la marca.

Tabla 3.2 Masas de los reactivos químicos.

Solución patrón	Masa, g
Nitrato de cadmio	2.74
Dicromato de potasio	2.8 4

3.2.3 Instrumentos y equipo analítico

En la Tabla 3.3 se encuentran los instrumentos y equipos analíticos que fueron utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla 3.3 Instrumentos y equipo analítico.

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Balanza analítica	AND	GH	Pesaje de reactivos y material adsorbente.
Recirculador	PolyScience Temperature controller		Mantenimiento de la temperatura constante del baño de acrílico que contiene al adsorbedor de lote.
Potenciómetro	Thermo Scientific	Orion 4 Star	Medición de la concentración de iones H^+ en la solución.
Agitador orbital	Lab Genius		Agitación de la solución acuosa del adsorbedor de lote.

3.2.4 Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción del Cd(II) y Cr(VI)

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en un adsorbedor de lote que se encuentra ilustrado en la Figura 3.1. La masa del metal adsorbido sobre la semilla de uva se calculó mediante un balance de masas que se encuentra representado de la siguiente manera:

1. Baño de acrílico con agua
2. Recirculador
3. Adsorbedor de lote
4. Adsorbente

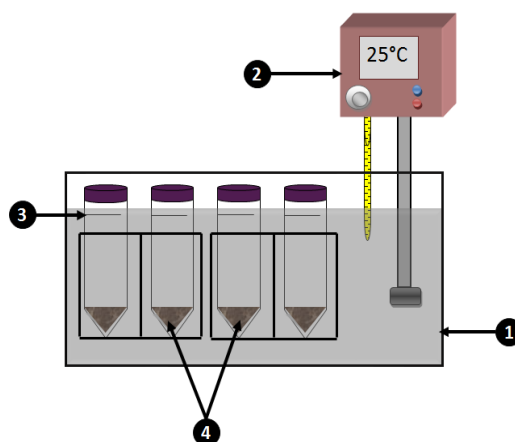


Figura 3.1 Adsorbedor de lote.

3.2.5 Método para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de metales pesados

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción para la semilla de uva natural se obtuvieron en un adsorbedor experimental de lote, similar al que se muestra en la Figura 3.1. El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente: En matraces volumétricos de 50 mL se prepararon soluciones de concentraciones conocidas de metales pesados con un rango de concentración de 10 a 500 mg/L de metal, partiendo de una solución patrón de 1000 mg/L. Todos los matraces se aforaron con agua desionizada. Una vez preparadas las soluciones, se tomó una alícuota de 10 mL, esta muestra corresponde a la concentración inicial de la solución. Posteriormente, al adsorbedor de lote se le agregaron 0.1 g del material adsorbente junto con los 40 mL restantes de la solución. Luego a la solución del adsorbedor de lote se le ajustó a un pH deseado durante 7 días agregando gotas de soluciones de HNO_3 y NaOH 0.1 N. La medición de este pH se realizó dos veces al día con un potenciómetro. Diariamente, el adsorbedor de lote fue colocado durante 15 minutos en un agitador orbital a rpm para mezclar la solución. Posteriormente, el adsorbedor de lote se introdujo en un baño de acrílico con agua a temperatura constante.

Una vez que los experimentos alcanzaron el equilibrio, se tomó una muestra de 10 mL de cada adsorbedor de lote y se analizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (3.1)$$

Dónde:

C_0 = Concentración inicial del metal, mg/L

C_e = Concentración del metal en el equilibrio, mg/L.

m = Masa del adsorbente, g.

q = Masa del metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g.

V = Volumen de la solución del metal en el adsorbedor, L.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción en sistemas líquido- sólido se representan con la aplicación de modelos matemáticos de isothermas de adsorción: los más utilizados son los modelos de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke. Los parámetros de las isothermas de adsorción se obtuvieron ajustando los modelos antes mencionados por un método de optimización el cual se fundamenta en el algoritmo de Rosenbrock-Newton, con ayuda del software STATISTICA 7. La función de mínimos cuadrados que se empleó como función de objetivos fue:

$$\text{Mínimo} = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 \quad (3.2)$$

Para evaluar el porcentaje de desviación promedio de cada isoterma se utilizó la siguiente expresión matemática:

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (3.3)$$

Donde:

% D = Porcentaje de desviación promedio.

N = Número de datos experimentales de la isoterma de adsorción.

q_{exp} = Cantidad experimental del soluto adsorbido, mg g⁻¹.

q_{cal} = Cantidad del soluto adsorbido calculada con la isoterma de adsorción, mg g⁻¹.

3.2.6 Método para determinar la concentración de Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa

La concentración de Cd(II) y Cr(VI) se determinó mediante un análisis de espectroscopia de absorción atómica, en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz marca Varian, modelo Spectra AA-20. Este método se basa en medir la cantidad de energía absorbida por el elemento en su estado basal, la cual es proporcional a su concentración. La determinación cuantitativa del Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa se realizó mediante una curva de calibración que se preparó midiendo la absorbancia de soluciones estándar, para ajustar a cero el espectrofotómetro es recomendable utilizar agua desionizada como blanco.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Equilibrio de adsorción de Cd(II) y Cr(VI)

La cantidad de Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa adsorbidos sobre semilla de uva se calculó empleando la ecuación (3.1). El cálculo para obtener la concentración adsorbida en el equilibrio se ejemplifica utilizando los datos del experimento de adsorción de Cd(II) y Cr(VI) sobre SUN que se encuentran en la Tabla 3.11. Los datos y los cálculos se muestran a continuación:

$$\begin{aligned} V &= 0.0045 \text{ L} \\ C_0 &= 198.5 \text{ mg/L} \\ C_e &= 148.4 \text{ mg/L} \\ m &= 0.1038 \text{ g} \end{aligned}$$

Sustituyendo estos datos en la ecuación (3.1) se obtiene lo siguiente:

$$q = \frac{0.0045 \text{ L}}{0.1038 \text{ g}} (198.5 \text{ mg/L} - 148.4 \text{ mg/L} / 0.1) = 9.09 \text{ mg/g}$$

En la Tabla 3.4 a la 3.11 se muestran los datos experimentales del equilibrio de adsorción Cd(II) y Cr(VI) sobre SUN se realizaron a diferentes condiciones experimentales, se estudió efecto de pH y efecto de la fuerza iónica.

Tabla 3.4 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN a pH=6 T= 25°C

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1053	0.045	32.61	11.35	9.09
2	70	0.1019	0.045	68.92	34.02	15.41
3	100	0.1079	0.045	100.69	59.52	17.17
4	150	0.1028	0.045	150.58	102.77	20.93
5	200	0.1065	0.045	200.24	148.15	22.01
6	300	0.1114	0.045	305.05	245.77	23.95
7	400	0.1025	0.045	406.55	365.08	18.21

Tabla 3.5 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN a pH=7 T= 25°C

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1060	0.045	27.39	2.01	10.77
2	100	0.1036	0.045	94.44	19.29	32.64
3	150	0.1075	0.045	144.09	44.3	41.77
4	200	0.1077	0.045	190.41	84.78	44.14
5	400	0.1056	0.045	399.23	263.6	57.80

Tabla 3.6 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN a pH=6.5 T= 25°C

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1165	0.045	37.46	11.49	10.03
2	70	0.1198	0.045	74.74	24.30	18.94

3	100	0.1103	0.045	117.65	45.75	29.33
4	150	0.1075	0.045	186.92	86.88	41.88
5	200	0.1079	0.045	219.02	101.48	49.02
6	300	0.1105	0.045	319.60	211.42	44.05
7	400	0.1278	0.045	425.86	293.49	46.61
8	500	0.1015	0.045	543.92	412.39	58.31

Tabla 3.7 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN. pH=5 T= 25°C

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1250	0.045	31.09	6.52	8.85
2	70	0.1126	0.045	66.04	29.35	14.66
3	100	0.1033	0.045	98.44	60.91	16.35
4	150	0.1219	0.045	150.11	103.5	17.21
5	200	0.1004	0.045	208.4	163.13	20.29
6	300	0.1171	0.045	307.57	256.28	19.71
7	400	0.1076	0.045	405.97	339.66	27.73

Tabla 3.8 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN a pH=3 T= 25°C

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1038	0.045	28.47	24.46	1.74
2	70	0.1037	0.045	72.12	64.23	3.42
3	100	0.1110	0.045	104.93	92.22	5.15
4	150	0.1020	0.045	164.63	147.76	7.44
5	200	0.1093	0.045	216.21	197.25	7.81
6	300	0.1017	0.045	318.17	299.36	8.32

7	400	0.1243	0.045	412.76	394.26	6.70
---	-----	--------	-------	--------	--------	------

Tabla 3.9 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN a pH=3 T= 25°C.

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	5	0.1007	0.045	5.59	2.55	1.36
2	10	0.1066	0.045	18.03	8.76	3.91
3	30	0.1047	0.045	29.37	10.85	7.96
4	50	0.1109	0.045	50.22	18.54	12.85
5	100	0.1006	0.045	100.25	29.3	31.74
6	200	0.1005	0.045	214.87	93.01	54.56
7	350	0.1027	0.045	356.86	204.78	66.64

Tabla 3.10 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN a pH=6.5 T= 25°C.

Exp. no.	ppm	masa(g)	V ₀ (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1110	0.045	7.80972	5.51299	1.25
2	70	0.1046	0.045	12.06999	5.0549	3.02
3	100	0.1015	0.045	32.83821	13.55825	8.55
4	150	0.1112	0.045	47.32521	27.82773	7.89
5	200	0.1004	0.045	85.63575	73.15797	5.59
6	300	0.1082	0.045	219.37122	135.89892	34.72
7	400	0.1087	0.045	390.96039	296.43027	39.1339

Tabla 3.11 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN a pH=8 T= 25°C.

Exp. no.	ppm	masa(g)	V0 (L)	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q (mg/g)
1	30	0.1157	0.045	6.03563	7.78701	1.25
2	70	0.1141	0.045	13.84552	5.99999	3.09
3	100	0.1045	0.045	35.25979	19.64749	6.72
4	150	0.1010	0.045	50.59486	40.84526	4.34
5	200	0.1020	0.045	117.64029	93.1972	10.78
6	300	0.1037	0.045	215.85971	176.68749	17.00
7	400	0.1005	0.045	394.18416	291.65936	45.9066269

3.3.2 Isotermas de Adsorción de Cd(II) y Cr(VI)

Los parámetros de las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke y sus % D para la adsorción de Cd(II) y Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN de los diferentes efectos evaluados se muestran en las tablas 3.12 a la 3.14. En estas tablas se observa que los intervalos del %D son de 7.91, 4.52 y 29.61 para los modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, y Prausnitz-Radke respectivamente, el modelo de Freundlich presentó en casi la mayoría de las desviaciones un mayor %D y el modelo de Prausnitz-Radke es el modelo que mejor se ajustó a la mayoría de las condiciones de operación estudiadas dado que un 80% de las isotermas ajustadas por este modelo presentaron menor %D. Esto puede atribuirse a que el modelo de Prausnitz-Radke tiene tres parámetros de ajuste a diferencia de los modelos de Freundlich y Langmuir que solo cuentan con dos.

Tabla 3.12 Parámetros de los isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN T=25°C. Efecto de pH.

pH	Freundlich			Langmuir			Prausnitz- Radke			
	k	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b L ^β /mg	β	%D
3	0.90	2.66	24.88	9.11	9.11	18.44	0.07	0.0002	1.55	7.91
5	5.65	3.95	6.33	23.28	0.05	12.92	17.48	30.99	0.74	7.01
6	8.04	5.58	14.40	22.95	0.06	7.32	0.86	0.014	1.166	7.44
6.5	14.86	7.56	28.39	41.80	0.59	40.79	4.56	0.263	1.564	7.75
7	17.22	3.59	41.34	56.97	0.70	11.40	9.22	0.36	0.84	2.90

Tabla 3.13 Parámetros de los isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Fuerza iónica.

Fuerza iónica NaCl	Freundlich			Langmuir			Prausnitz- Radke			
	k	n	%D	q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	a (L/g)	b L ^β /mg	β	%D
0.01 N	12.56	7.68	6.26	24.97	0.36	8.83	23.62	1.53	0.90	4.52
0.1 N	0.56	1.62	6.49	36.50	0.0036	10.79	110.66	190.32	0.38	6.63

Tabla 3.14 Parámetros de los isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN T= 25°C. Efecto de pH

pH	Freundlich			Langmuir			Prausnitz- Radke			
	k	n	%D	q _m (mg/g)	k (L/mg)	%D	a (L/g)	b L ^β /mg	β	%D
3	3.12	1.69	29.61	96.26	0.012	41.31	0.96	0.0008	1.46	31.99
6.5	3.099	2.13	28.29	73.23	0.005	40.79	0.002121	1.0133	1.166	77.51
8	0.011	0.6883	58.70	86.23	0.00127	40.23	0.077	0.0088	1.116	45.14

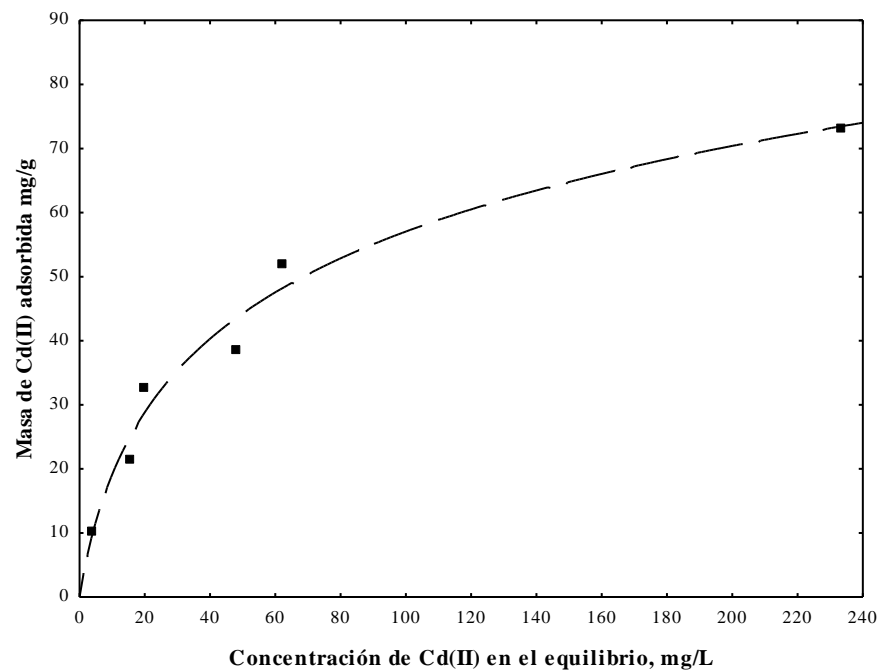


Figura 3.2 Isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre semilla de uva a 25 °C y a pH 7. La línea representa el modelo de Prausnitz-Radke.

En la Figura 3.2 se muestra la isoterma de adsorción de Cd(II) sobre semilla de uva a 25 °C y con control de pH de 7. En la misma se aprecia que con el aumento de la concentración en el equilibrio ocurre un aumento de la capacidad de adsorción de forma aproximadamente

exponencial. Se evaluaron los modelos matemáticos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke observándose que este último tiene el mejor ajuste a los datos experimentales por su menor porcentaje de desviación. La capacidad máxima de adsorción para este caso es de 71.26 mg/g con una concentración de 237 mg/L.

Algunos investigadores han estudiado la adsorción de Cd(II) sobre diferentes biosorbentes y reportan que el pH óptimo al cual se adsorbe mayor cantidad de Cd(II) se encuentra en el intervalo de 5-7. La capacidad de adsorción obtenida en nuestro caso es parecida a la reportada por algunos autores para materiales de naturaleza semejante. Farinella et al. (2008) reportó una capacidad de adsorción de 89.9 mg/g para un residuo lignocelulósico de pulpa de uva natural, la cual es ligeramente superior a la nuestra pero que se puede explicar por la presencia de mayor cantidad de polímeros con grupos funcionales que pueden favorecer el proceso de adsorción. Otros autores como (Hamzenejad et. al. 2020) (Hydary et. al. 2012) y (Martínez et. al. 2006) reportaron valores de 45 mg/g, 10 mg/g y 28.1 mg/g, los cuales se encuentran muy por debajo del calculado para nuestro material. Este resultado nos indica que la SUN posee buenas cualidades como biosorbente de Cd(II) en disolución acuosa bajo condiciones de pH 7 y que resulta una buena alternativa a otros materiales que ya han sido estudiados.

En la Figura 3.3 se presenta la isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre SUN a pH 3 y temperatura de 25 °C. Se observa que el modelo de Prausnitz-Radke es el más adecuado para la representación de los datos experimentales debido a que mostró el valor más bajo del porcentaje de desviación. La capacidad obtenida para este material es de 68.9 mg/g a concentración en equilibrio de 200 mg/L. Algunos autores como Kučić et al. (2017) reportan un valor de capacidad de adsorción de aproximadamente 105 mg/g sobre residuos de uva sin modificar, superior al encontrado para nuestro material. Esto se debe a que el material residual de la uva contiene altos valores de polisacáridos y diferentes macromoléculas y polímeros que son capaces de favorecer la adsorción de contaminantes a través de mecanismos de complejación y otros de naturaleza electrostática.

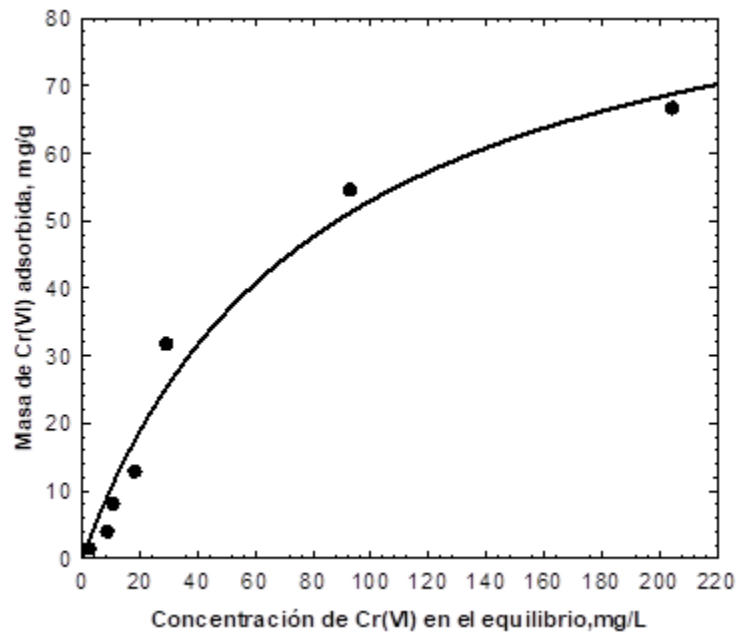


Figura 3.3 Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre semilla de uva natural pH=3 y T=25 °C. La línea representa el modelo de Prausnitz-Radke.

3.3.3 Efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre SUN

En la figura 3.4 se muestra la isoterma de adsorción de Cd(II) en presencia NaCl a las concentraciones de 0.01 y 0.1 N. El aumento de este tipo de sales puede modificar las interacciones electrostáticas ya sea de atracción o repulsión, debido a un efecto de apantallamiento (López et al. 2003).

Cuando las interacciones electrostáticas entre la superficie y el ión metálico son repulsivas, un incremento en la fuerza iónica incrementará la adsorción; de forma contraria cuando las interacciones electrostáticas son atractivas, un incremento de fuerza iónica disminuirá la adsorción. (Segovia et al. 2019). La Figura 3.4 se puede observar que la conforme se aumenta la concentración de NaCl en la solución acuosa la capacidad de adsorción de Cd(II) disminuye significativamente. Esto ocurre porque los iones sodio son una interferencia en el proceso de adsorción, los cuales pueden ocupar los sitios activos del material y provocar que los iones del contaminante en estudio no puedan acceder a las posiciones efectivas para que ocurra la adsorción. Además, el aumento de la fuerza iónica

del medio provoca que la actividad de los iones en disolución se vea afectada, por lo cual la movilidad y concentración real del contaminante se modifican. Este hecho nos indica que la atracción electrostática, aunque no es el mecanismo fundamental mediante el cual ocurre la adsorción, sí es un mecanismo que está presente en el proceso de adsorción, debido a que los procesos gobernados por fuerzas electrostáticas son fuertemente influenciados por la fuerza iónica del medio (Fiol et. al. 2005).

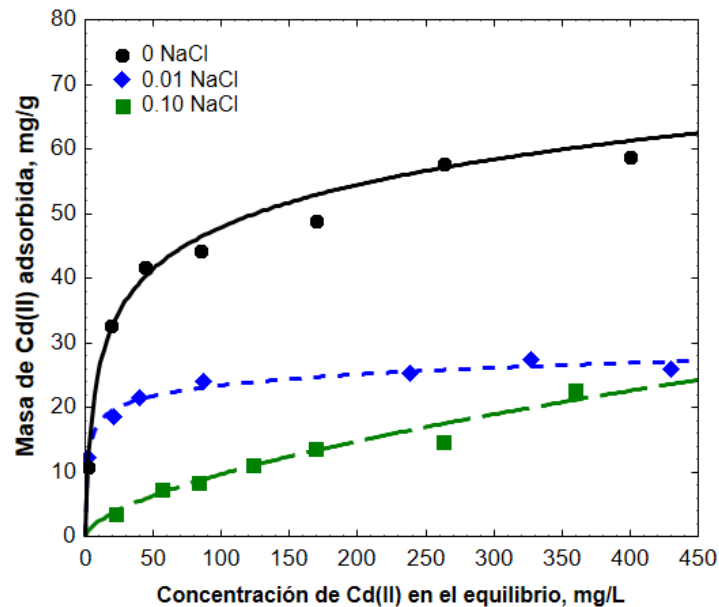


Figura. 3.4 Isoterma de adsorción de Cd(II) para fuerza iónica sobre semilla de uva natural sin control de pH y $T=25^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de la SUN para adsorber Cd(II) y Cr(VI).

Para determinar el efecto del pH en la biosorción de los metales Cd(II) y Cr(VI), se realizó una serie de experimentos en donde se puso en contacto la biomasa con soluciones que contenían a estos metales por separado, cuyos pH fueron 3, 5, 6.5 y 7 para el Cd(II); 3, 5 6.5 y 8 Cr(VI). En la Figura 3.5 se muestran los resultados del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del Cd(II). En ésta Figura se observó que, al aumentar el pH de la solución, se incrementó la capacidad de adsorción de la semilla de uva hacia el ion Cd(II). A una concentración de 250mg/L en el equilibrio la capacidad de adsorción fueron 8, 22,

20 y 56 mg/g, para los pH de 3, 5, 6 y 7, respectivamente. Lo que indica que de pH 3 a pH 7 hay un incremento de 7 veces en la capacidad de adsorción. Presentando la máxima capacidad de adsorción a pH 7 y la menor a pH 3.

Los experimentos para Cd(II) no se hicieron a pH mayor a 7, debido a que de acuerdo al diagrama de especiación por encima de este pH existen otras especies y en su diagrama de especiación, se puede observar que éste puede comenzar a aparecer; de manera que, a pH elevados, la retención de metales en el biosorbente puede disminuir, debido a la competencia entre la formación de especies hidratadas del metal y los lugares activos del biosorbente o la precipitación de la sal correspondiente (Lee et al. 1995). Por esta razón no se debe trabajar con adsorción de este metal por encima del valor de pH 7.

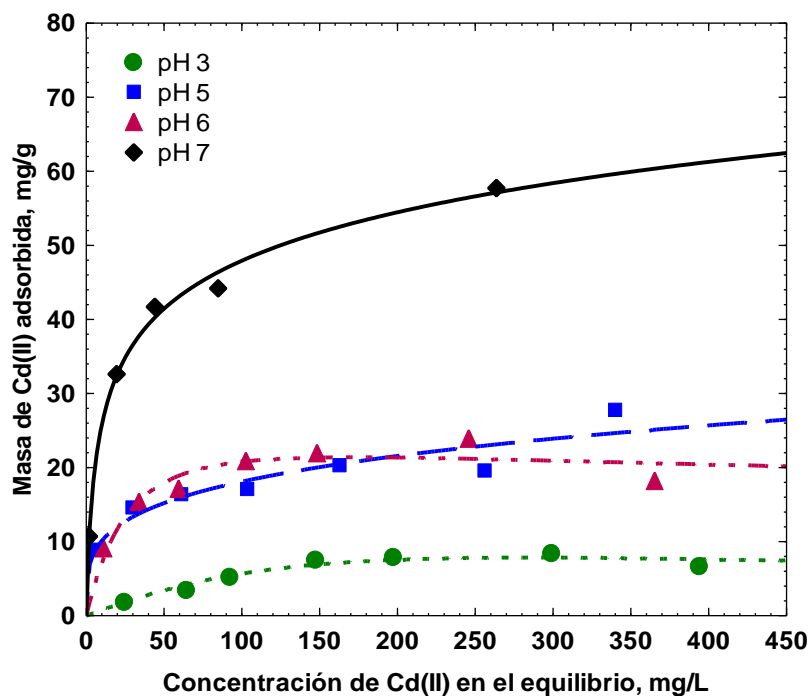


Figura. 3.5 Isoterma de adsorción de Cd(II) para efecto de pH sobre semilla de uva natural y T=25°C.

También, se observa que a pH menores de 7 no se favorece la sorción del Cd(II) lo que puede ser explicado por la competencia entre los iones hidrógeno y los iones Cd^{2+} por los

sitios activos de la biomasa cargados negativamente. A pH 7 donde se observa un máximo en la capacidad de adsorción del material se puede explicar debido a que con el incremento del pH aumenta la densidad de carga negativa en la superficie del material debido a la desprotonación de los sitios de interacción, por lo que se incrementa la biosorción del metal (Rodríguez et. al. 2008).

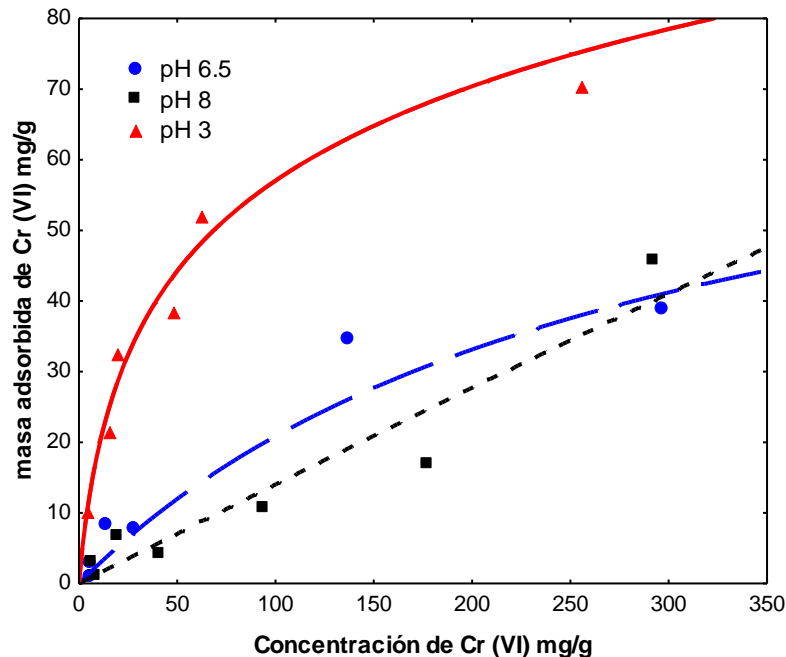


Figura 3.6 Isoterma de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre SUN efecto de pH y T=25°C.

En la figura 3.6 se ilustra el efecto de pH sobre el equilibrio de adsorción del Cr(VI) sobre SUN y se observa que la capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta el pH. La mayor capacidad de adsorción se obtiene a un pH de 3, el cual se encuentra por debajo del PCC del material y dejando como conclusión que es la atracción electrostática el mecanismo que domina la adsorción en este caso. Conforme aumenta el valor del pH del medio la superficie se comienza a cargar negativamente, lo cual provoca una repulsión electrostática con los iones en disolución. Este hecho nos indica que la atracción electrostática puede ser un mecanismo predominante en la adsorción de Cr(VI) sobre SUN, junto a otros posibles mecanismos que también son competitivos.

3.3.5 Efecto de la selectividad de Cd(II) y Cr(VI) sobre semilla de uva natural

Para evaluar la selectividad de adsorción de los metales en solución acuosa y sobre la SUN, es importante llevar a cabo estudios que nos indiquen el comportamiento del metal a un pH similar. En la Figura 3.7 se muestra la adsorción de Cd(II) y Cr(VI) a pH de 6.5 y 3.0.

La selectividad se puede definir de dos maneras diferentes. La primera forma es la preferencia que el material adsorbente muestra por un ion en solución en relación a otro ion que se intercambia de material adsorbente a la solución, esto sucede siempre y cuando ocurra un intercambio iónico. La otra forma es comparar la preferencia que el material adsorbente exhibe por un ion en solución en relación con otro ion en solución. La selectividad de la zeolita por el ion Cd(II) en relación al ion Cr(VI) se puede definir como la preferencia que tiene la SU por el ion Cd(II) con respecto al ion Cr(VI). Ésta se puede estimar por medio de la ecuación siguiente, a una concentración en equilibrio:

$$\text{Selectividad} = \frac{q_{\text{Cr}}}{q_{\text{Cd}}} \quad (3.4)$$

En este caso se seleccionó la concentración de 5 meq/L para evaluar la selectividad, y se encontró que la selectividad a pH 6.5 es 0.78 y a pH 3 es 6.5, de esta forma se revela que la selectividad de la SU hacia el Cr(VI) a pH de 6.5 no tiene preferencia sobre éste, debido a que el valor está por debajo de 1, indicando que es más selectivo hacia el Cd(II), sin embargo a pH 3 es de 6.5, existe una preferencia significativa respecto al Cr(VI). Este comportamiento que se ve se puede deber que a pH 6.5 la superficie está cargada negativamente y hay una repulsión hacia el ion Cromato CrO_4^{2-} que es la especie predominante a este pH. En el caso de pH 3 la superficie de la SU está cargada positivamente y favorece las atracciones hacia el ion HCrO_4^- que es la especie predominante a este pH, y existe una repulsión del Cd(II) en la superficie, esto puede ser porque los iones se adsorben en sitios diferentes.

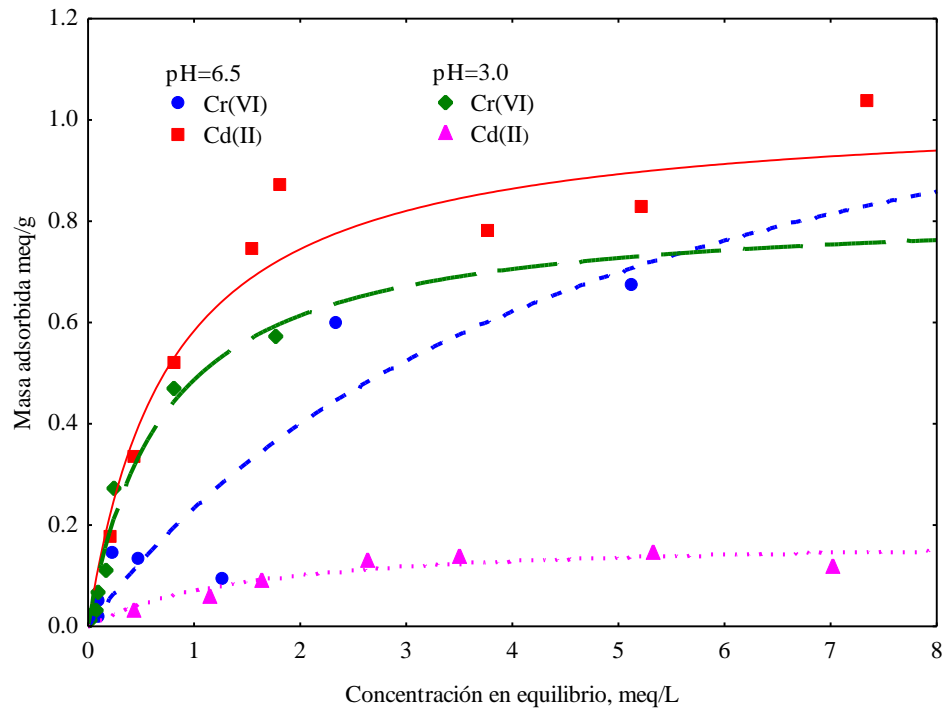


Figura 3.7 Isoterma de adsorción de Cd(II) y Cr(VI) sobre semilla de uva natural pH=6.5 y T=25°C.

3.4 Mecanismo de adsorción de Cd(II) y Cr(VI).

Para elucidar el mecanismo de adsorción de Cd(II) y Cr(VI) se llevó a cabo mediante un experimento de iones intercambiados en donde se determinó que la cantidad de H^+ u OH^- desplazados de la superficie de la semilla de uva como resultado del proceso de adsorción Cd(II) y Cr(VI). La cantidad que resta sobre la superficie del material adsorbente ocurre por otros mecanismos como la atracción.

La elucidación del mecanismo de adsorción permite conocer las interacciones que ocurren entre un ion metálico en solución acuosa y la superficie de un material biosorbente como la semilla de uva. Esto se logra comprendiendo la forma en la que un metal como el Cd(II) o el Cr(VI) interactúa con los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del adsorbente tanto electrostática como químicamente.

En el caso del Cr(VI) este método no arrojó resultados satisfactorios, dado que el pH de la solución en los experimentos permanecieron constantes, por lo que el intercambio iónico no

es un mecanismo presente en la adsorción de éste ion. Sin embargo, con el efecto de pH se terminó que las atracciones electrostáticas si es un mecanismo presente, así como algún otro mecanismo como puede ser la complejación en la superficie de la SUN.

Los experimentos de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre la SUN se llevaron a cabo a pH 5 . El procedimiento para determinar el mecanismo de adsorción de Cd(II) se llevó a cabo mediante un experimento de iones intercambiados en donde se determinó que la cantidad de H⁺ desplazados de la superficie de la semilla de uva como resultado del proceso de adsorción Cd(II). La cantidad que resta de los metales adsorbido sobre la superficie del material adsorbente ocurre por otros mecanismos como la atracción electrostática o intercambio iónico. Las cantidades de Cd (II) adsorbido por los diferentes mecanismos se calculan con las siguientes ecuaciones:

La cantidad de Cd(II) total:

$$Cd_T = q_e \quad (3.4)$$

La cantidad de Cd(II) adsorbida por intercambio iónico:

$$Cd_{II} = \frac{([H^+]_{fn} - [H^+]_{in}) \times 1000 \times V}{m} \quad (3.5)$$

$$[H^+]_{in} = 10^{-pH_{in}} \quad (3.6)$$

$$[H^+]_{fn} = 10^{-pH_{fn}} \quad (3.7)$$

La cantidad de Cd(II) adsorbida por otros mecanismos:

$$Cd_{OM} = Cd_T - Cd_{IO} \quad (3.8)$$

Donde:

Cd_T = Cantidad total de Cd(II) adsorbido, meq/g.

Cd_{IO} = Cantidad de Cd(II) adsorbido por intercambio de iones, meq/g.

$[H^+]_{fn}$ = Concentración final de H⁺, eq/L.

$[H^+]_{in}$ = Concentración inicial de H⁺, eq/L.

pH_{fn} = pH final de la solución.

pH_{in} = pH inicial de la solución.

Cd_{OM} = Cantidad de Cd(II) adsorbido por otros mecanismos, meq/g.

V = Volumen final de la solución, L.

El cálculo de la cantidad total de Cd(II) adsorbido sobre semilla de uva por otros mecanismos se muestra a continuación, ejemplificando con uno de los datos contenidos en donde se encuentran los demás datos experimentales en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15 Datos experimentales para el cálculo del balance de iones intercambiados de Cd(II) y adsorbidos por otros mecanismos en solución acuosa sobre SUN a $\text{pH}= 5$ y $T= 25^{\circ}\text{C}$. $V= 30$ mL.

C_i aparente (meq/L)	Masa (g)	C_e (meq/L)	$q_e=\text{Cd}_T$ (meq/g)	pH_i	pH_f
0.36	0.104	0.04	0.0933	5.05	5.01
0.89	0.1042	0.42	0.1474	4.99	5.02
1.79	0.1010	1.41	0.1291	5.12	4.98
2.68	0.1027	2.64	0.0141	5.06	4.92

Para calcular la cantidad de Cd(II) adsorbida sobre SUN por los diferentes mecanismos se tomaron valores de un dato experimental para ejemplificar los cálculos

$$q_e= 0.0141 \text{ meq/g} \quad \text{pH}_{\text{in}}=5.06 \quad \text{pH}_{\text{fin}}=4.92 \quad m=0.1027 \text{ g}$$

al sustituir estos valores en las fórmulas 3.6 y 3.7

$$[\text{H}^+]_{\text{in}} = 8.7096 \times 10^{-6} \text{ eq/L}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{fn}} = 1.2023 \times 10^{-5} \text{ eq/L}$$

Al sustituir los valores en la ecuación se obtiene la cantidad de Cd(II) adsorbida por intercambio iónico:

$$\text{Cd}_{\text{IO}} = \frac{\left(8.7096 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}} - 1.2023 \times 10^{-5} \frac{\text{eq}}{\text{L}}\right) \times 1000 / \text{leq} \times 0.03 \text{ L}}{0.104 \text{ g}} = 0.00119 \text{ meq/g}$$

Ahora bien, se sustituye este valor calculado en la siguiente ecuación:

$$Cd_{II} = \left(0.0141 \frac{\text{meq}}{\text{g}}\right) - \left(0.00119 \frac{\text{meq}}{\text{g}}\right) = 0.0129 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

En la Figura 3.8 se muestra en porcentaje la cantidad de Cd(II) adsorbido por intercambio iónico y por otros mecanismos, como se puede ver solo a concentraciones en equilibrio de 2.64 meq/L (147.8 mg/L), es donde se ve claramente que el intercambio iónico forma parte de los mecanismos de adsorción de éste ión. Sin embargo, los otros mecanismos son los predominantes en la remoción y dentro de estos mecanismos se encuentra las fuerzas de atracción electrostática, que de acuerdo a lo visto en la sección 3.3.4 donde se estudió el efecto de pH se pudo observar que las fuerzas electrostáticas forman parte de los mecanismos de adsorción para el ion Cd(II), en esta misma sección se pudo observar que hubo adsorción de Cd(II) aún a pH donde existe repulsión lo que puede ser indicativo que otro mecanismo es la formación de complejos que también es bastante factible que ocurra en la superficie de la SUN.

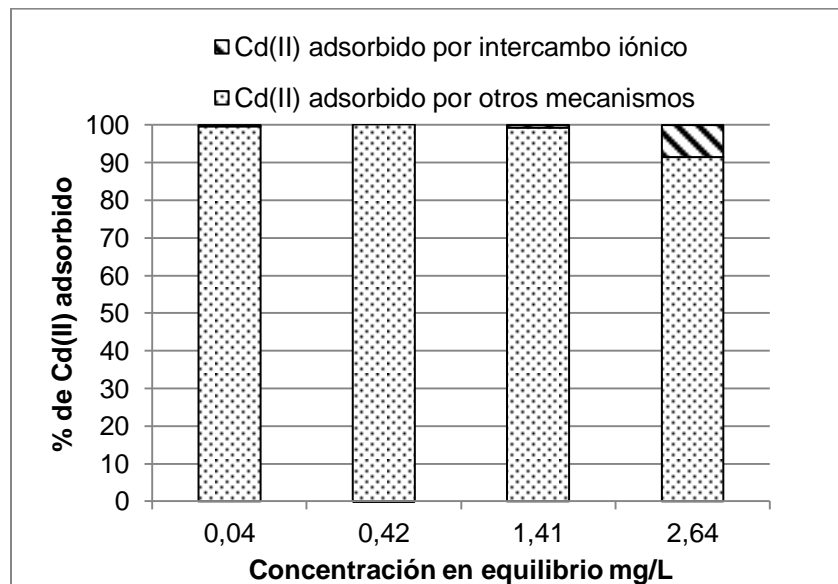


Figura 3.8 Contribución de los mecanismos de adsorción del Cd(II) sobre semilla de uva natural.

Algunos autores (Hang et al. 2014) han mencionado que las capacidades de adsorción de compuestos por biosorbentes pueden ser afectadas por algunos factores como polaridad y

aromaticidad. Se ha asumido que la lignina puede ser el principal medio de almacenamiento de contaminantes, y elevados contenidos de ella resultan en una elevada afinidad con estos compuestos. A partir de la información recabada se propone como mecanismo de adsorción: las interacciones aromáticas entre los anillos de la lignina y los anillos de los compuestos de estudio empleados, estos mecanismos pueden ser principalmente por intercambio iónico, formación de complejos o interacciones electrostáticas.

3.5 Conclusiones

Las isotermas de adsorción de semilla de uva se ajustaron mejor al modelo de la isoterma de Prausnitz-Radke debido a que el porcentaje de desviación para esta isoterma fue menor que las de Freundlich y Langmuir.

El pH de la solución es un factor importante en los estudios de adsorción de los metales dado que afecta significativamente la capacidad de adsorción y nos permite conocer si la adsorción se lleva cabo por fuerzas electrostáticas o si existe algún otro mecanismo, como lo fue en el caso de ambos iones Cd(II) y Cr(VI).

La selectividad de de la SUN depende del pH de la solución, a pH de 6.5 existe más afinidad hacia el Cd(II) y a pH 3 hacia el Cr(VI), esto se debe a la especie y a la carga de la superficie de la SUN.

La elucidación del mecanismo de adsorción permite conocer las interacciones que ocurren entre un ion metálico en solución acuosa y la superficie de un material bioadsorbente como la semilla de uva. En este estudio se determinó que el Cd(II) se removió sobre la SUN por los mecanismos intercambio iónico, fuerzas electrostáticas y quimisorción. En el caso de Cr(VI) no se pudo determinar si había intercambio iónico, sin embargo, se sabe que existen fuerzas electrostáticas y probablemente una quimisorción.

CONCLUSIONES

La semilla de uva es una biomasa compuesta principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. Este biosorbente tiene la capacidad de eliminar metales pesados en solución acuosa. La morfología de la semilla de uva natural indicó que la superficie de ésta es no porosa; lo cual se confirmó con los resultados obtenidos para las propiedades de textura de la semilla de uva natural y (área específica, diámetro promedio de poros y volumen de poros), en donde los valores demostraron que ambos materiales no presentaron una gran cantidad de poros ni de área específica, y a su vez se encontró que el diámetro de estos materiales los clasificó como mesoporosos. Los infrarrojos de la semilla de uva mostraron que existe una variedad de grupos funcionales como carboxílicos y lactónicos; esta existencia de grupos carboxílicos en la superficie de la semilla favoreció la adsorción de Cd (II) y Cr (VI) en solución acuosa. La concentración de sitios ácidos carboxílicos, fenólicos y lactónicos en la semilla de uva se mostró significativa debido a los compuestos orgánicos presentes. La concentración de sitios básicos se encontró alrededor de es un material adsorbente con superficie ácida, si la semilla hubiera tenido presencia de sitios básicos, la capacidad de adsorción de cationes metálicos disminuiría algunos de estos sitios son hidroxilos, amina y sulfhídricos.

Al analizar los efectos de pH y fuerza iónica sobre el material podemos deducir que el pH de la solución es un factor imprescindible en los estudios de adsorción de los metales dado que, al incrementarlo, aumentó la capacidad de adsorción, esto debido a que la carga de la superficie de la semilla de uva se encontró más negativa, mediante este experimento se observó que, al aumentar el pH de la solución, la semilla de uva tendió a adsorber una mayor cantidad del metal. Las cantidades máximas de Cd(II) adsorbidas fueron de 58.63 mg/g con un pH de 7 a una concentración de equilibrio de 260 mg/g, para pH 5 se obtuvo una capacidad de adsorción de 29.30 mg/g con concentración en equilibrio de 340 mg/L, con pH de 6 y una concentración de equilibrio de 360 mg/L la capacidad fue de 19.23 mg/g y para pH 3 con concentración en equilibrio de 400 mg/g fue de 8.63 mg/g. Las cantidades adsorbidas para Cr(VI) fueron de, 68.9 mg/g con un pH de 3, con una concentración de equilibrio de 140 mg/g se obtiene 35.6 mg/g de masa de Cr(VI) adsorbida a un pH de 6.5, y para un pH de 8 a una concentración de casi los 300 mg/g se obtuvo una masa de Cr(VI)

adsorbida de 45.32 mg/. Para la fuerza iónica se tiene que al aumentar la concentración de la sal este efecto se acentúa debido a que hay más iones sodio en el medio capaces de ocupar los sitios activos además de que se modifican aún más las actividades de los iones en disolución favoreciendo la adsorción con una concentración de 0.1 NaCl. Los datos del equilibrio de adsorción fueron satisfactoriamente ajustados por el modelo de la isoterma de Prausnitz- Radke y Langmuir ya que fueron los modelos fue el modelo que arrojó el menor % de desviación, la semilla de uva mostró capacidad para remover Cr (VI) y Cd (II) en solución acuosa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource technology*, 160, 57-66.
- Pabón, S. E., Benítez, R., Sarria, R. A., & Gallo, J. A. (2020). Water contamination by heavy metals, analysis methods and removal technologies. A review. *14*(27), 9-18.
- Rahman, Z., Singh, V.P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environ Monit Assess* 191, 419 (2019).
- Covarrubias, S. A., & Cabriales, J. J. P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- Doula, M. K., Moreno-Ortego, J. L., Tinivella, F., Inglezakis, V. J., Sarris, A., & Komnitsas, K. (2017). Olive mill waste: Recent advances for the sustainable development of olive oil industry. *Olive Mill Waste*, 29-56.
- Arvanitoyannis, I. S., Ladas, D., Mavromatis, A. (2008). Wine waste management: Treatment methods and potential uses of treated waste. *Waste Manage. Food Ind*, 48, 413-418.
- Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), 219-243.
- Araujo, L. A., Bezerra, C. O., Cusioli, L. F., Silva, M. F., Nishi, L., Gomes, R. G., & Bergamasco, R. (2018). Moringa oleifera biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7192–7199.
- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., & Muñoz-García, F. G. (2016). Los

riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.

- Ortiz Mejía, D. A., Betancourt Romero, H. M. (2015) Aplicación de técnicas electroanalíticas en la determinación de cadmio en agua potable. (Trabajo de titulación) UTMACH, Unidad Académica de Ciencias Química y de la Salud, Machala, Ecuador.
- Ammari, T. G., Al-Atiyat, M., Abu-Nameh, E. S., Ghrair, A., Jaradat, D. S., & Abu-Romman, S. (2017). Bioremediation of cadmium-contaminated water systems using intact and alkaline-treated alga (*Hydrodictyon reticulatum*) naturally grown in an ecosystem. *International journal of phytoremediation*, 19(5), 453-462.
- Eugenia, A. M., Leticia, F., & Julío, G. (2009). Cadmio. Efectos en la Salud y el Ambiente. *Informe Médico*, 11(11).
- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. In *Anales de la Facultad de Medicina* (Vol. 63, No. 1, pp. 51-64). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- García, P. E. P., & Cruz, M. I. A. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199-205.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem*, 57(4), 603–619.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266–291.
- Farinella, N. V., Matos, G. D., Lehmann, E. L., & Arruda, M. A. Z. (2008). Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 1007-1012.

- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., & Poch, J. (2006). Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 203-211.
- Rodríguez, M.E., et al., Efectos de las condiciones de operación sobre la biosorción de Cd²⁺ y Cr³⁺ en solución por *Saccharomyces cerevisiae* residual. *Información tecnológica*, 2008. 19(6): p. 47-55.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37(18), 4311-4330.
- Francesca, P., Sara, M., & Luigi, T. (2008). New biosorbent materials for heavy metal removal: product development guided by active site characterization. *Water research*, 42(12), 2953-2962.
- Romera, E., et al., Biosorption with algae: biotechnology, 2006. 26(4): p. 223-235.
- Hamzenejad Taghliabad, R., Sepehr, E., Khodaverdilo, H., Samadi, A., & Rasouli-Sadaghiani, M. H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 1-10.
- Kučić, D., Simonič, M., & Furač, L. (2017). Batch adsorption of Cr (VI) ions on zeolite and agroindustrial waste. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31(4), 497-507.
- Fiol, N., Poch, J., & Villaescusa, I. (2005). Grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads for Cr (VI) removal from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 40(5), 1013-1028.
- Adriano, D. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- Ahmad Jusoh, Lam Su Shiung, Nora'aini Ali, M.J.M.M. Noor. A simulation study of the removal efficiency of granular activated on cadmium and lead. *Desalination* 206 (2007) 10.
- Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S. and Ahmad, A. 1998, "Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes". *Water Research* 32: 3085-3091.

- Aladjem, A., Collins, J. A., Donagi, A., Forst, S. L., Hinkamp, D. L., Koehncke, N., Kurppa, K., Markkanen, P., Osinsky, D., Donovan Reh, B., Schwartz, M., Stellman, J. M. y Stellman, S. D., 2001, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad, 3a edición, Ministerio de Trabajo y Asuntos sociales, España, 63, 63.2-63.51.
- Altun T. y Pehlivan E., 2007, Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 378–384.
- Ansari, T.M.; Marr, I.L y Tariq, N.; Heavy metals in marine pollution perspective: a mini review, *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20 (2004).
- Atkinson, B.; Bux, F.; Kasan, H. 1998. Considerations for Application of Biosorption Technology to Remediate Metal-contaminated Industrial Effluent. *Water SA*. 2(24):129-16.
- ATSDR, 1997. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service (CD-ROOM).
- B. C. Young, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 40 (1995) 280.
- B. S. Girgis, A. –N. A. El-Hendawy. *Micropor. Mesopor. Mat.* 52 (2002) 105.
- B. S. Girgis, L. B. Khalil, T. A. M. Tawfik. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 61 (1994) 87.
- B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 203–216.
- B. Xiao, X.F. Sun, R. Sun, Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw, *Polym. Degrad. Stabil.* 74 (2001) 307–319.
- Babel, S. y Kurniawan, T.A.; Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut Shell charcoal and comercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, 54 (7), 951-967 (2004).
- Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., Kaludierović, B. V., Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an active carbon cloth, *Carbon*, Vol. 37, 477-481, 2002.

- Baes, C. F. y Mesmer, R. E., 1986, *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F., *Active carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- Beiger, K. y Jernelov, A. 1986. General aspect of specific data on ecological effects of metals. En: *Handbook on the toxicology of metals*. Friberg, L.; Nordberg, G.F. y Voss, V. (Eds). Elsevier Science Publishers, New York, USA.
-
- Bhatnagar, A.; Minocha, A. 2010. Assessment of the Biosorption Characteristics of Lychee (*Litchi chinensis*) Peel Waste for the Removal of Acid Blue 25 Dye from Water. *Environmental Technology*. 31:97-105.
- Blázquez G.; Hernáinz F.; Calero M.; Martín-Lara M.A.; Tenorio G.(2008). The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive Stone. *Chemical Engineering Journal*. 148: 473–479.
- Boehm, H. P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, Vol. 32, 759-769, 1992.
- C.J. Duran-Valle, M. Gomez-Corzo, J. Pastor-Villegas, V. Gomez-Serrano, Study Chiaramonti, D., *Bioethanol: role and production technologies*. In: *Improvement of crop plants for industrial end uses*. Springer: Netherlands, 2007.
- Diario Oficial de la Federación, 2000. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSAI-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el agua para su potabilización. Modificada el 20 de junio de 2010.
- Diario Oficial de la Federación, 2003. Norma Oficial Mexicana, NOM-201-SSAI-2002. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasado y a granel. Especificaciones sanitarias., Modificada el 17 de diciembre de 2010. México, D. F.
- Diario Oficial de la Federación, 2010. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Norma Oficial Mexicana, NOM-001-SEMARNAT-1996. Especificaciones sanitarias. 1a Secc. 18 de octubre, México, D. F.
- E. Apaydin-Varol, E. Putun, A.E. Putun, Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel* 86

- Emsley, J., 2001, *Las Piezas de Construcción de la Naturaleza (Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements)*, Oxford University Press., U. S. A.
- Erlinch, H. 1997. *Microbes and metals. Applied Microbiology and Biotechnology*, 48 (6): 687-692.
- Fergusson, J.E., 1990. *The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Inc., USA.
- Gavrilesco, M.; *Removal of heavy metals from the environmental by biosorption, Engineering in Life Sciences*, 4 (3), 219-232 (2004).
- Gómez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorro, J. Pastor-Villegas. *Biomass Bioenerg.* 4 (1993) 355.
- Gómez-Serrano, E. M. Cuerda-Correa, M. C. Fernández-González, M. F. Alexandre-Franco, A. Macías-García. *Mater. Lett.* 59 (2005) 846.
- Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann. p. 1340.
- Gupta V.K. y Jain C.K. 2003, *Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste, water Res.* 37 (2003) 4038–4044.
- Gupta, V.K. 2001. *Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud and aluminum industry waste. Water Res.* 15, 1125-1134.
- H. Zhonghua, M. P. Srinivasan. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 11.
- Hardstedt, R. y Laumond, F. 1980. *Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N. W. Mediterranean sea. Marine Pollution Bulletin*, 11(5): 133-138.
- Hutchins, S.; Davidson, M.; Brierley, J. y Brierley, C. 1986. *Microorganism in reclamation of metals. Annual Review of Microbiology*, 40: 311-336.
- Ibanez, J.P., Umetsu, Y., *Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads. Hydrometallurgy*, 2004. 72: p. 327-334.
- Ikeda, M.; Watanabe, T.; Koisumi, A.; Fujita, H. y Kasahara, M. 1990. *Dietary intake of lead among japanese farmers. Archive Environmental Health*, 44: 23-29.
- J. Laine, S. Yunes. *Carbon* 30 (1992) 601.

- Jarup, L.; Berglund, M.; Elinder, C. G.; Nordberg, G. y Vahter, M.; Health effects of cadmium exposure: a review of the literature and a risk estimate, *Scandinavian Journal of Work, Environmental and Health*, 24 (suppl 1), 1-51 (1998).
- Julio C. P. Vaghetia, Eder C. Limaa*, Betina Royera, Natali F. Cardosoa, Bruna Martinsa & Tatiana Calvetea pages 615-644 (2010).
- Kapoor, A. y Viraghavan, T. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research*, 32(6): 1968-1977.
- Low, K.-S., Lee, C. K., & Low, C. H. (2001). Adsorption of chromium (VI) by spent grain under batch conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2128–2134
- Lu, Y., Wilkins, E. 1995. In *Bioremediation of Inorganics*; Hincbee, R.E., Means, D.L., Burris, D.R., Eds. Battelle Press, Columbus, OH. 117-124.
- Maskew. F. G (1993). *Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas residuales*. México: Limusa S.A. México D. F. Novena Edición, Volumen III.
- Matlock, M.M.; Howerton, B.S. y Atwood, D.A.; Irreversible precipitation of mercury and lead, *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 73-82 (2001).
- Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K.; Improvement of cadmium ion removal by base treatment of Juniper fiber, *Water Research*, 38 (5), 1289-1295 (2004).
- Sadiq, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Salazar Rábago, J. J. (2011). Biosorción de metales pesados sobre aserrín de madera (*Pinus halepensis*) natural.
- Selvi K., Pattabhi S., Kadirvelu K. (2001). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresources Technology* 80, 87-89.
- Srivastava V.; Mall I.; Mishra I. (2009) Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48: 370–379.

