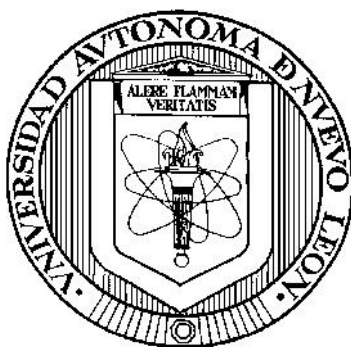


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE
METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ**

Por:

NANCY ELIZABETH DÁVILA GUZMÁN

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

SEPTIEMBRE, 2012

**CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE
METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Felipe de Jesús Cérino Córdova
Asesor de Tesis

Dr. José René Rangel Méndez
Co-asesor de Tesis

Dra. María Teresa Garza González
Comité Revisor

Dra. Mónica Alcalá
Comité Revisor

Dr. Eduardo Soto Regalado
Comité Revisor

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Comité Revisor

Dra. María Teresa Garza González
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
2012

Fecha de Graduación: Diciembre,

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ

Número de páginas: 176

Candidata para el grado de Doctor en Ciencias
con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En los países productores de café, los residuos de la industria cafetalera constituyen una fuente grave de contaminación ambiental, razón por la cual, en el presente trabajo se evaluó el potencial uso de los residuos sólidos de café pre-tratados (RSCT) en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas. Los experimentos de biosorción por lotes y en columnas empacadas fueron llevados a cabo utilizando los RSCT como material biosorbente. La elucidación del mecanismo de biosorción fue realizada mediante la determinación de la cantidad de iones Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y H^+ , liberados durante la biosorción de los metales pesados. La capacidad de biosorción en el equilibrio fue evaluada a condiciones ácidas ($\text{pH} = 4.5$) en un sistema por lotes y el modelo de intercambio iónico multicomponente fue utilizado para simular los datos experimentales. La variación de la concentración inicial y de la velocidad de agitación fue realizada para estudiar su efecto sobre la capacidad de biosorción. La regeneración de la biomasa fue estudiada utilizando tres diferentes eluentes (ácido nítrico, ácido cítrico y cloruro de calcio), durante 4 ciclos de biosorción-desorción. En los experimentos de biosorción realizados en la columna empacada, se evaluó el efecto de la altura del lecho empacado y del flujo volumétrico con la finalidad de incrementar la eficiencia de la columna. Las curvas de ruptura fueron descritas mediante el modelo de Thomas y de Bohart-Adams. Asimismo, un modelo de transferencia de masa que incluye fenómenos dispersivos y difusión externa, fue utilizado para predecir las curvas de ruptura en una columna empacada con RSCT.

Contribuciones y conclusiones: El mecanismo de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) fue propuesto como un intercambio iónico principalmente con los iones Ca^{2+} y los protones (H^+) presentes inicialmente en los RSCT. La capacidad de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) obtenida mediante RSCT en el equilibrio fue de 0.12, 0.24 y 0.32 mmol/g, respectivamente. El modelo de intercambio iónico fue capaz de predecir los datos experimentales de los tres iones metálicos estudiados, de acuerdo al bajo valor del error obtenido ($\text{SSE} < 0.01$). En el estudio de las cinéticas de biosorción a diferentes velocidades de agitación, se obtuvo una cinética de biosorción más rápida a velocidades de agitación mayores o iguales a 300 min^{-1} . Por otra parte, el aumento en la concentración inicial de metal de 0.1 a 1 mM, produjo un aumento en la capacidad de biosorción de la biomasa del 160, 220 y 330% para Cd (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente. La desorción de los metales pesados fue mayor al 90% durante cuatro ciclos de biosorción-desorción mediante 0.1 M HNO_3 . En los estudios de biosorción en columnas, las mayores eficiencias ($>43\%$) fueron obtenidas a flujos volumétricos bajos ($<7.3 \text{ mL/min}$), mientras que al variar la altura del lecho fijo de 7 a 21 cm (fijando la velocidad de flujo volumétrico a 7.3 mL/min) se obtuvo un aumento en la eficiencia de 3.8 a 55.1%.

FIRMA DEL ASESOR: _____

DEDICATORIAS

A mi madre y padre, con amor y gratitud.

A mi asesor, por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los directores de este trabajo de investigación, al Dr, Felipe de Jesús Cerino Córdova porque siempre ha creído en mi aún en los momentos en que yo no lo hacía, al Dr. José René Rangel Méndez por compartir sus conocimientos para el desarrollo del presente trabajo y por su ayuda en mi estancia doctoral; a la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores por su disposición y pasión por el trabajo; a la Dra. María Teresa Garza González por proporcionarme información valiosa para el término de esta tesis, al Dr. José Angel Loredó Medrano porque sus palabras me ayudaron a tener el coraje necesario para cumplir mis objetivos; a la Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez y al Dr. Eduardo Soto Regalado por las contribuciones hechas a este trabajo.

Un especial agradecimiento a los futuros ingenieros químicos que contribuyeron en el desarrollo de este proyecto: Pedro González, Ivanna Martínez, Jesús Coronado, Andrés Pérez, Jorge Sánchez, Jair Triana, Adriana Elizondo y a los prometedores ingenieros químicos: Andrés Baidón, Diana Arellano y Dalia Garza.

Quiero dedicar este trabajo, con profundo sentimiento de gratitud, a Emilio Garza, por haber compartido y vivido este proyecto conmigo, porque su presencia a mi lado ha sido el apoyo que nunca me ha faltado y que me ha permitido llegar hasta aquí.

Y por último, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado a través de la beca No. 209604 que permitió la realización de este proyecto de investigación y la obtención del grado de Doctor en Ciencias.

— *Nancy Elizabeth Dávila Guzmán*

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES	4
2.1 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS	4
2.1.1 <i>Cadmio</i>	5
2.1.3 <i>Plomo</i>	8
2.2 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS	9
2.3 BIOSORCIÓN	12
2.3.1 <i>Biosorbentes</i>	12
2.3.2 <i>El café como Biosorbente</i>	14
2.3.3 <i>Mecanismo de Biosorción</i>	19
2.4 JUSTIFICACIÓN	23
HIPÓTESIS Y OBJETIVO DEL PROYECTO.....	25
3.1 HIPÓTESIS.....	25
3.2 OBJETIVO GENERAL	25
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
4.1 MATERIALES Y EQUIPOS	27

4.1.1 Reactivos	27
4.1.2 Equipo de Laboratorio	27
4.2 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	28
4.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES METÁLICAS	28
4.4 ESTIMACIÓN ANALÍTICA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES METÁLICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA	29
4.5 PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE	29
4.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ.....	30
4.7 BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SISTEMA POR LOTES.....	31
4.7.1 Mecanismo de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.	33
4.7.2 Isotermas de Biosorción de Metales Pesados.....	34
4.7.3 Efecto de la Velocidad de Agitación sobre la Cinética de Biosorción	35
4.7.4 Efecto de la Concentración Inicial de Metal sobre la Cinética de Biosorción.....	36
4.7.5 Regeneración del Biosorbente.....	36
4.7.6 Cinética de Biosorción Multicomponente.....	37
4.8 BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS EN COLUMNAS EMPACADAS.....	38
4.8.1 Efecto de la Velocidad de Flujo sobre la Eficiencia de la Columna Empacada	40
4.8.2 Efecto de la Altura de Lecho sobre la Eficiencia de la Columna Empacada	40
4.9 ANÁLISIS DE REGRESIÓN NO-LINEAL	41
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS RSC	42
5.1.1 Análisis Elemental y Contenido de Compuestos Lignocelulósicos.....	42
5.1.2 Efecto del Pretratamiento de los Residuos Sólidos de Café	45
5.1.3 Determinación de los sitios activos de los RSCT	49
5.2 MECANISMO DE BIOSORCIÓN DE LOS RSCT	52
5.3 ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE LOS RSCT EN SISTEMA POR LOTES	61
5.4 CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE LOS METALES PESADOS EN SISTEMA POR LOTES.....	69
5.3.1 Efecto de la Velocidad de Agitación sobre la Capacidad de Biosorción	73

5.3.2 Efecto de la Concentración Inicial sobre la Capacidad de Biosorción.....	77
5.5 CINÉTICA MULTICOMPONENTE EN SISTEMA POR LOTES	81
5.6 CICLOS DE BIOSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS METALES PESADOS	83
5.6.1. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Ácido Cítrico.....	84
5.6.2. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Cloruro de Calcio	87
5.6.3. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Ácido Nítrico.....	90
5.7 BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS EN COLUMNAS EMPACADAS.....	93
5.7.1 Efecto de la Velocidad de Flujo Volumétrico.....	97
5.7.1.1 Efecto de la velocidad de flujo en la biosorción de Cd (II)	98
5.7.1.2 Efecto de la Velocidad de Flujo en la Biosorción de Cu (II).....	100
5.7.1.3 Efecto de la Velocidad de Flujo en la Biosorción de Pb (II)	103
5.7.2 Efecto de la Altura del Lecho Empacado	105
5.7.2.1 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Cd (II).....	105
5.7.2.2 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Cu (II).....	109
5.7.2.3 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Pb (II)	111
5.7.3 Modelación Matemática de las Curvas de Ruptura	113
5.7.3.1 Modelo de Bohart-Adams	114
5.7.3.2 Modelo de Thomas.....	118
5.7.3.2 Modelo de Transferencia de Masa para la Biosorción en Columnas Empacadas.....	124
CONCLUSIONES	137
BIBLIOGRAFÍA	143
APÉNDICES	151
APÉNDICE A: TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS.....	151
APÉNDICE B: SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL MODELO DE BOHART-ADAMS	153
APÉNDICE C: OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA	157
APÉNDICE D: SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA.....	162
DIFUSIÓN CIENTÍFICA	164

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Capacidad de biosorción (mmol/g) de diferentes tipos de biomosas.	13
2. Componentes nutricionales de los residuos del café.	15
3. Condiciones experimentales para las isotermas de biosorción.	35
4. Condiciones experimentales para el efecto de la velocidad de agitación.	35
5. Análisis último para diferentes biomosas en base seca.	43
6. Análisis proximal para diferentes biomosas en porcentaje en peso.	44
7. Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes (mmol/g).	63
8. Parámetros del modelo de intercambio iónico en el equilibrio.	68
9. Capacidad de biosorción y coeficientes de transferencia de masa en la remoción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) a diferentes velocidades de agitación.	77
10. Capacidad de biosorción y coeficientes de difusión para la remoción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II).	80
11. Constantes de estabilidad para la formación de complejos de iones divalentes metálicos con citrato.	85
12. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Cd (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.	100
13. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Cu (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.	103
14. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.	105
15. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Cd (II) en un sistema	108

continuo a diferentes alturas de lecho empacado.

16.	Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes alturas de lecho empacado.	110
17.	Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes alturas de lecho empacado.	112
18.	Parámetros del modelo de Bohart-Adams en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.	117
19.	Parámetros del modelo de Thomas en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.	124
20.	Parámetros del modelo de transferencia de masa en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.	131

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Sistema reactor-canastilla para los experimentos de biosorción por lotes.	32
2. Sistema de columna empacada para los experimentos de biosorción en continuo.	39
3. Estructura del β -D-ácido glucurónico.	44
4. Estructuras de compuestos solubles en residuos agroindustriales. a) Rutina, b) epicatequina, c) ácido caféico, d) ácido ferúlico, e) ácido clorogénico.	46
5. Espectro de infrarrojo de los residuos sólidos de café: a) antes del pretratamiento y b) después del pretratamiento alcalino.	48
6. Titulaciones potenciométricas de los RSCT.	51
7. Cantidad de iones intercambiados durante la biosorción de metales pesados en los RSCT.	54
8. Esquema de la biosorción de iones metálicos divalentes sobre los RSCT.	58
9. Correlación entre la máxima capacidad de biosorción del metal, q_m , y la constante de hidrólisis de los metales pesados.	60
10. Isotermas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.	62
11. Modelo de intercambio iónico multicomponente para las isotermas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.	68
12. Cinética de biosorción de los RSCT a diferentes velocidades de agitación. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).	75
13. Cinética de biosorción de los RSCT a diferentes concentraciones iniciales de metal. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).	79
14. Cinética de biosorción equimolar multicomponente de los RSCT.	82
15. Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante ácido cítrico.	84
16. Diagrama de especiación de los iones cobre y citrato. $[Cu^{2+}] = 0.093$ mM y $[CitratO^{3-}] = 0.1$ mM.	86

17.	Diagrama de especiación de los iones plomo y citrato. $[\text{Pb}^{2+}] = 0.097 \text{ mM}$ y $[\text{Citrato}^{3-}] = 0.1 \text{ mM}$.	86
18.	Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante cloruro de calcio.	88
19.	Diagrama de especiación de los iones cobre y cloruro. $[\text{Cu}^{2+}] = 0.093 \text{ mM}$ y $[\text{Cloruro}^-] = 0.1 \text{ mM}$.	89
20.	Diagrama de especiación de los iones plomo y cloruro. $[\text{Pb}^{2+}] = 0.093 \text{ mM}$ y $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mM}$.	90
21.	Cinética de desorción de los RSCT mediante 0.1 M HNO_3 . a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).	92
22.	Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante ácido nítrico.	93
23.	Curva de ruptura típica de un proceso de adsorción en columna empacada. a) Curva de ruptura con una pendiente pronunciada y b) curva de ruptura con una pendiente menos pronunciada.	97
24.	Efecto del flujo volumétrico sobre las curvas de ruptura de Cd (II).	99
25.	Efecto del flujo volumétrico sobre las curvas de ruptura de Cu (II).	102
26.	Efecto del flujo volumétrico sobre las curvas de ruptura de Pb (II).	104
27.	Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Cd (II).	108
28.	Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Cu (II).	110
29.	Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Pb (II).	112
30.	Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de Bohart-Adams.	116
31.	Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de Thomas.	122
32.	Esquema de una columna empacada de lecho fijo.	126
33.	Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de transferencia de masa.	130
34.	Análisis de sensibilidad para el modelo de transferencia de masa. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).	136

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El término de metales pesados se refiere a cualquier elemento químico metálico que tiene una densidad relativamente alta y es tóxico a bajas concentraciones [1]. Los metales pesados (plomo, arsénico, cromo, cobre, cadmio, etc.) están presentes en los sistemas naturales y corrientes de desechos industriales, tales como, refinerías de petróleo, industrias de pulpa y papel, textiles, metalúrgicas, productoras de químicos orgánicos e inorgánicos, de plástico, de galvanoplastia, mineras, entre otras [2]. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables, es decir, pueden persistir y acumularse en el medio ambiente y en los organismos vivos [3], ejerciendo efectos adversos sobre la salud de seres vivos.

Actualmente existen diferentes procesos utilizados en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, tales como, precipitación química [4], electrodiálisis [5], ultrafiltración [6, 7], intercambio iónico [8], adsorción [9], entre otros. Entre los diferentes procesos, la precipitación química, y la adsorción, han sido los métodos tradicionalmente más empleados, debido a sus altas eficiencias en la eliminación de metales pesados. La precipitación química presenta simplicidad y bajo costo de operación, aunque se encuentra

limitada por la solubilidad de los metales precipitados, siendo una desventaja para efluentes con concentraciones bajas de metal, además de generarse lodos con alto contenido de compuestos tóxicos [10]. La adsorción es un proceso atractivo debido a la ventaja de utilizar materiales con una alta área superficial y una gran capacidad de adsorción [11], aunque en algunos casos el alto costo de los adsorbentes (carbón activado, resinas sintéticas, etc.) y de su regeneración, limitan su aplicación en el ámbito industrial [12].

En las últimas décadas, la biosorción ha surgido como solución alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, debido a que los biosorbentes usados son de bajo costo, ambientalmente amigables, exhiben cierta selectividad por los metales pesados, además actúan bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímicas [13]. Diferentes tipos de biosorbentes han sido utilizados en la remoción de metales pesados, incluyendo algas, hongos, bacterias y residuos agroindustriales (plantas, hojas, granos, etc.). La capacidad de adsorción de las biomasas se debe a la potencial cantidad de compuestos orgánicos como polialginatos, peptidoglucanos, polisacáridos, flavonoides, entre otros [14, 15], los cuales son capaces de adsorber y/o intercambiar iones metálicos debido a sus grupos funcionales (aminos, hidroxilos, carboxílicos, fosfatos, etc.) que actúan como centros atrayentes de cationes.

El uso de biomasas como materiales adsorbentes satisface dos ámbitos importantes para la protección del medio ambiente: la reutilización de materiales de desecho y la descontaminación de aguas residuales. El verdadero reto en el campo de la biosorción es la identificación del mecanismo que gobierna la remoción de metales pesados por biosorbentes. Por lo tanto, la identificación de los grupos funcionales presentes en las

biomasas y el estudio de los factores que afectan el proceso de biosorción (i.e., pH, concentración del ion metálico, tiempo de contacto, velocidad de agitación) deben ser investigados.

Debido a lo anterior, la presente propuesta considera la biosorción, como una alternativa viable en la remoción de metales pesados (i.e. cobre, plomo y cadmio) de soluciones acuosas mediante residuos sólidos de café. Asimismo se estudia el efecto de diversos parámetros en la capacidad de biosorción de los residuos sólidos de café, incluyendo el planteamiento de un mecanismo de biosorción de cobre, plomo y cadmio sobre estos residuos.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Contaminación por Metales Pesados

La contaminación por metales pesados es un término general utilizado para describir una condición en la que se tienen niveles anormalmente altos de metales tóxicos en el ambiente. En ocasiones los ciclos naturales pueden representar un peligro a la salud humana debido a que los niveles de metales pesados exceden la capacidad del cuerpo humano para procesarlos sin efectos adversos. Esta situación puede agravarse por la adición de metales pesados al medioambiente como resultado tanto de la rápida expansión industrial como de las actividades domésticas. Los metales pesados en el medioambiente son biomagnificados en la cadena alimenticia y acumulados en los tejidos. El cadmio, por ejemplo, tiene una vida media de 10-30 años en el cuerpo humano [16]. Por lo tanto, los efectos tóxicos de los metales pesados en particular, son especialmente pronunciados en animales de alto nivel trófico, especialmente en humanos. La toxicidad de metales pesados

pueden ocasionar el bloqueo de los grupos funcionales biológicos esenciales de las moléculas, el desplazamiento de los iones metálicos esenciales (potasio, magnesio, calcio, etc.) y la modificación de la conformación activa de las biomoléculas[17]. Los riesgos a la salud causados por metales pesados dependen del nivel y el tiempo de exposición. En una exposición aguda (grandes cantidades de metales pesados en un periodo corto de tiempo) los efectos adversos pueden manifestarse de inmediato, mientras que en una exposición crónica (bajos niveles de metales pesados por un largo periodo de tiempo) los efectos adversos pueden ser retardados [18].

Con la finalidad de tener una idea clara de la contaminación por metales pesados, las principales fuentes antropogénicas, los efectos en la salud y los límites de concentración permisibles son reportados en las siguientes secciones para tres de los principales elementos tóxicos: cadmio, cobre y plomo.

2.1.1 Cadmio

El cadmio es un metal de color plateado, que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, generalmente combinado con otras sustancias tales como oxígeno, cloro o azufre. La mayoría del cadmio es extraído durante la producción de otros metales como el zinc, el plomo y el cobre. Compuestos de cadmio son utilizados como estabilizadores en productos de PVC, pigmentos, aleaciones, fertilizantes y en baterías recargables de cadmio-níquel. El cadmio metálico ha sido utilizado mayormente como un agente anticorrosivo.

Las fuentes antropogénicas de cadmio, incluyendo emisiones industriales, así como la aplicación de fertilizantes, pueden provocar la contaminación de suelos, incrementando la captación de cadmio por los vegetales y cereales, que se cultivan para consumo humano. Uno de los casos más graves de contaminación por cadmio fue reportado en Toyama, Japón. Los campos de arroz fueron contaminados con cadmio procedente de una explotación minera próxima. Los afectados presentaron disentería y desmineralización ósea, provocando múltiples fracturas [19]. En Shipham, una población inglesa próxima a una mina de zinc, se detectaron niveles de cadmio superiores a 7 mg/kg en las verduras, provocando que los habitantes presentaran niveles de cadmio en el hígado cinco veces superiores a sus vecinos no contaminados [20].

La exposición a cadmio puede causar serios problemas de salud humana, tales como, daño al hígado [19], falla crónica renal [21] y alteraciones óseas [22]. Debido a la toxicidad del cadmio, diversos organismos han establecido los límites máximos permisibles en agua. La Administración de Protección Ambiental (EPA) ha establecido un límite de 0.005 mg/L de cadmio en agua potable. La Administración de Alimentos y Drogas (FDA) restringe la cantidad de cadmio en colorantes para alimentos en 15 mg/L. La Norma Oficial Mexicana, NOM-002-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a sistemas de alcantarillado urbano o municipal, en un valor inferior a 0.75 mg/L en promedio diario [23]. Asimismo la NOM-27-SSA1-1994, establece una concentración de 0.005 mg/L en agua para uso y consumo humano [24].

2.1.2 Cobre

El cobre es un metal dúctil, brillante y de color rojizo, que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, en forma de sulfatos, carbonatos, calcopirita, bornita, cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonatos de cobre). Las fuentes antropogénicas de cobre provienen de la minería, fabricación de latón, industrias de galvanoplastia, fabricación de tarjetas de circuitos, fabricación de pinturas, entre otras [25-26]. Aproximadamente 6.4×10^8 kg de cobre fueron liberados al ambiente por industrias en el 2000 [27]. Cuando el cobre se libera al ambiente, puede ser transportado en el agua o suelo de superficie ya sea en la forma de compuesto de cobre o como cobre libre. El cobre elemental no se degrada en el ambiente, puede encontrarse bioacumulado en plantas y animales. Periodos cortos de exposición pueden causar malestar gastrointestinal, náuseas y vómito. Sin embargo, una ingesta prolongada de este metal puede ocasionar hemólisis, necrosis hepática y hemorragias gastrointestinales [28].

En 1998, el Departamento de Salud y Servicios Humanos de E.U.A. reportó dos casos de envenenamiento por cobre en el estado de Florida, involucrando un total de 37 personas. En el primer caso dos personas se enfermaron después de consumir jugo de fruta hecho con agua del grifo. Procedimientos inadecuados de plomería causaron la lixiviación del cobre en las tuberías del restaurante. Los niveles de cobre llegaron a 3.6 mg/L en el agua de grifo después de la lixiviación. En el segundo caso, los niveles elevados de cobre en el agua de grifo causaron enfermedades gastrointestinales a 35 personas, resultado de

una válvula de retención defectuosa y un corte de energía que condujo a un mal funcionamiento en una instalación de tratamiento de agua, liberando altos niveles de ácido sulfúrico provocando la corrosión de la tubería y la lixiviación del cobre [29].

La Norma Oficial Mexicana NOM-27-SSA1-1994, establece un valor máximo de 2 mg/L de cobre en agua para uso y consumo humano [24].

2.1.3 Plomo

El plomo es un metal de color gris azulado, suave y maleable, usado en varios procesos industriales. El plomo existe naturalmente en la corteza terrestre, de donde es extraído y procesado para usos diversos. Las fuentes de contaminación por plomo son múltiples e incluyen a las fundidoras, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado, acumuladores, alfarerías con esmaltado, fototermografía, pirotecnia, minerías, etc. La gran mayoría de la contaminación por plomo se debe a las descargas directas de aguas residuales.

La intoxicación por plomo es la más común de las exposiciones a metales, éste puede ser absorbido por los pulmones y por el tracto intestinal; los efectos en la salud humana se presentan como cólicos gastrointestinales, debilidad muscular, ceguera, pérdida de la memoria, infertilidad, anemia, entre otros [30].

En el año 2002, una ciudad que alberga la más grande fundidora de plomo en los E.U.A., presentó casos de intoxicación por plomo. Uno de cada cuatro niños que fueron

analizados por el estado, exhibió altos niveles plomo en la sangre. La EPA tiene registrada a la ciudad de Herculaneum, Missouri en su lista de principales sitios a remediar [31]. Otro caso importante de contaminación por plomo, se reportó en el 2008, en Senegal. Al menos 18 niños fallecieron por envenenamiento con plomo en la ciudad de Dakar. Los residentes de esta área viven de la venta de metal recuperado a partir de la fundición de baterías de plomo usadas. Las investigaciones realizadas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) revelaron que al menos 950 personas presentaron altos niveles de plomo en la sangre.

La EPA limita la cantidad de plomo en agua potable a 0.015 mg/L, mientras que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece que no debe ser superior a 0.025 mg/L [24].

2.2 Tecnologías Convencionales para la Remoción de Metales Pesados

Los métodos fisicoquímicos, tales como, precipitación química, oxidación o reducción, tratamientos electroquímicos, filtración, intercambio iónico; han sido utilizados ampliamente en la remoción de metales pesados de descargas de desecho industrial. La precipitación química es utilizada como un esquema de tratamiento para extraer metales pesados a partir soluciones acuosas en casi un 75% de las industrias de galvanoplastia [32]. La precipitación de metales a partir de agua contaminada, implica la conversión de las sales solubles de metales pesados en sales insolubles que tiendan a precipitar. Métodos físicos,

tales como, sedimentación y/o filtración, son aplicados para remover el precipitado del agua tratada. Este proceso requiere ajuste de pH, adición de un precipitante químico y floculación. Los métodos más comunes de precipitación química en las industrias son la precipitación de hidróxidos, sulfuros, y de borohidruros de sodio. Estos métodos son relativamente baratos y son útiles para la remoción de metales pesados en concentraciones altas. Sin embargo, resultan inadecuados cuando se requiere tratar aguas de desecho con concentraciones bajas de metal. La gran cantidad de lodos con compuestos tóxicos producidos durante este proceso es la principal desventaja [33].

Las tecnologías de intercambio iónico han sido aplicadas en las industrias de acabados metálicos por varias décadas. El sistema más comúnmente utilizado, implica resinas de intercambio iónico, las cuales son polímeros insolubles que interactúan con iones de carga opuesta de la solución externa. Las resinas de intercambio iónico son capaces de intercambiar iones hidrogeno (H^+) por cationes presentes en las corrientes de desecho, o en el caso de resinas aniónicas, intercambiar iones hidroxilo (OH^-). Existen varios tipos de resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente, algunas de ellas presentan alta especificidad para ciertos metales pesados, sin embargo, un alto costo es requerido en la adquisición de las resinas, y en la operación de este tipo de sistema.

La electrodiálisis es un proceso de separación, donde los componentes iónicos (metales pesados) se separan a través del uso de membranas semipermeables selectivas de iones. La membrana de intercambio catiónico tiene carga negativa y es permeable a cationes, mientras que la membrana de intercambio aniónico está cargada positivamente y es permeable para aniones. Una serie de celdas hechas con membranas ion-selectivas se

coloca en el agua a tratar, de manera que al colocar un par de electrodos y aplicar una corriente eléctrica, los aniones y cationes presentes como solutos migrarán hacia el ánodo y cátodo, respectivamente, atravesando las membranas catiónica y aniónica, según corresponda. De esta manera se forma un electrolito más concentrado, obteniéndose como producto agua libre de minerales. La desventaja es la formación de hidróxidos de metales que obstruyen la membrana, lo cual incrementa el costo de operación.

Otro método convencional para remover metales pesados de soluciones acuosas es la adsorción. Un proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia presente en una fase fluida, en la superficie de un adsorbente sólido. El carbón activado granular, es el adsorbente mayormente utilizado, el cual consiste en una forma amorfa de carbón que ha sido tratado para incrementar el área superficial. Los procesos de adsorción son versátiles, en términos de la configuración del sistema, y ofrecen un método relativamente simple para la remoción de contaminantes o impurezas de líquidos o gases. Los adsorbentes con mayor uso a nivel industrial son: carbón activado, gel de sílice, alúmina, y aquellos que tengan una estructura superficial porosa y por lo tanto, una gran área superficial.

La investigación actual se centra en la utilización de adsorbentes que cumplan los criterios de bajo costo y alta eficiencia de remoción. Es por ello que diversos investigadores han utilizado organismos no vivos como materiales adsorbentes [34], dando paso al surgimiento de la biosorción. La biosorción satisface estos criterios al utilizar materiales naturales y/o residuos industriales, con rendimientos comparables al competidor comercial más importante: las resinas sintéticas de intercambio iónico. El precio de un biosorbente está en el orden de 1/10 al precio de una resina comercial de intercambio iónico [35].

2.3 Biosorción

El término biosorción describe la eliminación de solutos (i.e. metales pesados, compuestos orgánicos, etc.) de soluciones acuosas, a partir de una adhesión pasiva a biomasa inerte. Esto implica que dicho mecanismo de eliminación no está ligado al metabolismo de los microorganismos utilizados. El proceso de biosorción se caracteriza por la retención del metal en la superficie celular del biosorbente. Esta retención se da mediante una interacción fisicoquímica (i.e., atracción electrostática, intercambio iónico, complejación, precipitación o la combinación de estas), del metal a grupos funcionales que funcionan como ligandos específicos tales como: carboxilos, hidroxilos y fosfatos, entre otros.

2.3.1 Biosorbentes

Los materiales biosorbentes son aquellos materiales biológicos que exhiben afinidad por los metales pesados incluso en soluciones acuosas diluidas. Diferentes tipos de biosorbentes han sido utilizados en la remoción de metales pesados, incluyendo algas, hongos, bacterias y residuos agroindustriales (plantas, hojas, granos, etc.)

Diversos investigadores han utilizado biomásas que se encuentran ampliamente disponibles en una localidad específica [36-39], mientras que otros estudios se han enfocado en el aislamiento de cepas de microorganismos para el estudio de sus capacidades

de biosorción [40-42]. Asimismo se han realizado estudios sobre la modificación de biomásas con la finalidad de mejorar sus propiedades de biosorción.

Recientes investigaciones de biosorción se han centrado en el uso de materiales de desecho, subproductos o residuos derivados de operación industriales a gran escala [43-47]. Por ejemplo: hongos (i.e., *Rhizopus arrhizus*), algas (i.e., *Sargassum sp.*), bacterias (i.e., *Bacillus sp*) y residuos agrícolas (i.e., cáscara de arroz). En la Tabla 1, se muestran diferentes tipos de biomásas utilizadas en la remoción de cadmio, plomo y cobre de soluciones acuosas.

Tabla 1. Capacidad de biosorción (mmol/g) de diferentes tipos de biomásas.

Tipo	Material	Fuente	Cd	Pb	Cu
Hongos	<i>Rhizopus arrhizus</i>	[48]	0.27	0.44	0.25
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	[49]	0.10	0.56	—
	<i>Rhizopus nigricans</i>	[50]	0.17	0.80	—
	<i>Rhizopus Oligosporus</i>	[51]	—	—	2.25
Algas	<i>Ascophyllum nodosum</i>	[52]	—	—	0.85
	<i>Sargassum hemiphyllum</i>	[53]	—	—	1.10
	<i>Sargassum sp.</i>	[54]	0.76	1.16	1.03
	<i>Cystoseira indica</i>	[55]	—	—	1.97
Bacterias	<i>Bacillus sp.</i>	[56]	—	—	—
	<i>Bacillus biomass</i>	[57]	—	—	—
	<i>Bacillus biomass</i>	[57]	—	—	—
	<i>Arthrobacter sp</i>	[58]	0.11	—	0.13
Residuos agrícolas (Plantas, hojas, frutos, granos,etc.)	Cáscara de arroz	[59]	0.19	0.06	—
	<i>Solanum elaeagnifolium</i>	[60]	0.17	0.10	0.21
	Pulpa del betabel	[61]	—	0.36	—
	Pulpa del betabel	[62]	0.17	0.36	0.33
	Té verde	[63]	—	0.09	—
	Hojas de té negro	[64]	—	—	—
	Residuos de granos de café	[65]	0.02	—	0.03
	Cáscara de café	[66]	0.06	—	0.12
	Ectodermis de <i>Opuntia sp.</i>	[67]	—	0.25	—
	Ceniza de cáscara de arroz	[68]	—	27.6	—

2.3.2 El café como Biosorbente

El café es uno de los mayores productos agrícolas que son principalmente utilizados para bebidas, debido a su efecto vigorizante, tonificante y estimulante. Actualmente, más de 80 países cultivan diferentes tipos de café, 13 de ellos producen más del 80% del volumen mundial, con una producción estimada en 7.41×10^6 toneladas al año [69], siendo México el quinto lugar a nivel mundial. La Asociación Nacional de la Industria del Café, estimó que en el 2007 se produjeron en México 2.58×10^5 toneladas de café [70].

A partir de la producción de café se generan diversos residuos, tales como, la cáscara, la pulpa y el residuo de café usado. La cáscara de café se produce en el proceso seco de la separación de las bayas de café, mientras que la pulpa se obtiene por el proceso húmedo de extraer café de las bayas. El residuo del café usado se produce durante la molienda, en la preparación del café instantáneo [71]. Los componentes principales de los residuos del café (Tabla 2) están conformados por grupos funcionales hidroxilo y carboxilo, los cuales intervienen en el proceso de biosorción [72], razón por la cual resulta interesante evaluar la capacidad de biosorción de metales pesados.

Tabla 2. Componentes nutricionales de los residuos del café.

Componente	Cáscara de café (%)	Pulpa de café (%)	Café molido gastado (%)
Proteína	9.2-11.3	8.5-12.1	10.3-12.2
Lípidos	2.0-2.3	1.5-2.0	15.2-17.9
Celulosa	13.2-27.6	15.1-20.3	13.2-18.4
Ceniza	3.3-4.1	5.5-6.8	4.5-6.3
Extracto no-nitrogenado	57.8-66.1	45.5-54.3	41.0-49.8
Taninos	4.5-5.4	1.8-2.4	1.2-1.5
Cafeína	0.8-1.1	0.5-0.7	0.02-0.08

Nota: Los valores varían según las especies de café y los procesos.

En los países productores de café, los residuos constituyen una fuente de grave contaminación ambiental [73], razón por la cual se han realizado diversas investigaciones relacionadas con la revalorización de los desechos de la industria cafetalera, tales como, la utilización de la pulpa de café para el cultivo de hongos comestibles del género *Pleurotus* [74], la transformación de la pulpa en abono orgánico utilizando la lombriz roja [75], la obtención de derivados celulósicos [76], producción de levaduras alimenticias [77], entre otras [78-81].

La utilización del café en la adsorción de metales pesados ha sido motivo de estudio por diversos investigadores. En 1985, Tan utilizó granos de café gastados (durante 10 minutos con agua hirviendo) para adsorber cobre de soluciones acuosas [78]. Los granos fueron utilizados después de ser molidos y tratados con ácido nítrico diluido. Los resultados obtenidos mostraron que la capacidad de adsorción del café es altamente dependiente del pH de la solución metálica, de la concentración inicial y de la fuerza iónica. Se reporta que

el incremento en el pH produce un incremento en la capacidad de adsorción. Sin embargo, a pH mayores de 5.5, el cobre tiende a precipitar (incluso a concentraciones bajas de 2 mg/L), por lo cual la disminución de la concentración de cobre observada en los experimentos de adsorción, se debe no solo a la adsorción sino a la precipitación del cobre. La capacidad de biosorción reportada es de 87 $\mu\text{mol/g}$ utilizando una dosis de adsorbente de 0.6 g/L.

Minamisawa *et al.*, 2004, demostraron la capacidad de adsorción de cadmio y plomo utilizando diversos biomateriales (té verde, quitosán, aloe, granos de café, etc.) [63]. Los resultados obtenidos mediante residuos de café, mostraron una cinética de adsorción rápida (80% de adsorción para ambos iones metálicos en 20 min) y un tiempo de equilibrio de 40min., asimismo realizaron el estudio del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, resultando un valor óptimo de pH de 4 y 6.7, para el plomo y cadmio, respectivamente. Sin embargo, no se realizaron pruebas de regeneración del adsorbente (ciclos adsorción-desorción) ni se obtuvo la capacidad máxima de adsorción para ambos metales.

En el 2005, Minamisawa *et al.*, 2005, estudiaron la remoción de cadmio y cobre utilizando granos de café tostados de diferentes variedades y orígenes [65]. Se utilizó la variedad *Coffea Arabica* proveniente de: Brasil, Colombia y Guatemala; y la variedad *Coffea Robusta* proveniente de Indonesia. Los resultados obtenidos demostraron que sin importar la variedad o el origen de los granos de café, la capacidad de adsorción de cadmio y cobre fue la misma, 16 y 31.6 $\mu\text{mol/g}$ respectivamente; obteniéndose un 94% de

remoción en 30 min. En este trabajo se sugiere que los residuos de café actúan como intercambiadores iónicos tipo ácidos, debido a las capacidades de adsorción altas obtenidas a pH 2 y 3. Asimismo se sugirió que los componentes alcaloides contribuyen en mayor proporción a la capacidad de adsorción, que los compuestos celulósicos, sin indicar el porcentaje de contribución ni el tipo de interacción presente.

Tokimoto *et al.*, 2005, estudiaron la adsorción de plomo a bajas concentraciones (< 200 µg/L) sobre café molido proveniente de 5 diferentes tipos de granos de café: *Coffea Robusta* (Tailandia), *Coffea Arabica* proveniente de: Guatemala, Jamaica, Tanzania y Hawai [79]. Los resultados muestran que la cantidad de plomo adsorbido sobre café molido, no depende de la clase de granos de café, ni de la temperatura a la cual los experimentos fueron llevados a cabo. Con la finalidad de establecer un mecanismo de adsorción, el café molido fue tratado de tres formas diferentes: con ácido perclórico (café desnaturalizado), dietiléter (café desengrasado) o con agua en ebullición por 5 minutos. Los resultados muestran que al utilizar café molido desengrasado o hervido, la cantidad de plomo adsorbido disminuye. Asimismo se muestra que al desnaturalizar las proteínas del café con de ácido perclórico, la capacidad de adsorción disminuye considerablemente; lo anterior sugiere que las proteínas forman un rol importante en el proceso de adsorción del café. Además, se demostró que la cafeína y el ácido clorogénico no adsorben plomo de soluciones acuosas, con lo cual se excluye su participación en el mecanismo de adsorción.

Por otra parte, Utomo *et al.*, 2006, evaluaron la capacidad de los residuos de granos de café para adsorber metales pesados divalentes (cobre, zinc, cadmio y plomo) [80]. En el

estudio realizado en un sistema por lotes se obtuvo entre el 75 y 95% de adsorción de los metales pesados, sin especificar la capacidad de adsorción obtenida. Asimismo, el tiempo de equilibrio no es reportado, el cual es un parámetro importante en el diseño de un proceso de biosorción. En el sistema continuo, el punto de ruptura fue logrado a los 30 min. No obstante, este resultado podría maximizarse al realizar la variación de las condiciones de operación (altura de cama, concentración inicial de solución metálica, flujo volumétrico, entre otras). Los ciclos de adsorción-desorción para el cadmio y zinc mostraron la factibilidad de la regeneración del adsorbente (100% adsorbido, >97% desorbido, en 4 ciclos de adsorción-desorción) mediante soluciones de ácido clorhídrico (0.1M). Sin embargo, no se analizaron las pérdidas de peso del biosorbente después de los ciclos de adsorción-desorción, lo cual es un factor importante en la selección del eluente.

Kaikake *et al.*, 2007, estudiaron la adsorción de cadmio sobre granos de café desengrasados con etanol [81], obteniendo una capacidad máxima de 53 $\mu\text{mol/g}$ de café. La desorción del metal fue estudiada utilizando soluciones de ácido clorhídrico y ácido nítrico; aunque su efecto en la capacidad de adsorción no fue estudiado. En este estudio se sugiere que el café es un intercambiador catiónico sin realizar la evaluación de la capacidad de intercambio iónico del biosorbente.

La capacidad de la cáscara de café sin tratar para adsorber metales pesados fue evaluada por Oliveira *et al.*, 2008, obteniendo una capacidad de adsorción máxima de 69, 53, 119 y 110 $\mu\text{mol/g}$ para el zinc, cadmio, cromo y cobre, respectivamente [66]. En

este estudio se obtuvo un tiempo de equilibrio de 72h., siendo un valor alto en referencia con el obtenido por otros investigadores (~ 30 min.) [63, 65, 80,81].

Es importante mencionar que no se encontraron estudios previos sobre la cinética de adsorción de cobre sobre residuos de café en sistema por lotes. Los estudios de cinética realizados con residuos de café en un sistema continuo comprenden solamente la adsorción de cadmio y zinc, sin reportarse la adsorción de cobre y plomo en este tipo de sistemas. Asimismo, no se reporta el efecto de la velocidad de flujo volumétrico, ni la variación en la altura del lecho empacado; los cuales son factores importantes para obtener la mejor eficiencia en una columna empacada. Debido a que los estudios en esta materia son recientes, se dispone de poca información acerca del mecanismo de adsorción, aunado a la limitada variación de condiciones de operación que permitan maximizar la capacidad de adsorción. Por estas razones la presente propuesta considera el estudio de la remoción de metales pesados mediante residuos de café en sistemas por lotes y continuos, que incluirá la caracterización del proceso de biosorción con la finalidad de establecer el mecanismo de adsorción llevado a cabo.

2.3.3 Mecanismo de Biosorción

Para la fijación de metales pesados en la biosorción se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente [80]:

- a) Adsorción física: comprende los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. Este proceso es rápido y reversible.
- b) Intercambio iónico: los iones metálicos presentes en los polisacáridos de las biomásas (i.e., calcio, magnesio, potasio, etc.) son intercambiados por los iones metálicos presentes en la solución acuosa (i.e., cobre, plomo, etc.). El proceso es rápido y reversible.
- c) Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- d) Precipitación: se asocia a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos anteriormente señalados, siendo, en algunos casos, difícil explicar el mecanismo de adsorción que tiene lugar en un proceso de biosorción determinado [82].

El intercambio iónico es un mecanismo de biosorción que ha sido planteado por diversos investigadores como el proceso principal por el cual se adsorben los metales pesados en ciertos biosorbentes. Shin *et al.*, 2007, estudiaron el mecanismo de adsorción de cadmio sobre corteza y tronco de enebro [83]. Ellos encontraron que a $\text{pH} > 5$, la capacidad de adsorción de ambos materiales era mayor en comparación con la obtenida a condiciones ácidas ($\text{pH} = 2$). Este resultado obtenido fue atribuido a la disociación de los ácidos carboxílicos ($3.5 < \text{pK}_a < 5.5$), sugiriendo que estos grupos funcionales son los responsables de la biosorción de cadmio. Por otra parte, la liberación de calcio y sodio fue evaluada

durante la cinética de biosorción de cadmio, obteniendo relaciones de intercambio iónico (cadmio adsorbido/ calcio liberado) de 1.04 y 0.78 para la corteza y tronco de enebro, respectivamente. Sin embargo, el intercambio de sodio no fue detectado, indicando que el sodio no participa en el proceso de biosorción.

Cohen-Shoel et al., 2002, estudiaron la liberación de potasio, sodio, calcio y magnesio durante la adsorción de estroncio, obteniendo como resultados que el calcio y el magnesio son intercambiados por el estroncio desde los grupos carboxílicos de la pectina extraída de la biomasa *Azolla* [84]. Asimismo realizaron estudios del mecanismo de adsorción mediante el bloqueo de los grupos carboxílicos en la biomasa por metilación, y compararon su capacidad de biosorción con la de la biomasa sin modificar. Los resultados obtenidos mostraron que el bloqueo de los grupos carboxílicos conlleva a una disminución en la capacidad de adsorción de estroncio, sugiriendo así, el importante rol de estos grupos funcionales en el mecanismo de adsorción.

Por otra parte, Yasemin et al., 2007, consideraron al intercambio iónico como el principal mecanismo de biosorción de plomo, cadmio y níquel en aserrín de madera de nogal, basados en la estructura del biosorbente, el cual está constituido principalmente de lignina, taninos y otros compuestos fenólicos [85]. Consideraron además, que un ion metálico divalente se une a dos grupos hidroxilos adyacentes y dos grupos oxigenados, los cuales pueden donar dos pares de electrones a los iones metálicos, formando compuestos con un número de coordinación de cuatro y la liberación de dos iones hidrógeno en la solución. Lo anterior sugiere la existencia de dos fenómenos de biosorción responsables de la remoción de metales pesados en el aserrín: intercambio iónico y complejación. La

combinación de dos o más fenómenos de biosorción, ha sido planteada en diversos trabajos. Por ejemplo, Reddad et al., 2002, estudiaron el mecanismo de biosorción de metales pesados (plomo, cobre, zinc, cadmio y níquel) en pulpa de remolacha, evaluando la cantidad de iones calcio liberados durante los experimentos [62]. Los resultados indicaron que el níquel se adsorbe exclusivamente por un intercambio iónico con calcio, mientras que los demás metales lo hacen mediante una combinación de intercambio iónico y complejación. Además, sugieren que dos unidades carboxílicas de la misma cadena péptica están involucradas en la fijación de un catión metálico divalente, y que las interacciones del metal con algunos grupos hidroxílicos o con otros sitios complejantes de cadenas adyacentes no pueden ser excluidas. El porcentaje de iones metálicos unidos a la biomasa mediante complejación fue: 42% plomo, 40% cobre, 22% zinc y 10% cadmio.

Liu et al., 2011, explican la fijación de plomo sobre *Typha angustifolia* en función del pH de la solución metálica [86]. De acuerdo con estos autores, a pH ácidos (2-4), el plomo es adsorbido sobre la superficie de la biomasa principalmente por intercambio iónico y complejación. Mientras que a pH (4-6), los mecanismos asociados a la adsorción de plomo son intercambio iónico, complejación y la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los hidróxidos de plomo y el hidrógeno de los grupos funcionales. En el rango de pH de 6-8, se menciona que los mecanismos dominantes son los puentes de hidrógeno y la complejación (la cual es formada entre los orbitales de electrones no ocupados del plomo divalente y los pares de electrones solos en el orbital hibridado sp^3 de los átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos funcionales) mientras que el intercambio iónico es despreciable.

2.4 Justificación

La contaminación del agua por metales pesados es un problema grave a nivel mundial. En México, 1×10^{12} m³ de aguas residuales/año fueron descargadas de efluentes industriales en 2009. Estas descargas pueden contener una gran cantidad de metales pesados dependiendo del origen de las mismas. Los efectos adversos en la salud humana producidos por estos contaminantes comprenden desde debilidad muscular, malestares gastrointestinales, amnesia, ceguera, incluso pueden provocar la muerte. Diversas tecnologías de tratamientos de aguas han sido utilizadas para eliminación de metales pesados, tales como, precipitación química, electrodiálisis, ultrafiltración, intercambio iónico, adsorción y biosorción. Esta última se ha hecho popular en las últimas décadas debido a que los biosorbentes utilizados son económicos y ecológicos, presentando cierta selectividad por metales pesados. Los residuos agroindustriales (i.e., cáscara de arroz, té, granos de café, cortezas de árbol, etc.) han sido empleados como biomasa en la eliminación de metales pesados en décadas recientes. La capacidad de biosorción de estos materiales para eliminar los contaminantes puede ser debida a los compuestos orgánicos presentes en sus estructuras. El café es uno de los principales productos agrícolas utilizados en la industria de las bebidas, siendo Brasil el mayor productor de café a nivel mundial, mientras que México ocupa el quinto. Esto sugiere una alta disponibilidad de este material como fuente de biomasa.

En los países productores de café, los residuos constituyen una fuente de contaminación ambiental, y varias investigaciones se han realizado para la revalorización de los residuos de la industria cafetalera, entre las cuales se encuentra el uso de estos residuos como biosorbente de metales pesados (cadmio, cobre, plomo, zinc, etc.). Sin embargo, los estudios en esta área son muy recientes, y no hay información sobre el proceso de cinética de adsorción para algunos metales (i.e. cobre), ni se han realizado estudios de transferencia de masa, los cuales son importantes para propósitos de diseño del sistema de adsorción.

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la viabilidad de la utilización de residuos sólidos de café (café obtenido después de su uso en cafetera) como biosorbente para la eliminación de cadmio, cobre y plomo en soluciones acuosas. En este trabajo, los estudios de equilibrio y cinéticos se realizaron con el modelado de la isoterma y la cinética de adsorción para encontrar los parámetros asociados a estos procesos. Con la finalidad de elucidar el mecanismo de adsorción, técnicas de caracterización (titulaciones potenciométricas y análisis de infrarrojo) fueron utilizadas en conjunto con la evaluación de los iones desorbidos por la biomasa durante la adsorción de los metales pesados. Asimismo, se estudió la biosorción en un sistema continuo evaluando el efecto de la velocidad de flujo volumétrico y la altura del lecho empacado. Finalmente se evaluó la factibilidad de reutilizar este biosorbente tras varios ciclos de adsorción-desorción utilizando diversos eluentes.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVO DEL PROYECTO

3.1 Hipótesis

Los residuos sólidos de café son capaces de eliminar de manera eficiente el plomo, cobre y cadmio presentes en soluciones acuosas, además la capacidad de adsorción del biosorbente no será afectada por su regeneración, con lo cual hará factible su utilización en varios ciclos de adsorción y desorción.

3.2 Objetivo General

Determinar la capacidad de adsorción de plomo, cobre y cadmio sobre residuos sólidos de café en sistemas por lotes y continuos presentes en soluciones acuosas.

3.3 Objetivos Específicos

1. Caracterizar los residuos sólidos de café (RSC) utilizando diversas técnicas como espectroscopia de IR, fisisorción de nitrógeno, titulaciones potenciométricas y picnometría de helio.
2. Determinar las isotermas de adsorción de plomo, cobre y cadmio sobre residuos sólidos de café en sistema por lotes.
3. Determinar las cinéticas de adsorción de plomo, cobre y cadmio en sistemas por lotes, evaluando el efecto de la velocidad de agitación y concentración inicial de metal.
4. Obtener las curvas de ruptura de metales pesados en columnas empacadas variando el flujo volumétrico y la altura del lecho empacado para sistemas individuales.
5. Evaluar la regeneración del biosorbente vía la desorción química de los metales pesados en sistemas por lotes y columnas empacadas.
6. Determinar la biosorción competitiva de mezclas ternarias de los metales pesados en sistemas por lotes y en columnas empacadas.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales y Equipos

4.1.1 Reactivos

Soluciones valoradas de hidróxido de sodio 0.1 N (LeMont), ácido nítrico 0.1 N (LeMont). Estándares valorados de cadmio, cobre, plomo, magnesio, potasio, calcio y sodio. Ácido Cítrico (LeMont), cloruro de sodio (J.T. Baker), nitrato de cobre hidratado (J.T. Baker), nitrato de plomo anhidro (J.T. Baker), nitrato de cadmio (Fermont).

4.1.2 Equipo de Laboratorio

El equipo de laboratorio utilizado en el desarrollo experimental del presente estudio fue el siguiente:

- Espectrofotómetro de absorción atómica,

- Centrífuga,
- Incubadora con agitación,
- Estufa de secado con aire,
- Potenciómetro, Orion 3/Star, Mexico
- Balanza analítica, AnD/HR200
- Reactor tipo canastilla: El reactor tipo canastilla fue diseñado en material de acrílico y con malla porosa para las pruebas de biosorción.

4.2 Disposición de Residuos

Los residuos generados durante el desarrollo de este proyecto fueron dispuestos en contenedores específicos de acuerdo a lo establecido por el Departamento de Seguridad y Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

4.3 Preparación de Soluciones Metálicas

a) Soluciones individuales metálicas: soluciones stock de 1500 mg/L, fueron preparadas para las soluciones de cadmio, cobre y plomo; el pH de las soluciones stock fue ajustado a 2.5 con una solución de 0.1 M HNO₃, con la finalidad de evitar la precipitación de los metales. A partir de los stocks, diversas concentraciones de metal fueron preparadas

diluyendo un volumen apropiado en agua desionizada con la finalidad de obtener concentraciones en el rango de 0.1-1 mM.

b) Soluciones ternarias metálicas: a partir de las soluciones stock de cada metal, se tomó un volumen adecuado para obtener mezclas ternarias equimolares con una concentración de 0.1 mM. El pH de las soluciones fue ajustado a 4.5, utilizando una solución de 0.1 M HNO₃.

4.4 Estimación Analítica de la Concentración de los Iones Metálicos en Solución Acuosa

Las concentraciones de cadmio, cobre, plomo, calcio, magnesio, sodio y potasio en las muestras fueron medidas mediante espectrofotometría de absorción atómica en flama a una longitud de onda de 228.8, 324.7, 217.0, 422.7, 285.2, 589.0 y 766.5 nm, respectivamente. Cada experimento de adsorción fue llevado a cabo por duplicado, y los promedios fueron usados en el presente trabajo.

4.5 Preparación del Biosorbente

Los residuos sólidos de café utilizados en el presente trabajo, corresponden a los residuos de café restantes en el filtro de una cafetera ubicada en la Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Posterior a la recolección, los residuos son lavados con agua

desionizada, secados a temperatura ambiente y tamizados mediante una malla #35 ASTM. Los RSC fueron pre-tratados con 0.1 M NaOH a 40°C y agitación de 100 min⁻¹ durante 3 h. En seguida fueron lavados repetidamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH 6.0. Finalmente, los residuos sólidos de café pre-tratados (RSCT) fueron secados a 70°C durante 24 h y enfriados a temperatura ambiente.

4.6 Caracterización de los Residuos Sólidos de Café

La caracterización de los residuos sólidos de café fue realizada evaluando diversos aspectos de estos residuos. El primero de ellos fue la determinación del contenido de hidrógeno, carbono y nitrógeno mediante un analizador elemental (ECS CHNSO, modelo 4010). El contenido de cenizas fue determinado mediante un analizador termogravimétrico (Thermo Cahn, Versa Therm High Sensitivity). El área superficial específica fue medida mediante fisisorción de nitrógeno utilizando un analizador de superficie de área (Micromeritis, ASAP 2020). La identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los RSC fue llevada a cabo por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Perkin Elmer Spectrum 100) en un rango de longitud de onda de 650-4000 cm⁻¹. El contenido de fibra de los RSC (hemicelulosa, celulosa and lignina) fue obtenido mediante un análisis proximal, el cual está basado en una extracción secuencial de fibras propuesto por primera vez por Van Soest, 1963 [87]. Las titulaciones potenciométricas de los RSC fueron llevadas a cabo con la finalidad de cuantificar los grupos funcionales

presentes. Se utilizaron tubos cónicos de 50 mL con 5 g/L de RSC en agua desionizada (previamente burbujeada con nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono), a los cuales se añadieron diferentes volúmenes de ácido nítrico o hidróxido de sodio 0.1 M (Apéndice A). El volumen final de solución fue obtenido considerando las adiciones de las soluciones titulantes. Las muestras se agitaron a 200 min^{-1} , utilizando un agitador orbital y temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, el pH de equilibrio fue medido.

4.7 Biosorción de Metales Pesados en Sistema por Lotes

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en un reactor canastilla (Figura 1). El sistema consiste en un recipiente de vidrio de 1.2 L (10 cm de diámetro por 15 cm de alto), el cual es sumergido en un baño de temperatura constante a 25°C . Seis deflectores igualmente espaciados (2) de 1 cm de ancho fueron fijados en la pared del recipiente con la finalidad de prevenir la formación de vórtices. El material biosorbente fue colocado en una canastilla (3) que está unida a una flecha de acrílico, la cual fue colocada en el agitador mecánico (4). Cuando el agitador gira, la acción de la fuerza centrífuga produce un flujo circulante rápido de solución que entra por el fondo de la canastilla, saliendo a través de los orificios radiales de la misma [88]. Finalmente se colocó un electrodo para la medición del pH de la solución (5), con la finalidad de monitorear y controlar el pH a 4.5 con solución de NaOH 0.1 N.

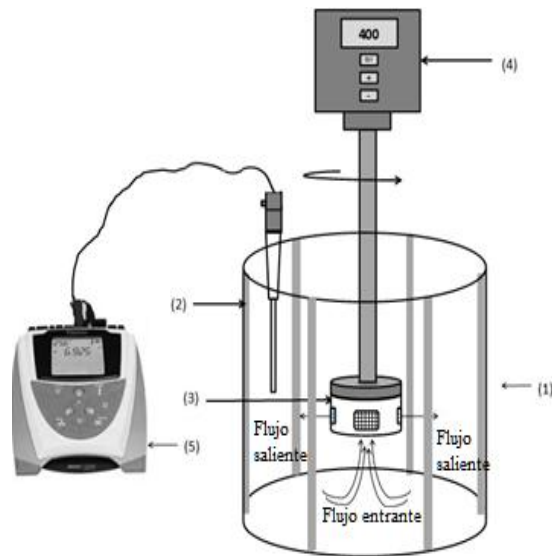


Figura 1. Sistema reactor-canastilla para los experimentos de biosorción por lotes.

Todos los experimentos de biosorción por lotes fueron llevados a cabo en el reactor canastilla bajo las siguientes condiciones experimentales: una cantidad fija de RSCT (0.75g) fue colocada en la canastilla del reactor para su hidratación durante 14 h con 1 L de agua acidificada (pH 4.5) a 400 min^{-1} , y una temperatura de 25°C . Posteriormente el agua fue reemplazada por agua nueva (0.5L) y fue agregada una solución concentrada de metal (0.25L) para obtener la concentración deseada después de la dilución a 0.75L. Se tomaron muestras a diferentes tiempos, y las concentraciones de metal fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción atómica (Thermo Scientific®).

4.7.1 Mecanismo de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.

La elucidación del mecanismo de biosorción fue realizada mediante la determinación de los iones liberados y biosorbidos durante el proceso de biosorción de los metales pesados estudiados. La biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) fue realizada en el sistema reactor-canastilla, con una dosis de adsorbente de 1g/L, velocidad de agitación de 400 min⁻¹, temperatura de 25°C y pH controlado de 4.5 y un tiempo de operación fue 90 min (garantizando que el sistema alcance el equilibrio). La concentración inicial de metal fue variada en un rango de 0.1-1.0 mM. Posteriormente, se tomaron muestras de 15 mL para su posterior análisis de concentración de Pb (II), Cu (II), Cd (II), K (I), Mg (II), Na (I) y Ca (II) mediante absorción atómica. La cantidad de iones hidrógeno liberados durante el proceso de biosorción, fue estimada mediante la cantidad de iones hidroxilo agregados para mantener el pH constante.

Asimismo, se realizó una prueba control, en donde se cuantificó la cantidad de iones K (I), Mg (II), Ca (II), Na (I) y H (I). Las condiciones experimentales anteriormente mencionadas fueron utilizadas en la prueba control, agregando un volumen de 750 mL de agua desionizada como blanco (es decir, sin solución metálica) al pH de 4.5, con una masa de 750 mg de biosorbente para obtener una dosis de adsorbente de 1 g/L.

La cantidad de iones liberados durante las pruebas de mecanismo de biosorción fue obtenida mediante la diferencia entre la cantidad de iones liberados durante la biosorción de los metales pesados y la prueba control.

4.7.2 Isotermas de Biosorción de Metales Pesados

Las isotermas de adsorción fueron llevadas a cabo variando la concentración inicial de metal en el rango de 0.1-1.0 mM a 400 min⁻¹, 25°C y pH 4.5 (Tabla 3). Se tomaron muestras en el equilibrio para su posterior análisis de calcio, magnesio, potasio, sodio y del metal pesado biosorbido (i.e., cadmio, cobre y plomo) mediante absorción atómica. La cantidad de ion metálico adsorbida en el equilibrio fue calculada como sigue:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_o y C_e son las concentraciones inicial y en el equilibrio (mM), respectivamente; V es el volumen de la solución en L; m es la masa de los RSCT en g; q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, mmol/g. En la determinación de la capacidad de adsorción al tiempo t (q_t), la concentración en el equilibrio de la Ec. (1), fue sustituida por la concentración al tiempo t (C_t).

Tabla 3. Condiciones experimentales para las isotermas de biosorción.

Experimento	C_o (mmol/L)	m (g)	V (L)	pH	1	T(°C)
1	0.1	0.75	0.75	4.5		25
2	0.2	0.75	0.75	4.5		25
3	0.4	0.75	0.75	4.5		25
4	0.5	0.75	0.75	4.5		25
5	0.7	0.75	0.75	4.5		25
7	0.9	0.75	0.75	4.5		25
8	1.0	0.75	0.75	4.5		25

4.7.3 Efecto de la Velocidad de Agitación sobre la Cinética de Biosorción

El efecto de la velocidad de agitación fue estudiado con el propósito de minimizar la resistencia a la transferencia de masa externa. La velocidad de agitación fue variada en un rango de 100-400 min^{-1} y la dosis de adsorbente (S/L) utilizada fue de 1g/L. Las condiciones experimentales son mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales para el efecto de la velocidad de agitación.

Experimento	γ (min^{-1})	S/L (g)	C_o (mmol/L)	pH	1	T(°C)
1	100	0.75	0.1	4.5		25
2	200	0.75	0.1	4.5		25
3	300	0.75	0.1	4.5		25
4	400	0.75	0.1	4.5		25

4.7.4 Efecto de la Concentración Inicial de Metal sobre la Cinética de Biosorción

La velocidad de la cinética de adsorción fue evaluada utilizando diferentes concentraciones iniciales de metal (0.1, 0.5 y 1 mM). La velocidad de agitación fue fijada en 400 min^{-1} , de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la velocidad de agitación. El pH de la solución fue controlado a 4.5, durante todo el tiempo de operación, mediante una solución de 0.1N NaOH, la temperatura y la dosis de adsorbente fueron de 25°C y 1g/L , respectivamente.

4.7.5 Regeneración del Biosorbente

Una parte primordial en la evaluación de la factibilidad de un biosorbente, es su utilización en varios ciclos de biosorción-desorción, razón por la cual, se realizaron las pruebas de regeneración de los RSCT utilizando 3 diferentes eluentes: un ácido inorgánico (0.1N HNO_3), un ácido orgánico (0.1N $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y una sal inorgánica (0.1N CaCl_2). Los experimentos de biosorción fueron llevados a cabo utilizando una dosis de adsorbente de 1 g/L y una concentración inicial de metal (Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+}) de 1 mmol/L , la temperatura fue fijada a 25°C y la velocidad de agitación a 400 min^{-1} . La cinética de biosorción fue terminada tras 90 min de operación. Posteriormente, se detuvo el agitador mecánico y se separó la canastilla de la solución metálica. La solución metálica remanente en los RSCT

fue removida mediante agua desionizada a pH 4.5. En seguida, el reactor y la canastilla fueron lavados para su posterior uso en las prueba de desorción.

Las pruebas de desorción fueron realizadas agregando 0.75 L de eluente a una concentración de 0.1N, la canastilla con los RSCT utilizados en el proceso de adsorción, fue sumergida en el eluente, durante un tiempo de operación de 30 min en la desorción con cloruro de sodio y ácido cítrico, y de 10 min en la desorción realizada con ácido nítrico. Posteriormente, la canastilla fue separada del reactor canastilla para proseguir con un lavada con agua desionizada, con la finalidad de remover el exceso de eluente.

El procedimiento anterior fue realizado durante cuatro ciclos de biosorción-desorción. En cada ciclo de biosorción se agregó una nueva solución de metal a una concentración de 0.1 mM. El pH fue monitoreado durante todos los ciclos de biosorción-desorción.

4.7.6 Cinética de Biosorción Multicomponente

Debido a que en la mayoría de los efluentes industriales, se encuentran presentes diversos metales pesados, se estudió la biosorción competitiva sobre los residuos sólidos de café pre-tratados. Estos experimentos fueron llevados a cabo utilizando una concentración equimolar de los metales pesados estudiados (0.1 mM), el pH se mantuvo controlado a 4.5, la temperatura en 25°C y la velocidad de agitación a 400 min⁻¹. El muestreo fue realizado a

diferentes intervalos de tiempo, hasta un tiempo de operación de 180 min. El análisis de concentración de los metales pesados fue realizado como se describe en secciones anteriores.

4.8 Biosorción de Metales Pesados en Columnas Empacadas

Los experimentos en columnas empacadas fueron realizados en una columna de borosilicato de 30 cm de alto y 1 cm de diámetro interno. Se utilizaron recipientes de vidrio como tanques de alimentación y de salida (Figura 2). La solución metálica fue administrada mediante una bomba peristáltica en flujo descendente. El proceso de biosorción en columna empacada fue dividido en tres etapas:

Lavado del adsorbente. Previo al cargado de la columna, los RSCT fueron acondicionados con agua ácida ($\text{pH} = 4.5$) durante 14 h en tubos cónicos de 50 mL a 25°C y 200 min^{-1} . Posteriormente los RSCT fueron separados de la solución ácida mediante filtración. En seguida, la columna fue empacada con una determinada cantidad de biosorbente y la altura del lecho fijo fue determinada. Luego se hizo pasar agua acidificada ($\text{pH} = 4.5$) a un flujo volumétrico de 4 ml/min hasta que el pH del efluente fue 4.5 (aproximadamente en 90 min.). El exceso de agua se drenó por el fondo de la columna sin permitir que el nivel del líquido disminuyera por debajo de la cama de biomasa. No se permitió la formación de burbujas de aire.

Curva de ruptura. Una solución metálica con una concentración de 0.1 mM y pH inicial de 4.5, se hizo pasar a través de la columna cargada con una determinada cantidad de RSCT, mediante una bomba peristáltica a un determinado flujo volumétrico. La alimentación fue realizada por la parte superior de la columna empacada.

Muestreo. Durante el tiempo de operación de la columna se tomaron muestras del efluente para su posterior análisis de concentración de metal y determinación de pH.

La totalidad de los experimentos de biosorción en columna empacada fueron realizados siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado.

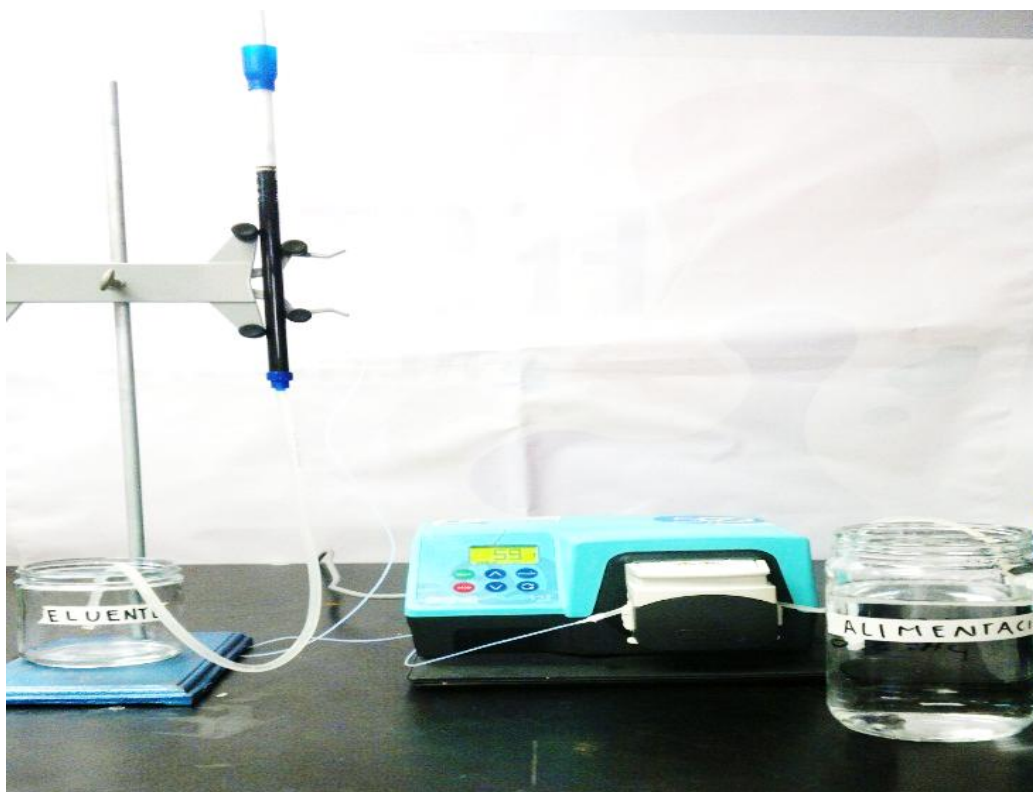


Figura 2. Sistema de columna empacada para los experimentos de biosorción en continuo.

4.8.1 Efecto de la Velocidad de Flujo sobre la Eficiencia de la Columna

Empacada

Para evaluar el efecto del flujo volumétrico en la eficiencia de la columna, se realizaron 4 variaciones de flujo para los tres metales estudiados (5.5, 7.3, 11 y 22 ml/min), mientras que la concentración inicial de metal fue fijada en 0.1 mM, el pH inicial fue de 4.5, una altura del lecho de 14 cm (2 g de RSCT) y la temperatura fue fijada a 25°C. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo durante el tiempo de operación para su posterior análisis de concentración de Cd (II), Cu (II) y Pb (II).

4.8.2 Efecto de la Altura de Lecho sobre la Eficiencia de la Columna

Empacada

La altura de lecho empacado fue variada con la finalidad de evaluar su efecto en la eficiencia de la columna. Las alturas de lecho utilizadas fueron 7, 14 y 21 cm, equivalentes a una cantidad de biomasa de 2, 3 y 4 g. El flujo volumétrico fue fijado a 5.5 ml/min, mientras que la concentración inicial de metal fue fijada a 0.1 mM, el pH inicial a 4.5 y la temperatura a 25°C.

4.9 Análisis de Regresión No-lineal

Los parámetros de los modelos utilizados para ajustar los datos experimentales de biosorción fueron obtenidos mediante regresión no-lineal, minimizando la suma de los errores al cuadrado (SSE, por sus siglas en inglés) a través de la herramienta Solver de Microsoft Excel ®. Los modelos utilizados en el presente trabajo son mostrados a detalle en la sección correspondiente a la discusión de resultados.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{sim} - q_{exp})^2 \quad (2)$$

Donde q_{sim} y q_{exp} representan la capacidad de adsorción teórica y experimental (mmol/g), respectivamente.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los RSC

5.1.1 Análisis Elemental y Contenido de Compuestos Lignocelulósicos

El análisis elemental de los RSC es mostrado en la Tabla 5. Los RSC tienen un alto contenido de grupos oxigenados (42.29 %) y un contenido de nitrógeno del 2.11 %, el cual es comparable con el contenido de cenizas (1.94%). Debido a que los RSC son residuos agroindustriales, el contenido de cenizas obtenido es un valor atribuible al contenido de minerales (Ca, K, Mg, Na, etc.) los cuales son elementos necesarios para el crecimiento de la planta. Asimismo, en la Tabla 5, se muestra el análisis elemental, reportado en literatura para diversas biomásas [89]. El contenido de oxígeno de los RSC es más alto comparado con los valores reportados para corteza de pino, tallo de sorgo y cáscara de arroz, mientras que para las mazorcas de maíz es el mismo valor. Los grupos oxigenados están

relacionados con el contenido de grupos carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, entre otros, los cuales han sido reportados como sitios de adsorción de metales pesados [90-91]. De acuerdo a los valores reportados en la Tabla 5, el contenido de nitrógeno de los RSC es más alto en comparación con los valores reportados para otros residuos mostrados en la misma tabla. El contenido de nitrógeno es atribuido a la presencia de proteínas en los residuos agroindustriales.

Tabla 5. Análisis último para diferentes biomásas en base seca.

Biomasa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Cenizas (%)
Corteza de pino	52.30	5.80	38.80	0.20	2.90
RSC	48.22	5.44	42.29	2.11	1.95
Mazorcas de maíz	46.20	7.60	42.30	1.20	2.70
Tallos de sorgo	40.00	5.20	40.70	1.40	15.60
Cáscara de arroz	38.50	5.70	39.80	0.50	15.50

Con la finalidad de determinar el contenido de compuestos lignocelulósicos de los residuos sólidos de café, se realizó el análisis proximal y los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 6. La celulosa está presente en mayor proporción en los RSC (46.1%) comparado con el contenido de hemicelulosa (34.6%) y lignina (9.1%). La hemicelulosa es un heteropolímero con una estructura base conformada de xilano (xilosa, arabinosa y ácidos glucurónicos). Los ácidos glucurónicos, presentes en la hemicelulosa, son ácidos carboxílicos similares a la glucosa pero con un grupo carboxilo en el carbono 6 (Figura 3) [92].

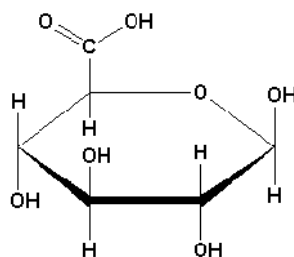


Figura 3. Estructura del β -D-ácido glucurónico.

Un contenido alto de hemicelulosa permite inferir un contenido alto de ácidos carboxílicos, los cuáles han sido reconocidos ampliamente en la literatura como sitios de biosorción de iones metálicos divalentes [93-95]. A partir de la Tabla 6, es posible observar que el contenido de hemicelulosa de los residuos sólidos de café obtenido en el presente trabajo es comparable al contenido de otros materiales lignocelulósicos, tales como cáscara de nuez, pasto varilla, entre otros [96].

Tabla 6. Análisis proximal para diferentes biomásas en porcentaje en peso.

Biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
RSC	46.10	34.60	9.10
Mazorcas de maíz	45.00	35.00	15.00
Pasto varilla	45.00	31.40	12.00
Paja de trigo	30.00	50.00	15.00
Cáscara de nuez	25-30	25-30	30-40

5.1.2 Efecto del Pretratamiento de los Residuos Sólidos de Café

En pruebas preliminares de biosorción de Pb (II) realizadas con los residuos sólidos de café sin tratar, se observó un cambio de coloración de la solución acuosa, pasando de incolora en su etapa inicial a amarillenta al final del experimento. Dicho comportamiento, puede atribuirse a la liberación de compuestos orgánicos presentes en los residuos agroindustriales. Entre los compuestos solubles de los residuos agroindustriales pueden encontrarse polifenoles (Figura 4), tales como, flavonoides (rutina, epicatequina, etc.) y ácidos hidroxicinámicos (ácido ferúlico, caféico y clorogénico) [97-99]. Diversas investigaciones demuestran la capacidad de los polifenoles como quelantes de iones metálicos de transición (i.e. Cu^{2+} , Cd^{2+}) [100-101], impidiendo que los iones metálicos se adsorban sobre la superficie de una biomasa. Es por ello, que se realizó un pretratamiento a los RSC con la finalidad de liberar los compuestos solubles presentes en dichos residuos, mediante la realización de una hidrólisis alcalina. Posterior al pretratamiento, la solución acuosa permaneció incolora durante y después de realizados los experimentos de biosorción.

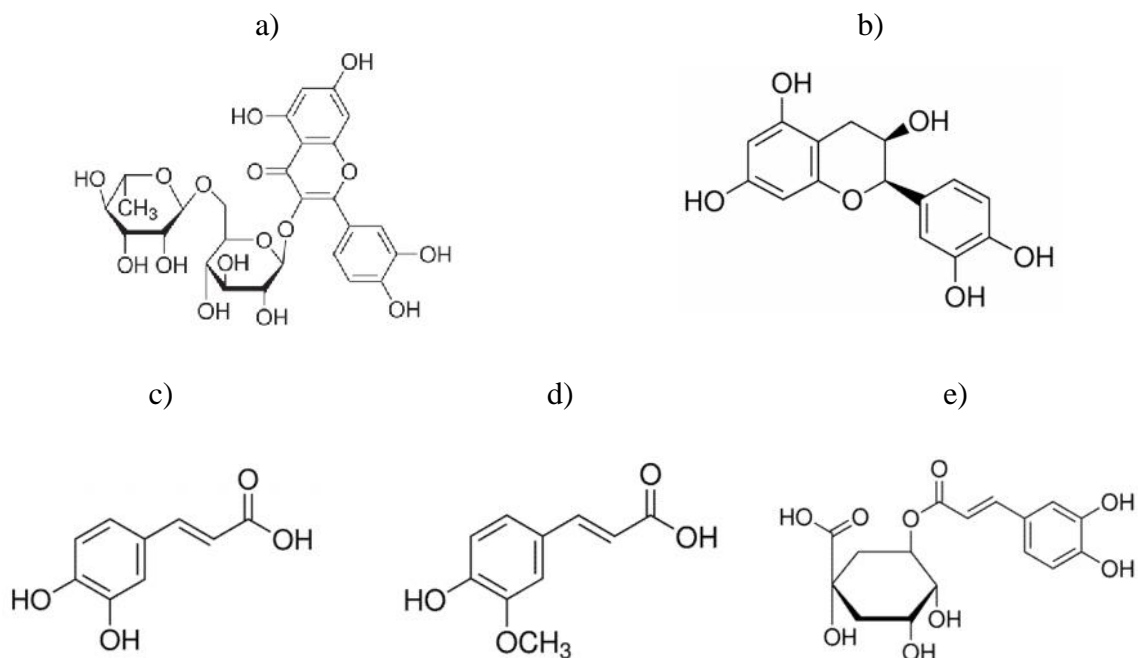


Figura 4. Estructuras de compuestos solubles en residuos agroindustriales. a) Rutina, b) epicatequina, c) ácido caféico, d) ácido ferúlico, e) ácido clorogénico. Fuente: Sigma-Aldrich [102-106]

Otro efecto relacionado con el pretratamiento alcalino es el hinchamiento de la biomasa, lo que conduciría a un aumento en el tamaño de poro, aumentando la difusión de los iones metálicos en los poros del biosorbente, lo que permitiría un aumento en la capacidad de biosorción. Es por ello que se determinó el área superficial de los RSC antes y después del pretratamiento. Después del pretratamiento alcalino el área superficial aumentó 4.25 veces ($0.3572 \text{ m}^2/\text{g}$), comparado con el valor de los RSC sin tratar ($0.084 \text{ m}^2/\text{g}$). El incremento en el área superficial del biosorbente puede explicarse debido a la acción producida por la hidrólisis alcalina sobre los RSC, la cual consiste en un descenso de la

cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una ruptura de la estructura de la lignina. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa podría estar basada en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina [107].

Por otra parte, se realizó un estudio de infrarrojo a los RSC antes y después del pretratamiento con la finalidad de determinar los principales grupos funcionales presentes en estos residuos y los posibles cambios provocados por el pretratamiento. A partir de la Figura 5 se observan desplegadas las bandas de absorción características de los principales grupos funcionales presentes en la superficie de los RSC, las cuales pueden ser divididas en cuatro regiones: a) la banda correspondiente al estrechamiento de los grupos alcohólicos O-H (presentes en la región de 3400 cm^{-1}), b) el estrechamiento del enlace C-H de los grupos aromáticos metoxilados ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), c) el estrechamiento del enlace C=O de los grupos carboxílicos ($1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) y d) el estrechamiento del enlace glucosídico C-O-C de los polisacáridos ($1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

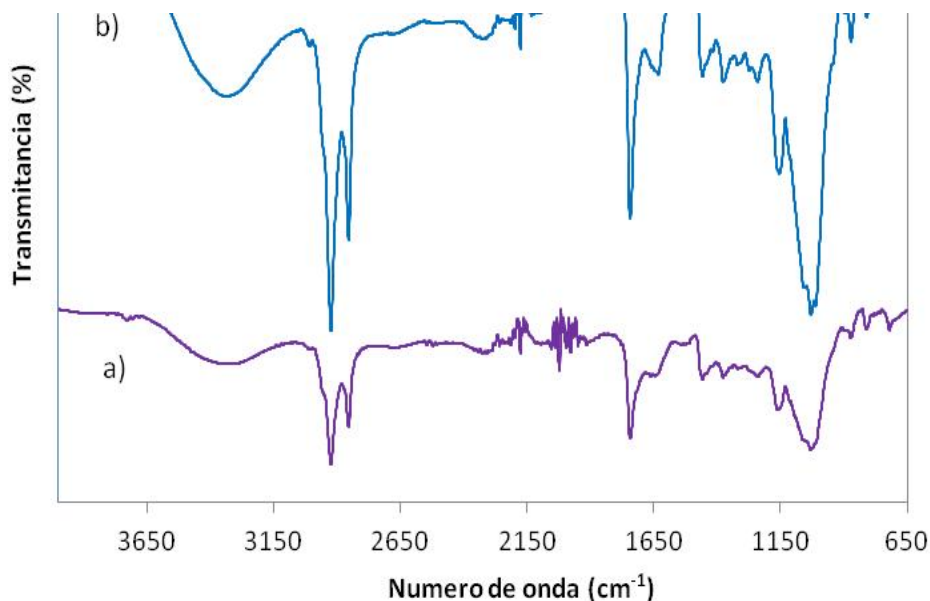


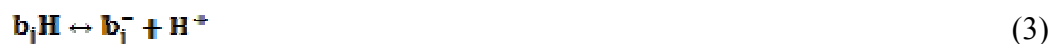
Figura 5. Espectro de infrarrojo de los residuos sólidos de café: a) antes del pretratamiento y b) después del pretratamiento alcalino.

El espectro de infrarrojo de los residuos sólidos de café pretratados (RSCT) muestra cambios significativos en la superficie de la biomasa generados por el pretratamiento. Las bandas de absorción a 1665 y 1750 cm^{-1} , las cuales son atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico en los carbonilos, son más intensas en comparación con las obtenidas para los RSC antes del pretratamiento. Esto puede ser atribuido al aumento de los grupos carboxílicos sobre la biomasa modificada. La acción de la hidrólisis alcalina genera el rompimiento de los enlaces ésteres, provocando la formación de grupos carboxílicos y hidroxílicos sobre la superficie de la biomasa [108, 109]. La formación de más grupos

hidroxílicos es confirmada también en el espectro de infrarrojo de los RSCT, una banda fuerte y ancha en intensidad es mostrada en el rango de 3000 a 3700 cm^{-1} .

5.1.3 Determinación de los sitios activos de los RSCT

El contenido de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio fueron determinadas utilizando un método propuesto por Yun et al., 2001 [110]. Este método considera la reacción de disociación de los grupos funcionales y las constantes de equilibrio dadas por las siguientes ecuaciones:



$$K_j = \frac{[b_j^-][H^+]}{[b_jH]} \quad (4)$$

La concentración total de los grupos funcionales ($[b_j]_T$) es igual a la suma de los grupos funcionales protonados ($[b_jH]$) y ionizados ($[b_j^-]$). Los grupos protonados pueden ser expresados utilizando la Ec. (3) como sigue:

$$[b_jH] = \frac{[b^-][H^+]}{[K_j]} \quad (5)$$

Por lo tanto:

$$[b_j]_T = [b_jH] + [b_j^-] \quad (6)$$

En los experimentos de titulación, la condición de electroneutralidad debe ser satisfecha:

$$[Na^+]_{agregado} + [H^+] = \sum_i^n [b_i^-] + [OH^-] \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (4, 6 y 7) puede ser obtenido el modelo para la estimación de la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio (K_j) mediante la siguiente ecuación:

$$[OH^-]_{agregado} = \sum_{j=1}^n \left(\frac{b_j X}{1 + \frac{[H^+]}{K_j}} \right) + \frac{K_w}{[H^+]} [H^+] \quad (8)$$

Donde b_j y X representan la cantidad de grupos funcionales específicos por unidad de masa de la biomasa (mmol/g) y la concentración de biomasa (g/L), respectivamente. Para determinar el número de grupos funcionales, el modelo de titulación fue simultáneamente ajustado a la curva entera de la titulación potenciométrica de los RSCT (Figura 6) mediante la minimización de la función error mostrada en la Sec. 4.9.

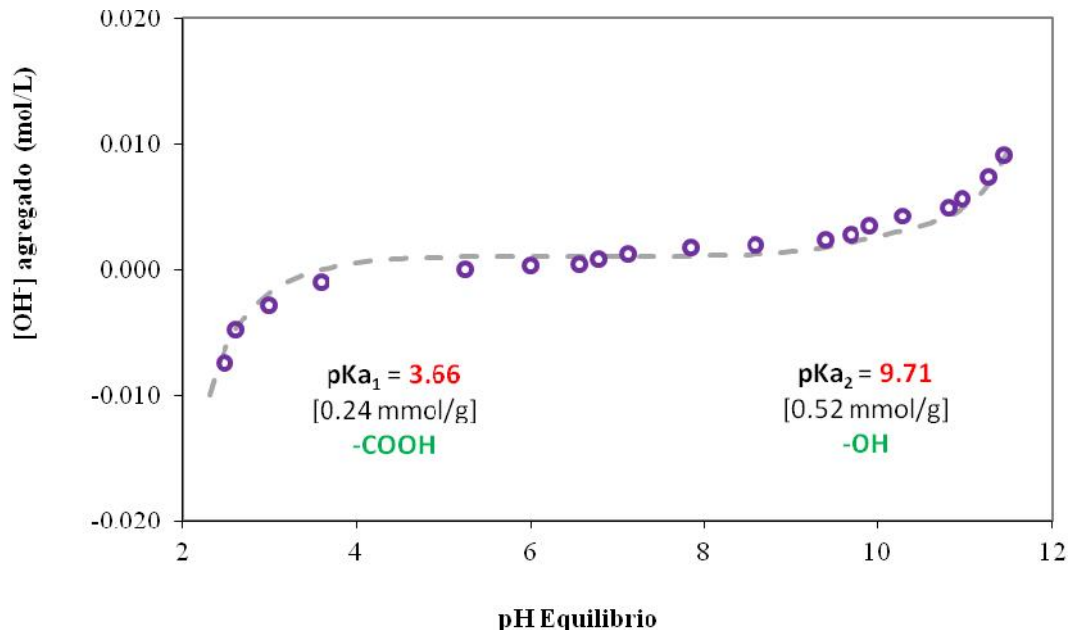


Figura 6. Titulaciones potenciométricas de los RSCT.

El modelo de titulación con dos sitios activos fue capaz de describir la curva de titulación completa con error de 0.017, indicando que los RSCT presentan al menos dos tipos de grupos funcionales en su superficie. El logaritmo natural negativo de las constantes de equilibrio (pK_H) para la unión del protón con el primer y segundo grupo fueron estimadas en 3.66 and 9.71, respectivamente. Los grupos carboxilos tienen valores de pK_a entre 3.0 y 7.0 [111] por lo tanto, el primer grupo puede ser atribuido a los grupos carboxilos de los ácidos carboxílicos. El segundo grupo funcional puede ser atribuido a los grupos hidroxilos (o fenólicos) que generalmente muestran valores de pK_a entre 9.5 and 10.5 [111].

A partir de la Figura 6, es posible observar que el contenido de los grupos hidroxilos es el doble en comparación del contenido de los grupos carboxilos. Si el total de los grupos carboxilos e hidroxílicos participaran en el proceso de biosorción de iones metálicos divalentes, se esperaría una capacidad máxima de biosorción de 0.38 mmol/g. La capacidad máxima de biosorción de los RSCT será tratada en las secciones posteriores.

5.2 Mecanismo de biosorción de los RSCT

Con la finalidad de elucidar el mecanismo de biosorción de los RSCT, se monitoreó la cantidad de iones liberados (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+) durante las pruebas de biosorción. Asimismo, se cuantificó la cantidad de iones liberados durante una prueba control, es decir, sin solución metálica, para poder estimar la cantidad de iones correspondiente al intercambio iónico (la cantidad liberada durante el control fue restada de la cantidad liberada durante las pruebas de biosorción y el resultado es llamado cantidad de iones intercambiados) mediante las siguientes ecuaciones:

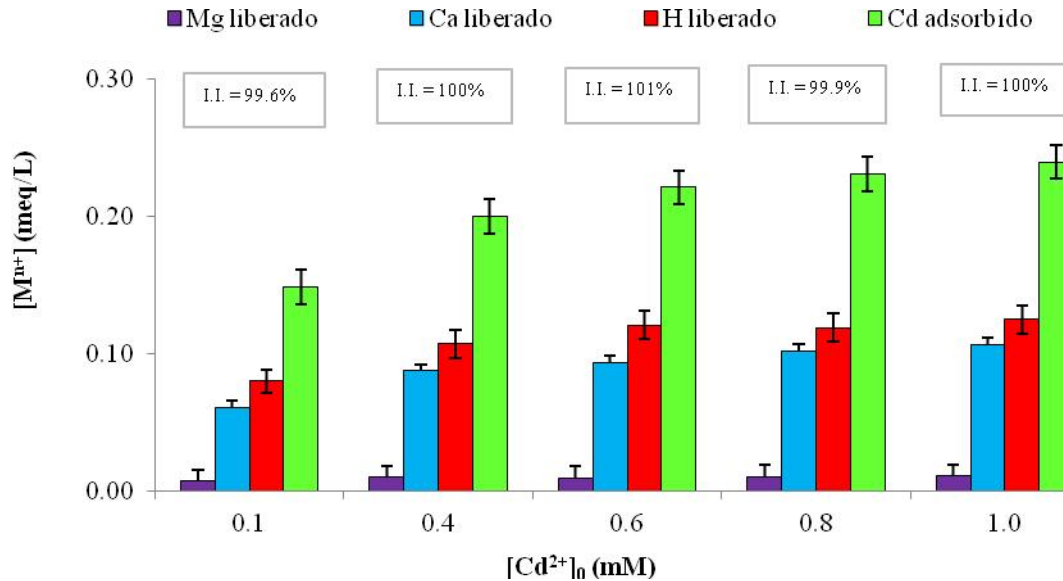
$$I.I. = \frac{n_{int}}{n_{ads}} \times 100\% \quad (9)$$

$$n_{int} = n_{lib,ads} - n_{lib,c} \quad (10)$$

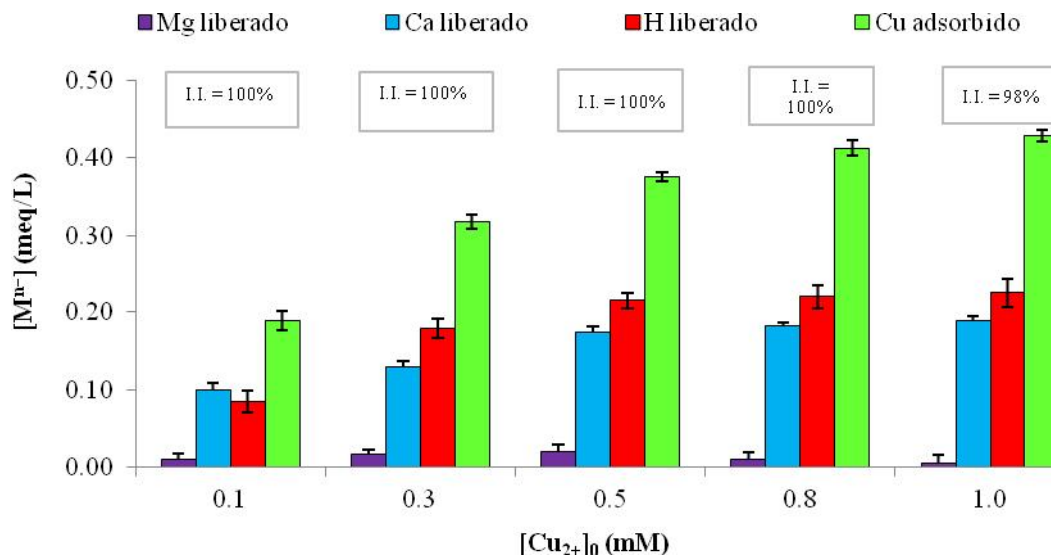
Donde I.I. representa el porcentaje de intercambio iónico, n_{int} son los moles de los iones intercambiados durante el proceso de biosorción, n_{ads} representa la cantidad de iones metálicos pesados biosorbidos, $n_{\text{lib,ads}}$ y $n_{\text{lib,c}}$ son los moles liberados durante el proceso de biosorción y durante la prueba control, respectivamente.

En la Figura 7, se muestra el porcentaje de intercambio iónico durante la biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.

a)



b)



c)

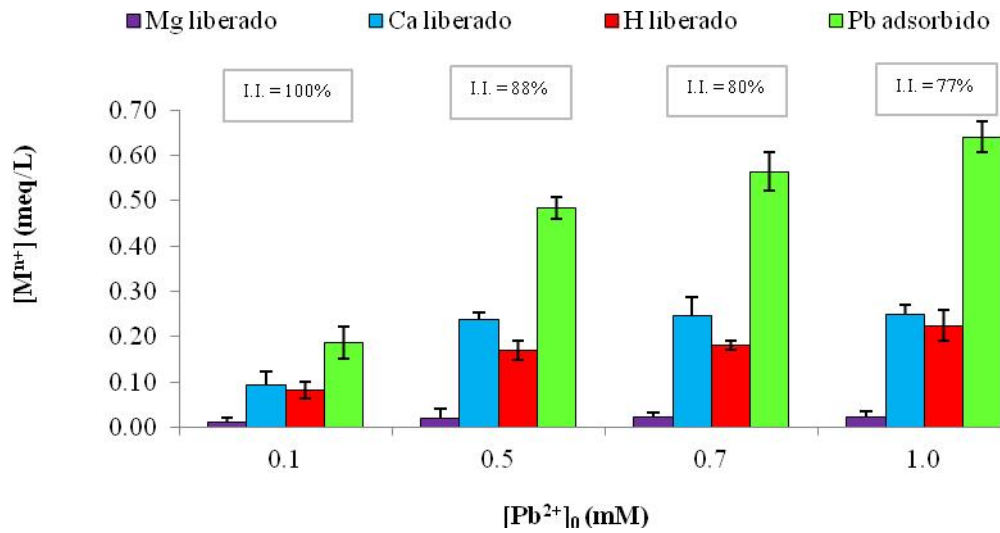


Figura 7. Cantidad de iones intercambiados durante la biosorción de metales pesados en los RSCT.

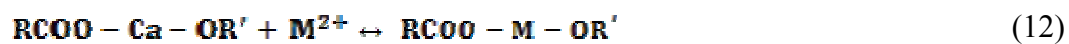
A partir de la Figura 7 a) y b), correspondiente a la biosorción de Cd (II) y Cu (II), es posible observar que estos iones metálicos son intercambiados en mayor proporción por iones hidrógeno (53%) y calcio (42.4 y 43.72%, respectivamente), mientras que el magnesio participa en una menor medida en el intercambio iónico con el Cd (II) y Cu (II) (4.6 y 3.95 %, respectivamente). Asimismo se puede observar que el porcentaje de intercambio iónico total es del 100% en promedio a las diferentes concentraciones iniciales de Cd (II) y Cu (II). Lo anterior permite suponer un mecanismo de biosorción de intercambio iónico debido principalmente a los protones y el calcio presentes en la biomasa. La máxima cantidad de Cd (II) y Cu (II) biosorbida es de 0.24 y 0.42 meq/g, respectivamente.

Asimismo se obtuvieron los resultados para la biosorción de Pb (II), mostrados en la Figura 7 c). El porcentaje de intercambio iónico con el Mg (II) fue del 4.84%, mientras que el intercambio con los protones (H^+) consistió en el 38.15 % y el intercambio con los iones Ca (II) fue del 44.67%, obteniéndose así un 87.63% de intercambio iónico total. Lo anterior permite deducir un mecanismo de biosorción llevado a cabo principalmente por intercambio iónico con los iones presentes en los RSCT. Sin embargo, a diferencia del Cd (II) y del Cu (II), conforme se aumenta la concentración inicial de Pb (II), el mecanismo de biosorción deja de ser enteramente un intercambio iónico, propiciándose otros tipos de mecanismo de biosorción, como podría ser la complejación de los iones Pb (II) con los grupos funcionales de la biomasa (i.e. hidroxílicos). La cantidad máxima de biosorción para el Pb (II) fue de 0.64 meq/g.

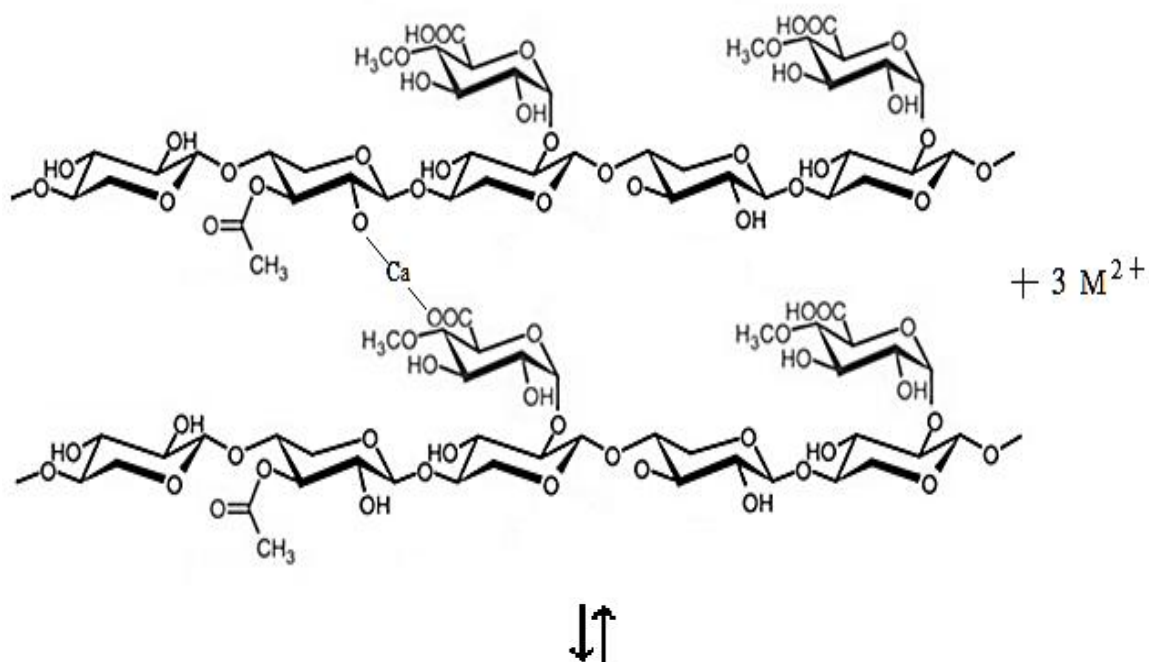
Es importante mencionar que no se presentó intercambio iónico con los iones sodio y potasio, por lo cual se descarta la participación de estos iones en el mecanismo de biosorción tanto de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los residuos sólidos de café pretratados.

Por otra parte, es importante mencionar también, que el contenido de grupos carboxílicos presentes en los RSCT (0.24 meq/g) es igual o menor a la cantidad máxima biosorbida de los iones metálicos divalentes (0.24 meq/g para Cd^{2+} , 0.46 meq/g para Cu^{2+} y 0.64 meq/g para Pb^{2+}). Lo anterior puede ser explicado al considerar que los RSCT presentan grupos hidroxílicos los cuales pueden intercambiar iones hidrógeno por iones divalentes, participando así en el proceso de biosorción.

Los resultados obtenidos en las pruebas de biosorción con los RSCT (Figura 8) permiten plantear un mecanismo de biosorción basado en el intercambio iónico con los iones calcio y con los protones (iones hidrógeno) que se encuentran en las redes poliméricas de los RSCT. Estos iones pueden estar unidos a los grupos carboxílicos y/o hidroxílicos de los ácidos glucurónicos [112-114] presentes en la estructura de los RSCT, los cuales pueden ser intercambiados por iones metálicos divalentes (i.e. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}). Estos resultados, coinciden con los obtenidos por diversos investigadores donde se plantea el intercambio iónico como el principal mecanismo de biosorción de diferentes biomásas [115-117]. En base a los resultados previamente mostrados, se propone un mecanismo de biosorción llevado a cabo por intercambio iónico de iones hidrógeno y calcio con los iones Cd (II) y Cu (II), y es representado por las siguientes ecuaciones:



Donde R y R' denotan los grupos arilos o alquilos de la estructura de los RSCT. El mecanismo propuesto es esquematizado en la Figura 9.



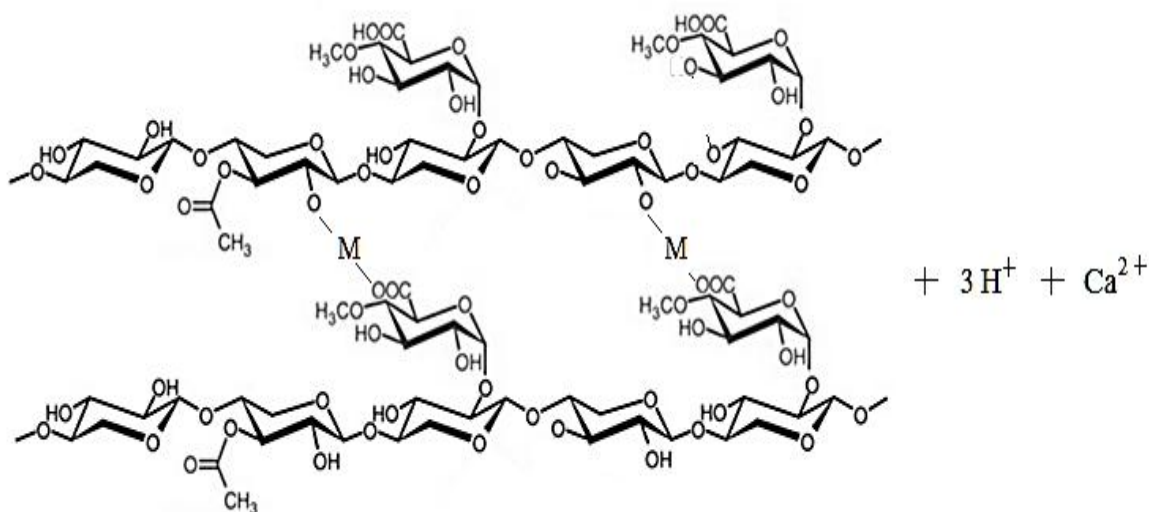


Figura 8. Esquema de la biosorción de iones metálicos divalentes sobre los RSCT.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 7 c) el proceso de biosorción de Pb (II) es llevado a cabo mediante intercambio iónico en un 100% a concentraciones bajas de metal (0.1 mmol/L), mientras que a concentraciones mayores el intercambio iónico disminuye de 88% a 77% al aumentar la concentración inicial de Pb (II) de 0.5 a 1 mmol/L. Esto sugiere que el proceso de biosorción de Pb (II) es llevado a cabo por más de un mecanismo de biosorción, incluyendo la complejación de los iones Pb (II) con los grupos funcionales de la biomasa. Por lo cual, el mecanismo de biosorción de Pb (II) es representado por las Ec. (11)-(13) para concentraciones bajas de metal (0.1 mmol/L) y por las Ec. (11)-(14) para concentraciones mayores a 0.1 mmol/L.



Donde BL denota los grupos funcionales de la biomasa con un grupo ligando (i.e., N o O en los grupos amino o hidroxílicos, respectivamente).

De acuerdo a los resultados previamente mostrados, los RSCT presentan una afinidad por los iones metálicos divalentes en el siguiente orden: Pb (II) > Cu (II) > Cd (II). La fuerza de unión de los iones metálicos a un biopolímero es dependiente de las propiedades de dichos iones. La teoría de ácidos-bases duros y suaves (HSAB por sus siglas en inglés) ha sido utilizada para explicar la afinidad de diversos iones sobre superficies de adsorción [118-120], dicha teoría categoriza a los iones metálicos y a los ligandos en duros o suaves (A ó B, respectivamente). Esta teoría establece que un ácido duro tendrá afinidad por una base dura, mientras que un ácido suave se asociará con una base suave [121]. De acuerdo a esta teoría, el ion Cd (II) está clasificado como suave (dureza de 10.3 eV), mientras que los iones Cu (II) y Pb (II) son clasificados como iones intermedios-suaves (con valores de dureza de 8.3 y 8.5 eV, respectivamente); debido a que los valores de dureza para estos iones son muy cercanos entre sí, es difícil aplicar esta teoría para diferenciar la afinidad de estos iones hacia la biomasa. Diversos investigadores han utilizado relaciones lineales entre las energías libres o las velocidades de formación de complejos y una variedad de propiedades de los metales pesados, tales como: el radio del ion hidratado, el radio iónico o el logaritmo de la constante de la primera hidrólisis del metal [62, 122]. Sin embargo, los valores de ion hidratado para los metales de estudios no

presentan diferencias significativas que puedan establecer la afinidad de estos metales (los radios del ion hidratados para Cd (II), Cu (II) y Pb (II) son: 0.426, 0.419 y 0.401 nm, respectivamente). En el presente estudio se utilizaron los valores de la constante de la primera hidrólisis de los metales pesados (K_i) como posible causa de la afinidad que presentan los RSCT por esos iones metálicos divalentes. Una constante de hidrólisis alta genera un bajo grado de solvatación de los iones metálicos permitiendo un mejor acercamiento a la superficie del sólido, exhibiendo así, una mayor biosorción [123-124]. En la Figura 9, se presentan las capacidades de biosorción máximas en función de los valores de los logaritmos de las constantes de las primeras hidrólisis de los metales.

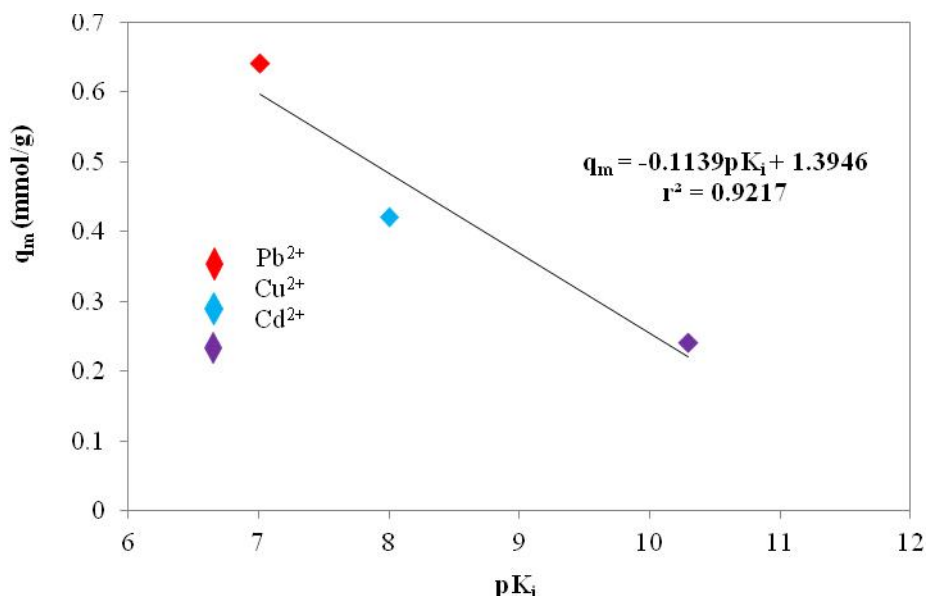


Figura 9. Correlación entre la máxima capacidad de biosorción del metal, q_m , y la constante de hidrólisis de los metales pesados.

A partir de la Figura 9, es posible observar que los logaritmos de las constantes de la primera hidrólisis de los iones metálicos están en el siguiente orden: $\log K_{Pb} > \log K_{Cu} > \log K_{Cd}$, lo cual sustenta la afinidad mostrada por los RSCT sobre estos iones metálicos divalentes.

5.3 Estudios de Equilibrio de los RSCT en Sistema por Lotes

Los estudios de equilibrio de biosorción fueron llevados a cabo para obtener la máxima capacidad de biosorción de los RSCT. Las isotermas de biosorción son mostradas en la Figura 10. Las isotermas son cóncavas con respecto al eje de la concentración de equilibrio (C_e), aumentando rápidamente a bajos valores de C_e y posteriormente alcanzando un plateau de saturación horizontal. La capacidad de biosorción en la zona de saturación fue de 0.12, 0.21 y 0.32 mmol/g para los iones de Cd (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente.

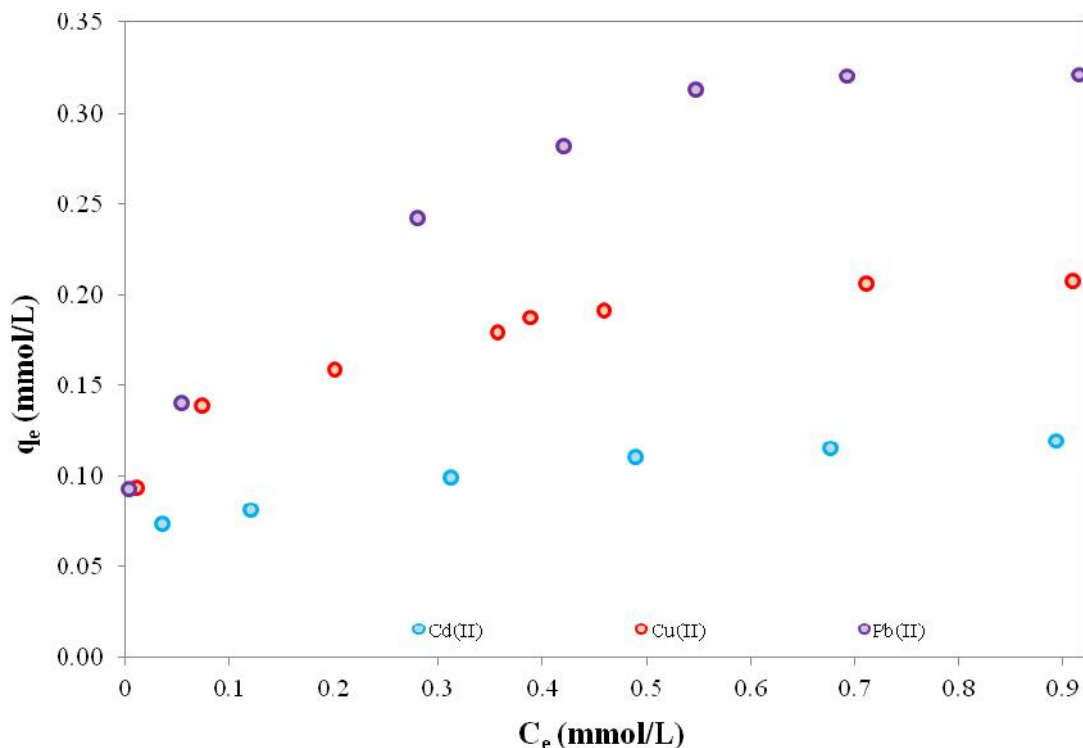


Figura 10. Isothermas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.

Las capacidades de biosorción de los RSCT para la remoción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) en la saturación, han sido comparadas con las reportadas en la literatura para otros adsorbentes y los valores son mostrados en la Tabla 7. Las capacidades máximas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) son 4, 2.63 y 4 veces mayores a las obtenidas mediante carbón activado granular. Sin embargo, debe ser mencionado que las máximas capacidades de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) son 16, 6 y 5 veces menores que las capacidades reportadas para resinas de intercambio iónico, no obstante el costo de estas resinas (\approx \$2400/kg) representa una gran desventaja para su utilización en tratamientos de agua de bajo costo.

Tabla 7. Comparación de la máxima capacidad de biosorción de diferentes adsorbentes (mmol/g).

Adsorbente	Cd (II)	Cu (II)	Pb (II)	Referencia
Amberlita 200	2.00	1.40	1.70	[125]
Amberlita IRC-718	2.30	2.00	1.40	[125]
Carbón activado granular	0.03	0.08	0.08	[126]
Carbón activado en polvo	0.03	0.07	0.13	[126]
Mazorcas de maíz	0.08	0.12	0.04	[125]
Café molido	0.10	0.03	0.24	[80]
Cascarilla de café	0.06	0.12	-----	[66]
Granos de café tostados	0.02	0.03	-----	[63]
RSCT	0.12	0.21	0.32	Presente estudio

Por otra parte, se realizó el análisis de los datos de equilibrio debido a su importancia en el desarrollo de una ecuación que pueda ser usada para propósitos de diseño [127]. Los datos experimentales de equilibrio pueden ser ajustados a modelos matemáticos que relacionan la capacidad de adsorción y la concentración en el equilibrio. Considerando que el mecanismo de biosorción es propuesto como un intercambio iónico, se modeló el equilibrio de biosorción mediante el intercambio iónico entre los cationes presentes en los RSCT y los iones presentes en la fase acuosa. La reacción es representada como sigue:



Donde M^{2+} representa el metal divalente (i.e. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), HB representa los sitios de biosorción protonados, B representa los sitios de biosorción (i.e. hidroxílicos,

carboxílicos) y CaB_2 representa los sitios de biosorción neutralizados con los iones calcio.

La normalidad total es expresada por la Ec. (17):

$$C^o = C_M + C_H + C_{Ca} \quad (17)$$

Donde C^o es la normalidad total en meq/L, C_M es la concentración de iones metálicos en meq/L (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), C_H y C_{Ca} son las concentraciones de iones hidrógeno y calcio en meq/L, respectivamente. Debido a que los sitios de biosorción se consideran ocupados por los iones inicialmente retenidos por los RSCT, la cantidad de sitios activos es la suma de las concentraciones en la fase sólida de los iones involucrados, representada por la Ec. (18):

$$Q_B = q_M + q_H + q_{Ca} \quad (18)$$

Donde Q_B es la cantidad de sitios activos en meq/g, q_M , q_H y q_{Ca} representan la cantidad de iones metálicos pesados (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), hidrógeno y calcio, en meq/g, respectivamente. La fracción equivalente de un componente en la fase líquida x_i es el relación entre su concentración en la fase líquida (C_i , en meq/L) y la normalidad de la solución líquida (C^o):

$$x_i = \frac{C_i}{C^0} \quad (19)$$

De manera similar se obtiene la fracción en la fase sólida y_i , se obtiene de la relación entre la concentración en la fase sólida (q_i en meq/g) y la concentración de la solución en la fase sólida (Q_E en meq/q):

$$y_i = \frac{q_i}{Q_E} \quad (20)$$

La suma de las fracciones equivalentes en ambas fases deberá ser igual a 1:

$$x_M + x_H + x_{Ca} = 1 \quad (21)$$

$$y_M + y_H + y_{Ca} = 1 \quad (22)$$

Donde x_M , x_H y x_{Ca} representan las fracciones de ion metálico pesado, hidrógeno y calcio en la fase líquida, respectivamente; mientras que y_M , y_H y y_{Ca} , representan las fracciones del ion pesado, hidrógeno y calcio en la fase sólida. El factor de separación representa la selectividad relativa de una especie sobre otra, por lo que los factores de separación son definidos como siguen:

$$\alpha_H^M = \frac{Y_M X_H}{X_M Y_H} \quad (23)$$

$$\alpha_{Ca}^M = \frac{Y_M X_{Ca}}{X_M Y_{Ca}} \quad (24)$$

Donde α_H^M y α_{Ca}^M representan los factores de separación entre el ion metálico y el protón, y entre el ion metálico y el ion calcio, respectivamente. El factor de separación ha sido utilizado por diversos autores para describir las relaciones de equilibrio en el intercambio iónico multicomponente [128-130]. Combinando las Ec. (21-24) se obtiene el modelo de equilibrio de intercambio iónico:

$$Y_M = \frac{\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M X_M}{X_M (\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M - \alpha_H^M) + X_H (\alpha_H^M + \alpha_{Ca}^M) + \alpha_H^M} \quad (25)$$

En la Figura 11 se muestran las isotermas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) y las simulaciones realizadas mediante el modelo de equilibrio de intercambio iónico representado por la Ec. (25) (líneas punteadas). En la Tabla 8, se resumen los porcentajes de error y los parámetros asociados al modelo. El modelo predice satisfactoriamente las isotermas de biosorción de los iones metálicos divalentes estudiados de acuerdo al porcentaje de error bajo (<7.5%). Los valores de los factores de separación para los tres iones metálicos estudiados son mayores a la unidad, indicando que la biomasa tiene una mayor afinidad por el ion metálico que por el protón y el ion calcio, favoreciendo la

biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II). Por otra parte, al comparar los factores de separación de cada metal, se observa una tendencia general, $\alpha_H^M > \alpha_{Ca}^M$ indicando que el protón es intercambiado por el ion metálico con mayor facilidad que por el ion calcio. Lo anterior puede explicarse al considerar que el factor de separación depende de dos factores: la carga iónica y el radio del ion hidratado. En el caso del factor de separación entre el metal y el protón, la afinidad por el ion metálico se debe a la diferencia en las cargas, ya que el metal tiene carga (+2) mientras que el protón tiene carga (+1). Sin embargo, la diferencia de cargas entre el ion metálico y el calcio es igual a cero, por lo que la afinidad por el ion metálico se explica considerando el ion hidratado del metal, el cual es menor respecto al valor del ion calcio, por ejemplo, el radio de ion hidratado del plomo es de 0.402, mientras que el del calcio es de 0.642, asimismo los radios de ion hidratado del cobre y cadmio son de 0.419 y 0.425, respectivamente, los cuales son menores al radio hidratado del ion calcio, razón por la cual los iones cobre y cadmio son preferidos por la biomasa sobre el ion calcio.

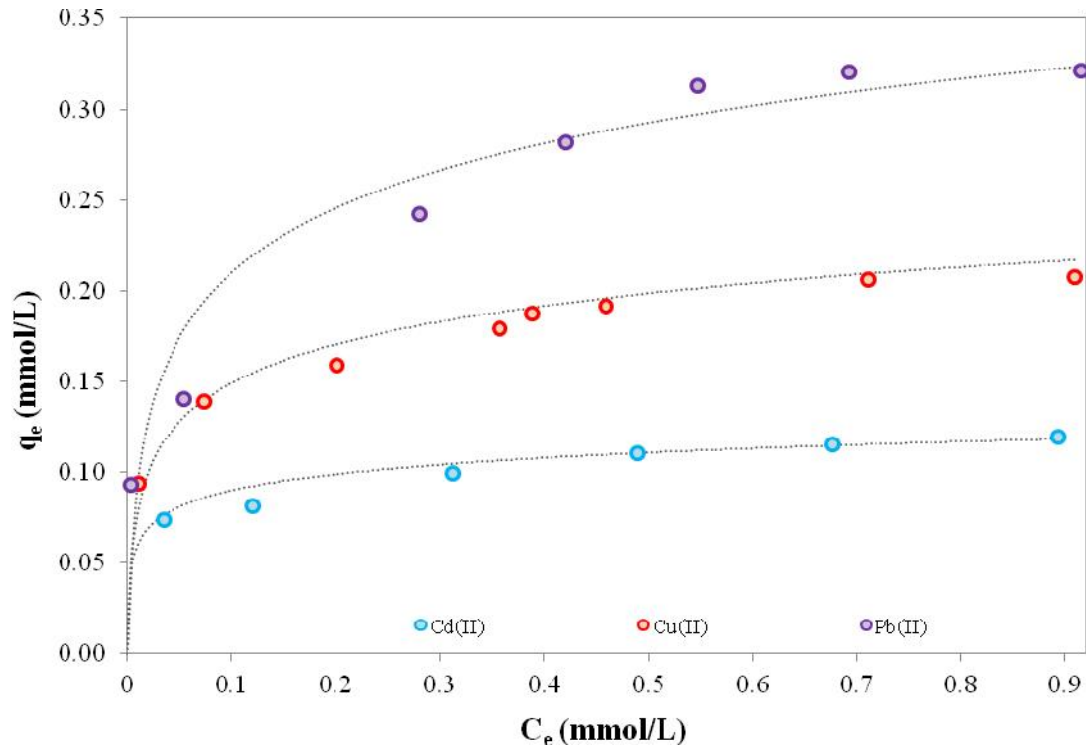


Figura 11. Modelo de intercambio iónico multicomponente para las isotermas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) sobre los RSCT.

Tabla 8. Parámetros del modelo de intercambio iónico en el equilibrio.

Parámetros	Cd (II)	Cu (II)	Pb (II)
Q (mmol/g)	0.24	0.46	0.64
α_H^M	2.88	4.78	12.00
α_{Ca}^M	1.62	4.52	7.00
SSE ($\times 10^4$)	4.55	85.1	18.7

5.4 Cinética de Biosorción de los Metales Pesados en Sistema por Lotes

La cinética de biosorción describe la velocidad de biosorción del soluto sobre la superficie del adsorbente, y es uno de los factores más importantes en la determinación de la eficiencia de un proceso de biosorción. Generalmente, el proceso de biosorción puede ser descrito en términos de las siguientes etapas [131-133]: (1) la transferencia de masa del soluto desde el seno del fluido a la superficie de la partícula adsorbente a través de una película estancada (difusión de película), (2) la difusión del soluto en la partícula adsorbente hacia los sitios de adsorción (difusión intraparticular), (3) y finalmente la adsorción sobre los sitios activos de la biomasa. Existen diversos modelos que están basados en una o varias de las etapas previamente mencionadas. Sin embargo, de acuerdo al bajo valor de área superficial de los RSCT obtenido durante la caracterización de la biomasa ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), podemos inferir que la difusión intraparticular no tendrá un rol significativo en la cinética de biosorción. Por lo tanto, en el presente estudio, se utilizó un modelo cinético basado en la transferencia de masa externa para la simulación de las cinéticas de biosorción de los tres diferentes iones metálicos divalentes, así como en el equilibrio descrito por el modelo de intercambio iónico [133]. Este modelo considera los siguientes criterios:

- (1) Las partículas adsorbentes son esféricas y de tamaño uniforme.
- (2) Los gradientes de temperatura son despreciables.

- (3) El coeficiente de transferencia de masa en la solución acuosa es constante.
- (4) La difusión de los iones se lleva a cabo a través de una película estancada.

A partir del balance de materia y de la condición de equilibrio en la interfase película-partícula, el modelo de cinética de biosorción de Boyd es obtenido [133]:

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{3C_C K_f (C_M^b - C_M^*)}{R \bar{C}_C} \quad (26)$$

Donde:

C_M^* es la concentración del metal pesado en la interface película-partícula (mmol/L).

C_M^b es la concentración del metal pesado en el seno del fluido (mmol/L)

C_C es la concentración total del contra-ion en la solución (mmol/L)

\bar{C}_C es la concentración total del contra-ión en la fase sólida (mmol/L)

K_f es el coeficiente de transferencia de masa externa (m/s)

R es el radio de la partícula adsorbente (m)

El término C_C/\bar{C}_C es evaluado mediante la constante de afinidad del metal pesado y el contra-ion ($\alpha_1 C_M^b$) obtenida mediante el modelo de intercambio iónico mostrado anteriormente:

$$\alpha_C^M = \frac{y_M x_C}{x_M y_C} \quad (27)$$

Donde x_C y y_C , representan las fracciones molares del contra-ion en la fase líquida y sólida, respectivamente. Las condiciones iniciales y de frontera son:

$$t = 0, r = R, C_M^b = 0 \quad (28)$$

$$t = 0, r > R + \delta, C_M^b = C_{M, \text{inicial}}^b \quad (29)$$

$$t > 0, r > R + \delta, C_M^b = C_{M, \text{inicial}}^b \frac{C_C}{\bar{C}_C} \quad (30)$$

La condición de frontera es definida por la condición de volumen de solución infinita, la cual establece que la concentración de la solución en el seno del fluido es mantenida a un valor definido por el equilibrio de intercambio iónico, a través de todo el proceso de biosorción. La Ec. (26) es resuelta con la condición de equilibrio y las condiciones iniciales y de frontera para obtener:

$$\ln(1 - y_M) + \left[1 - \frac{1}{\alpha_{Ca}^M} \right] y_M = - \frac{3K_f C_t t}{q_e \alpha_{C_2}^M R} \quad (31)$$

Dónde C_t representa la concentración del metal en la fase líquida al tiempo t (mmol/L), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mmol/g), y Y_M es la capacidad de adsorción normalizada (q/q_e).

De acuerdo a los resultados presentados en la Sec. 5.2, los iones Cd (II), Cu (II) y Pb (II) son intercambiados por el protón (H^+) y por los iones Ca^{2+} presentes en los RSCT, de tal manera que el modelo de intercambio iónico nos permite obtener un factor de separación entre el metal y el protón ($\alpha_{H^+}^M$), y otro factor de separación entre el ion metálico y el ion calcio ($\alpha_{Ca^{2+}}^M$). El factor de separación $\alpha_{Ca^{2+}}^M$ presenta valores menores al factor de separación $\alpha_{H^+}^M$, indicando que el protón es intercambiado por el ion metálico con mayor facilidad en comparación de los iones calcio, indicando que este último es el paso limitante del intercambio iónico. Por esta razón, el valor utilizado en la Ec. (27) fue elegido como el valor del factor de separación $\alpha_{Ca^{2+}}^M$ reportado en la Tabla 6 para cada uno de los iones metálicos estudiados en el presente trabajo.

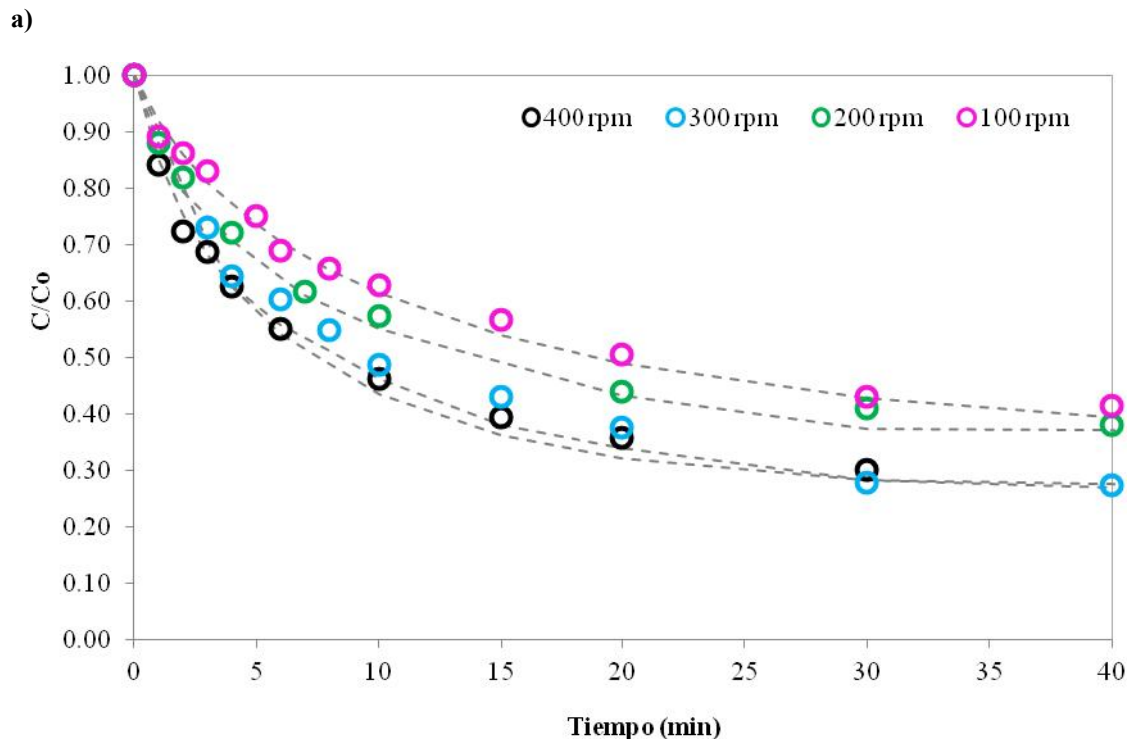
En las siguientes dos secciones, se discutirá el efecto de la velocidad de agitación y de la concentración inicial del metal en la cinética de adsorción, así como en los valores del coeficiente de transferencia de masa externa asociado a cada cinética.

5.3.1 Efecto de la Velocidad de Agitación sobre la Capacidad de Biosorción

El efecto de la velocidad de agitación, expresado como la velocidad rotacional de la propela del agitador mecánico, sobre la velocidad de adsorción es mostrado en la Figura 12, como una gráfica de la concentración adimensional del ion metálico (C/C_0) en función del tiempo para cada velocidad de agitación en el rango de 100 a 400 min^{-1} . Los resultados obtenidos indican que la cinética de biosorción es rápida, alcanzándose un 80% de remoción en los primeros 20 min de operación; mientras que la saturación de los RSCT es alcanzada a los 40 min para los tres metales estudiados. De acuerdo a los valores de SSE obtenidos (Tabla 9), el modelo de Boyd ajusta satisfactoriamente los datos experimentales, con lo cual es posible despreciar el efecto de la difusión intraparticular en cinética de biosorción de los iones metálicos estudiados sobre los RSCT, ya que este modelo solo considera la transferencia de masa en la película estancada como el paso de velocidad controlante.

Asimismo, los resultados obtenidos indican que la capacidad de biosorción es incrementada con el aumento en la velocidad de agitación durante los primeros minutos de operación, ya que el incremento en la velocidad de agitación está relacionado con la disminución de la película estancada que rodea a la partícula adsorbente, permitiendo disminuir la resistencia a la transferencia de masa externa. Por ejemplo, la capacidad de biosorción de Cd (II) aumenta un 14.5 % en los primeros 10 min de operación, al incrementar la velocidad de agitación de 100 a 200 min^{-1} , mientras que un incremento del

37.75 % y 43 % es alcanzado al aumentar la velocidad a 300 y 400 min^{-1} , respectivamente. Asimismo, para el Cu (II) se logran incrementos del 37.6, 69.9 y 76.3 % en la capacidad de biosorción a los 10 min de operación, al aumentar la velocidad de agitación de 100 a 200, 300 y 400 rpm, respectivamente. En el caso particular del Pb (II), se logran los mayores incrementos en la capacidad de biosorción en comparación con los obtenidos en la biosorción de Cd (II) y Cu (II), ya que al aumentar la velocidad de agitación de 100 a 200, 300 y 400 rpm se obtiene un aumento en la capacidad de biosorción del 56.16, 100.9 y 105.1 % respectivamente.



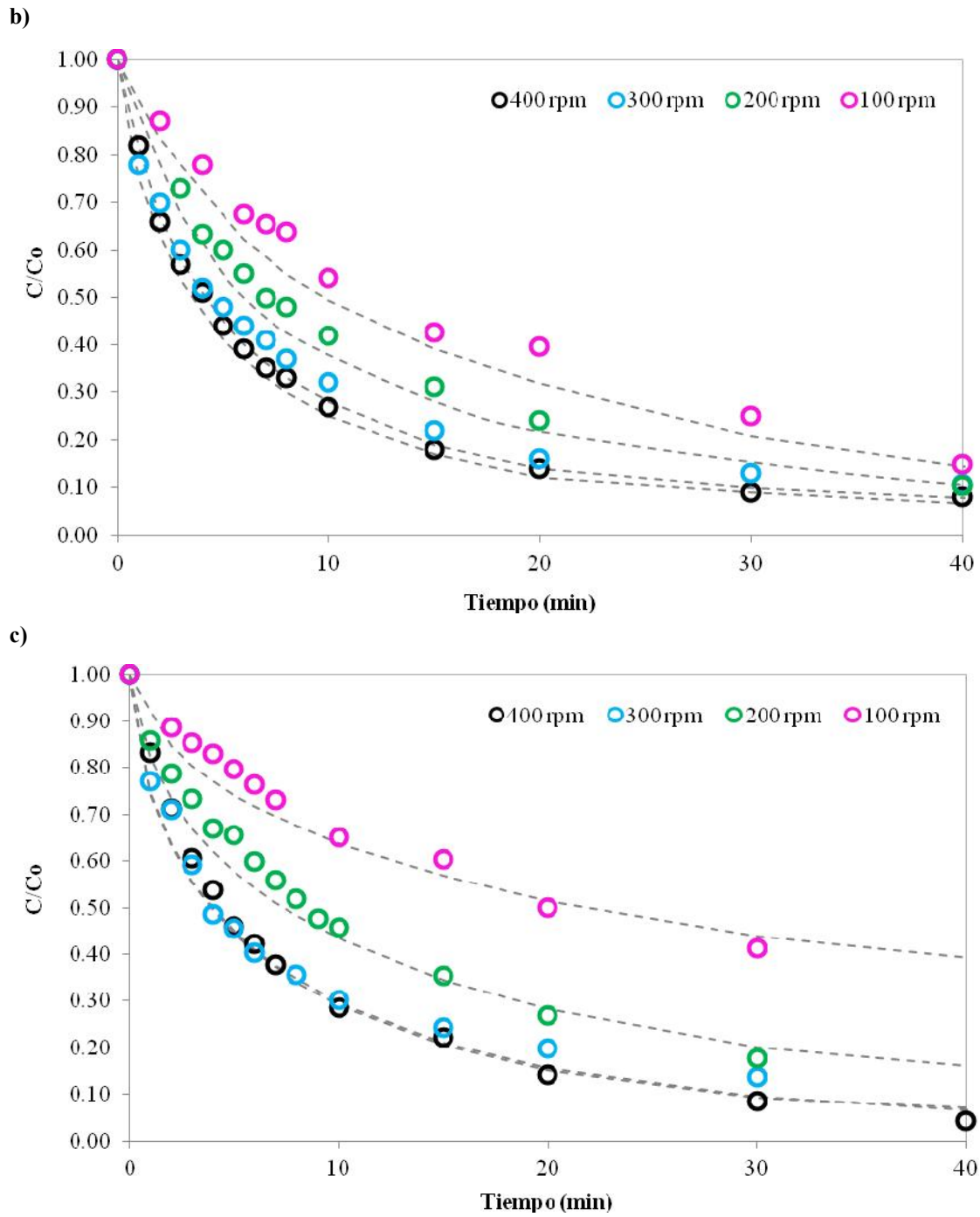


Figura 12. Cinética de biosorción de los RSCT a diferentes velocidades de agitación. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).

Como se mencionó anteriormente, el incremento de la velocidad de agitación permite la disminución de la película estancada que rodea las partículas de los RSCT, lo cual puede ser evidenciado, además del aumento en la capacidad de biosorción, por el coeficiente de transferencia de masa. Al observar los valores del K_f mostrados en la Tabla 9, se aprecia un incremento en el coeficiente conforme aumenta la velocidad de agitación, lo cual se traduce en una disminución en la resistencia a la transferencia de masa externa. Por citar un caso, en la biosorción de Pb (II), el coeficiente de transferencia de masa externa aumenta de 4.87×10^{-5} a 3.59×10^{-4} m/min al incrementar la velocidad de agitación de 100 a 400 min^{-1} .

Adicionalmente, en la Tabla 9 podemos notar que los coeficientes de transferencia de masa externa obtenidos a 300 y 400 rpm para los tres iones metálicos, son muy cercanos entre sí, indicando que a estas velocidades de agitación se logra minimizar la resistencia a la transferencia de masa externa, con lo cual se establece la velocidad de 400 min^{-1} como una condición óptima para la cinéticas de biosorción de los tres metales pesados estudiados sobre RSCT.

Tabla 9. Capacidad de biosorción y coeficientes de transferencia de masa en la remoción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) a diferentes velocidades de agitación.

Coeficiente de transferencia de masa externa ($\times 10^5$ m/s)				
Metal	Velocidad de agitación (min^{-1})			
	100 (SSE $\times 10^5$)	200 (SSE $\times 10^5$)	300 (SSE $\times 10^5$)	400 (SSE $\times 10^5$)
Cd (II)	1.43 (8.37)	2.08 (3.03)	3.39 (8.66)	3.45 (21.5)
Cu (II)	3.35 (31.1)	9.21 (19.3)	25.8 (54.4)	26.0 (36.5)
Pb (II)	4.87 (26.9)	16.4 (28.0)	35.9 (15.7)	45.1 (18.2)

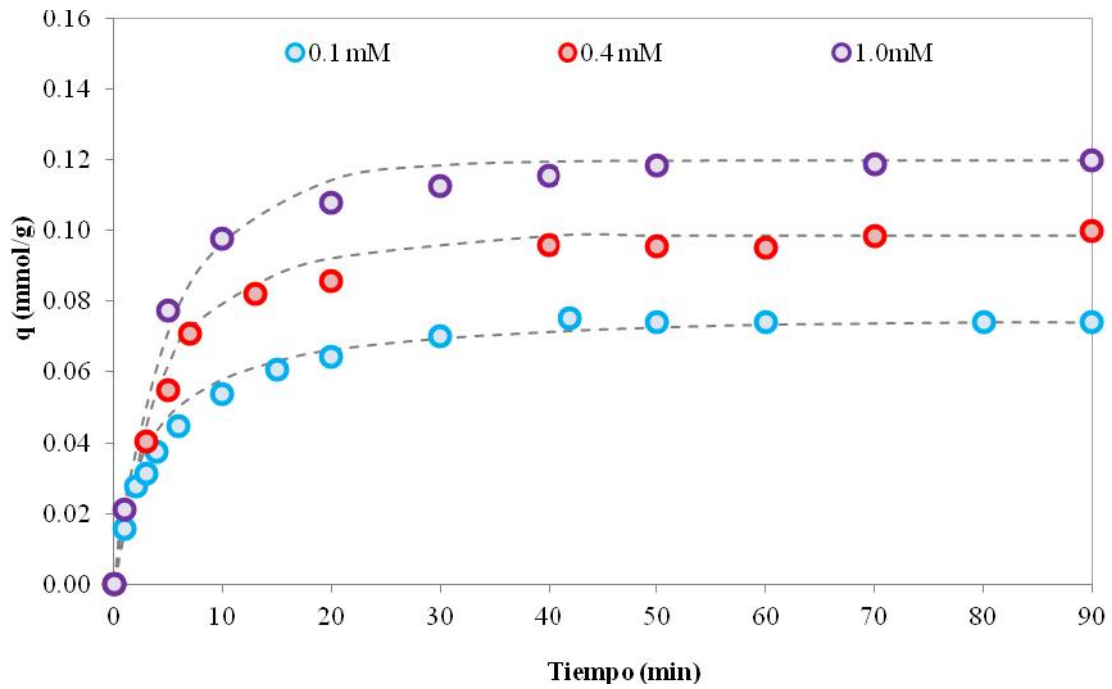
Capacidad de biosorción de los RSCT obtenidas al t = 10 min (mmol/g)				
Metal	Velocidad de agitación (min^{-1})			
	100 (SSE $\times 10^5$)	200 (SSE $\times 10^5$)	300 (SSE $\times 10^5$)	400 (SSE $\times 10^5$)
Cd (II)	0.037 (2.34)	0.043 (1.49)	0.051 (48.9)	0.054 (18.8)
Cu (II)	0.046 (22.1)	0.063 (18.1)	0.063 (48.3)	0.062 (30.6)
Pb (II)	0.035 (14.6)	0.054 (25.1)	0.070 (87.7)	0.071 (17.2)

5.3.2 Efecto de la Concentración Inicial sobre la Capacidad de Biosorción

Se realizó el estudio del efecto de la concentración inicial de metal sobre la capacidad de biosorción, con la finalidad de determinar el comportamiento cinético de los RSCT a una determinada concentración inicial de metal. En la Figura 13, se muestran las cinéticas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) a tres diferentes concentraciones iniciales, observándose que al aumentar la concentración de 0.1 a 1.0 mM, se produjo un aumento en la capacidad de biosorción máxima de los RSCT de 0.074 a 0.12 mmol/g para el Cd (II), de 0.097 a 0.21 mmol/g para el Cu (II) y de 0.096 a 0.32 mmol/g para Pb (II). Lo anterior puede ser explicado al considerar que al aumentar la cantidad de iones metálicos en la solución acuosa hay un mayor aprovechamiento de la biomasa al lograr una mayor

saturación de los sitios activos para la biosorción, produciéndose un aumento en la capacidad de biosorción de los RSCT.

a)



b)

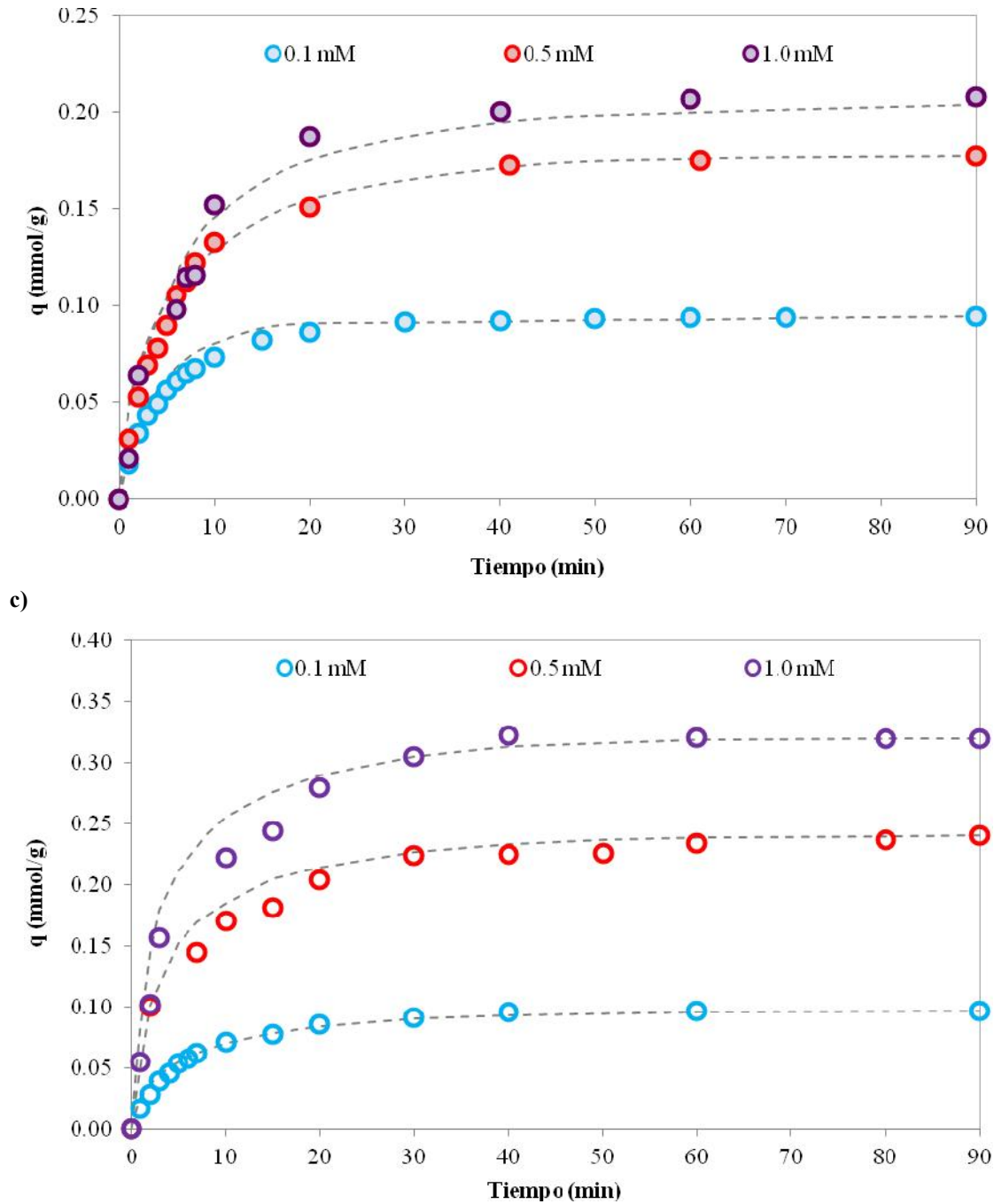


Figura 13. Cinética de biosorción de los RSCT a diferentes concentraciones iniciales de metal. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).

Asimismo, se utilizó el modelo cinético de Boyd para ajustar los datos experimentales de las cinéticas de biosorción. En la Figura 13 se muestran las simulaciones matemáticas realizadas mediante el modelo de Boyd (líneas punteadas) el cual se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales. Los coeficientes de transferencia de masa externa obtenidos en la simulación matemática (Tabla 10), indican una tendencia decreciente al incrementar la concentración inicial de metal. Por ejemplo, el K_f de la cinética de biosorción de Cd (II) realizada a una concentración inicial de 0.1 mmol/L fue de 3.45×10^5 m/s, mientras que al incrementar la concentración a 1.0 mmol/L el coeficiente disminuyó hasta un valor de 3.2×10^6 m/s.

Tabla 10. Capacidad de biosorción y coeficientes de difusión para la remoción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II).

Coeficiente de transferencia de masa externa ($\times 10^5$ m/s)			
Concentración inicial de metal (mmol/L)			
Metal	0.1 (SSE $\times 10^4$)	*0.5 (SSE $\times 10^4$)	1.0 (SSE $\times 10^4$)
Cd (II)	3.45 (2.15)	0.93 (1.39)	0.32 (1.41)
Cu (II)	26.0 (3.65)	1.71 (9.89)	0.71 (14.7)
Pb (II)	35.9 (1.72)	4.51 (16.9)	2.65 (10.8)
Capacidad de biosorción de los RSCT en la saturación			
Concentración inicial de metal (mmol/L)			
Metal	0.1 (SSE $\times 10^4$)	*0.5 (SSE $\times 10^4$)	1.0 (SSE $\times 10^4$)
Cd (II)	0.074 (1.88)	0.098 (0.73)	0.120 (0.01)
Cu (II)	0.094 (3.06)	0.178 (9.74)	0.208 (5.73)
Pb (II)	0.097 (3.59)	0.171 (5.73)	0.320 (10.7)

* La concentración inicial de metal para el Cd (II) fue de 0.4 mmol/L.

La misma tendencia fue observada en las cinéticas de biosorción de Cu (II) y Pb (II). Al incrementar la concentración inicial de metal en la solución acuosa, se genera una disminución en la fuerza impulsora para la biosorción, reduciendo la transferencia de masa externa, lo cual es reflejado en la reducción del coeficiente de transferencia de masa externa.

5.5 Cinética Multicomponente en Sistema por Lotes

Debido a la diversidad de procesos industriales presentes en una misma área urbana, es común encontrar aguas contaminadas por más de un ion metálico [134-135]. Por esta razón, se evaluó la capacidad de los RSCT para remover Cd (II), Cu (II) y Pb (II) de soluciones acuosas multicomponentes, en concentraciones equimolares (0.1 mM). A partir de la Figura 14, la capacidad de biosorción de Cu (II) y Pb (II) obtenida es prácticamente la misma (0.054 y 0.053 mmol/g, respectivamente), mientras que la capacidad de biosorción de Cd (II) fue menor en comparación con el valor obtenido para la biosorción de Cu (II) y Pb (II) (0.0163 mmol/g).

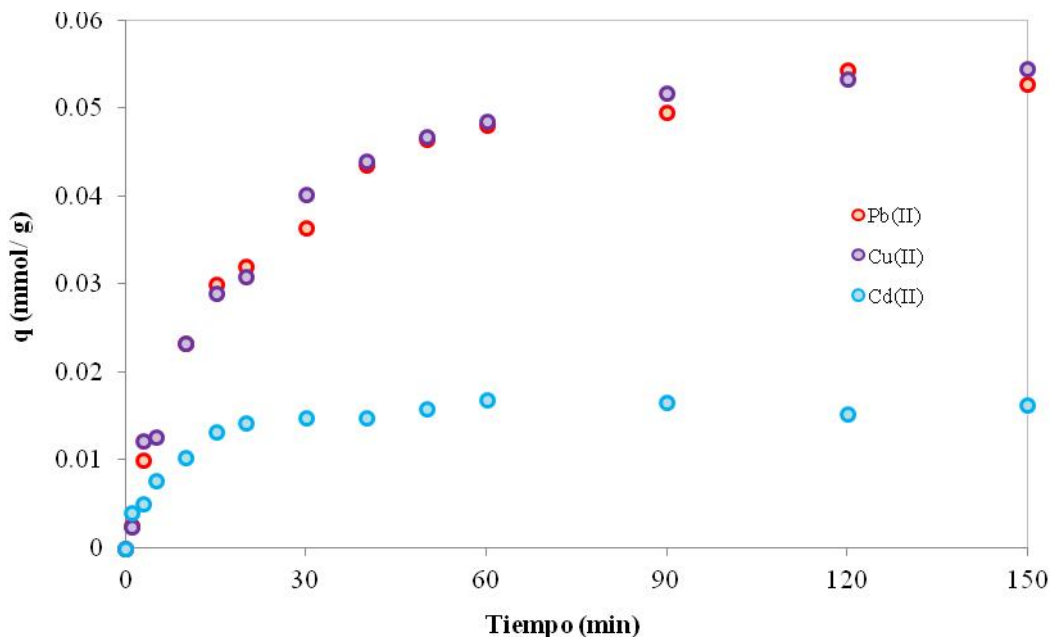


Figura 14. Cinética de biosorción equimolar multicomponente de los RSCT.

Al comparar las capacidades de biosorción de los tres iones metálicos obtenidas en las pruebas individuales (Figura 13) con los resultados obtenidos en las pruebas de biosorción multicomponente, se observa una disminución en la capacidad de biosorción de Pb (II) y Cu (II) del 44.8 %, mientras que el Cd (II) presentó una disminución del 78.4 %. Sin embargo, la capacidad total de biosorción de los RSCT aumentó de 0.097 mmol/g (obtenida en la biosorción de Pb^{2+}) a 0.124 mmol/g (resultado de la suma de la capacidad de biosorción de los tres metales estudiados). Esto puede ser atribuido a la mayor cantidad de iones disponibles para la saturación de la biomasa. Por otra parte la disminución en las capacidades de biosorción de los metales en las pruebas multicomponentes, puede ser atribuido a la competencia entre los iones metálicos por los sitios de adsorción. La

competencia entre los iones presentes en la solución acuosa también se ve reflejada en el tiempo necesario para alcanzar la saturación, ya que el Cu (II) y el Pb (II) tardan 3 veces más en alcanzar el equilibrio en el sistema multicomponente en comparación con el sistema individual (de 40 min. a 120 min.), mientras que el tiempo de saturación del Cd (II) no se ve afectado por la competencia con el resto de los iones.

5.6 Ciclos de Biosorción-Desorción de los Metales Pesados

Los procesos de regeneración son una parte crucial en la determinación de la eficiencia de un biosorbente en los tratamientos de aguas residuales contaminadas con metales pesados. Por esta razón se evaluó la regeneración de los metales pesados mediante tres diferentes eluentes: un ácido orgánico (ácido cítrico), un ácido inorgánico (ácido nítrico) y mediante una sal inorgánica (cloruro de sodio). Se realizaron cuatro ciclos de biosorción-desorción utilizando una concentración inicial de metal de 0.1 mM para la evaluación de la biosorción y una concentración de eluente de 0.1 M. En las siguientes secciones se mostrarán los resultados de la regeneración del biosorbente.

5.6.1. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Ácido Cítrico

Con la finalidad de hacer el proceso de biosorción más económico a través del repetido uso de la biomasa, se realizaron cuatro ciclos consecutivos de biosorción/desorción mediante ácido cítrico como medio desorbente y los resultados son mostrados en la Figura 15. De acuerdo a los resultados obtenidos, el ácido cítrico es capaz de desorber en promedio el 64.5 % de los iones Pb (II) previamente adsorbidos en la biomasa. Sin embargo, la eficiencia de desorción de iones Cu (II) fue del 100 % en los cuatro ciclos de desorción. Lo anterior puede ser explicado al considerar las constantes estabilidad de los complejos formados entre el ácido cítrico y los metales, las cuales son los logaritmos de las constantes de equilibrio para la formación de complejos de metales y ligandos.

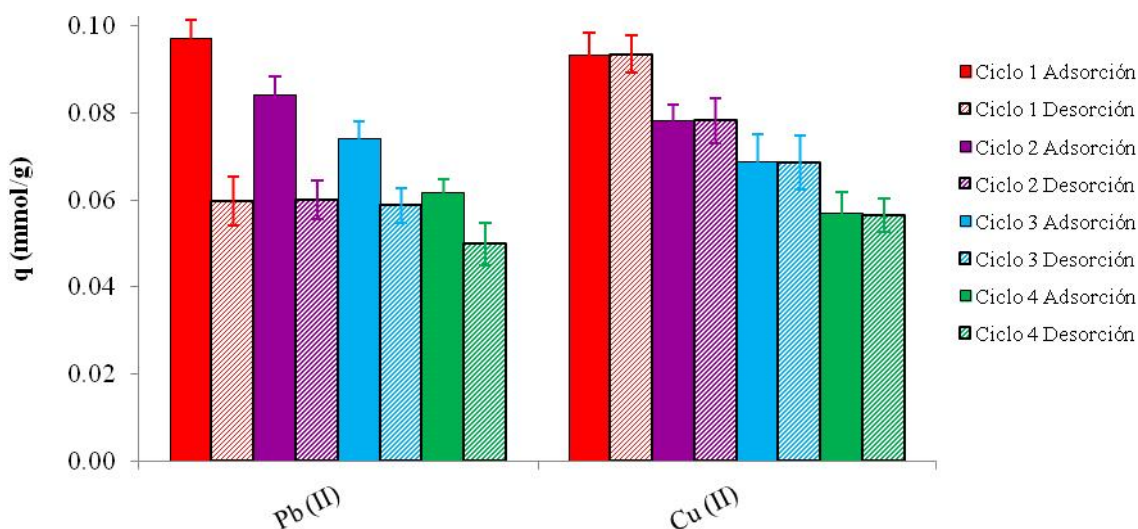


Figura 15. Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante ácido cítrico.

En la Tabla 11 se muestran los valores de las constantes de estabilidad para los complejos de citrato con Pb (II) y Cu (II). Las constantes de estabilidad de los iones cobre con los ligandos de citrato son mayores que las constantes de estabilidad de los iones plomo con estos ligandos, indicando que los complejos formados con los iones cobre son más estables que los formados con los iones plomo, lo cual coincide con los resultados experimentales de desorción de metales con citrato, en donde se obtuvo una mayor eficiencia en la desorción de cobre en comparación con la desorción de plomo.

Tabla 11. Constantes de estabilidad para la formación de complejos de iones divalentes metálicos con citrato.

Especies	LogKc	
	Pb (II)	Cu (II)
M-L	5.4	7.2
MH-L	10.2	10.7
MH ₂ -L	13.1	13.8

En la Figura 16 y 17, se muestran los diagramas de especiación del ion citrato con los iones Pb (II) y Cu (II) a una concentración inicial de metal de 0.0971 y 0.0931 mmol/L, respectivamente. Como es posible observar, la fracción de Pb (II) libre es 0.392, indicando que sólo el 60.8 % de los iones Pb (II) pueden acomplejarse con los iones citrato. Este porcentaje de complejación entre los iones Pb (II) y el ácido cítrico es comparable con el valor experimental obtenido (64.5% en promedio). Por otra parte, el diagrama de especiación del ion citrato con el ion cobre, muestra una fracción libre de Cu (II) de 9.1×10^{-3} , sugiriendo que el 99.09 % de iones Cu (II) puede formar complejos con los iones citrato, este porcentaje de complejación es cercano al valor obtenido experimentalmente (100%).

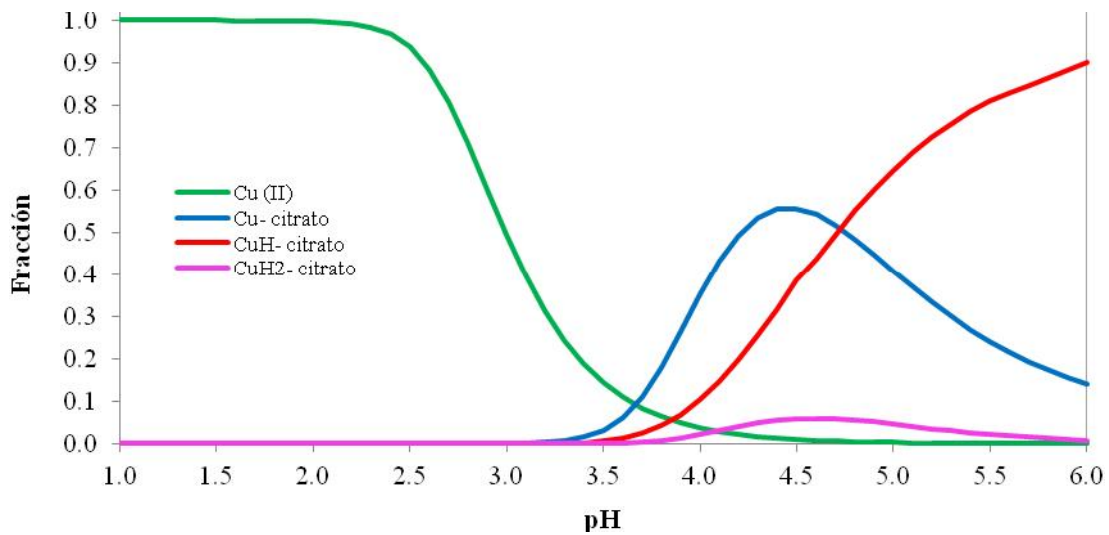


Figura 16. Diagrama de especiación de los iones cobre y citrato. $[\text{Cu}^{2+}] = 0.093 \text{ mM}$ y

$$[\text{Citrato}^{3-}] = 0.1 \text{ mM}$$

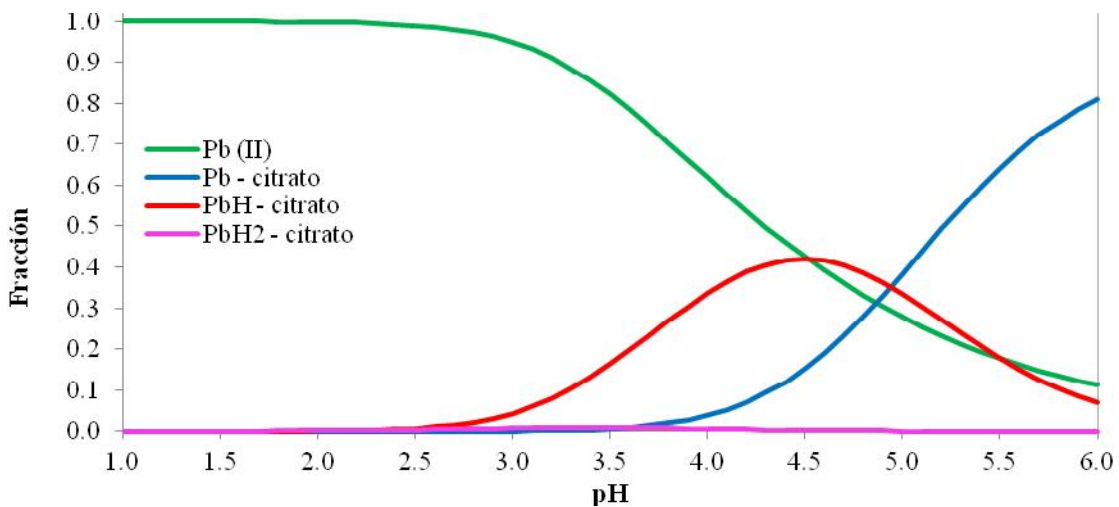


Figura 17. Diagrama de especiación de los iones plomo y citrato. $[\text{Pb}^{2+}] = 0.097 \text{ mM}$ y

$$[\text{Citrato}^{3-}] = 0.1 \text{ mM}$$

Aunque el ácido cítrico presenta altas capacidades de desorción de iones Pb (II) y Cu (II), su desempeño como desorbente no es eficiente ya que genera disminuciones en la capacidad de adsorción de los RSCT después de su uso (Figura 15). Lo anterior puede deberse a un cambio estructural en la superficie de los RSCT provocado por la liberación de los iones metálicos en la desorción, generando inestabilidad en los grupos funcionales que previamente estaban neutralizados con los iones divalentes y/o protones. Sin embargo, es necesario realizar más estudios para poder determinar el tipo de interacciones entre el citrato y la biomasa.

5.6.2. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Cloruro de Calcio

Los estudios experimentales de desorción mediante una solución de 0.1 M CaCl₂, fueron realizados con la finalidad de evaluar la eficiencia de una sal inorgánica en la recuperación de estos iones y en la regeneración del biosorbente.

En la Figura 18, se muestran las capacidades de biosorción y desorción de iones Pb (II) y Cu (II) a través de cuatro ciclos de adsorción-desorción. El cloruro de calcio fue capaz de desorber en promedio el 76.58 ± 1.11 % de los iones Pb (II) previamente adsorbidos sobre los RSCT mientras que el porcentaje de desorción de iones Cu (II) fue 62 ± 1.09 %. A partir de estos resultados, es posible observar que el cloruro de calcio es más eficiente en la desorción de Pb (II) en comparación con la desorción de iones Cu (II); esto puede ser explicado al considerar los diagramas de especiación de estos iones metálicos con

la sal inorgánica (Figura 19 y 20), ya que de acuerdo a estos diagramas, el cloro es capaz de formar más complejos con los iones Pb (II) que con los iones Cu (II). Por otra parte, los iones Ca (II) de la sal inorgánica pueden competir con los iones metálicos por los sitios de adsorción a través del intercambio iónico, promoviendo la desorción de los iones Pb (II) y Cu (II).

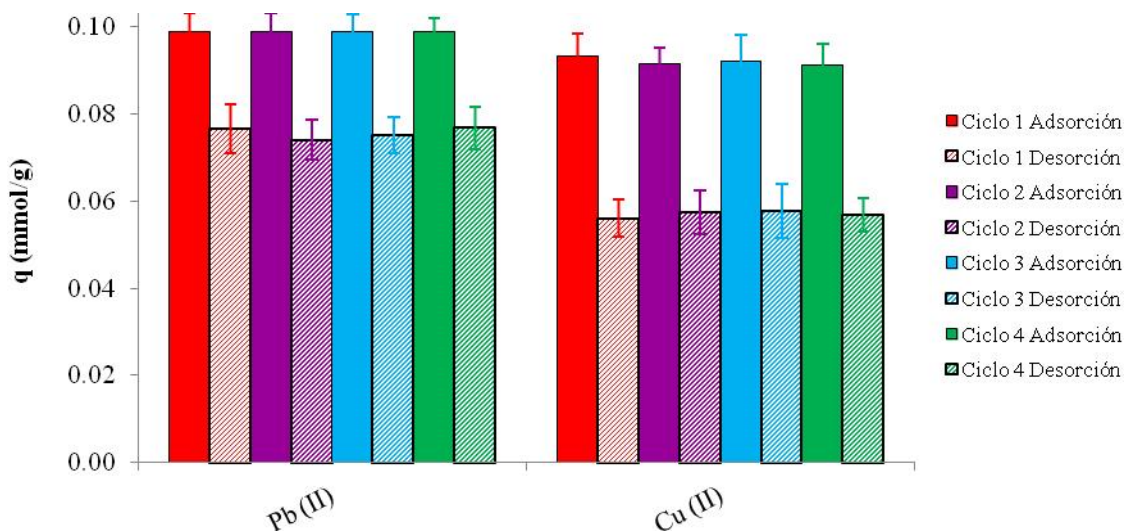


Figura 18. Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante cloruro de calcio.

La capacidad de adsorción de Pb (II) y Cu (II) después de cada ciclo de desorción, no fue afectada por la interacción del cloruro de calcio con la biomasa, debido a que el calcio actúa como un agente regenerante de la superficie de los RSCT, incrementado la estabilidad de la biomasa al reparar el daño causado en la desorción a través de la

formación de nuevos puentes catiónicos entre los iones calcio y los grupos funcionales de los RSCT.

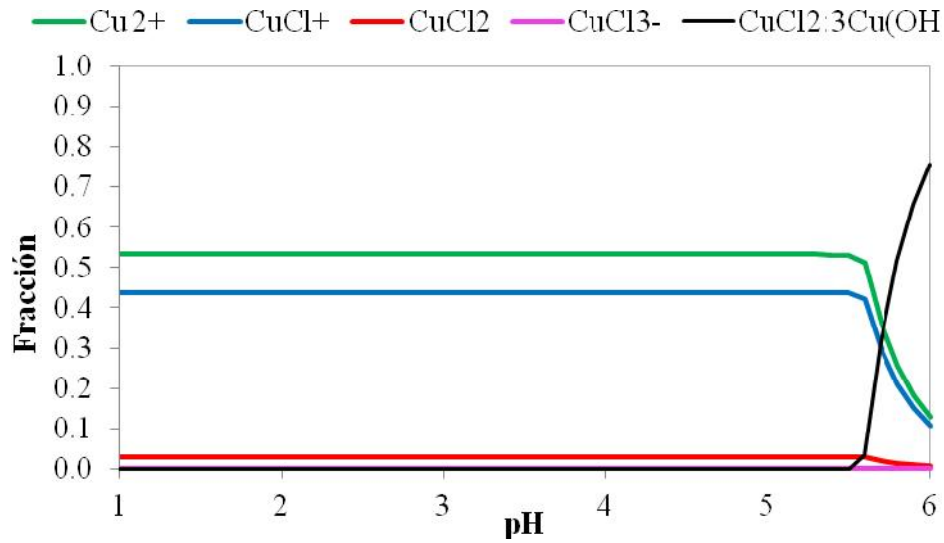


Figura 19. Diagrama de especiación de los iones cobre y cloruro. $[\text{Cu}^{2+}] = 0.093 \text{ mM}$ y $[\text{Cloruro}^-] = 0.1 \text{ mM}$.

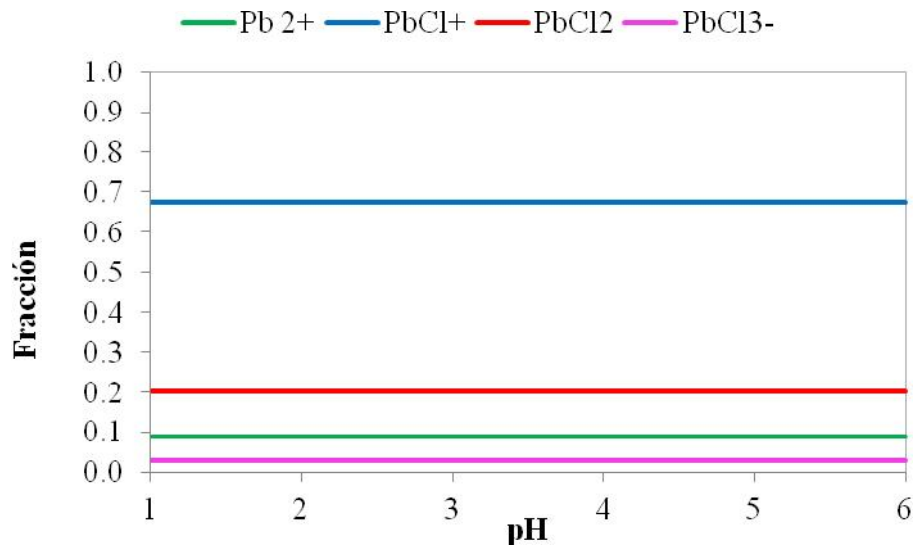
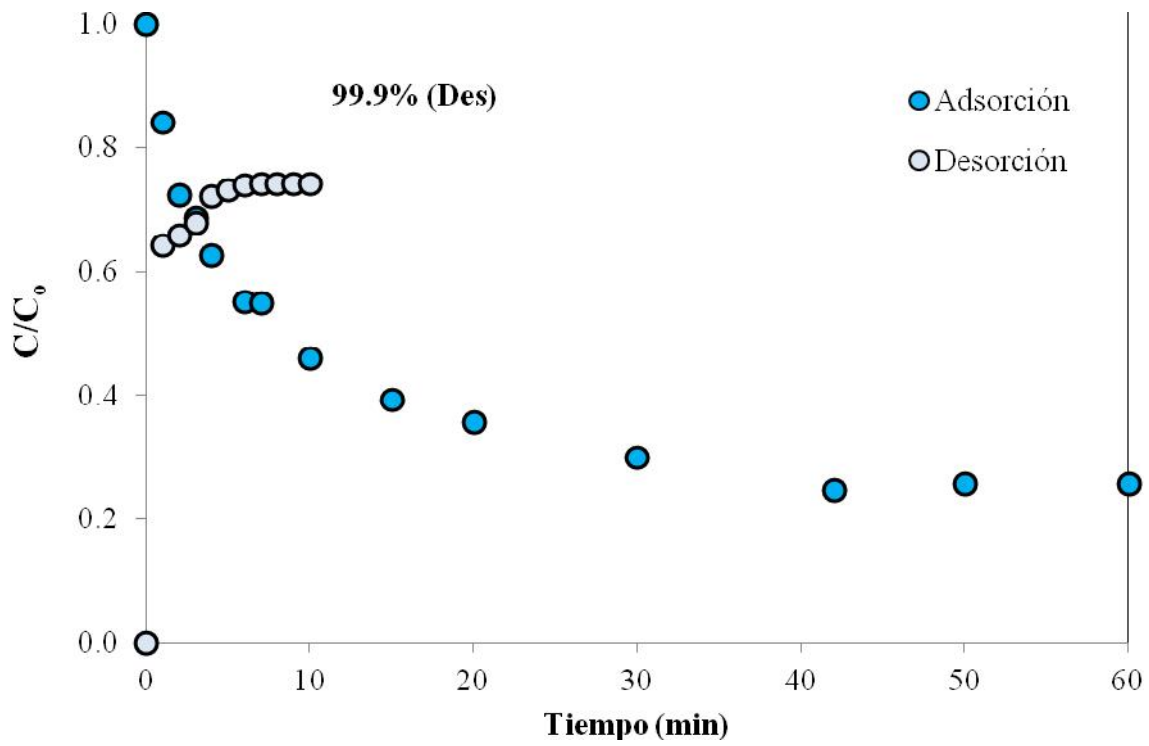


Figura 20. Diagrama de especiación de los iones plomo y cloruro. $[\text{Pb}^{2+}] = 0.093 \text{ mM}$ y
 $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mM}$

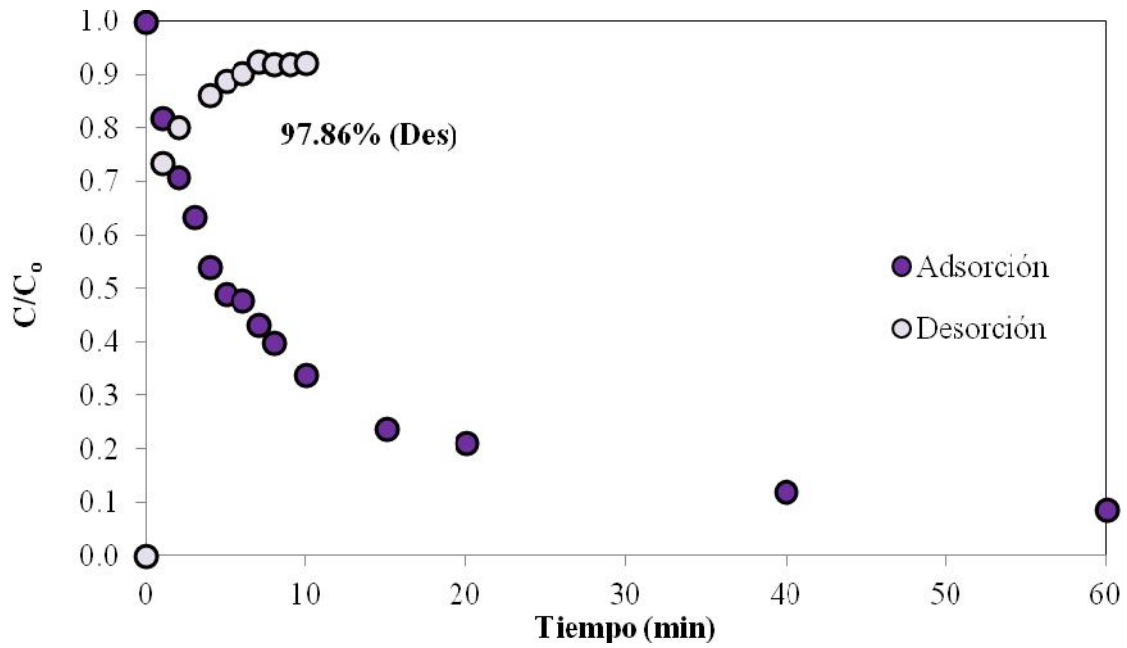
5.6.3. Ciclos de Biosorción-Desorción mediante Ácido Nítrico

Previo a la realización de los ciclos de biosorción-desorción con ácido nítrico, se realizaron pruebas preliminares para evaluar la pérdida de peso del material debido al posible ataque químico provocado por la alta fuerza iónica del ácido nítrico (0.1 M). Los resultados mostraron que en los primeros 10 min de operación, se obtiene una desorción mayor al 97% para todos los iones metálicos estudiados, además la pérdida de peso de la biomasa por el ácido inorgánico fue nula durante el periodo de tiempo de contacto. En la Figura 21, se muestran las cinéticas de adsorción-desorción de los iones Pb (II), Cu (II) y Cd (II) realizadas con 0.1 M HNO_3 , la concentración inicial de metal en las pruebas de biosorción es considerada a partir de la cantidad retenida en los RSCT después de la biosorción.

a)



b)



c)

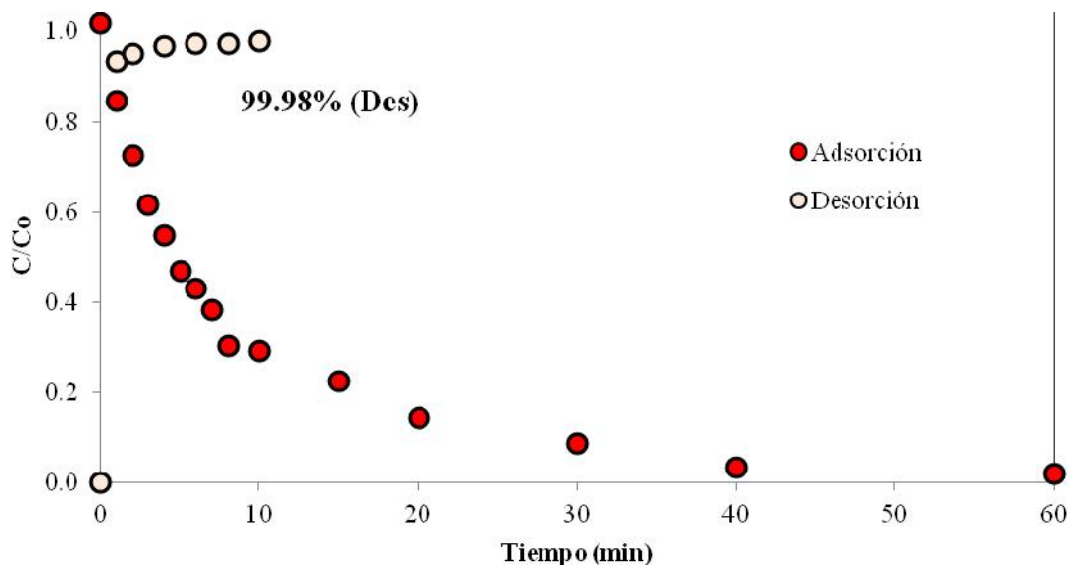


Figura 21. Cinética de desorción de los RSCT mediante 0.1 M HNO_3 . a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).

Posterior a la realización de las cinéticas de biosorción de iones metálicos mediante ácido nítrico, se realizaron cuatro ciclos de adsorción-desorción y los resultados son mostrados en la Figura 22. La desorción de los iones metálicos fue del 100 % para los tres iones divalentes estudiados. Asimismo, la capacidad de biosorción de la biomasa no fue afectada por la interacción del ácido inorgánico con la biomasa, ya que en cada ciclo de adsorción las capacidades de adsorción fueron similares a la obtenida en el primer ciclo de adsorción (antes del contacto con el desorbente).

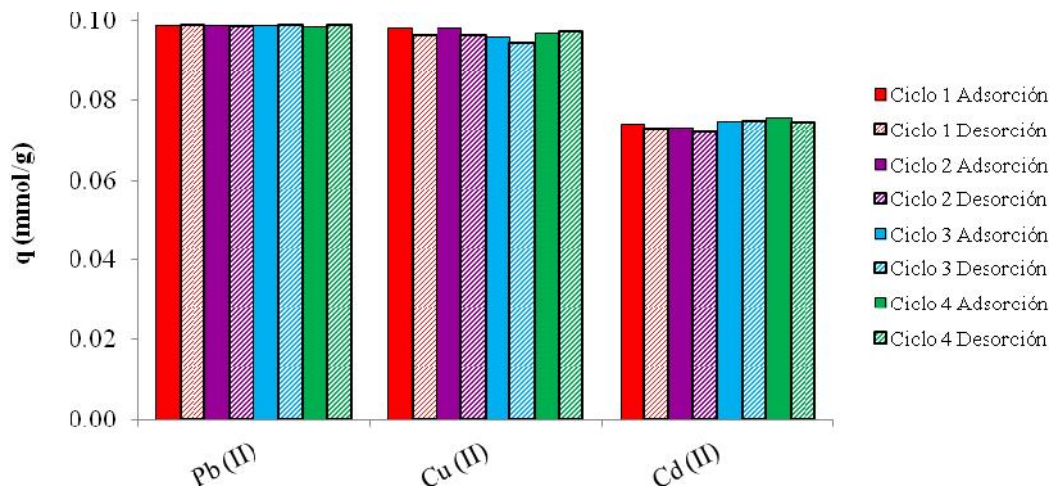


Figura 22. Ciclos de adsorción-desorción de iones Pb (II) y Cu (II) mediante ácido nítrico.

La alta capacidad de desorción del ácido nítrico es debida a la alta cantidad de iones hidrogeno presentes en la solución, los cuales desplazan a los iones metálicos inicialmente adsorbidos, de los sitios de adsorción. Además, el intercambio iónico de los metales divalentes por los iones hidrógeno, permite la regeneración del biosorbente, protonando nuevamente los sitios de adsorción, razón por la cual los RSCT son capaces de adsorber los iones metálicos en la misma proporción en que lo hicieran durante el primer ciclo.

5.7 Biosorción de Metales Pesados en Columnas Empacadas

Los estudios de biosorción realizados en sistemas por lotes proporcionan información acerca del equilibrio y la cinética de biosorción, la cual es importante en la

determinación de la eficiencia de un biosorbente en la remoción de un adsorbato. Sin embargo, en la práctica, el sistema en discontinuo no es económico y los datos obtenidos no son suficientes para realizar el escalamiento a niveles industriales. Por esta razón, los estudios de columna a nivel laboratorio deben ser realizados.

En la biosorción realizada en columnas empacadas es de utilizad obtener la curva de ruptura dado que permite obtener parámetros de operación de un sistema continuo, tales como, el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación, la cantidad de iones adsorbidos totales, la cantidad de iones adsorbidos al tiempo de ruptura, así como la eficiencia de remoción.

El tiempo de ruptura es el tiempo de operación necesario para alcanzar una concentración determinada en la salida del efluente. Generalmente, la concentración al tiempo de ruptura es establecida en el rango de 3-5 % de la concentración inicial del adsorbato. Sin embargo, la elección de la concentración al tiempo de ruptura, también conocida como concentración de ruptura (C_{rup}), es arbitraria y depende de los propósitos a los cuales se esté llevando acabo la biosorción. En nuestro estudio, la concentración de ruptura fue fijada de acuerdo a la NOM-003-ECOL-1997, quien establece la concentración máxima permisible de diversos contaminantes en sistemas de alcantarillados urbano o municipal [136].

El tiempo de saturación de la columna (t_{sat}) es el tiempo al cual la concentración del efluente es igual a la concentración del influente, es decir, el tiempo de operación al cual la columna se encuentra saturada, por lo que no hay más adsorción de los iones metálicos. La cantidad de iones adsorbidos al tiempo de saturación (m_{ads}) de la columna por cantidad de adsorbente (m) es conocida como la capacidad de adsorción en el equilibrio (q^*). Por otra

parte, la eficiencia de remoción de la columna es determinada a partir de la relación de la cantidad de iones adsorbidos totales (en la saturación de la columna) y la cantidad de iones pasados por la columna durante todo el tiempo de operación (m_{total}). Las siguientes ecuaciones permiten obtener las características propias de la adsorción de iones metálicos en una columna empacada.

$$q^* = \frac{C_o Q}{1000m} \int_{t=0}^{t=t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (32)$$

$$m_{total} = \frac{C_o Q t_{sat}}{1000} \quad (33)$$

$$m_{ads} = q^* m \quad (34)$$

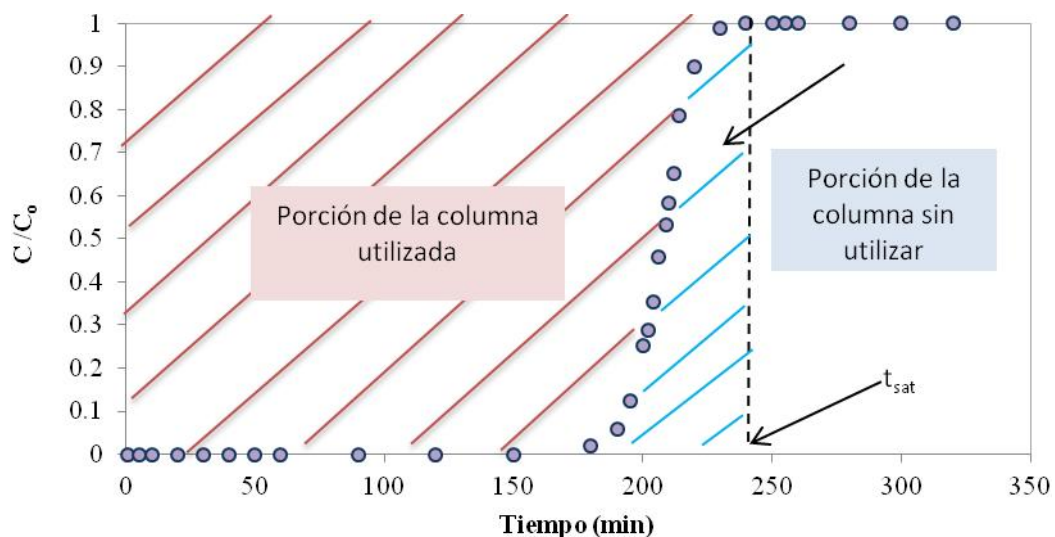
$$E_{rem} = \frac{m_{ads}}{m_{total}} \times 100\% \quad (35)$$

Donde q^* es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mmol/g), C_o es la concentración inicial de metal (mmol/L), Q es el flujo volumétrico (mL/min), m es la masa de adsorbente (g), t_{sat} es el tiempo de saturación de la columna (min), C es la concentración en el efluente al tiempo t (mmol/L), m_{total} es la cantidad de iones totales pasados por la columna hasta el tiempo de saturación (mmol), m_{ads} es la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de saturación de la columna (mmol) y E_{rem} es la eficiencia de la remoción de iones metálicos en la columna.

La integral de la Ec. (32) corresponde al área obtenida sobre la curva de ruptura, la cual representa la porción de la columna utilizada en la biosorción, mientras que el área bajo la curva de ruptura representa la porción de la columna sin utilizar. En la Figura 23, se

muestra una curva de ruptura típica de un proceso de adsorción. La parte sombreada en rojo, muestra la porción de la columna utilizada mientras que la parte en azul representa la porción de la columna sin utilizar. Cuando una curva de ruptura muestra una pendiente cercana a 1 (pendiente pronunciada), el área sombreada en azul es menor que el área sombreada en rojo, obteniéndose eficiencias de la columna altas. Sin embargo, conforme la pendiente de la columna sea mucho menor a 1 (pendiente menos pronunciada), el área de la columna sin utilizar se vuelve mayor, disminuyendo así la eficiencia de la columna [137-138]. Diversos fenómenos pueden causar la disminución en la pendiente de una curva de ruptura, tales como: la dispersión axial (provocado por un mezclado longitudinal), la canalización del fluido (provocado por un mal empaquetado del lecho), la dispersión radial (provocado por un mezclado radial) [139-141].

a)



b)

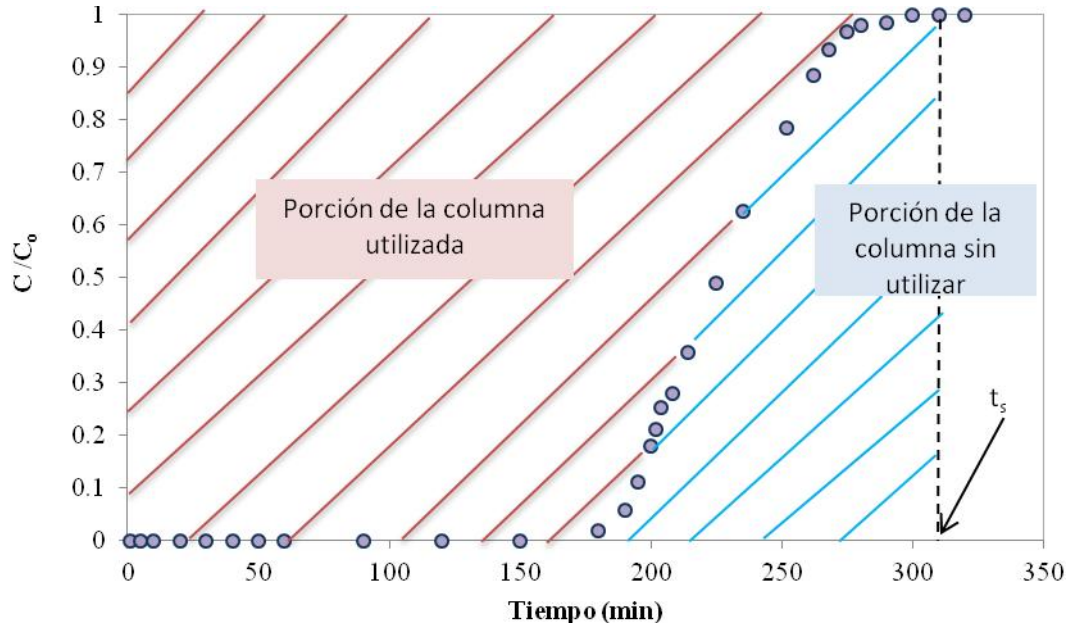


Figura 23. Curva de ruptura típica de un proceso de adsorción en columna empacada. a) Curva de ruptura con una pendiente pronunciada y b) curva de ruptura con una pendiente menos pronunciada.

Las condiciones hidrodinámicas de una columna empacada son las que determinan la forma de una curva de ruptura, razón por la cual debe realizarse el estudio de la variación de la hidrodinámica de la columna para evaluar su efecto en la eficiencia de la misma.

5.7.1 Efecto de la Velocidad de Flujo Volumétrico

En las últimas décadas, se han realizado diversas investigaciones acerca de la biosorción en columna empacada [142-152] para la recuperación de metales pesados de

soluciones acuosas. La variación de las alturas de lechos empacados, diámetros de columnas empacadas, concentraciones del afluente, variaciones en las velocidades de flujo volumétrico, entre otros parámetros; han sido evaluados en la eficiencia de una columna empacada [153-155]. Los resultados de estas investigaciones han demostrado, de manera general, que las condiciones de operación pueden influir significativamente la eficiencia del proceso, así como el tiempo de ruptura de las columnas empacadas. Por lo tanto, con la finalidad de evaluar la capacidad de biosorción y la eficiencia de los RSCT en una columna empacada para la remoción de iones Cd (II), Cu (II) y Pb (II) presentes en soluciones acuosas, el efecto del flujo volumétrico y la altura del lecho empacado fueron investigados.

5.7.1.1 Efecto de la velocidad de flujo en la biosorción de Cd (II)

Se evaluó el efecto de la velocidad de flujo volumétrico (5.5, 7.3, 11 y 22 mL/min) en los tiempos de ruptura y en la eficiencia de biosorción de iones Cd (II) sobre RSCT mediante la realización de pruebas de biosorción a una concentración inicial de metal de 0.1 mM (Figura 24). El tiempo de ruptura fue establecido como aquel tiempo de operación necesario para obtener una concentración en el efluente de 0.007 mmol/L de Cd (II), de acuerdo a la NOM-003-ECOL-1997 [136] quien establece los límites máximos permisibles

de contaminantes en las descargas de aguas residuales a sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

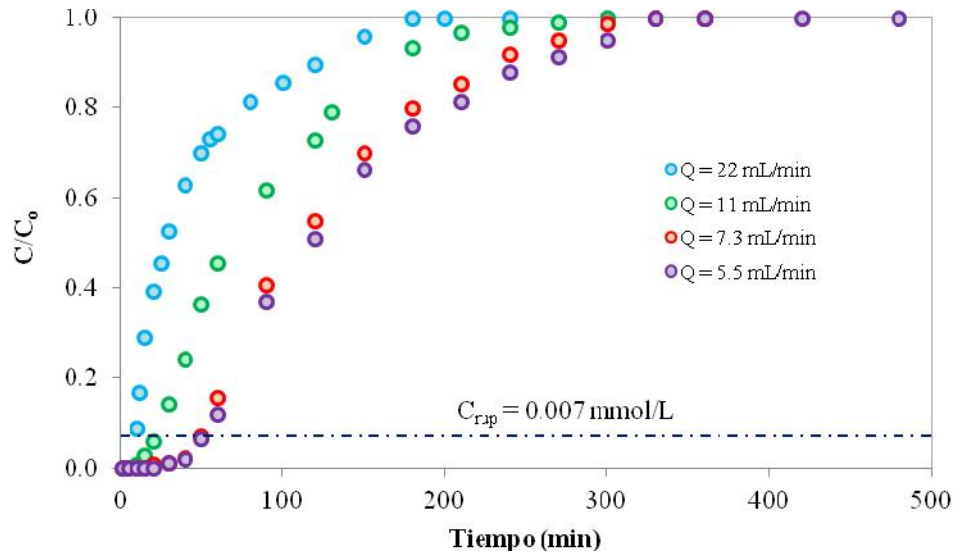


Figura 24. Efecto del flujo volumétrico sobre las curvas de ruptura de Cd (II).

A partir de la Figura 24, se observa que la disminución en la velocidad flujo volumétrico produce mayores tiempos de ruptura, obteniéndose el mayor tiempo de ruptura a una velocidad de 5.5 y 7.3 mL/min ($t_{rup} = 50$ min). En la Tabla 12, se resumen los tiempos de ruptura y las eficiencias de la columna empacada para cada flujo volumétrico estudiado. La eficiencia del proceso de biosorción mostró un aumento de 19.9 a 41.1 % conforme se disminuyó la velocidad de flujo volumétrico de 22 a 5.5 mL/min. Lo anterior puede ser explicando considerando que con una disminución en la velocidad de flujo volumétrico se obtiene un mayor tiempo de residencia en la columna, permitiendo así un mayor tiempo de contacto entre los iones Cd (II) y los grupos funcionales de la biomasa.

Asimismo, la cantidad de iones adsorbidos en la biomasa (m_{ads}) mostró un aumento con la disminución del flujo volumétrico, excepto los experimentos realizados a 5.5 mL/min, en donde se obtuvo una menor cantidad de cadmio en comparación con la cantidad obtenida a una velocidad de flujo volumétrico de 7.3 mL/min. Esto puede deberse a la dispersión axial, ya que a flujos volumétricos bajos, este fenómeno dispersivo puede ser significativo, provocando así la dispersión del flujo y la disminución del contacto entre el soluto y el adsorbente.

Tabla 12. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Cd (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.

Q (mL/min)	t_{rup} (min)	q^* (mmol/g)	m_{ads} (mmol)	m_t (mmol)	E_{rem} (%)
5.5	50	0.0373	0.0747	0.182	41.1
7.3	48	0.0496	0.0992	0.241	41.2
11	20	0.0470	0.0940	0.330	28.5
22	9	0.0394	0.0788	0.396	19.9

5.7.1.2 Efecto de la Velocidad de Flujo en la Biosorción de Cu (II)

Las curvas de ruptura de iones Cu (II) mediante los RSCT fueron obtenidas a diferentes velocidades de flujo volumétrico, para evaluar su efecto en el tiempo de ruptura y en la eficiencia de la columna. En el caso específico del Cu (II), la NOM-003-ECOL-1997 establece la concentración de estos iones como máxima permisible a un valor de 0.24 mmol/L [136], sin embargo, la concentración inicial utilizada en las pruebas fue de 0.10 mmol/L, la cual es menor al límite máximo permisible. Por esta razón se estableció una concentración de 0.007 mmol/L como la concentración en el efluente a la cual se

determinará el tiempo de ruptura de la columna, con fines comparativos. En la Figura 25, se muestran las curvas de ruptura realizadas a 5.5, 7.3, 11 y 22 mL/min de flujo volumétrico. Como es posible observar, conforme se disminuye la velocidad de flujo volumétrico se obtiene un mayor tiempo de ruptura. Sin embargo, al disminuir el flujo volumétrico de 7.3 a 5.5 mL/min, el tiempo de ruptura obtenido a la velocidad más baja es muy cercano al obtenido a 7.3 mL/min, indicando que el efecto de la velocidad de flujo volumétrico ya no es significativo en la obtención de un tiempo de ruptura mayor. Asimismo, podemos observar que la curva de ruptura obtenida a un flujo de 5.5 mL/min, presenta una pendiente menos pronunciada en comparación con las pendientes de las curvas de ruptura realizadas a velocidades de flujo volumétrico mayores. La obtención de menores pendientes en las curvas de ruptura genera una menor eficiencia de las columnas, ya que la proporción de la columna sin utilizar es mayor. Por otra parte, si comparamos la capacidad de adsorción (q^*) obtenida a flujos volumétricos de 7.3 y 5.5 mL/min, observamos que esta capacidad disminuye de 0.0894 a 0.0838 mmol/g al disminuir el flujo volumétrico. Estos resultados sugieren la presencia de un fenómeno dispersivo característico de sistemas continuos a condiciones de baja velocidad de flujo volumétrico. La dispersión axial ha sido reportada por otros investigadores, como un efecto adverso en la eficiencia de una columna empacada, ya que provoca un menor contacto entre el adsorbato y el adsorbente, generando una menor capacidad de adsorción y por consiguiente una menor eficiencia.

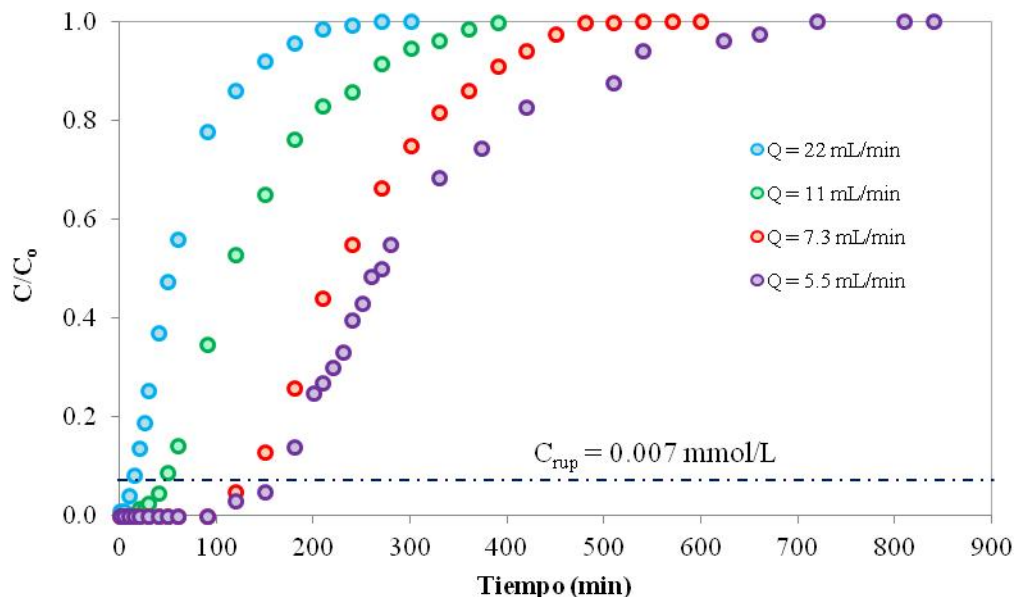


Figura 25. Efecto del flujo volumétrico sobre las curvas de ruptura de Cu (II).

En la Tabla 13, se muestran los tiempos de ruptura y las eficiencias de la columna a cada flujo volumétrico. A partir de estos resultados, se obtiene que conforme se aumenta la velocidad de flujo volumétrico de 5.5 a 22 mL/min, se obtiene una disminución en los tiempos de ruptura de 160 a 18 min. Asimismo, la eficiencia de la columna disminuye de 42.3 a 24.6 %. Al aumentar la velocidad del flujo volumétrico, el tiempo de residencia de los iones Cu (II) se disminuye, lo cual se ve reflejado en las bajas eficiencias logradas a flujos volumétricos altos (i.e., 22 mL/min y 11 mL/min).

Tabla 13. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Cu (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.

Q (mL/min)	t_{rup} (min)	q^* (mmol/g)	m_{ads} (mmol)	m_t (mmol)	E_{rem} (%)
------------	-----------------	----------------	------------------	--------------	---------------

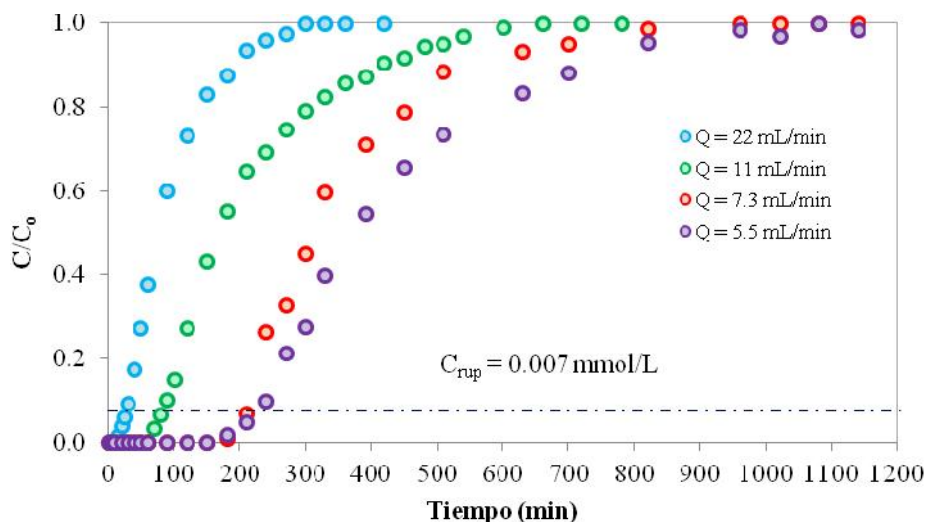
5.5	160	0.0838	0.167	0.396	42.3
7.3	140	0.0894	0.179	0.416	43.0
11	48	0.0754	0.151	0.429	35.1
22	18	0.0731	0.146	0.594	24.6

5.7.1.3 Efecto de la Velocidad de Flujo en la Biosorción de Pb (II)

Con la finalidad de obtener una mayor eficiencia de la columna y un mayor tiempo de ruptura, se realizaron las pruebas de biosorción de Pb (II) en un sistema continuo variando la velocidad de flujo volumétrico en el rango de 5.5 a 22 mL/min. En la Figura 26, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de biosorción de Pb (II) a flujos volumétricos de 5.5, 7.3, 11 y 22 mL/min. A partir de estos resultados, se observa un mayor tiempo de saturación de la columna conforme se disminuye la velocidad de flujo volumétrico. Por ejemplo, la curva de ruptura realizada a un flujo de 22 mL/min, presenta un tiempo de saturación de 300 min, mientras que el tiempo de saturación de la curva de ruptura realizada a 5.5 mL/min fue de 1140 min, lográndose un tiempo de saturación 3.8 veces mayor al obtenido con el flujo más alto.

Por otra parte, se estudió el efecto del flujo volumétrico en el tiempo de ruptura, el cual fue establecido considerando la concentración máxima de Pb (II) permisible por la NOM-003-ECOL-1997, la cual estipula una concentración de 0.007 mmol/L [136]. En la Figura 26, se observa que el tiempo de ruptura de las pruebas de biosorción realizadas a 5.5 mL/min y 7.3 mL/min son muy cercanos entre sí, 220 y 210 min respectivamente. Sin embargo, la curva de ruptura realizada al flujo más bajo muestra una pendiente menos

pronunciada indicando una menor utilización del lecho empacado. Esto puede ser explicado considerando que a velocidades bajas de flujo, los iones metálicos pueden dispersarse a través de la columna por el efecto de la dispersión axial, provocando la disminución en la eficiencia de la columna.



embargo, una disminución posterior a 5.5 mL/min, generó una disminución en la capacidad de biosorción, indicando nuevamente que la dispersión axial se torna significativa a flujos volumétricos bajos.

Tabla 14. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción en la remoción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes velocidades de flujo volumétrico.

Q (mL/min)	t _{rup} (min)	q* (mmol/g)	m _{ads} (mmol)	m _t (mmol)	E _{rem} (%)
5.5	220	0.135	0.269	0.594	43.4
7.3	210	0.171	0.342	0.745	45.9
11	60	0.149	0.299	0.792	37.7
22	12	0.104	0.208	0.660	31.4

5.7.2 Efecto de la Altura del Lecho Empacado

5.7.2.1 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Cd (II)

La cantidad de iones adsorbidos en una columna de lecho empacado, depende entre otros factores, de la altura de lecho empacado utilizada, es decir, de la cantidad de adsorbente. Por esta razón, el efecto de la cantidad de RSCT fue analizado en el proceso de

biosorción de iones Cd (II), utilizando tres cantidades de biomasa, equivalentes a tres alturas de lecho empacado: 1g (7 cm), 2g (14 cm) y 3g (21 cm). Las pruebas de biosorción fueron realizadas a una concentración inicial de metal de 0.1 mM, un flujo volumétrico de 5.5 mL/min y un pH inicial de 4.5.

En la Figura 27, se muestran las curvas de ruptura realizadas a diferentes alturas de lecho empacado. A partir de estos resultados, se observa que la altura del lecho empacado tiene influencia positiva sobre el tiempo de ruptura. Por ejemplo, la curva de ruptura realizada a una altura de 7 cm, es muy rápida, con tiempos de ruptura de 0 min y un tiempo de saturación de 120 min. Un tiempo de ruptura menor a un minuto, lo cual significa que en el efluente se alcanzó una concentración igual o mayor que la concentración de ruptura antes del primer tiempo de muestreo. Lo anterior puede ser explicado considerando que la masa de adsorbente utilizada en la columna de altura de lecho de 7 cm fue de 1 g, por lo que la cantidad de sitios de adsorción disponibles es menor en comparación con las columnas de alturas de lecho mayores. Por esta razón, los iones Cd (II) saturan rápidamente la superficie de los RSCT, disminuyendo la proporción de iones Cd (II) adsorbidos con el tiempo, lo que se ve reflejado en las concentraciones altas de iones Cd (II) en el efluente. Por otra parte, la curva de ruptura realizada a una altura de lecho empacado de 14 cm, muestra un tiempo de ruptura y de saturación de 50 min y 330 min, respectivamente; lo cual es resultado del aumento en la cantidad de biomasa, lo que en otras palabras significa el aumento en la cantidad de sitios de adsorción. En cuanto a la biosorción de iones Cd (II) realizada con una altura de lecho empacado de 21 cm, podemos observar que el tiempo de ruptura aumentó 2.6 veces en comparación del tiempo obtenido con una altura de lecho de

14 cm. Asimismo es posible observar que la curva de ruptura muestra un tiempo de saturación de 660 min. El tiempo de saturación alto es debido a la alta disponibilidad de sitios de biosorción generada por el incremento en la cantidad de biomasa (3 g), tomando más tiempo saturar los grupos funcionales presentes en la superficie de los RSCT. En la Tabla 15 se resumen los tiempos de ruptura y las eficiencias de remoción alcanzadas a las tres diferentes alturas de lecho empacado. Como es posible observar, conforme se aumenta la altura del lecho, se obtienen un incremento en la capacidad en el equilibrio y en la eficiencia de remoción. Por ejemplo, al utilizar una altura de lecho de 14 cm se obtiene una capacidad de adsorción de 0.037, mientras que al aumentar la altura 1.5 veces la capacidad de adsorción aumenta 1.8 veces. Asimismo, es posible comparar la eficiencia de remoción de las columnas de altura de lecho de 14 y 21 cm, siendo 41.2 y 55.1 % respectivamente.

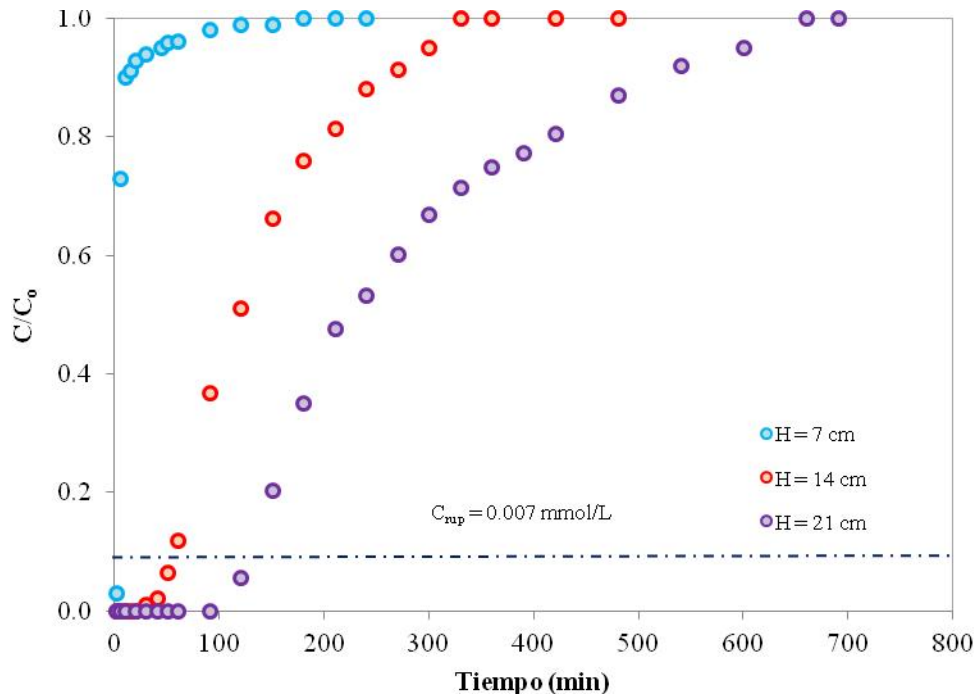


Figura 27. Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Cd (II).

Tabla 15. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Cd (II) en un sistema continuo a diferentes alturas de lecho empacado.

H (cm)	m (g)	t_{rup} (min)	q^* (mmol/g)	m_{ads} (mmol)	m_t (mmol)	E_{rem} (%)
7	1	0	0.005	0.005	0.132	3.8
14	2	50	0.037	0.075	0.182	41.2
21	3	130	0.067	0.200	0.363	55.1

5.7.2.2 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Cu

(II)

El efecto de la altura de lecho empacada sobre la biosorción de Cu (II) fue estudiado considerando tres alturas de lecho: 7, 14 y 21 cm, la concentración inicial de metal utilizada fue de 0.1 mM y el pH inicial fue de 4.5. A partir de los resultados mostrados en la Figura 28, se obtiene que la curva de ruptura realizada a la altura de lecho menor presenta un tiempo de ruptura menor ($t_{rup} = 40$ min) en comparación con los tiempos de ruptura de las curvas realizadas a alturas de lecho mayores de 7 cm ($t_{rup} > 160$ min). El tiempo de ruptura mayor fue logrado con una altura de lecho empacado de 21 cm (230 min). Lo anterior puede ser explicado considerando que a mayor altura de lecho hay una mayor cantidad de biomasa, lo cual se traduce en una mayor cantidad de grupos funcionales disponibles para la adsorción. En la Tabla 16, se resumen los tiempos de ruptura y las eficiencias de remoción de Cu (II), de manera general, se observa un aumento de estos tiempos y de las eficiencias al aumentar la altura del lecho empacado. La máxima eficiencia de remoción fue de 58.6 %, en un tiempo de operación (saturación) de 840 min y fue obtenida con una altura de lecho empacado de 21 cm.

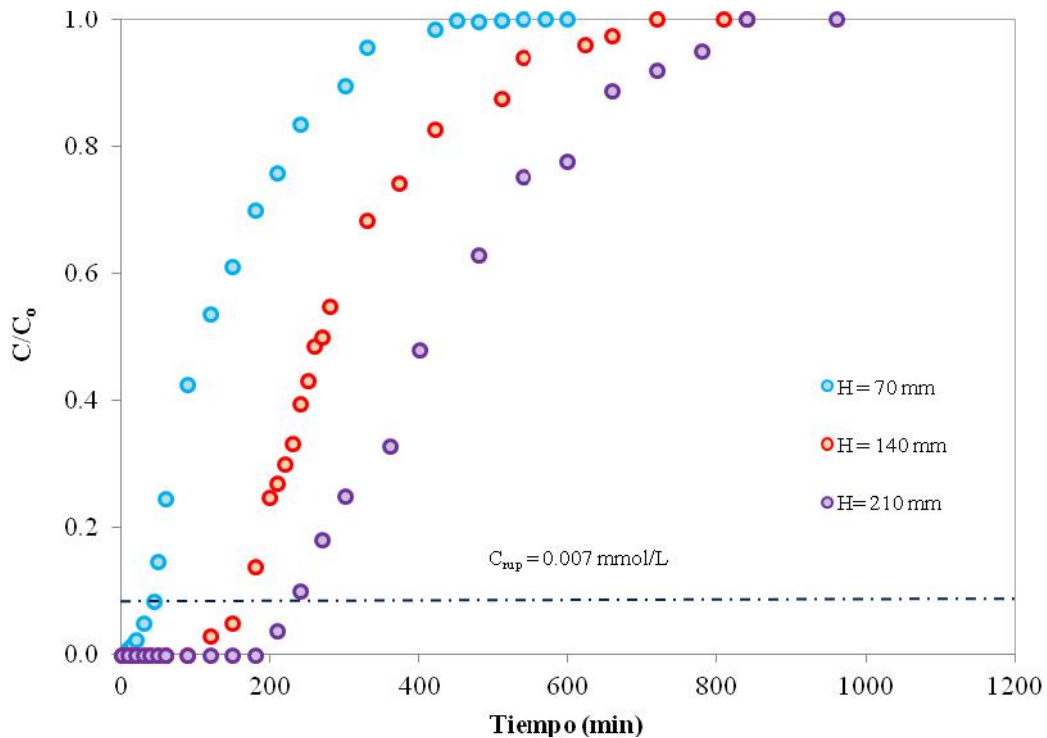


Figura 28. Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Cu (II).

Tabla 16. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes alturas de lecho empacado.

H (cm)	m (g)	t_{rup} (min)	q^* (mmol/g)	m_{ads} (mmol)	m_t (mmol)	E_{rem} (%)
7	1	40	0.078	0.314	0.314	24.9
14	2	160	0.084	0.167	0.396	42.3
21	3	230	0.103	0.310	0.528	58.6

5.7.2.3 Efecto de la Altura del Lecho Empacado en la Biosorción de Pb

(II)

Con la finalidad de evaluar el efecto de la altura de lecho empacado en el tiempo de saturación de la columna empacada, se realizaron las curvas de ruptura a tres diferentes alturas de lecho: 7, 14 y 21 cm. La concentración inicial de metal fue de 0.1 mM y el pH inicial fue de 4.5. Los resultados obtenidos indican que la altura de lecho empacado tiene un efecto sobre los tiempos de ruptura (Figura 29). Conforme la altura del lecho es aumentada, el tiempo de ruptura obtenido es mayor, así como el tiempo de saturación. A la altura de lecho de 7 cm, el tiempo de ruptura obtenido fue de 80 min, mientras que al incrementar la altura 2 veces, el tiempo de ruptura se incrementó 2.75 veces. Por otra parte, al utilizar una altura de lecho de 21 cm se obtuvo un mayor tiempo de ruptura (500 min). Los tiempos de ruptura, la eficiencia de remoción, así como la capacidad de biosorción son reportados en la Tabla 17. Los resultados obtenidos muestran que conforme se aumenta la altura del lecho de 7 a 21 cm, se obtiene un aumento de la capacidad de biosorción de 0.098 a 0.202 mmol/g, respectivamente, asimismo el aumento en la eficiencia de remoción mostró un incremento de 27 a 59.2 %. Los resultados obtenidos son debido al aumento de la cantidad de biomasa utilizada para la biosorción conforma al aumento de la altura de lecho.

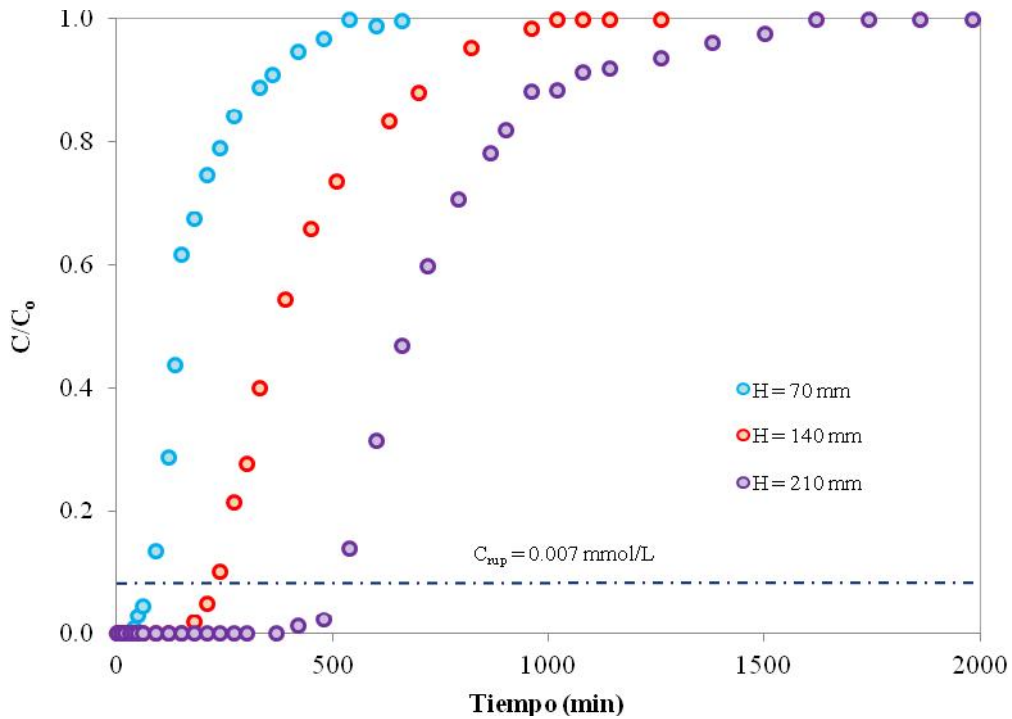


Figura 29. Efecto de la altura de lecho empacado sobre las curvas de ruptura de Pb (II).

Tabla 17. Tiempos de ruptura y eficiencias de biosorción de Pb (II) en un sistema continuo a diferentes alturas de lecho empacado.

H (cm)	m (g)	t_{rup} (min)	q^* (mmol/g)	m_{ads} (mmol)	m_t (mmol)	E_{rem} (%)
7	1	80	0.098	0.098	0.363	27.0
14	2	220	0.135	0.270	0.594	45.4
21	3	500	0.202	0.606	1.023	59.2

5.7.3 Modelación Matemática de las Curvas de Ruptura

El proceso de biosorción realizado en un sistema continuo, es uno de los procesos más importantes en los procesos de tratamientos de aguas contaminadas, así como también en la separación de hidrocarburos, procesos de intercambio iónico, entre otros [143]. El diseño de una columna de biosorción requiere del conocimiento del perfil concentración-tiempo (curvas de ruptura), el cual puede ser predicho mediante la modelación matemática. Por esta razón, es fundamental contar con un modelo matemático que describa dicha operación, para poder diseñar y optimizar el funcionamiento del proceso.

Las ecuaciones fundamentales para una columna empacada incluyen los balances de materia entre el sólido y el fluido y son dependientes del mecanismo responsable del proceso (difusión externa, difusión interna y/o reacción en la superficie del sólido), del tipo de isoterma de equilibrio y del tipo de flujo. Estas ecuaciones suelen ser complejas, requiriendo un método riguroso para su resolución. Esto por esta razón, que se han reportado modelos matemáticos más simples que permiten predecir las curvas de ruptura. La simplicidad de estos modelos se debe a las suposiciones y limitaciones que presentan, ya que generalmente desprecian las resistencias a la transferencia de masa externa e interna y suponen un equilibrio de adsorción gobernado por una isoterma lineal. Sin embargo, la principal desventaja de estos modelos radica en la simplicidad de los mismos, ya que pueden presentar desviaciones altas cuando las suposiciones planteadas en el modelo no son aplicables al proceso en estudio.

Por lo tanto, en el presente estudio, se evaluó la efectividad de los modelos reportados en la literatura con respecto al planteamiento de un modelo matemático basado en los balances de materia y en las características del proceso de adsorción de los iones metálicos en los RSCT a través de una función de error (SSE).

5.7.3.1 Modelo de Bohart-Adams

En 1920, Bohart & Adams propusieron un modelo para la predicción de la adsorción de cloro gas en carbón vegetal [156]. Aunque fue originalmente aplicado a un sistema gas-sólido, actualmente ha sido utilizado en la descripción cuantitativa de los sistemas líquidos-sólidos.

El modelo de Bohart-Adams asume una velocidad de reacción proporcional a la fracción de la capacidad residual del adsorbente y a la concentración del adsorbato en la solución. Considerando una porción del material adsorbente, la capacidad del adsorbente disminuye a la velocidad dada por:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -K_{BA} Q_0 C \quad (36)$$

Si consideramos una porción de la solución acuosa, la disminución de la concentración de adsorbato en la solución estará dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{-K_{BA} Q_0 C}{v_0} \quad (37)$$

Donde K_{BA} es la constante cinética (L/mmol·min), Q_0 es la capacidad de adsorción volumétrica máxima (mmol/L), C es la concentración del soluto en la fase líquida (mmol/L), v_0 es la velocidad intersticial de la fase líquida (cm/min) y z representa la longitud en la dirección z , equivalente a la altura del lecho empacado (cm).

Las condiciones de frontera utilizadas en este modelo, consisten en considerar que el adsorbente presenta una capacidad de adsorción volumétrica inicial uniforme (Q_0), y que la solución acuosa presenta una concentración de adsorbato constante, C_0 . La solución analítica del modelo es mostrada en el Apéndice B, y es representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{K_{AB} C_0 t}}{e^{K_{BA} Q_0 z / v_0} - 1 + e^{K_{AB} C_0 t}} \quad (38)$$

Las curvas de ruptura utilizadas en la simulación, fueron realizadas a una concentración inicial de metal de 0.1 mmol/L, altura de lecho empacado de 14 cm, pH inicial de 4.5, y flujo volumétrico de 5.5 mL/min. Los resultados son mostrados en la Figura 30. A partir de estos resultados es posible observar que el modelo de Bohart-Adams es capaz de predecir las curvas de ruptura satisfactoriamente a concentraciones menores de

0.06 mmol/L, aproximadamente la primera mitad de las curvas de ruptura. Posteriormente, cuando la concentración en el efluente es mayor a 0.06 mmol/L, el modelo muestra una gran discrepancia con los datos experimentales en los tres metales estudiados. El modelo de Bohart-Adams considera la resistencia a la transferencia de masa externa como despreciable en la simulación de las curvas de ruptura, lo cual podría generar la desviación del modelo con respecto a los datos experimentales.

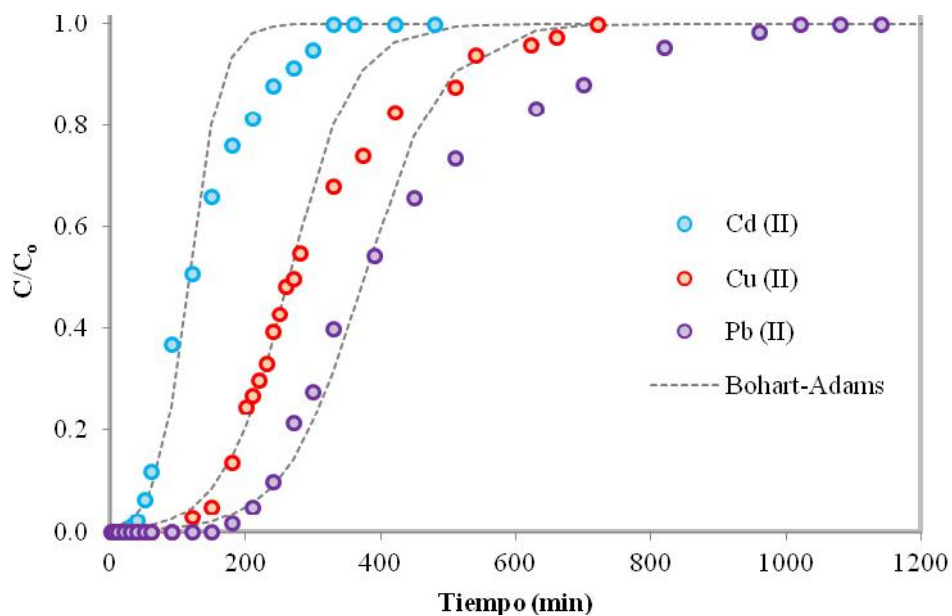


Figura 30. Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de Bohart-Adams.

En la Tabla 18, se muestran los parámetros asociados al modelo de Bohart-Adams, así como la suma de los errores al cuadrado (SSE) obtenida en la simulación de las curvas

de ruptura. El valor de la SSE es en promedio 0.97, el cual equivale a una desviación promedio del 17.7 %, indicando una alta desviación de los datos experimentales. Por otra parte, la capacidad de adsorción teórica de la columna (Q_0) es mucho mayor al obtenido experimentalmente, obteniéndose valores de 13.25, 65.34 y 139.59 mmol/g para la adsorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) respectivamente, mientras que los valores experimentales obtenidos fueron 0.037, 0.083 y 0.134 mmol/g para Cd (II), Cu (II) y Pb (II) respectivamente.

El modelo de Bohart-Adams puede ser utilizado en la predicción del tiempo de ruptura, ya que a concentraciones bajas del eluente, el modelo es capaz de predecir los datos experimentales satisfactoriamente. Sin embargo, el parámetro Q_0 no puede utilizarse en la predicción de la capacidad de la columna debido a la alta desviación obtenida, la cual nos permite inferir que el modelo de Bohart-Adams puede ser utilizado como una simulación matemática más no como una representación física del proceso de adsorción de metales pesados mediante RSCT.

Tabla 18. Parámetros del modelo de Bohart-Adams en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.

Metal	K_{AB} (L/mmol·min)	Q_0 (mmol/g)	q^* (mmol/g)	SSE
Cd (II)	0.42	13.25	0.037	1.00
Cu (II)	0.21	65.34	0.083	0.98
Pb (II)	0.17	139.59	0.134	0.95

5.7.3.2 Modelo de Thomas

El modelo de Tomás fue desarrollado para describir el desempeño de una columna de intercambio catiónico para el caso en el que la velocidad de intercambio es determinada por una velocidad de segundo orden [157-158]. En el desarrollo del modelo se considerados las siguientes suposiciones: (1) la dispersión axial y radial en la columna empacada es despreciable, (2) el proceso de adsorción es llevado a cabo bajo condiciones isotérmicas e isobáricas y (3) las resistencias a la difusión externa e intraparticular durante el proceso de transferencia de masa son consideradas despreciables.

Basados en las anteriores suposiciones, el balance de masa de la distribución de la concentración del soluto en la fase fluida es descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + v_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (39)$$

El primer y segundo término en la Ec. (39), representa la velocidad de acumulación del soluto en la fase fluida y sólida, respectivamente. El tercer término representa el cambio de la concentración en la dirección axial debido a la convección. Las condiciones iniciales y de frontera son las siguientes:

$$C(0, z) = 0 \quad (40)$$

$$\bar{q}(0, z) = 0 \quad (41)$$

$$C(t, 0) = C_0 \quad (42)$$

El término $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ de la Ec. (39) representa la velocidad de adsorción local entre las fases fluidas y sólidas, y es descrito por una velocidad de reacción de segundo orden como se muestra en la Ec. (43):

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_{ads}(q_{max} - \bar{q})C - K_{des}\bar{q} \quad (43)$$

Donde K_{ads} y K_{des} representan las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente y q es la concentración promedio de los iones metálicos en el adsorbente. En el equilibrio, la Ec. (43) es igual a cero, resultando en la isoterma de Langmuir:

$$\bar{q} = q_e = \frac{q_{max} C_e \left(\frac{K_{ads}}{K_{des}} \right)}{1 + C_e \left(\frac{K_{ads}}{K_{des}} \right)} = \frac{q_{max} C_e b}{1 + b C_e} \quad (44)$$

La isoterma de Langmuir puede ser expresada en términos del factor de separación r y en términos de las concentraciones adimensionales, $y = q/q_0$ y $x = C/C_0$:

$$r = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (45)$$

$$y = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad (46)$$

La solución analítica es obtenida resolviendo las Ec. (39) y (46) en conjunto con las condiciones iniciales dadas por las Ec. (40) y (41) y la condición de frontera dada por la Ec. (42):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J(r\zeta, \tau)}{J(r\zeta, \tau) + [1 - J(\zeta, r\tau)]e^{[(r-1)(\tau-\zeta)]} \quad (47)$$

Considerando longitudes de columnas grandes e isothermas convexas, la forma asintótica de la solución del modelo de Thomas describe un perfil de patrón constante y es representada por la Ec. (48):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{[(\tau-\zeta)(1-r)]}} \quad (48)$$

Donde $\zeta = \frac{K_T Z(1-\epsilon)}{\epsilon v_0}$, $\tau = \frac{K_T (C_0/q_0)}{t - \frac{Z}{v_0}}$, v_0 es la velocidad intersticial (cm/min), q_0 es la capacidad de adsorción teórica (mmol/g), Z es la altura del lecho empacado (cm), ϵ es la porosidad del lecho empacado, K_T es la constante de velocidad de Thomas (1/min), t es el tiempo (min).

La porosidad del lecho empacado puede ser obtenida mediante una función exponencial [159-160]:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_b^* + 0.35e^{-0.39d_{col}/d_p} \quad (49)$$

Donde ε_b y ε_b^* representan la porosidad del lecho empacado y la porosidad absoluta del lecho, respectivamente, d_{col} es el diámetro de la columna (cm) y d_p es el diámetro de la partícula (cm).

La Ec. (46) puede ser utilizada cuando las partículas son esféricas y tienen el mismo tamaño y cuando la relación diámetro de la columna/ diámetro de partícula es mayor a 2. En el presente estudio se consideran las partículas de los RSCT uniformes y la relación d_{col}/d_p obtenida es igual a 16, razón por la cual es posible utilizar la Ec. (45) en la determinación de la porosidad del lecho.

La porosidad absoluta del lecho depende del tipo de empaquetamiento realizado, y son reportados en la literatura con un valor de 0.44 para el modo de empaquetamiento realizado mediante la sedimentación del adsorbente en un medio acuoso (referencia), tal como es el caso de nuestro estudio.

En la Figura 31, se muestran los resultados obtenidos en la simulación de las curvas de rupturas realizadas con el modelo de Thomas.

El modelo de Thomas no es capaz de predecir la curva entera de ruptura, mostrando una mayor desviación a concentraciones altas de metal ($C/C_o > 0.5$). Asimismo, se observa

que la mayor desviación del modelo es presentada en la simulación de la curva de ruptura de los iones Pb (II), mientras que la menor desviación es obtenida en la simulación de la adsorción de iones Cd (II). La desviación de los datos experimentales presentada por el modelo de Thomas puede ser debida a las suposiciones hechas en el desarrollo del modelo. Este modelo desprecia la resistencia a la transferencia de masa externa e interna, permitiendo inferir que la resistencia a la transferencia de masa externa y/o interna puede tener un efecto significativo en el proceso de biosorción. Por otra parte, el modelo de Thomas considera una cinética de adsorción de segundo orden, lo cual puede originar también la desviación del modelo ya que el mecanismo de biosorción de iones metálicos en los RSCT fue propuesto como un intercambio iónico y descrito por el modelo de Boyd (Sección 5.4)

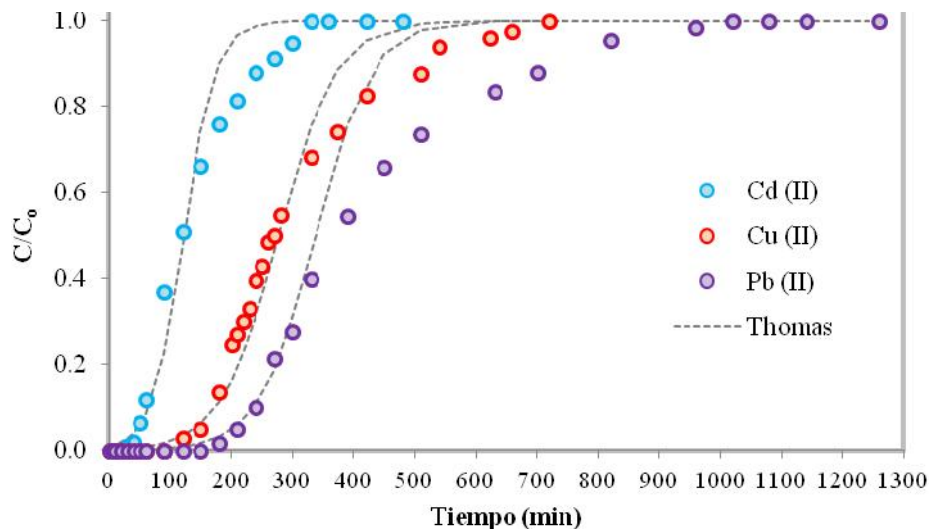


Figura 31. Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de Thomas.

Los parámetros del modelo de Thomas son mostrados en la Tabla 19, así como las sumas de los errores al cuadrado. A partir de estos resultados, se observa que la constante de velocidad del modelo de Thomas es de 6.3, 6.5 y 11 min^{-1} para la adsorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) indicando una velocidad de adsorción mayor para los iones Pb (II) seguidos de los iones Cu (II) y Cd (II), lo cual puede atribuirse a la afinidad presentada por los RSCT sobre los iones metálicos: Pb (II) > Cu (II) > Cd (II).

Asimismo, a partir de la Tabla 19, se obtiene que la capacidad de adsorción teórica es mayor a la capacidad de adsorción experimental, por ejemplo, en la adsorción de Cd (II) la capacidad de adsorción experimental fue 0.037 mmol/g, mientras que el valor predicho por el modelo de Thomas fue 9.18 mmol/g, siendo 248 veces mayor al valor experimental. Para la adsorción de Cu (II) el modelo de Thomas sobreestimó 548 veces la capacidad de adsorción, mientras que la capacidad de adsorción fue sobrestimada 620 veces en comparación de la capacidad de adsorción experimental obtenida en la biosorción de Pb (II).

De acuerdo a los resultados obtenidos, el modelo de Thomas puede ser utilizado para obtener los tiempos de ruptura en la biosorción de los metales pesados mediante los RSCT, ya que a concentraciones del eluente bajas ($C/C_0 < 0.6$), el modelo presenta un buen ajuste con los datos experimentales. No obstante, el modelo de Thomas no es capaz de predecir las capacidades de adsorción de los metales pesados en la columna empacada con los RSCT, razón por la cual se sugiere limitar la utilización de este modelo en la predicción de las curvas de ruptura a concentraciones bajas del eluente.

Tabla 19. Parámetros del modelo de Thomas en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.

Metal	b (L/mmol)	r	K_T (1/min)	q_0 (mmol/g)	q^* (mmol/g)	SSE
Cd (II)	15.94	0.385	6.3	9.18	0.037	0.94
Cu (II)	30.46	0.247	6.5	45.54	0.083	1.27
Pb (II)	12.50	0.444	11.0	83.16	0.134	1.26

5.7.3.2 Modelo de Transferencia de Masa para la Biosorción en Columnas Empacadas

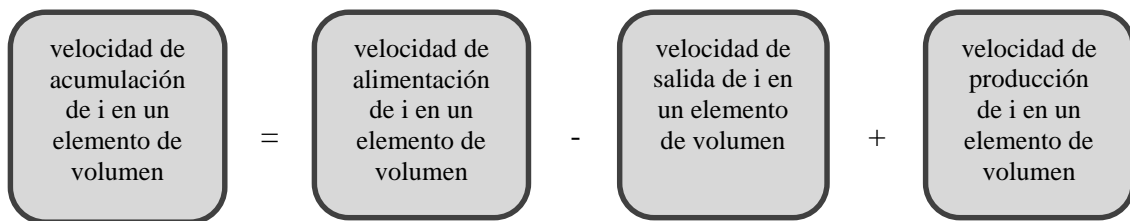
En una columna empacada la difusión y el mezclado del adsorbato en el seno del fluido es consecuencia de gradientes de concentración y de la no uniformidad del flujo del fluido [161], lo que provoca la dispersión del adsorbato en la dirección axial y radial. La dispersión radial es generalmente despreciada debido a que el diámetro interno de la columna es varios ordenes de magnitud mayor al diámetro de las partículas del adsorbato; mientras que la dispersión axial es considerada cuando se tienen condiciones hidrodinámicas con bajos números de Reynolds.

Para desarrollar el modelo matemático se realizaron las siguientes suposiciones:

1. La geometría de las partículas adsorbentes son esféricas.
2. El proceso es isotérmico.

3. Se desprecia la dispersión radial, debido a que el diámetro de la columna es 14 veces menor a la altura del lecho empacado.
4. El empaquetamiento del lecho es homogéneo.
5. El equilibrio de la adsorción es descrito por el modelo de intercambio iónico, una isoterma no lineal.
6. Se considera resistencia a la transferencia de materia en la interfase entre el líquido y el sólido y en el interior de la partícula.
7. La velocidad superficial no varía a lo largo de la columna.

En el desarrollo del modelo matemático de una columna de lecho empacado, se consideró el principio de la ley de la conservación de materia, el cual puede ser expresado de la siguiente forma [159]:



Realizando el balance de masa en un elemento de volumen de una columna empacada (Figura 32) se obtiene:

Velocidad de acumulación de M en el elemento de volumen:

$$\pi r^2 \Delta Z \varepsilon_b \frac{\partial C_M}{\partial t} \quad (50)$$

Velocidad de alimentación de M a través de la superficie en z:

$$\pi r^2 \epsilon_b N_M \Big|_z \quad (51)$$

Velocidad de salida de M a través de la superficie en $Z + \Delta Z$:

$$\pi r^2 \epsilon_b N_M \Big|_{z+\Delta z} \quad (52)$$

Velocidad de adsorción de M en el elemento de volumen:

$$\pi r^2 \Delta Z R_M \quad (53)$$

$$\pi r^2 \Delta Z \epsilon_b \frac{\partial C_M}{\partial t} = \pi r^2 \epsilon_b N_M \Big|_z - \pi r^2 \epsilon_b N_M \Big|_{z+\Delta z} + \pi r^2 \Delta Z R_M \quad (54)$$

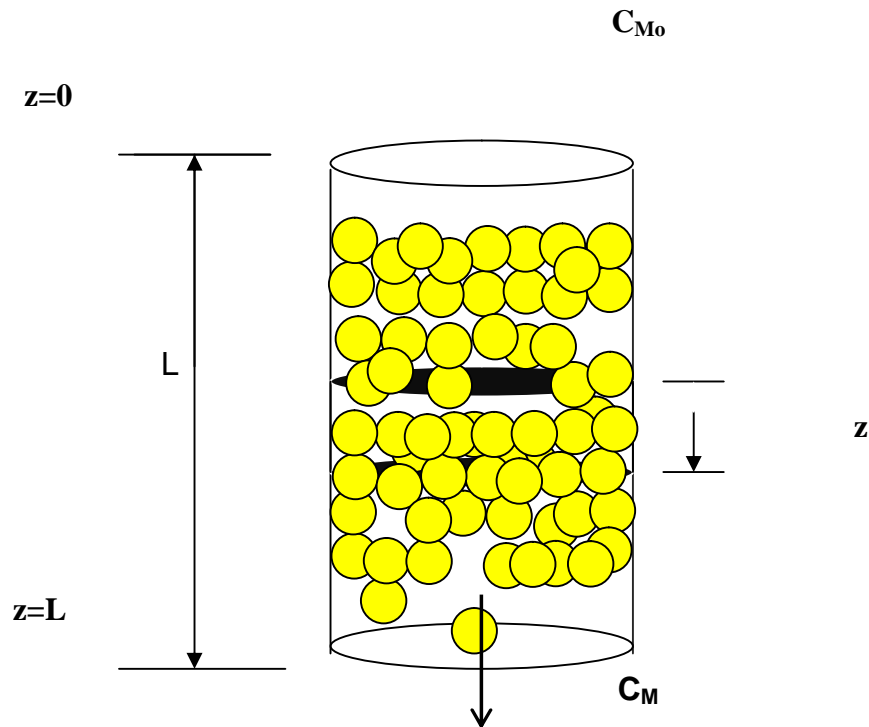


Figura 32. Esquema de una columna empacada de lecho fijo.

El término N_M es representativo de la transferencia de masa por convección y difusión en la dirección Z a través del área transversal de la dirección del fluido (Ec. 55),

mientras que el término R_M representa la velocidad de adsorción del soluto M que se adsorbe en las partículas de la biomasa (Ec. 56).

$$N_M = -D_A \frac{\partial C_M}{\partial z} + v C_M \quad (55)$$

$$R_M = -\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (56)$$

Sustituyendo las Ec. (55) y (56) en la Ec. (54), dividiendo por $\pi r^2 \Delta Z$, tomando el límite cuando $\Delta Z \rightarrow 0$ y utilizando la definición de la primera derivada obtenemos:

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} + \frac{\rho_b \partial q}{\epsilon_b \partial t} = -D_A \frac{\partial^2 C_M}{\partial z^2} + v C_M \quad (57)$$

Debido a la naturaleza no porosa de los RSCT, la difusión intraparticular es despreciable, de tal manera que la velocidad de remoción del soluto es controlada por la transferencia de masa del soluto a través de una película líquida a la superficie del sólido, donde posteriormente será retenido por los grupos funcionales de la biomasa. Utilizando el modelo propuesto por Glueckauf y Coates, (1947) es posible expresar la velocidad de adsorción desde la fase líquida en términos de un coeficiente de transferencia de masa, conocido como el modelo de fuerza impulsora lineal [162]:

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = K_t S (C_M - C_M^*) \quad (58)$$

Donde K_t representa el coeficiente de transferencia de masa (cm/min), S representa el área superficial de la partícula por unidad de volumen (cm⁻¹) y C_M^* representa la concentración de soluto en la superficie del adsorbente (mmol/L).

El término C_M^* puede ser evaluado a través de la isoterma de biosorción (Sec. 5.3), considerando que la concentración del soluto en la superficie externa del biosorbente se encuentra en equilibrio con la concentración de la fase fluida (C_M).

$$y_M^* = \frac{\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M x_M^*}{x_M^* (\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M - \alpha_H^M) + x_H^* (\alpha_H^M + \alpha_{Ca}^M) + \alpha_H^M} \quad (59)$$

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Sec (5.2) de mecanismo de biosorción, la relación de iones H⁺ liberados por iones M²⁺ adsorbidos es aproximadamente de 0.5, por lo que $x_H^* = \frac{x_M^*}{2}$. Además, considerando que el término $\alpha_{Ca}^M \alpha_H^M \gg \alpha_{Ca}^M$ y α_H^M , la Ec. (59) queda expresada como sigue:

$$y_M^* = \frac{x_M^*}{\alpha_{Ca}^M x_M^* + 1} \quad (60)$$

Los parámetros asociados al modelo de transferencia de masa fueron obtenidos mediante correlaciones matemáticas y son mostrados en el Apéndice C. Asimismo, la solución numérica del modelo es mostrada en el Apéndice D.

En la Figura 33, se muestran las curvas de ruptura simuladas mediante el modelo de transferencia de masa. Las curvas de ruptura fueron realizadas a una concentración inicial de metal de 0.1 mM, flujo volumétrico de 5.5 mL/min, y una altura de lecho empacado de cm. A partir de estos resultados es posible observar que el modelo de transferencia de masa es capaz de predecir las curvas de ruptura de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) desde el tiempo inicial hasta el tiempo de saturación. A diferencia del modelo de Bohart-Adams y Thomas, el modelo de transferencia de masa es capaz de predecir las curvas de ruptura, satisfactoriamente, incluso en C/C_0 mayores a 0.5. Lo anterior puede ser debido a la incorporación de la resistencia a la transferencia de masa, a la inclusión de la dispersión axial, y a la descripción del equilibrio mediante una isoterma no lineal de intercambio iónico, los cuales son fenómenos despreciables por los modelos de Bohart-Adams y Thomas.

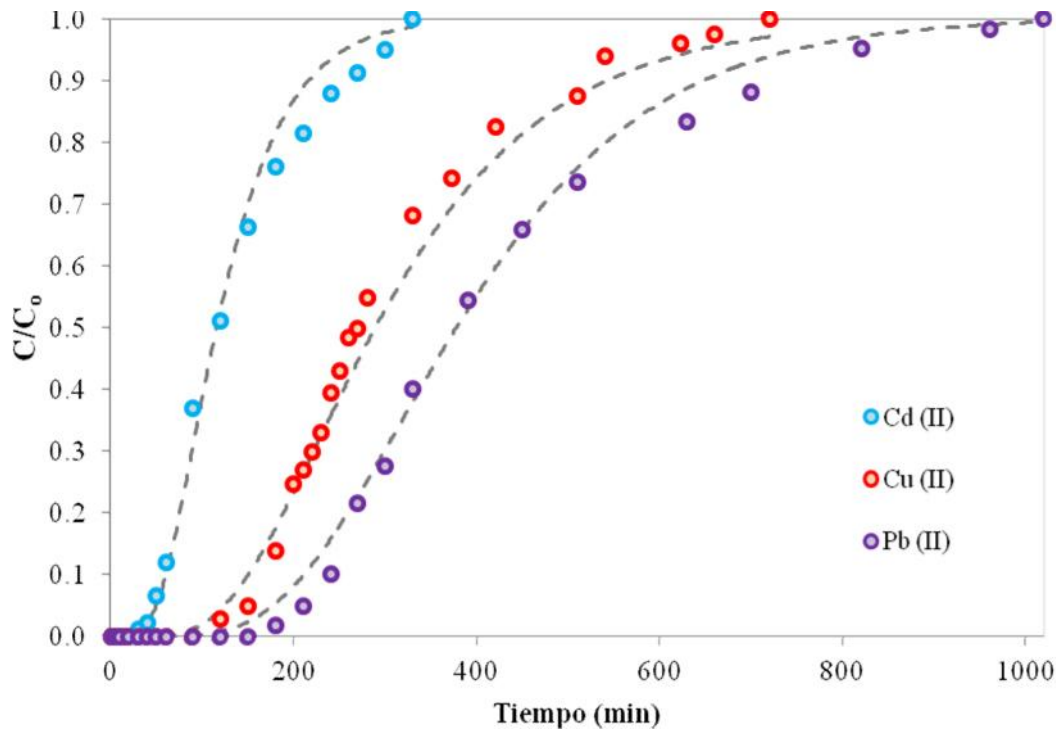


Figura 33. Simulación de las curvas de ruptura de los metales pesados mediante el modelo de transferencia de masa.

En la Tabla 20, se muestran los valores de la difusividad molecular, el coeficiente de transferencia de masa, el coeficiente de dispersión axial, los valores de afinidad utilizados en la isoterma de biosorción, así como los valores del error obtenido en la simulación. Como es posible observar, el SSE obtenido es en promedio, 2.7 y 3.2 veces menor al obtenido mediante el modelo de Bohart-Adams y el modelo de Thomas, respectivamente; indicando una mejor predicción de los datos experimentales.

Tabla 20. Parámetros del modelo de transferencia de masa en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.

Metal	D_{AB}° (m²/s)	K_T (m/s)	D_A (m²/s)	Γ_{Ca}^M	SSE
Cd (II)	1.71×10^{-9}	1.07×10^{-5}	3.53×10^{-6}	1.62	0.30
Cu (II)	1.72×10^{-9}	1.08×10^{-5}	3.53×10^{-6}	4.52	0.36
Pb (II)	1.89×10^{-9}	1.14×10^{-5}	3.53×10^{-6}	7.00	0.42

Los valores de los parámetros del modelo de transferencia de masa obtenidos en el presente trabajo, son difíciles de comparar con los valores reportados en la literatura para otros sistemas de adsorción, debido a que las condiciones de operación generalmente son distintas en cada estudio. No obstante, es posible realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros asociados al modelo, con la finalidad de identificar aquellos con relativa importancia en la predicción de las curvas de ruptura [163].

Para la realización del análisis de sensibilidad, se compararon los tiempos de ruptura obtenidos en las diferentes simulaciones matemáticas realizadas al variar un parámetro de estudio a la vez (manteniendo constante el valor del resto de los parámetros). El tiempo de ruptura (t_{rup}) fue establecido como la variable de respuesta para cada simulación en el análisis de sensibilidad; mientras que el coeficiente de transferencia de masa, el coeficiente de dispersión axial y la constante de afinidad de la isoterma de adsorción, fueron elegidos como los parámetros de estudio.

La importancia relativa de los parámetros fue determinada graficando el cambio relativo del valor de interés (tiempo de ruptura) en función del cambio relativo en el valor del parámetro bajo investigación (i.e. coeficiente de dispersión axial, coeficiente de

transferencia de masa, etc.). Los porcentajes de los cambios relativos fueron obtenidos mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \frac{dx}{x} = \frac{x_i - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100\% \quad (61)$$

$$\% \frac{dy}{y} = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref}} \times 100\% \quad (62)$$

Donde dx/x representa el cambio relativo del valor de interés (t_{rup}), dy/y representa el cambio relativo del parámetro bajo estudio (K_f , D_A y α_{Ca}^M). Los valores del punto de referencia (x_{ref} y y_{ref}) son los mostrados en la Tabla 20. La longitud del lecho empacado ($L = 14$ cm), el flujo volumétrico ($Q = 5.56$ mL/min) y la concentración inicial del metal ($C_o = 0.1$ mM) se mantuvieron constantes en todas las simulaciones realizadas en el análisis de sensibilidad.

En la Figura 34, se muestra el análisis de sensibilidad realizado para las simulaciones de las curvas de ruptura de Cd (II), Cu (II) y Pb (II). De acuerdo a los resultados, el parámetro con mayor impacto en el tiempo de ruptura es el coeficiente de dispersión axial en comparación con el resto de los parámetros bajo estudio (K_T y α_{Ca}^M). Al realizar la variación del coeficiente de dispersión axial (manteniendo el resto de las condiciones constantes) se observó que un incremento del 50% en el D_A generó un decremento en el tiempo de ruptura del 16.40% para el Pb (II) y del 21.78% para el Cd (II)

y Cu (II) con respecto a los valores de referencia. Al realizar un incremento mayor en el D_A (90%), el tiempo de ruptura disminuyó en un 185.65%, 206.28% y 246.23 % en las curvas de ruptura del Cd (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente. No obstante, un efecto contrario es observado al disminuir el valor del D_A , ya que una disminución del 90% produjo un aumento no mayor del 10% en los tiempos de ruptura para los tres iones metálicos estudiados. El efecto de la dispersión axial ha sido bien establecido en reactores de flujo tipo tapón, en donde valores pequeños del coeficiente de dispersión axial son requeridos para obtener un alto desempeño del reactor, ya que conforme el D_A tiende a 0 se obtiene un flujo ideal, sin mezclado axial. Por esta razón, en los resultados simulados, al disminuir el valor del D_A se obtienen tiempos de ruptura mayores al valor de referencia, indicando que se ha aproximado al límite ideal considerado como un flujo tapón en donde la dispersión axial es despreciable.

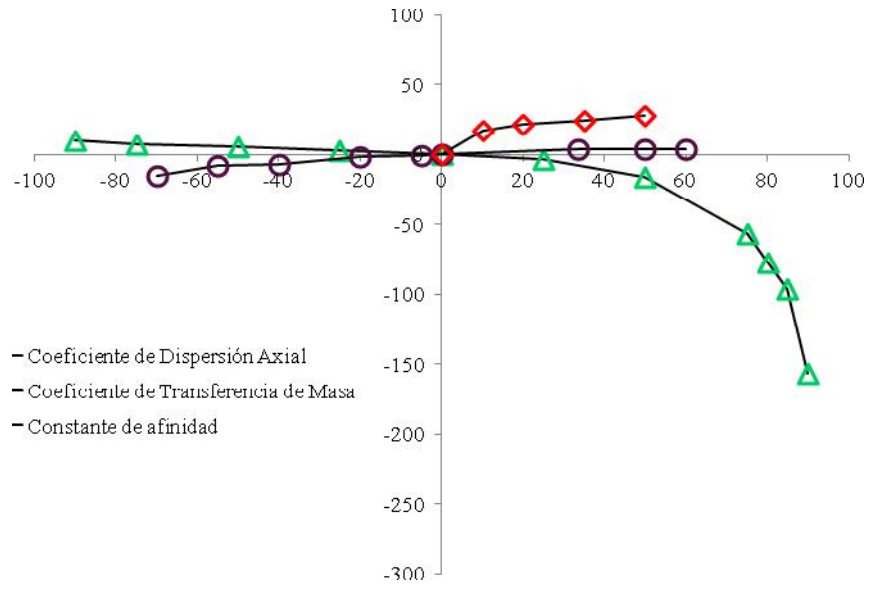
El análisis de sensibilidad del coeficiente de transferencia de masa externa (K_T) mostró que aumentos menores en el coeficiente no generan un cambio significativo en el tiempo de ruptura, ya que al realizar un incremento del 33% se produjo un aumento del 3.5, 7.65 y 13.25% en el tiempo de ruptura para el Cd (II), Cu (II) y Pb (II) con respecto de los valores de referencia. Sin embargo, el cambio más significativo fue generado al realizar simulaciones con valores de K_T menores a los valores de referencia, produciéndose decrementos en los tiempos de ruptura del 15.1, 28.85 y 36.25% para las curvas de ruptura de Cd (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente, al disminuir en un 70% el valor del K_T . La disminución del coeficiente de transferencia se traduce en un incremento en la resistencia a

la transferencia de masa, generando que se detecte metal en el efluente a tiempos menores (ruptura adelantada).

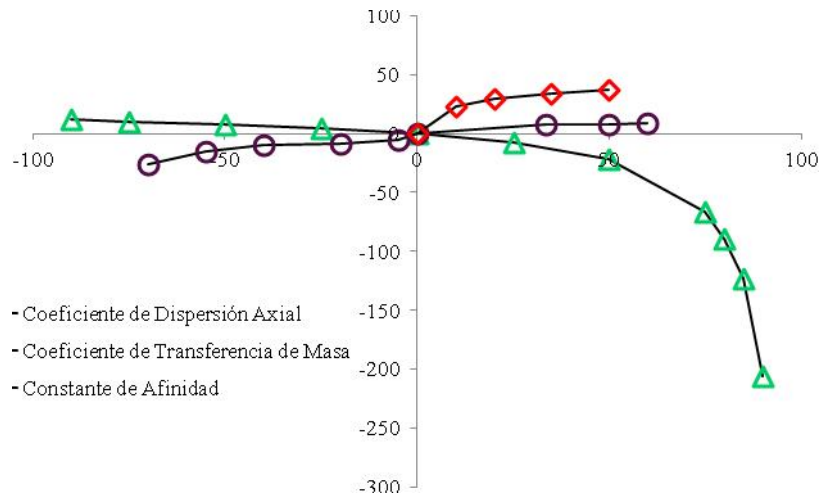
Por otra parte, en el análisis de sensibilidad de la constante de afinidad (α_{Ca}^M) se observó que incluso un aumento del 10% en el valor de la constante generó un incremento del 17.58, 22.52 y 26.59% en los tiempos de ruptura de las curvas simuladas para el Cd (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente. El aumento del tiempo de ruptura con el incremento del valor de la constante de afinidad se debe a que dicho parámetro está relacionado con la afinidad entre el biosorbente y el metal, por lo que al realizar un aumento en este valor se promueve la capacidad de adsorción de los RSCT generándose una mayor retención del ion metálico, retrasando la detección del ion en el efluente, es decir, permitiendo un aumento en el tiempo de ruptura. Sin embargo, de manera práctica, un aumento en la constante de afinidad significaría tener un biosorbente con una mayor capacidad de biosorción.

A partir de los resultados obtenidos, el modelo resuelto bajo condiciones de proceso controlado por la transferencia de masa es más sensible a los cambios en el coeficiente de dispersión axial que a los cambios en la constante de afinidad y aún más que a los realizados en el coeficiente de transferencia de masa, lo cual pone de manifiesto la importancia de considerar la dispersión axial en la modelación de los sistemas de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) en una columna de lecho fijo sobre RSCT.

a)



b)



c)

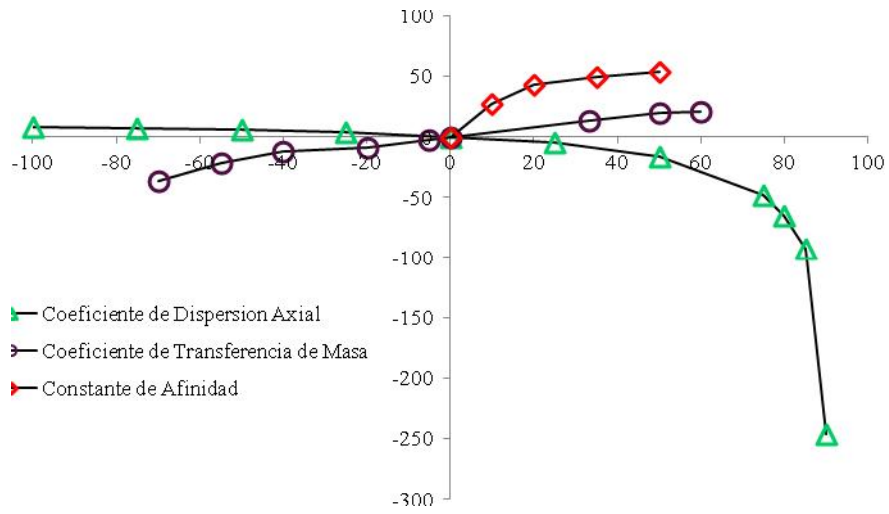


Figura 34. Análisis de sensibilidad para el modelo de transferencia de masa. a) Cd (II), b) Cu (II) y c) Pb (II).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Los experimentos realizados en el presente trabajo han consistido en la caracterización de los residuos sólidos de café para su uso como biosorbentes de metales pesados presentes en soluciones acuosas, incluyendo el estudio del mecanismo de biosorción de Cd (II), Cu (II) y Pb (II). Los experimentos fueron llevados a cabo en sistema por lotes y en columnas de lecho empacado. Las conclusiones que se pueden extraer de este estudio se exponen a continuación.

- Los residuos sólidos de café pretratados fueron capaces de remover de manera eficiente el cadmio, cobre y plomo presentes en soluciones acuosas, de acuerdo a las capacidades de biosorción obtenidas de 0.12, 0.21 y 0.32 mmol/g, respectivamente. Los RSCT mostraron capacidades de biosorción mayores a las reportadas por otros investigadores mediante el uso de cascarilla de café, granos de café tostados y carbón activado granular.
- Los RSC están constituidos principalmente por celulosa (46.1%), mientras que la hemicelulosa y lignina constituyen el 34.6 y 9.1 %.

- El pre-tratamiento alcalino generó un aumento en el área superficial de los RSC de 425%, en comparación con el área superficial de los RSC sin tratar.
- Las intensidades de las bandas de absorción de los grupos carboxílicos e hidroxílicos fueron incrementadas como resultado de la hidrólisis alcalina, lo cual puede ser atribuido al rompimiento de los enlaces ésteres que forman parte de los compuestos lignocelulósicos de estos residuos.
- Los grupos carboxílicos e hidroxílicos fueron identificados como los principales grupos funcionales en la superficie de los RSCT mediante el uso de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
- El contenido de grupos funcionales presentes en la biomasa fue determinado mediante titulaciones potenciométricas. El contenido de grupos hidroxílicos fue dos veces mayor (0.52 mmol/g) al contenido de grupos carboxílicos (0.26 mmol/g).
- El mecanismo de biosorción fue atribuido al intercambio iónico entre los iones calcio, hidrógeno y magnesio presentes en la biomasa, y los iones cadmio y cobre presentes en la solución acuosa. El porcentaje de intercambio iónico atribuido a los iones hidrógeno y calcio fue en promedio del 95% mientras que el 5% del intercambio iónico fue atribuido a los iones magnesio. A concentraciones bajas de metal (i.e. 0.1 mM), el mecanismo de biosorción de plomo fue similar al obtenido en la biosorción de cadmio y cobre, obteniendo un porcentaje de intercambio iónico del 100%. Sin embargo, a concentraciones de plomo mayores a 0.1mM, el porcentaje de intercambio iónico mostró una tendencia decreciente, indicando la participación de otros mecanismos de biosorción (i.e., complejación con los

grupos hidroxílicos de la biomasa). Los iones sodio y potasio no participaron en el mecanismo de biosorción de cadmio, cobre y plomo.

- Las isotermas de biosorción de cadmio, cobre y plomo fueron descritas mediante el modelo de intercambio iónico multicomponente. De acuerdo a los valores del factor de separación, el ion hidrógeno fue intercambiado con mayor facilidad que los iones calcio. Asimismo, los factores de separación fueron mayores a la unidad en la biosorción de los tres iones metálicos estudiados, indicando que la biomasa tiene una mayor afinidad por los iones metálicos que por los iones que se encuentran previamente adsorbidos en la biomasa (i.e. calcio, magnesio, hidrógeno).

- La resistencia a la transferencia de masa externa en la biosorción de cadmio, cobre y plomo, fue disminuida al incrementar la velocidad de agitación, lo cual fue evidenciado con el aumento en el coeficiente de transferencia de masa externa. Asimismo, se obtuvo un aumento en la velocidad de biosorción de cadmio, cobre y plomo, durante los primeros minutos de contacto, indicando un aumento de la difusión externa.

- La capacidad de biosorción de los RSCT fue incrementada al aumentar la concentración inicial de cadmio, cobre y plomo, debido a la mayor cantidad de adsorbato disponible para saturar los sitios de biosorción de la biomasa.

- El modelo de Boyd fue capaz de describir las cinéticas de biosorción de cadmio, cobre y plomo en sistema por lotes. Los coeficientes de transferencia de masa externa fueron estimados a partir del ajuste del modelo a los datos experimentales.

- Los residuos sólidos de café pre-tratados, fueron capaces de remover cadmio, cobre y plomo presentes en soluciones acuosas multicomponentes a una concentración equimolar. Las capacidades de biosorción obtenidas fueron 0.0163, 0.053 y 0.054 mmol/g, respectivamente.

- La desorción de los iones cobre y plomo fue evaluada mediante la utilización de cloruro de sodio y ácido cítrico durante cuatro ciclos de biosorción-desorción, obteniendo porcentajes de desorción del 62 y 100% para cobre, y 76 y 65% para plomo, respectivamente. La diferencia en los porcentajes de desorción de cobre y plomo fue atribuida a los valores de las constantes de estabilidad para la formación de complejos entre los iones metálicos divalentes y los iones del eluente (i.e citrato, calcio). Por otra parte, las capacidades de biosorción de los iones cobre y plomo fueron disminuidos tras el primer ciclo de desorción, al utilizar ácido cítrico como eluente, indicando una posible interacción entre los sitios de biosorción de la biomasa y los iones citrato, mientras que la utilización de cloruro de sodio no afectó la capacidad de biosorción durante los cuatro ciclos de biosorción-desorción, mostrando el bueno desempeño de este eluente como regenerador de la biomasa.

- La desorción de los iones cadmio, cobre y plomo previamente biosorbidos en los RSCT, fue lograda en un 100% con la utilización de hidróxido de sodio, durante cuatro ciclos de biosorción-desorción. La desorción de los iones metálicos fue realizada en un tiempo de contacto de 10 min. La eficiencia en la desorción fue atribuida a la alta fuerza

iónica del eluente (0.1M NaOH). Asimismo, la capacidad de biosorción no fue afectada por la utilización del hidróxido de sodio como eluente.

- Los resultados obtenidos en el estudio de la regeneración de la biomasa, permiten concluir que la capacidad de biosorción de los residuos sólidos de café pre-tratados no es afectada por la regeneración del biosorbente, permitiendo el uso de los RSCT en al menos cuatro ciclos de biosorción-desorción.

- Las curvas de ruptura de cadmio, cobre y plomo fueron realizadas a diferentes velocidades de flujo volumétrico y alturas de lecho empacado. La disminución en el flujo volumétrico de 22 a 7.3 mL/min, aumentó el tiempo de ruptura y la eficiencia de las columnas, sin embargo una disminución posterior a 5.5 mL/min generó una disminución en la eficiencia. Esta disminución fue atribuido a la dispersión axial, la cual es más significativa a bajas velocidad de flujo, generando la dispersión del adsorbato y una disminución en el contacto con la biomasa. Por otra parte, el aumento en la altura de lecho empacado permitió aumentar la eficiencia de la columna así como el tiempo de ruptura, debido a una mayor disposición de sitios activos para la biosorción, lo cual fue logrado con el aumento en la cantidad de la biomasa.

- Los modelos de Thomas y Bohart-Adams fueron utilizados para simular las curvas de ruptura, obteniendo ajustes satisfactorios a bajas concentraciones del eluente ($C/C_0 < 0.5$), mientras que a concentraciones mayores de 0.5, ambos modelos mostraron una mayor discrepancia con los datos experimentales. Asimismo, los modelos fueron utilizados para predecir la capacidad de biosorción de cadmio, cobre y plomo en la columna empacada con

los RSCT. Los resultados mostraron que estos modelos no son capaces de predecir la capacidad de biosorción en la columna empacada, sobreestimando en varios ordenes de magnitud este valor. Por lo anterior, se concluye que los modelos de Thomas y Bohart-Adams no son capaces de predecir las curvas de ruptura hasta la saturación de la columna, lo cual es atribuido a las limitaciones de estos modelos, al despreciar la resistencia a la transferencia de masa, la dispersión axial y al considerar que el equilibrio de biosorción es descrito por la isoterma de Langmuir.

- El modelo de transferencia de masa utilizado para predecir las curvas de ruptura en la columna empacada con RSCT, fue capaz de predecir las curvas de ruptura de cadmio, cobre y plomo desde el tiempo inicial de operación hasta la saturación. El modelo de transferencia de masa permitió obtener características importantes del proceso de biosorción en columnas, como el coeficiente de transferencia de masa y el coeficiente de dispersión axial.

- El análisis de sensibilidad del modelo de transferencia de masa en columna empacada, permitió establecer los parámetros más significativos del modelo en la variable de respuesta (tiempo de ruptura). El aumento en el coeficiente de dispersión axial generó una disminución de los tiempos de ruptura, siendo este parámetro el más significativo para la variable de respuesta. Por otra parte, el incremento del factor de separación produjo un aumento en el tiempo de ruptura, debido a que el aumento en este parámetro significa un aumento en la afinidad de la biomasa por los iones metálicos. El coeficiente de transferencia de masa fue el parámetro menos significativo en el análisis de sensibilidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Duffus, J.H., *Heavy metals-a meaningless term?*. P. and Appl. Chem., 2002. **74**: p. 793-807.
2. Agrawal, A., Kumar, V., Pandey, B.D., *Remediation options for the treatment to electroplating and leather tanning effluent containing chromium- a review*. Miner. Process. Extr. Metall., 2006. **27**: p. 99-130.
3. Panini, M.C., Saurini, T., Bianchi, A., Majone, M., Beccari, M., *Modeling the competitive adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto natural heterogeneous sorbent material (Italian "Red Soil")*. Ind. Eng. Chem. Res., 2004. **43**: p. 5032-5041.
4. Matlock, M.M., Howerton, B.S., Atwood, S., *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*. Water Res., 2002. **36**: p. 4757.
5. Schlichter, B., Mavrov, V., Erwe, T., Chmiel, H., *Regeneration of bonding agents loaded with heavy metals by electrodialysis with bipolar membranes*. J. Membr. Sci., 2004. **232**: p. 99.
6. Cañizares, P., Pérez, Á., Camarillo, R., *Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water soluble polymers: Calculation of design parameters*. Desalination, 2002. **144**: p. 279.
7. Fillipi, B.R., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., Taylor, R.W., *A comparative economic analysis of copper removal from water by ligand modified micellar-enhanced ultrafiltration and by conventional solvent extraction*. J. Membr. Sci., 1998. **145**: p. 27.
8. Valverde, J.L., de Lucas, A., González, M., Rodríguez, J.F., *Ion-Exchange equilibria of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Na^{+} ions on the cationic exchanger Amberlite IRA-120*. J. Chem. Eng. Data, 2001. **46**: p. 1404.
9. Martins, R.J.E., Pardo, R., Boaventura, R.A.R., *Cadmium (II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss Fontinalis antipyretica: Effect of temperature, pH and water hardness*. Water Res., 2004. **38**: p. 693.
10. Das, N., Vimala, R., Karthika, P., *Biosorption of heavy metals-An overview*. Indian J. Biotechnol., 2008. **7**: p. 159-169.
11. Baral, S.S., Das, S.N., Chaudhury, G.R., Rath, P., *Adsorption of Cr (VI) by treated weed Salvinia cucullata: kinetics and mechanism*. Adsorption, 2008. **14**: p. 111-121.
12. Pavan, F.A., Lima, S., Lima, E.C., Airoldi, C., Gushikem, Y., *Use of ponkan mandarin peels as biosorbente for toxic metals uptake from aqueous solutions*. J. Haz. Mat., 2006. **B137**: p. 527-533.
13. Cañizares-Vilanueva, R.O., *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. Rev. Lat. de Microbiol., 2000. **42**: p. 131-143.
14. Lin, Z., Wu, J., Xue, R., Yang, Y. , *Characterisation of Au^{3+} biosorption by waste biomass of Saccharomyces cerevisiae*. Spectrochimica Acta 2005. **A61**: p. 761-765.
15. Pagnanelli, F., Esposito, A., Veglio, F., *Multi-metallic modeling for biosorption of binary systems*. Water Res 2002. **36**: p. 4095-4105.
16. Moore, J.W., Ramamoorthy, S., *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlag: New York, **1984**.
17. Florence, T.M., *Trace element speciation in biological systems*. CRC Press: Florida, **1989**.
18. Young, R.V., *World of chemistry*. Gale Group: Michigan, **2000**.
19. Jarup, L., Berglund, M., Elinder, C.G., Nordberg, G., Vahter, M., *Health effects of cadmium exposure- A review of the literature and a risk estimate*. Scand. J. Work. Environ. Health, 1998. **24**: p. 1-51.

20. Simms, D.L., Morgan, H., *The Shipham report. An investigation into cadmium contamination and its implications for human health. Introduction.* Sci. Total Environ., 1988. **75**: p. 1-10.
21. Hellström, L., Elinder, C.G., Dahlberg, B., Lundberg, M., Järup, L., Persson, B., Axelson, O., *Cadmium exposure and end-stage renal disease.* Am. J. Kidney Dis., 2001. **38**: p. 1000-8.
22. Nordberg, G., Jin, T., Bernard, A., Fierens, S., Buchet, J.P., Ye, T., Kong, Q., Wang, H., *Low bone density and renal dysfunction following environmental cadmium exposures in China.* Ambio., 2002. **6**: p. 478-481.
23. SEMARNAP, *Norma oficial mexicana NOM-002-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.* Secretaria de medio ambiente, 1996: Diario Oficial de la Federación.
24. SSA, *Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*, Secretaria de Salud, 2000. Diario Oficial de la Federación.
25. Chuah, T.C., Jumasih, A., Azni, I., Katayon, S., Choong, S.Y., *Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: An overview.* Desalination, 2005. **175**: p. 305-316.
26. Papandreou, A., Stournaras, C.M., Panias, D., *Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash.* J. Hazard. Mater., 2007. **148**: p. 538-547.
27. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., *The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - Removal of copper.* J. of Hazard. Mat., 2000. **B80**: p. 33-42.
28. Brewer, G.J. *Risks of copper and iron toxicity during aging in humans.* Chem. Res. Toxicol., 2010. **23**: p. 319-326.
29. Koplan, J.P., M.D., M.P.H., *Centers for disease control and prevention.* CDC Surveillance summaries:Atlanta, **2000**.
30. Valdivia, M.M., *Intoxicación por plomo.* Rev. Soc. Per. Med. Inter., 2005. **18**: p. 22-27.
31. Drexler, J.W. *The speciation and bioaccessibility of anomalous lead concentrations in soils from the Herculaneum community - Herculaneum, Missouri.* 2005: Laboratory for Environmental and Geological Studies, University of Colorado.
32. Cushnie, G.C.J., *Electroplating wastewater pollution control technology*, 1985, New Jersey: Noyes Publications. 239.
33. Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., *Biosorption of heavy metals.* Res. J. Chem. Environ., 2003. **7**: p. 71-78.
34. Avery, A.V., Tobin, J.M., *Mechanisms of strontium uptake by laboratory and brewing strains of Saccharomyces cerevisiae.* App. Environ. Microbiol., 1992. **58**: p. 3883-3889.
35. Wan Ngah, W.S., Isa, I.M., *Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1 and Zeroli 225.* J. Appl. Polym. Sci., 1998. **67**: p. 1067-1070.
36. Rehman, M.S.U., Kim, I., Han, J.I., *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass.* Carbohydr. Polym., 2012. **3**: p. 1314-1332.
37. Ogata, F., Tominaga, H., Yabutani, H., Kawasaki, N., *Adsorption mechanism of copper and cadmium onto defatted waste biomass.* J. Oleo Sci., 2011. **60**: p. 363-368.
38. Haque, M.N., Morrison, G.M., Gutierrez, M., Aguilera, A.F., Cano-Aguilera, I., Gardea-Torresdey, J.L., *Characteristic of arsenic adsorption to sorghum biomass.* J. Hazard. Mater., 2007. **145**: 30-35.
39. Romero-Gonzalez, J., Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., Rodriguez, E., *Determination of equilibrium and kinetic parameter of the adsorption of Cr (II) and Cr (VI) from aqueous solutions to Agave lechuguilla biomass.* Bioinorg. Chem. Appl., 2005. **31**: p. 55-68.
40. Salehzadeh, H., Shojaosadati, S.A., *Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from Bacillus firmus.* Water Res., 2003. **37**: p. 4231-4235.
41. Brown, M. J., Lester, J.N., *Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers.* Water Res., 1979. **9**: p. 817-837.
42. Yan, G., Viraraghavan, T., *Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii.* Water Res. 2003. **37**: p. 4486-4496.

43. Senthilkumaar, S., Bharathi, s., Nithyanandhi, D., Subburam, V., *Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions*. *Biores. Technol.*, 2000. **75**: p. 163–165.
44. Parvathi, K., Nagendran, K., Nareshkumar, R., *Lead biosorption onto waste beer yeast by-product: a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry*. *Electron. J. Biotechnol.*, 2007. **10**: p. 92-105.
45. Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M., Guibal, E. *Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies*. *Sep. Purif. Technol.*, 2006. **52**: p. 142–153.
46. Ringot, D., Lerzy, B., Chaplain, K., Bonhoure, J., Auclair, E., Larondelle, Y. *In vitrobiosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models*. *Biores. Technol.*, 2007. **98**: 1812–1821.
47. Ben, O. N., Larbi, M.M., Arias, J.M.P., Gonzalez, M.M., *Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and Myxococcus xanthus biomass*. *Chemosphere*, 1997. **35**: p. 2277–2283
48. Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufeld, R.J. , *Uptake of metal ions by Rhizopus arrhizus biomass*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1984. **47**: p. 821-824.
49. Niu, H., Xu, X.S., Wang, J.H. , *Removal of lead from aqueous solutions by penicillium biomass*. *Biotechnol Bioeng.*, 1993. **42**: p. 785-787.
50. Holan, Z.R., Volesky, B., *Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents*. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1995. **53**: p. 135-145.
51. Beolchini, F., Pagnanelli, F., Reverberi, A.P., Veglio, F. , *Copper biosorption onto rhizopus oligosporus: pH-edge tests and related kinetic and equilibrium modeling*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. **42**: p. 4881-4887.
52. Leusch, H., Volesky, B., *Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1995. **62**: p. 270.
53. Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y., Wong, M.H., *A comparative study on metal sorption by brown seaweed*. *Chemosphere*, 2006. **65**: p. 51.
54. Sheng, P.X., Ting., Y.P. Chen, J.P., *Biosorption of heavy metals ions (Pb, Cu and Cd) from aqueous solutions by the marine alga Sargassum sp. In single and multiple metal systems*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007. **46**: p. 2438-2444.
55. Basha, S., Murthy, Z.V.P., Jha, B., *Removal of Cu(II) and Ni(II) from industrial effluents by brown seaweed, Cystoseira indica*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009. **48**: p. 961-975.
56. Cotoras, D., Viedma, P., Pimentel, J., *Biosorption of metal ions by attached bacterial cells in a packed-bed bioreactor*. *Biohydrometallurgical Tech.*, 1993. **2**: p. 103-110.
57. Brierley, C.L., Brierley, J.A., *Immobilization of biomass for industrial application of biosorption*. *Biohydrometallurgical Tech.*, 1993. **2**: p. 35-44.
58. Pagnanelli, F., Papini, M.P., Toro, L., Trifoni, M., Veglio, F. , *Biosorption of metal ions on Arthrobacter sp.: Biomass characterization and biosorption modeling*. *Environ. Sci. Technol.*, 2000. **34**: p. 2773-2778
59. Roy, D., Greenlaw, P.N., Shane, B.S., *Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls*. *J. Environ. Sci. Health*, 1993. **A28**: p. 37-50.
60. Baig, T.H., Garcia, A.E., Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., *Adsorption of heavy metal ions by the biomass of Solanum elaeagnifolium (Silverleaf Nightshade)*. *Proceedings of the Tenth Annual EPA Conference on Hazardous Waste Research*. U.S.E.P. Agency: Washington, **1999**.
61. Zacaria, R., Claire, G., Yves, A., Pierre, L.C., *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent : Kinetic and equilibrium studies*. *Environ. Sci. Technol.*, 2002. **36**: p. 2067.
62. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Le Cloirec, P., *Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies*. *Environ. Sci. Technol.*, 2002. **36**: p. 2067–2073.
63. Minamisawa, M., Minamisaw, H., Yoshida, S., Taka, N., *Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials*. *J. Agric. Food Chem.*, 2004. **52**: p. 5606.

64. Hossain, M.A., Kumita, M., *Optimization of parameter for Cr (VI) adsorption on used black tea leaves*. Adsorption, 2005. **11**: p. 561-568.
65. Minamisawa, M., Nakajima, S., Minamisawa, H., Yoshida, S., Takai, N., *Removal of Copper and Cadmium from water using roasted coffee beans*, 2005. Environmental chemistry: green chemistry and pollutants in ecosystems. 2005. p. 1-769.
66. Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira L.S.J., *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. J. Hazard. Mater., 2008. **152**: p. 1073-1081.
67. Bernal-Martínez, L.A., Hernández-López, S., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., *Pb(II) sorption under batch and continuous mode using natural, pretreated, and amino-modified ectodermis of opuntia*. Ind. Eng. Chem. Res., 2008. **47**: p. 1026-1034.
68. Wang, L.H., Lin, C.I., *Adsorption of Lead (II) ion from aqueous solution using rice hull ash*. Ind. Eng. Chem. Res., 2008. **47**: p. 4891-4897.
69. Kondamudi, K., Mohapatra, S.K. Misra, M.J., *Spent coffee grounds as a versatile source of green energy*. J. Agric. Food Chem., 2008. **56**: p. 11757-11760.
70. García Pavón, S., *Mitigation of the environmental impact caused by solid wastes generated from coffee residuals in the organic fertilizer production*. Eco-Solar, 2004. Disponible en: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar09/HTML/articulo05.htm>
71. Fan, L.F., Ding, C.K., *Handbook of Mushroom Cultivation*. Jiangxi Sci. & Technol. Publish. House: China, **1990**.
72. Thielke, C., *Cultivation of edible fungi on coffee grounds*. Mushroom Sci., 1989. **12**: p. 337-343.
73. Rathinavelu, R., Graziosi, G., *Posibles usos alternativos de los residuos y subproductos del café*. 2005. Disponible en: <http://infocafes.com/descargas/biblioteca/112.pdf>.
74. Rodríguez, N., Zuluaga, J., *Cultivo de Pleurotus pulmonarius en pulpa de café*. Rev. Cenicafé, 1994. **45**: p. 81-92.
75. Dávila, M.T., Ramírez, C.A., *Lombricultura en pulpa de café*. Avances Técnicos Cenicafé, 1996. **225**: p. 1-12.
76. Moya-Portuguéz, M., Durán, M., Sibaja, M., *Obtención de derivados celulósicos a partir de desechos de café*. Agron. Costarricense, 1990. **14**: p. 169-174.
77. Calle, V.H., *Subproductos del café*. Cenicafé, 1977. **6**: p. 84.
78. Tan, W.T., *Copper (II) adsorption by waste tea leaves and coffee powder*. Pertanika, 1985. **8**: p. 223-230.
79. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada S., *Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass*. J. Colloid Inter. Sci., 2005. **281**: p. 56-61.
80. Utomo, H.D., Hunter, K.A., *Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste water*. e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2006. **4**: p. 504-506.
81. Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R.P., Baba, Y., *Removal characteristics of metals ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II)*. Biores. Technol., 2007. **98**: p. 2787-2791.
82. Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., *Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics*. Separ. Sci. Technol., 2001. **36**: p. 241-261.
83. Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., Tshabalala, M.A., *Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood*. Bioresour. Technol, 2007. **98**: p. 588-594.
84. Cohen-Shoel, N., Ilzyer, D., Gilath, I., Tel-Or, E., *The involvement of pectin in Sr²⁺ biosorption by Azolla*. Water, Air and Soil Pollution, 2002. **135**: p. 195-205.
85. Yasemin, B., Zeki, T., *Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption*. J. Environ. Sci., 2007. **19**: p. 160-166.
86. Lui, W.J., Zeng, F.X., Jiang, H., Yu, H.Q., *pH-dependent interactions between lead and Typha angustifolia biomass in the biosorption process*. Ind. Eng. Chem. Res., 2011. **50**: p. 5920-5926.
87. Van Soest, P.J., *Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A rapid method for the determination of fiber and lignin*. J. Ass. Offic. Agr. Chem, 1963. **46**: p. 829.

88. DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., Greenleaf, J.E., *Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent*. *Water Res*, 2003. **37**: p. 164-176.
89. LePori, W.A., Soltes, E.J., *Thermochemical conversion for energy and fuel*, Texas A&M University Press: Texas, **1985**.
90. Goyal, M., Rattan, V.K., Aggarwall, D., Bansal, R.C., *Removal of copper from aqueous solution by adsorption on activated carbon*. *Colloids Surf.*, 2001. **190**: p. 229.
91. Aggarwal, D., Goyal, M., Bansal, R.C., *Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution*. *Carbon*, 1999. **37**: p. 1989-1997.
92. Sigma-Aldrich, *Estructura del S-D-ácido glucurónico*. Disponible en : <http://www.sigmaaldrich.com/medium/structureimages/78/mfcd00077778.png>
93. Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M., *XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption*. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008. **317**: p. 54-61.
94. Ibanez, J.P., Umetsu, Y., *Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads*. *Hydrometallurgy*, 2004. **72**: p. 327-334.
95. Sawalha, M.F., Peralta-Videa, J.R., Saupe, G.B., Dokken, K.M., Gardea-Torresdey, J.L., *Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (Atriplex canescens) biomass*. *Chemosphere*, 2007, **66**: p.1424-1430.
96. Chiaramonti, D., *Bioethanol: role and production technologies*. In: *Improvement of crop plants for industrial end uses*. Springer: Netherlands, **2007**.
97. Jong, F.M., Preez, J.C., Lategan, P.M., *Effect of polyphenol content on the hydrolysis and fermentation of grain sorghum starch*. *Biomass*, 1987. **12**: p. 57-70.
98. Guo, X., Wang, S., Wang, K., Liu, Q., Luo, Z., *Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis*. *J. Fuel Cell Sci. Tech*, 2010. **38**: p. 42-46.
99. Mota, I., Rodrigues, P.P., Novo, C., Sousa, G., Guerreiro, O., Guerra, A.R., Duarte, M.F., Rodrigues, A.E., *Extraction of polyphenolic compounds from Eucalyptus globulus Bark: Process, Optimization and screening for biological activity*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012. **51**: p. 6991-7000.
100. Rodriguez, D.V., Hadley, M., *Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (fa/fa) Zucker rats*. *J. Nutr. Biochem.*, 2002. **13**: p. 717-726.
101. Kostyuk, V.A., Potapovich, A.L., Strigunova, E.N., Kostyuk, T.V., Afanas'ev, I.B., *Experimental evidence that flavonoid metal complexes may act as mimics of superoxide dismutase*. *Arch. Biochem. Biophys.*, 2004. **428**: p. 204-208.
102. Sigma-Aldrich, *Estructura química de la rutina*. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/large/structureimages/90/mfcd00149490.png>
103. Sigma-Aldrich, *Estructura química de la epiatequina*. Disponible en:<http://www.sigmaaldrich.com/medium/structureimages/48/mfcd00075648.png>
104. Sigma-Aldrich, *Estructura química del ácido caféico*. Disponible en:<http://www.sigmaaldrich.com/large/structureimages/92/mfcd00004392.png>
105. Sigma-Aldrich, *Estructura química del ácido ferúlico*. Disponible en:<http://www.sigmaaldrich.com/large/structureimages/00/mfcd00004400.png>
106. Sigma-Aldrich, *Estructura química del ácido clorogénico*. Disponible en:<http://www.sigmaaldrich.com/large/structureimages/62/mfcd00003862.png>
107. Sun, Y., Cheng, J., *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review*. *Biores. Technol.*, 2002. **83**: p. 1-11.
108. Gorrafa, A.A.M., *Caustic treatment of polyester filament fabrics*, *Textile Chem. Color.*, 1980. **12**: p. 83-87.
109. Solbrig, C.M., Obendorf, S.K., *Alkaline hydrolysis of titanium dioxide delustered poly (ethylene terephthalate) Yarns*. *Textile Res. J.*, 1991. **61**: p. 177-181.
110. Yun, Y.S., Park, D., Park, J.M., Volesky, B., *Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass*. *Environ. Sci. Technol.*, 2001. **35**: p. 4353-4358.

111. Kortum, G., Vogel, W., Andrussov, K., *In dissociation constants of organic acids in aqueous solutions*. Butterworth: London, **1991**.
112. Ania, C.O., Bandosz, T.J., *Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene*. *Langmuir*, 2005. **21**: p. 7752-7759.
113. Escandar, G.M., Salas, J.P., Gonzalez, M.S., Martino, D., Santoro, M., Frutos, A.A., García, S.I., Labadié, G., Sala, L.F., *Interaction of divalent metal ions with d-gluconic acid in the solid phase and aqueous solution*. *Polyhedron*, 1996. **15**: p. 2251-2261.
114. Tajmir-Riahi, H.A. *Carbohydrate metal ion complexes. Interaction of d-glucono-1-s-lactone with Zn (II), Cd (II), and Hg(II) ions in the solid and aqueous solution, studied by FT-IR and X-Ray powder diffraction measurements*. *J. Chem.*, 1989. **67**: p. 651.
115. Crist, R.H., Martin, J.R., Guptill, P.W., Eslinger, J.M., Crist, D.R., *Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons*, *Environ. Sci. Technol.*, 1990. **24**: p. 337-342.
116. Kuyucak, N., Volesky, B., *The mechanism of cobalt biosorption*, *Biotechnol. Bioeng.*, 1989. **33**: p. 823-831
117. Treen-Sears, M.E., Volesky, B., Neufeld, R.J., *Ion exchange/complexation of the uranyl ion by Rhizopus biosorbent*. *Biotechnol. Bioeng.*, 1984. **26**: p. 123-129.
118. Wang, X.S., Miao, H.H., He, W., Shen, H.L., *Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) ions on wheat-residue derived black carbon*. *J. Chem. Eng. Data*, 2011. **56**: p. 444-449.
119. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F., *Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto Sphaerotilus matans: Langmuir-type empirical model*. *Water Res.*, 2003. **37**: p. 627-633.
120. Stefan, M., Stefan, D.S., Marinescu, I.A., Belcu, M., Vaireanu, D.I., *Simultaneous sorption of cadmium, zinc and lead on montmorillonite*. *Rev. Roum. Chim.*, 2008. **53**: p. 965-971.
121. Parr, R.G., Pearson, R.G., *Absolute hardness: comparison parameter to absolute electronegativity*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983. **105**: p. 7512-7516.
122. Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide*. New York, **1990**.
123. Smith, R.M. Martell, A.E. *Critical stability constants*. Plenum Press: New York, **1976**.
124. Uzun, I., Güzel, F.G., *Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents*. *Turk J. Chem.*, 2000. **24**: p. 291-297.
125. Vaughan, T., Seo, C.V., Marshall, W.E., *Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs.*, *Bioresour. Technol.*, 2001. **78**: p. 133.
126. An, H.K., Park, B.Y., Kim, D.S., *Crab shell for the removal of heavy metals*. *Water Res.*, 2001. **35**: p. 3351.
127. Baral, S.S., Das, S.N., Chaudhury, G.R., Rath, P., *Adsorption of Cr(VI) by treated weed Salvinia cucullata: kinetics and mechanism.*, *Adsorption* 2008. **14**: p. 111-121.
128. Treybal, R.E., *Mass-Transfer Operations*. McGraw-Hill: New York, **1987**.
129. Tan, H.K.S., Spinner, I.H., *Multicomponent ion exchange column dynamics*. *Can. J. Chem. Eng.*, 1994. **72**: p. 330-341.
130. Klein, G., Tondeur, D., Vermeulen, T., *Multicomponent ion-exchange in fixed beds*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1967. **6**: p. 339-350.
131. Chen, J.P., Wu, S., Chong, K. *Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption*. *Carbon*, 2003. **41**: p. 1979-1986.
132. Gérente, C., Mensil, P.C., Andrés, Y., Thibault, J., Le Cloirec, P. *Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach*. *React. Funct. Polym.*, 2000. **46**: p. 135-144.
133. Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S. Jr., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947. **69**: p. 2818-2829.

134. SEMARNAP, *Registro de emisiones y transferencia de contaminantes*. Instituto Nacional de Ecología., **2010**.
135. Vázquez-Sauceda, M. L., *Contenido de metales pesados en agua, sedimentos y ostiones de la Laguna de San Andrés en Tamaulipas, México*. TuRevista Digi.U@T, 2007. Disponible en: <http://www.turevista.uat.edu.mx/N%C3%BAmero%204/ref-art-maria.htm>
136. SEMARNAP, *Norma oficial mexicana NOM-003-ECOL-1997., Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal*. Secretaria de medio ambiente, 1997: Diario oficial de la Federación.
137. Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Mohan, D., Sharma, S., *Design parameters for fixed bed reactor of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions*. Waste Manage., 1997. **17**: p. 517-522.
138. Gosh, R., Wong, T., *Effect of module design on the efficiency of membrane chromatographic separation processes*. J. Membrane Sci., 2006. **281**: p. 532-540.
139. Carberry, J.J., Bretton, R.H., *Axial dispersion of mass in flow through fixed beds*. AIChE J., 1958. **4**: p. 367-375.
140. Rasmuson, A., *Exact solution of a model for diffusion and transient adsorption in particles and longitudinal dispersion in packed beds*. AIChE J., 1981. **27**: p. 1032-1035.
141. Cen, P.L. Yang, R.T., *Analytic solution for adsorber breakthrough curves with bidisperse sorbents (zeolites)*. AIChE J., 1986. **32**: p. 1635-1641.
142. Kratochvil, D., Volesky, B., *Advances in the biosorption of heavy metals*. Trends Biotechnol., 1998. **16**: p. 291-300.
143. Volesky, B., Holan, Z.R., *Biosorption of heavy metals*. Biotechnol Progress, 1995. **11**: p. 235-250.
144. Yan, G., Viraraghavan, T., Chen, M., *A new model for heavy metal removal in a biosorption column*. Adsorpt. Sci. Technol., 2001. **19**: p. 25-43.
145. Brady, D., Stoll, A., Duncan, J.R., *Biosorption of heavy metal cations by nonviable yeast biomass. Biosorption of heavy metal cations by nonviable yeast biomass*. Environ. Technol., 1994. **15**: p. 429-438.
146. Matheickal, J.T., Yu, Q., *Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae*. Biosorption Technol., 1999. **69**: p. 223-229.
147. Figueira, M.M., Volesky, B., Azarian, K., Ciminelli, V.S.T., *Biosorption column performance with a metal mixture*. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 4320-4326.
148. Gupta, V.K. Shrivastava, A.K., Jain, N. *Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species*. Water Res., 2001. **35**: p. 4079-4085.
149. Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E.R., Sanchez-Salas, J.L., *Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex*. Phys. Chem. Earth PT A/B/C, 2012. **37**: p. 26-29.
150. Witek-Krowiak, A., Szafran, R.G., Modelski, S., *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent*. Desalination, 2011. **265**: p. 126-134.
151. Zhang, X., Su, H., Tan, T., Xiao, G. *Study of thermodynamics and dynamics of removing Cu (II) by biosorption membrane of Penicillium biomass*. J. Hazard. Mat., 2011. **193**: p. 1-9.
152. Ibrahim, W.M., *Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae*. J. Hazard. Mater., 2011. **192**: p. 1827-1835.
153. Ghasemi, M., Keshtkar, A.R., Dabbagh, R., Safdari, S.J., *Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated Cystoseira indica alga: Breakthrough curves studies and modeling*. J. Hazard. Mater., 2011. **189**: p. 141-149.
154. Vijayaraghavan, K., Prabu, D., *Potential of Sargassum wightii biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data*. J. Hazard. Mater., 2006. **137**: p. 558-564.

155. Qaiser, S., Saleemi, A.R., Umar, M., *Biosorption of lead from aqueous solution by Ficus religiosa leaves: Batch and column study*. J. Hazard. Mater., 2009. **166**: p. 998-1005.
156. Bohart, G.S., Adams, E.Q.J., *Some aspect of the behavior of charcoal with respect to chlorine: 1*. J. American. Chem. Soc., 1920. **42**: p. 523-544.
157. Fu, Y., Viraraghavan, T., *Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised Aspergillus niger funga biomass*. Water SA, 2003. **29**: p. 465-472.
158. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., *Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga Turbinaria ornata*. Chem. Eng. J., 2005. **106**: p. 177-184.
159. Ruthven. D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience, **1984**.
160. Chung, S.F., Wen, C.Y., *Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds*. AIChE J., 1968. **14**: p. 857-866.
161. Mansour, A., Von Rosenberg, D.U., Sylvester, N.D., *Numerical solution of liquid-phase multicomponent adsorption in fixed beds*. AIChE J., 1982. **25**: p. 765-771.
162. Glueckauf, E., Coates, J.I., *Theory of chromatography, part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatogram and on the effectiveness of separation*. J. Chem. Soc., 1947. **12**: p. 1315-1321.
163. Lee, M.C., Crittenden, J.C., Snoeyink, V.L., Thacker, W.E., *Mathematical modeling of humic substance removal with activated carbon beds*. National Conference on Environmental Engineering. ASCE: New York, 1980.

APÉNDICES

APÉNDICE A: TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Los volúmenes de ácido nítrico e hidróxido de sodio utilizados en las pruebas de determinación de sitios activos, son mostrados en la siguiente tabla. La concentración de las soluciones titulantes fue de 0.1 M.

Tabla A.1 Cantidad de solución titulante en las pruebas de titulaciones potenciométricas (mL).

Muestra	Volumen [mL]	pH equilibrio
1	-2.50	2.29
2	-2.00	2.48
3	-1.00	2.62
4	-0.50	2.99
5	-0.25	3.59
6	0.00	5.26
7	0.05	5.99

8	0.10	6.57
9	0.20	6.78
10	0.30	7.12
11	0.45	7.85
12	0.50	8.60
13	0.60	9.39
14	0.70	9.69
15	0.90	9.90
16	1.10	10.28
17	1.30	10.81
18	1.50	10.97
19	2.00	11.27
20	2.50	11.45

APÉNDICE B: SOLUCIÓN ANALÍTICA DEL MODELO DE BOHART-ADAMS

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = K_{BA} Q_0 C \quad (B.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{K_{BA} Q_0 C}{v_0} \quad (B.2)$$

Realizando una transformación de variables se obtiene las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial \ln Q'}{\partial t'} = -c' \quad (B.3)$$

$$\frac{\partial \ln C'}{\partial Z'} = -q' \quad (B.4)$$

Donde las variables adimensionales son:

$$Q' = \frac{Q}{Q_0} \quad (B.5)$$

$$C' = \frac{C}{C_0} \quad (B.6)$$

$$Z' = \frac{K_{BA} Q_0 Z}{v_0} \quad (B.7)$$

$$\mathbf{t}' = \mathbf{K}_{BA} \mathbf{C}_0 \mathbf{t} \quad (\text{B.8})$$

Integrando las Ec. (B.3) y (B.4) en las condiciones iniciales: $\mathbf{t} = 0$, $\mathbf{C} = 1$ y $\mathbf{t} = 0$, $\mathbf{Q} = 1$; las Ec. (B.9) y (B.10) son obtenidas como sigue:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{e}^{-\mathbf{Z}'} \quad (\text{B.9})$$

$$\mathbf{Q}' = \mathbf{e}^{-\mathbf{t}'} \quad (\text{B.10})$$

Diferenciando las Ec. (B.3) y (B.4) se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{Z}'} \left(\frac{\partial \ln \mathbf{Q}'}{\partial \mathbf{t}'} \right) = - \frac{\partial \mathbf{C}'}{\partial \mathbf{Z}'} = \mathbf{q}' \mathbf{c}' \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}'} \left(\frac{\partial \ln \mathbf{C}'}{\partial \mathbf{Z}'} \right) = - \frac{\partial \mathbf{Q}'}{\partial \mathbf{t}'} = \mathbf{q}' \mathbf{c}' \quad (\text{B.12})$$

Substrayendo la Ec. (B.12) de la Ec. (B.11):

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}'} \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{\mathbf{C}'}{\mathbf{Q}'} \right)}{\partial \mathbf{Z}'} \right) = 0 \quad (\text{B.13})$$

$$\ln \left(\frac{\mathbf{C}'}{\mathbf{Q}'} \right) = \mathbf{f}(\mathbf{Z}') + \mathbf{f}(\mathbf{t}') \quad (\text{B.14})$$

Imponiendo las condiciones de frontera obtenemos:

$$\frac{C'}{Q'} = e^{-t'-z'} \quad (\text{B.16})$$

Reescribiendo las Ec. (B.1) y (B.2) se obtiene:

$$\frac{\partial Q'}{Q'^2} = \frac{C'}{Q'} = e^{t'-z'} \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial C'}{C'^2} = \frac{Q'}{C'} = e^{z'-t'} \quad (\text{B.18})$$

Integrando:

$$\frac{1}{C'} = e^{z'-t'} - f(t') \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{1}{Q'} = e^{t'-z'} - f(z') \quad (\text{B.20})$$

Evaluando las constantes a partir de las Ec. (B.9) y (B.10):

$$C' = \frac{e^{t'}}{e^{z'} - 1 + e^{t'}} \quad (\text{B.21})$$

$$Q' = \frac{e^{z'}}{e^{z'} - 1 + e^{z'}} \quad (\text{B.22})$$

APÉNDICE C: OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS ASOCIADOS AL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA

El modelo de transferencia de masa incluye parámetros como el coeficiente de transferencia de masa, el coeficiente de dispersión axial, la difusividad molecular, la porosidad del lecho y la densidad del lecho. Por esta razón, en esta sección se describirán las correlaciones matemáticas utilizadas para el cálculo de estos parámetros.

a) *Difusividad molecular.* La difusión es el proceso por el cual las especies moleculares o los iones disueltos en solución viajan desde un área de concentración alta hasta un área de concentración baja. La difusión de especies disueltas en una solución acuosa es descrita por la primera ley de Fick:

$$J = -D_{AB}^i \nabla C \quad (C.1)$$

Dónde J es el flux difusional ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), C es la concentración total del soluto (mol/m^3) y D_{AB}^i es el coeficiente de difusión molecular (m^2/s).

El coeficiente de difusión molecular (difusividad molecular) para un electrolito puede ser calculado utilizando la ecuación de Nernst-Haskell, la cual es aplicable a soluciones de concentraciones bajas (menores a 0.1 N):

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT \left[\left(\frac{1}{z_{+}} \right) + \left(\frac{1}{z_{-}} \right) \right]}{F^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda_{+}^{\circ}} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_{-}^{\circ}} \right) \right]} \quad (C.2)$$

Dónde D_{AB}° es el coeficiente de difusión a una dilución infinita (cm^2/s), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases (8.314 J/mol K), F es la constante de Faraday (96,500 C/mol), λ_{+}° y λ_{-}° son las conductancias iónicas limitantes (concentración cero) del catión y del anión (Scm^2/mol), respectivamente, z_{+} y z_{-} son las valencias del catión y el anión, respectivamente.

Existe muy poca información acerca de los valores de conductancias iónicas limitantes para metales pesados. En el caso específico del cadmio solo se encontró información de estos valores a 18°C, por lo que fue necesario utilizar la siguiente ecuación para obtener el valor a otra temperatura:

$$\lambda_{i,T}^{\circ} = \lambda_{i,25^{\circ}\text{C}}^{\circ} [1 + \alpha(T - 25^{\circ}\text{C})] \quad (C.3)$$

El valor de α es tomado como 0.02 deg^{-1} de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_T^{\circ}} \left(\frac{d\lambda_i^{\circ}}{dT} \right) \cong 0.02 \quad (C.4)$$

Los valores de las conductancias iónicas limitantes y la difusividad molecular de los iones metálicos divalentes, son mostrados en la Tabla C.1.

Tabla C.1. Parámetros del modelo de transferencia de masa en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.

Ion	$\lambda_{i,18^{\circ}\text{C}}^{\pm}$ (Scm ² /mol)	$\lambda_{i,25^{\circ}\text{C}}^{\pm}$ (Scm ² /mol)	D_{AB}^{\pm} (cm ² /s)
Cd (II)	93	108.13	1.72×10^{-5}
Cu (II)	-----	107.20	1.71×10^{-5}
Pb (II)	-----	142.00	1.89×10^{-5}
NO ₃ (I)	-----	71.46	

b) *Coefficiente de transferencia de masa.* El coeficiente de transferencia de masa puede ser obtenido, mediante el número adimensional de Sherwood, el cual relaciona el coeficiente de transferencia de masa con la difusividad molecular de la siguiente forma:

$$K_T = \frac{Sh D_{AB}^{\pm}}{2R_p} \quad (C.5)$$

Para poder utilizar la Ec. (C.5) es necesario tener el valor del número de Sherwood, para lo cual existen diversas correlaciones matemáticas aplicables a diferentes condiciones de operación, expresadas mediante el número de Reynolds y el número de Schmidt. Por esta razón, es necesario determinar el valor de los numero adimensionales previo a la determinación del coeficiente de transferencia de masa.

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\mu(1 - \epsilon_b)} \quad (C.6)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}^{\pm}} \quad (C.7)$$

Donde Re es el número de Reynolds, Sc representa el número de Schmidt y ε_b es la porosidad del lecho empacado, ρ es la densidad del líquido (g/cm^3), v es la velocidad intersticial (cm/min), d_p es el diámetro de partícula (cm), y μ es la viscosidad del fluido ($\text{g/cm}\cdot\text{min}$).

El número de Sherwood es función del número de Reynolds y el número de Schmidt, y de acuerdo a los valores mostrados en la Tabla C.2, es posible utilizar la siguiente correlación matemática:

$$Sh = 1. \frac{09}{\varepsilon_b} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (C.8)$$

La Ec. (C.8) es aplicable bajo las siguientes condiciones:

$$0.0015 < Re < 55, 950 < Sc < 70000, 0.35 < \varepsilon_b < 0.75$$

En la Tabla C.2 se resumen los valores de los números adimensionales así como del coeficiente de transferencia de masa para los iones Cd (II), Cu (II) y Pb (II).

Tabla C.2. Parámetros del modelo de transferencia de masa en la predicción de las curvas de ruptura de metales pesados mediante RSCT.

Metal	Re	ε_b	Sc	Sh	K_T (m/s)
Cd (II)	0.3404	0.40	8.66	3.90	1.073×10^{-5}
Cu (II)	0.3404	0.40	8.69	3.91	1.071×10^{-5}

Pb (II)	0.3404	0.40	7.84	3.77	1.147×10 ⁻⁵
---------	--------	------	------	------	------------------------

c) Coeficiente de dispersión axial. El estudio de la dispersión axial en sistemas líquidos ha sido menos extenso que para sistemas gaseosos, pero de manera general su comportamiento ha sido bien establecido. A partir de la relación del módulo de dispersión axial con el número de Reynolds, es posible obtener el coeficiente dispersión axial mediante la siguiente correlación:

$$Pe = \frac{0.2 + 0.011Re^{0.48}}{\epsilon_b} \quad (C.9)$$

Donde Pe es el número de Peclet está relacionado con el coeficiente de dispersión axial mediante la siguiente ecuación:

$$D_A = \frac{2R_p v}{Pe} \quad (C.10)$$

El valor del coeficiente de dispersión axial es de $3.53 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para los tres iones metálicos divalentes estudiados.

APÉNDICE D: SOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA

Las Ec. (57) y (58) de la Sec. 5.7.3.2, representan los balances de materia en el estado no estacionario y establecen que la variación de la concentración de adsorbato en la solución está determinada por el transporte convectivo y dispersivo, así como por la retención del metal sobre la fase sólida. La Ec. (57) es una ecuación diferencial parcial parabólica, la cual puede ser discretizada mediante el método de diferencias finitas. Previo a la discretización de las ecuaciones del modelo de transferencia de masa se realizó un cambio de variables, para obtener:

$$\frac{\partial x_M}{\partial \tau} + \frac{\partial x_M}{\partial \xi} + \frac{\rho Q}{\varepsilon_b C^2} \frac{\partial y_M}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x_M}{\partial \xi^2} \quad (D.1)$$

$$\frac{\partial y_M}{\partial \tau} = \frac{K_T L S C^2}{Q \rho} (x_M - x_M^*) \quad (D.2)$$

Donde las variables adimensionales están definidas como sigue:

$$\tau = \frac{t v}{L \varepsilon_b}; \quad \xi = \frac{z}{L}; \quad x_M = \frac{C_M}{C^2}; \quad y_M = \frac{Y_M}{Q}$$

Las Ec. (D.1) y (D.2) están asociadas a las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$x_M = 1 \text{ a } \xi = 0; \quad \frac{\partial x_M}{\partial \xi} = 0 \text{ a } \xi = 1; \quad x_M = 0 \text{ a } y_M = 0 \quad (\text{D.3})$$

Una vez realizado el cambio de variables, se realizó la discretización de las variables independientes del modelo para aproximar las derivadas parciales del modelo a expresiones en diferencias finitas, transformándose en ecuaciones algebraicas en las que aparecen los intervalos $\Delta\tau$ y Δz . La ecuación del balance de materia del adsorbato quedará expresada de la siguiente manera:

$$\frac{[x_M(i, t_{n+1}) - x_M(i, t_n)]}{\Delta\tau} + \frac{\rho}{\varepsilon_b} \frac{[y_M(i, t_{n+1}) - y_M(i, t_n)]}{\Delta\tau} + \frac{[x_M(i, t_n) - x_M(i-1, t_n)]}{\Delta\xi} = \frac{1}{Pe} \frac{[x_M(i+1, t_n) - 2x_M(i, t_n) + x_M(i-1, t_n)]}{\Delta\xi^2} \quad (\text{D.4})$$

La solución del sistema de ecuaciones algebraicas resultante proporciona la variación con el tiempo de la concentración de metal pesado en el efluente de la columna, es decir, la curva de ruptura. La integración temporal del sistema de ecuaciones se llevó a cabo mediante un programa realizado en FORTRAN y la solución de las ecuaciones no lineales fue realizada mediante el método numérico de Newton.

DIFUSIÓN CIENTÍFICA

Artículos:

Nancy E. Dávila-Guzmán, Felipe J. Cerino-Córdova, Jose R. Rangel-Mendez, Paola E. Díaz-Flores, Eduardo Soto-Regalado, José A. Loredó-Medrano. Characterization of Copper Removal by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics and Biosorption Mechanism Approach. Journal: CLEAN - Soil, Air, Water. Estatus: En revisión. Fecha: Mayo, 2012.

Trabajos en extenso:

Nancy E. Dávila-Guzmán, Felipe J. Cerino-Córdova, Jose R. Rangel-Mendez, Paola E. Díaz-Flores. Biosorption of Lead by Spent Coffee Ground: Kinetic and Isotherm Studies. AIChE Fall Annual Meeting, 2011. ISBN: 978-0-8169-1070-0.

Nancy E. Dávila-Guzmán, Felipe J. Cerino-Córdova, Jose R. Rangel-Mendez, Paola E. Díaz-Flores. Biosorción de Cobre de Soluciones Acuáticas mediante Residuos Sólidos de Café. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ, 2012.

Nancy E. Dávila-Guzmán, Felipe J. Cerino-Córdova, Jose R. Rangel-Mendez, Paola E. Díaz-Flores. Bath and Column Biosorption of Cu (II) onto Spent Coffee Ground: Equilibrium and Dynamic Modeling.. AIChE Fall Annual Meeting, 2012.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Nancy Elizabeth Dávila Guzmán

Candidata para el Grado de Doctora en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café.

Biografía: Nacida en Monterrey, Nuevo León, el 13 de Enero de 1984, hija de María Margarita Guzmán Rosales y Domingo Dávila Cisneros.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Grados obtenidos: Ingeniería Química en diciembre del 2006 y Maestría en Ciencias en julio de 2009.

Experiencia Profesional: Profesora en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.