



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE PLANEACIÓN URBANA Y REGIONAL

**“Aplicación del biosorbente modificado de
Pouteria sapota para la remoción de Cadmio en solución acuosa”**

T E S I S

Que para obtener el título de
LICENCIADA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presentan:

**Nallely Monserrat Rico Carbajal
Selene Andrea Domínguez Castañeda**

Director de tesis:

Dr. Eduardo Campos Medina

Toluca de Lerdo, Estado de México; Junio, 2015

Índice

Resumen.....	7
Introducción	8
Esquema de la investigación.....	13
Justificación	13
Contribución de la Propuesta	16
Objetivo General	17
Objetivos Específicos	17
Hipótesis	17
Metodología	18
CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES	20
CAPÍTULO 2.- MARCO CONCEPTUAL.....	25
2.1.- Contaminación del agua.....	25
2.1.1.- Origen de la contaminación del agua en ríos y lagos.....	27
2.1.2.- Industrias.....	29
2.1.3.- Hospitales.....	30
2.2.- Contaminación orgánica e inorgánica.....	32
2.2.1.- Contaminación orgánica.....	32
2.2.2.- Contaminación inorgánica	32
2.3.- Tratamientos generales para el agua.	34
2.3.1.- Métodos convencionales	34
2.3.2 Métodos no convencionales.....	35

2.4.- Metales pesados	37
2.4.1.- Cadmio.....	41
2.4.2.- Presencia de Cadmio en ríos	42
2.4.2.1.- Efectos del Cadmio en ríos.....	43
2.5.- Biosorción.....	45
2.5.1.- Proceso de biosorción	46
2.5.2.- Ejemplos de biosorbentes.....	48
2.5.3.- Ventajas y desventajas	52
2.6.- Diagrama de predominio de especies	57
CAPÍTULO 3.- MARCO NORMATIVO	59
3.1.- Calidad del agua.....	59
3.2.- Parámetros de la calidad el agua	60
3.3.- Límites permisibles del Cadmio	63
CAPÍTULO 4.- RESULTADOS	66
4.1.- Etapa I. Preparación del biosorbente	66
4.1.1.- Recolección del biosorbente.....	66
4.1.2.- Secado	66
4.1.3.- Triturado y tamizado.....	66
4.1.4.- Pretratamiento del biosorbente	66
4.2.- Etapa II. Preparación de soluciones de Cadmio	68
4.2.1.-Soluciones de Cadmio	68
4.2.2.- Curva patrón de Cadmio	69
4.2.3.- Determinación del Cadmio por absorción atómica	69
4.3.- Etapa III. Fenómeno de adsorción.....	69

4.3.1.-Tiempo de contacto	69
4.3.2.- Determinación de remoción de Cadmio	70
4.3.3.-Estudio de las isothermas	70
4.4.- Determinación de Cadmio por adsorción	72
4.5.- Determinación y remoción de Cadmio	77
4.6.- Estudio de las isothermas	83
a) Isotherma de Langmuir.....	83
b) Isotherma de Freundlich	86
4.7.- Mecanismos de adsorción.....	92
CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES	98
Bibliografía	100

Índice de tablas

Tabla 1.- Datos de sorción de Cadmio (II) sin tratamiento	72
Tabla 2.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) sin tratamiento	73
Tabla 3.- Datos de sorción de Cadmio (II) y biosorbente tratado con H_2SO_4	74
Tabla 4.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) y el biosorbente tratado con H_2SO_4	75
Tabla 5.- Datos de sorción de Cadmio (II) y biosorbente tratado con HNO_3	76
Tabla 6.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) tratada con HNO_3	76
Tabla 7.- Mejores resultados obtenidos de la determinación de Cadmio (II) por adsorción	77
Tabla 8.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento.....	83
Tabla 9.- Valor de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente tratado de H_2SO_4	84
Tabla 10.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con el biosorbente y el tratamiento de HNO_3	85
Tabla 11.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento.....	87
Tabla 12.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) tratado con H_2SO_4	88
Tabla 13.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con HNO_3	89
Tabla 14.- Resultados de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II)	91
Tabla 15.- Resultados de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II)	91

Índice de cuadros

Cuadro 1.- Parámetros de la calidad del agua	61
Cuadro 2.- Límites máximos permisibles de Cadmio en cuerpos de agua.....	63
Cuadro 3.- Concentraciones máximas permisibles de Cadmio para ser descargadas en los sistemas de alcantarillado.....	64

Índice de figuras

Figura 1.- Diagrama de las etapas de la investigación.....	18
Figura 2.- Bioacumulación de metales pesados.....	47
Figura 3.- Bioadsorción de metales pesados.....	48
Figura 4.- Diagrama de predominio de especies para el Cadmio	68
Figura 5.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente sin tratar	78
Figura 6.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente sin tratar	79
Figura 7.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con H_2SO_4	80
Figura 8.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con H_2SO_4	81
Figura 9.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO_3	82
Figura 10.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO_3	82
Figura 11.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento.....	84
Figura 12.- Valores de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente y tratamiento de H_2SO_4	85
Figura 13.- Valores de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO_3	86
Figura 14.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento.....	87
Figura 15.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) tratado con H_2SO_4	88
Figura 16.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con HNO_3	89
Figura 17.- Estructuras moleculares de los grupos funcionales incorporados	92
Figura 18.- Esquema molecular de la celulosa de la cáscara de <i>Pouteria sapota</i> sin tratamiento.....	93
Figura 19.- Esquemas moleculares de la interacción entre la pared celular de la cáscara de <i>Pouteria sapota</i> con el Ácido nítrico y el Ácido sulfúrico	95

Figura 20.- Esquema molecular de la relación entre el biosorbente *Pouteria sapota* y la incorporación de los ácidos (HNO_3 y H_2SO_4) con el Cadmio (II)..... 96

Resumen

En el presente trabajo de investigación se realizó la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa a través de un biosorbente utilizando cáscara de mamey (*Pouteria sapota*), modificada con Ácido nítrico (HNO_3) y Ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se realizaron las cinéticas de adsorción correspondientes, y de acuerdo a esto los mejores resultados de remoción fueron del 89 % para el tratamiento de (H_2SO_4) a una concentración de 5 y 10 mgL^{-1} , 88 % para el de (HNO_3) a 10 mgL^{-1} y finalmente la biomasa sin tratamiento obtuvo valores cercanos al 82 % con 5 mgL^{-1} los resultados de las tres pruebas se consiguieron a partir de los 20 minutos; así mismo se calcularon las isotermas de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich, el modelo que mejor ajustó el proceso para el HNO_3 fue la isoterma de Langmuir con un coeficiente de correlación de $R^2=0.9992$ Para la isoterma de Freundlich la mejor sorción obtenida fue del biosorbente modificado con H_2SO_4 , con un coeficiente de $R^2=0.9996$. Por lo tanto *Pouteria sapota* es un biosorbente capaz de ser utilizado como nueva alternativa para la remoción de Cadmio (II) solución acuosa.

Palabras clave:

Biosorbente; *Pouteria sapota*; remoción; Cadmio; solución acuosa.

Introducción

La contaminación de los ríos se debe principalmente a la presencia de sustancias tóxicas, entre ellas se encuentran los metales pesados, tales como Plomo (Pb), Arsénico (As), Mercurio (Hg) y Cadmio (Cd), este último existe en forma de ión hidratado o como complejo iónico asociado a otras sustancias inorgánicas u orgánicas. Su presencia a alta concentración genera efectos sobre la salud del hombre, los efectos por exposición a Cadmio son desde irritaciones, enfermedades tóxico respiratorias, tóxico renales y hasta la asociación con el cáncer (Alvariño, 2008). Del mismo modo la exposición crónica a Cadmio puede tener efectos adversos, tales como cáncer de pulmón, adenocarcinomas pulmonares, lesiones proliferativas, fracturas de huesos, disfunción renal y la hipertensión, (Li, et al., 2014), así mismo se deben tomar en cuenta, la duración y el tipo de exposición, cuando son liberados al suelo, al agua y al aire durante la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y aplicación de abonos de fosfato, la combustión de combustibles fósiles, y la disposición e incineración de residuos sólidos. El Cadmio puede acumularse en organismos acuáticos y en cosechas agrícolas, por lo tanto al ingerir alimentos o tomar agua con niveles de Cadmio muy altos provoca irritación grave del estómago, lo que produce vómitos, diarrea y en ciertas ocasiones la muerte, (ATSDR Agencia para Sustancias Tóxicas y el registro de enfermedades, 2012).

Así mismo la calidad del agua de un cuerpo superficial o subterráneo depende de múltiples factores, algunos de los cuales la reducen directa o indirectamente y otros que pueden revertir los efectos de la contaminación y por lo tanto mejorarla, (SEMARNAT, 2008).

De ahí, que el presente trabajo de investigación lo que busca es mejorar la calidad del agua con base en la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL, 1996) que establece los límites máximos permisibles de Cadmio en cuerpos de agua, que

van de los 0.05 a 0.2 miligramos por litro (mgL^{-1}) en promedio mensual y de 0.1 a 0.4 mgL^{-1} para el promedio diario, y la (NOM-002-ECOL, 1996) que establece las concentraciones máximas permisibles de Cadmio para ser descargadas en los sistemas de alcantarillado, siendo 0.5 mgL^{-1} para el promedio mensual, 0.75 mgL^{-1} en cuanto a promedio diario y 1 mgL^{-1} para instantáneo. Por lo tanto en este trabajo de investigación se emplea la remoción de Cadmio por medio del biosorbente, *Pouteria sapota* mejor conocido como mamey, teniendo como objetivo establecer el grado de remoción que se alcanza para el Cadmio (II), por medio de la biomasa de *Pouteria sapota*, disuelto en fase acuosa; tomando como base a (Tejada, et al., 2014), quiénes estudiaron la adsorción de Cromo hexavalente en aguas usando cáscara de naranja modificada con quitosano, alcanzando porcentajes de remoción cercanos a un 60 % ; Otro ejemplo es el de (Shafiei & Ghadaksaz, 2012), quienes utilizaron cáscara de arroz para la remoción de Cadmio agregando Hidróxido de sodio (NaOH) y Ácido sulfúrico (H_2SO_4), obteniendo así una remoción del 90 % de Cadmio; un estudio más que fue exitoso es el de (Acosta, et al., 2012), que llevaron a cabo la remoción del Cromo (VI), ocupando cáscara de mamey (*Mammea americana L.*), y agregando Ácido nítrico (HNO_3) e Hidróxido de sodio (NaOH) y el porcentaje obtenido de remoción de Cromo (VI) fue del 100 %.

Con base en lo anterior y gracias al diagrama de predominio de especies, se consideró emplear dos tratamientos ácidos: el Ácido nítrico (HNO_3) y el Ácido sulfúrico (H_2SO_4), obteniendo así un porcentaje de remoción de Cadmio del 89 % en las soluciones tratadas con Ácido sulfúrico (H_2SO_4) a concentraciones de 5 y 10 mgL^{-1} la variación fue mínima; para el Ácido nítrico (HNO_3) se alcanzó una remoción del 88.8 % a una concentración de 10 mgL^{-1} ; y la biomasa sin tratamiento consiguió 82 % de remoción a una concentración de 5 mgL^{-1} , cabe mencionar que el comportamiento de adsorción fue similar para todos los casos a partir de los 20 minutos.

Después de ello y con los datos obtenidos, se procedió a realizar el estudio de isothermas de Langmuir y Freundlich; en el caso de las isothermas de Langmuir se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2= 0.9992$ para el Ácido nítrico (HNO_3), $R^2= 0.9991$ para el Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y para el biosorbente sin tratamiento de $R^2= 0.9992$; entonces la cáscara de *Pouteria sapota* modificada con Ácido nítrico (HNO_3) presentó la mayor eficiencia e indicó que la adsorción se llevó a cabo formando una monocapa y la superficie es homogénea. Y con las isothermas de Freundlich se adquirió un coeficiente de correlación de $R^2= 0.9996$ para el Ácido sulfúrico (H_2SO_4), y de $R^2= 0.9995$ para el Ácido nítrico (HNO_3), finalmente para la biomasa sin tratamiento fue de $R^2= 0.9838$; éste modelo explica que el Cadmio se adsorbe sobre la superficie del biosorbente en forma de monocapa siendo la superficie heterogénea. Se concluye que la adsorción es eficiente en ambos casos y estos materiales se utilizaron como una nueva alternativa para la remoción de Cadmio (II) presente en solución acuosa.

Considerando lo anterior, se puede mencionar que el presente trabajo de investigación se encuentra compuesto de cinco capítulos, en el primer capítulo se trata la serie de antecedentes sobre el uso y aplicación de distintos biosorbentes para la remoción de metales pesados, el siguiente capítulo establece el Marco conceptual el cual consiste en la descripción teórica básica de la contaminación del agua, la diferencia entre a contaminación orgánica e inorgánica mencionando los tratamientos generales para el agua con la finalidad de mejorar la calidad del agua sin dejar a un lado el tema de metales pesados y principalmente el Cadmio por ser nuestro analito en estudio, en este mismo capítulo se describe el proceso de biosorción así como sus ventajas y desventajas; posteriormente se encuentra como capítulo tres el marco normativo señalando los parámetros de la calidad del agua y los límites máximos permisibles del Cadmio aplicado a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 y a la NOM-002-ECOL-1996, después de ello se

da inicio al capítulo número cuatro de resultados indicando el proceso metodológico por etapas, iniciando por la preparación, secado, triturado y tamizado del biosorbente en donde se utilizó la estufa a 80 °C de la Unidad de Laboratorio de Ciencias Ambientales, un molino Wiley G.E. No.4352 hasta obtener partículas que pasan por una malla de 40mesh para poder realizar el pretratamiento con Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y Ácido nítrico (HNO_3); y en la preparación de soluciones se preparó una solución madre de 500 mgL^{-1} de Cadmio, agregando Ácido clorhídrico (HCL) para fijar el potencial de Hidrógeno (pH) a 4 y así encontrar al Cadmio (II) en solución, de ésta solución madre se generaron disoluciones de 5, 10, 20, 30,40, 50 y 60 mgL^{-1} del mismo elemento; la determinación de Cadmio por absorción atómica se llevó a cabo a través del equipo de absorción atómica marca *Varian SpectrAA 10 plus* el cual se encuentra en el Centro de Investigación de Química Sustentable con las condiciones de una lámpara de cátodo hueco de Cadmio, a una longitud de 228.8 nm, flujo de aire 13.50 Lmin-1, una flama de aire/acetileno y un flujo de acetileno de 2 Lmin-1. Las cuantificaciones generaron los correspondientes valores de absorbancia.

Del mismo modo, se establece el fenómeno de adsorción, también se generaron las tablas y gráficas correspondientes a los dos tratamientos y al biosorbente natural en cada uno de los casos, que permitieron la determinación y remoción de Cadmio por adsorción y a su vez se generaron las isothermas de Langmuir y Freundlich, dejando en claro lo que sucede con el fenómeno de adsorción se muestra el apartado de mecanismos de adsorción en el que se describen y ejemplifican los mismos, donde se presentan los esquemas de interacción existente entre cada una de las soluciones en cuestión, el analito y el biosorbente; y finalmente el capítulo cinco identificado como conclusiones en el cual la biomasa *Pouteria sapota* funcionó como biosorbente natural y manipulado con ambos tratamientos Ácido nítrico (HNO_3) y Ácido sulfúrico (H_2SO_4) siendo éste último el que obtuvo el mayor porcentaje de remoción (89%), por lo que la propuesta es que

el Cadmio (II) fue adsorbido por los grupos aniónicos $(\text{NO}_3)^{-1}$ y $(\text{SO}_4)^{-2}$ incorporados a las estructuras naturales del biosorbente y su adsorción está directamente relacionada con el pretratamiento, la estructura química del biosorbente (*Pouteria sapota*) y los tiempos de contacto entre el analito y el biosorbente.

Esquema de la investigación

Justificación

En México no existe un programa de monitoreo de contaminantes en sitios de alto riesgo. Los sitios que se investigan son los que llegan a tener un carácter de “emergencia”. Ello ha impedido el establecimiento de una estrategia para prevenir y atender a la contaminación en un esquema de seguridad sanitaria. El riesgo crónico, ecológico o para la salud humana, se incrementa entonces paulatinamente y los sitios contaminados proliferan en nuestro país, (INECC, 2014).

Los avances tecnológicos para el abatimiento de la contaminación por metales tóxicos consisten en el uso selectivo y en el mejoramiento de procesos naturales para el tratamiento de residuos particulares. Por ello, existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos líquidos que contienen metales tóxicos: la biosorción; la precipitación extracelular y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas, derivadas de células microbianas. Estos procesos no son excluyentes y pueden involucrar fenómenos fisicoquímicos y biológicos, (Cruz, et al., 2004); como señalan (Aguilar, et al., 2007), entre los medios tradicionales para tratar estas aguas se encuentran la adsorción con carbón activado, sistemas de tratamiento con oxigenación inducida, electrólisis y digestión anaerobia; dichos procesos incurren en gastos de operación y mantenimiento que la mayoría de las pequeñas industrias no pueden absorber, y resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, incluso el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación; debido a esto la biosorción surge como un proceso alternativo, económico y con impacto ambiental aceptable, (Vargas, et al., 2009). Pues el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de

soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo, (Cañizares, 2000). Por lo tanto, la biosorción representa una alternativa técnica y económicamente viable tanto por su moderado coste de operación y por estar considerada como una tecnología limpia y más económica, facilitando el cumplimiento de la exigencia normativa, además otorga una nueva utilidad a los residuos orgánicos que resulta complementaria a su aprovechamiento como biomasa para la obtención de energía, (Lara, et al., 2014).

Dado lo anterior, la mayoría de los estudios de biosorción se han llevado a cabo en sistemas microbianos, principalmente en bacterias, microalgas y hongos; sin embargo, prácticamente todo el material biológico tiene una afinidad por especies metálicas. A pesar del aumento y continua investigación de biosorbentes, ha habido poca o ninguna explotación en un contexto industrial, (Gadd, 2009).

La extracción de metales mediante biosorbentes vegetales se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxil, hidroxil, sulfatos, fosfatos y amino que pueden atrapar los iones metálicos, (Maldonado, 2012).

(Ghimire, et al., 2003) muestran que, en general, las paredes celulares de los materiales biosorbentes poseen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de éstos. Entre los grupos funcionales presentes, se pueden mencionar los amino, carboxilo, hidroxilo, fosfato y tiol, que difieren en su afinidad y especificidad con respecto a la susceptibilidad para unirse a los diversos iones metálicos.

Aprovechar los recursos naturales renovables de bajo costo, tales como la cáscara (residuos sólidos de la industria nacional de alimentos), para el desarrollo de una metodología que permita la obtención de materiales cuyo uso haga posible la

remoción de metales pesados en aguas contaminadas, así como establecer las condiciones adecuadas para su aplicación (Iliná, et al., 2009), de ahí que el principal objetivo de la modificación química sea la de facilitar el contacto de los iones de metales pesados con los grupos funcionales de la adsorción y la de crear nuevas cadenas, sin embargo la modificación de la biomasa no siempre mejora la capacidad de adsorción. Algunas veces, la capacidad de eliminación de metales pesados disminuye debido a la solubilización; dicha inversión en la modificación química, podría ser únicamente beneficiosa cuando se desea mejorar la estabilidad física de la biomasa, (Cuizano & Navarro, 2008). Un ejemplo de estudios que fueron exitosos llevando a cabo esta modificación química fueron los de (Lasheen, et al., 2012), que usaron cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), modificada con Ácido nítrico como adsorbente en la remoción de Plomo (II), en donde hallaron que la máxima remoción de Pb (II) fue de 73,5 mg/g. También, (Tapia, et al., 2003) muestran la cáscara de naranja como un biosorbente con gran potencial, esta vez, modificada con NaOH 0,2M; además, para reforzar la resistencia mecánica, los autores entrecruzaron la cáscara con CaCl₂ 0,2M, hallando una máxima adsorción de 141,1mg/g. (Karnitz & Alves, 2009), reportaron la preparación de nuevos materiales quelantes derivados del bagazo de caña de azúcar, para la adsorción de Pb (II). El material bioadsorbente, se preparó mediante dos modificaciones: la primera, fue el bagazo de caña de azúcar con NaOH 5 mol/L y, el otro material, se obtuvo de hacerlo reaccionar con Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Los materiales modificados mostraron las máximas capacidades comparados con los que no fueron alterados.

Contribución de la Propuesta

Se ha demostrado que, además de generar algunos de los problemas ambientales más graves, la exposición a metales pesados en determinadas circunstancias es la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e incluso de daños directos en el hombre. De los 106 elementos conocidos por el hombre, 84 son metales, por lo que no es de extrañar que las posibilidades de contaminación en el ambiente a causa de estos sean numerosas (Romero, 2009). Hay que tener presente que los metales son materias naturales que han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones, el problema surge cuando prolifera su uso industrial, y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar a la salud, de hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo, (Domínguez, 2008).

Como parte de los problemas mencionados anteriormente a causa de metales pesados en solución acuosa tales como el Cadmio, el siguiente trabajo de investigación es una propuesta para el caso de que exista algún grado de contaminación de Cadmio en agua y se requiera la utilización de algún método para su tratamiento.

Objetivo General

Establecer el grado de remoción que se alcanza para el Cadmio (II), por medio de la biomasa de *Pouteria sapota*, disuelto en fase acuosa.

Objetivos Específicos

- Efectuar el proceso de adsorción del Cadmio en solución acuosa, con el biosorbente *Pouteria sapota* con los pretratamientos ácidos y sin ellos, con la finalidad de valorar cuál de las tres pruebas genera los mejores resultados de remoción de Cadmio.
- Establecer el porcentaje de remoción que se alcanzará con las pruebas señaladas que son el biosorbente con y sin el pretratamiento ácido en la biomasa *Pouteria sapota*.
- Determinar cómo se lleva a cabo el proceso de adsorción mediante los cálculos de las isothermas de Langmuir y Freundlich.
- Establecer el mecanismo por el cual el Cadmio es adsorbido por los grupos funcionales de los biosorbentes tratados con ácidos.

Hipótesis

El biosorbente *Pouteria sapota* removerá el Cadmio (II) disuelto en el agua, alcanzando altos porcentajes de eficiencia en las diferentes concentraciones utilizadas.

Metodología

En éste rubro se describen cada una de las etapas y actividades a desarrollar de la presente investigación, por lo tanto se ha generado el siguiente diagrama (ver figura 1):

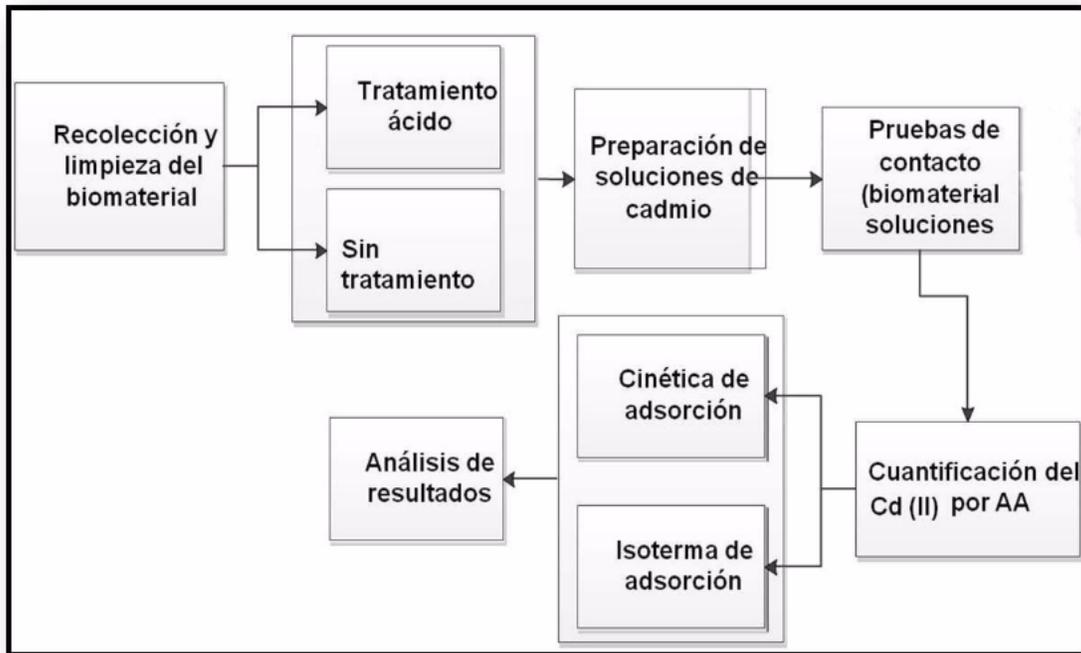


Figura 1.- Diagrama de las etapas de la investigación

Fuente: Propia de los autores, 2015

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES

En el presente rubro se abordarán diferentes estudios sobre biosorbentes provenientes de biomasa con distintas características que han garantizado una adsorción óptima metales pesados con base en distintos tratamientos y experimentaciones, que se describirán a continuación:

- Pillai, et al, (2013) realizaron la Biosorción de Cadmio (II) en solución acuosa utilizando celulosa de plátano (*Musa sapientum*) y agregando las soluciones de Ácido clorhídrico (HCl) e Hidróxido de sodio (NaOH) para crear xantato de celulosa; la solución Cd^{2+} se preparó en agua destilada y el experimento fue llevado a cabo durante un rango de pH de 1.0 a 7.0 usando 0.1 mol L^{-1} HCl y 0.1 mol L^{-1} NaOH. Dado lo anterior, la mejor concentración fue 0.1 mol L^{-1} HCL y 0.1 mol L^{-1} NaOH con un pH de 6 en 30 minutos, obteniendo así el 97.3 % de remoción total de Cadmio de acuerdo a los estudios de cinéticas y de equilibrio;
- Otro caso de estudio sobre biosorbente y Cadmio es con la concha del caracol invasor de agua dulce (*Physa acuta*); en el cual (Hossain & Aditya, 2013) utilizaron Carbonato de calcio ($CaCO_3$) y ajustaron el pH con la adición de HNO_3 (0,1 N) y NaOH (0,1 N). Los resultados que arrojó éste estudio determinaron como mejores condiciones para la adsorción de Cadmio un pH de 6 y una concentración de 98.9 +- 0.5 % de las soluciones HNO_3 (0,1 N) y NaOH (0,1 N) en un tiempo de 60 a 80 minutos con una temperatura de 30 °C generando la máxima capacidad de adsorción (q_{max}) de 16.66 mg g^{-1} de acuerdo a la constante de Langmuir.
- La eliminación de Cadmio (II) en solución acuosa mediante la exploración de las características de biosorción de gaozaban (*Onosma*

bracteatum), es otro caso en el cual (Khan, et al., 2014), demuestran que la adsorción de Cadmio por biosorbentes es muy efectiva, y en este estudio se presentó lo siguiente: Se utilizaron tres soluciones HCl (0,1M), NaOH (0,1M) y KNO₃ (0,1 M y 0,01M). Las condiciones óptimas para la sorción fueron las concentraciones con un pH de 4 en un tiempo que va de 1 a 1440 minutos a una temperatura de 35 °C obteniendo el 99.8 % de remoción de Cadmio.

- Cáscara de arroz para la remoción de Cadmio en diferentes condiciones experimentales realizada por (Shafiei & Ghadaksaz, 2012), donde utilizaron dos sustancias, Hidróxido de sodio (NaOH) y Ácido sulfúrico (H₂SO₄). La mejor concentración de éste experimento fue a 0.1N de NaOH y H₂SO₄ con un pH de 6 en un tiempo de 180 minutos a una temperatura de 35 °C obteniendo así una remoción del 90 % de Cadmio.

- Biosorción de Plomo en aguas contaminadas utilizando Kikuyo o Pasto africano (*Pennisetum clandestinum*), en el cual (Maldonado, 2012) utilizó el Kikuyo como biosorbente preparado mediante un proceso de hidrólisis acida seguido de una hidrólisis básica. Se logró una capacidad máxima de adsorción de 139.35 mg/g con 0.06 g de dosis de biosorbente, a 100 rpm de velocidad para la agitación y pH 6. La cinética de adsorción, obedece a un modelo de primer orden (R² = 0.9445); donde el valor de k = 0.0089 t⁻¹. El modelo de Langmuir es el que representa el proceso de adsorción (R²= 0.9955).

- Biosorción de Cromo (VI) en aguas usando cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano, y carbón activado obtenido de la misma, (Tejada, et al., 2014), encontraron que los mejores resultados de adsorción se dan a un pH de 3 y una relación 6 g/L de adsorbente/solución

así mismo recomiendan usar carbón activado puesto que se obtuvieron porcentajes de remoción cercanos al 98 % en un tiempo de 120 minutos, mientras que para la cáscara modificada con quitosano se llegó a sólo un 60 % de remoción en el mismo tiempo.

- Un caso de estudio más, es el de residuos de tomate (*Lycopersicum esculentum*) para la remoción de Cobre (II), en el cual se utilizaron Ácido clorhídrico (HCl) e Hidróxido de sodio (NaOH) y de acuerdo a (Yargıç, et al., 2014), el pH de las soluciones de metales se ajustaron con HCl 0,1 M y 0,1 M de NaOH y los residuos de tomate se secaron, trituraron y tamizaron para obtener tamaños medios. En éste estudio, la mejor concentración fue de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M, ambos con un pH de 8 en un tiempo de 60 minutos y a una temperatura de 293 °K; sin embargo surge una diferencia bastante marcada en el porcentaje de remoción con 92.08 % para HCl y 74 % para NaOH.

- Cabe mencionar un último caso de estudio, en el cual se utilizó la cáscara de mamey (*Mammea americana L.*), misma biomasa empleada en la presente tesis, sin embargo el metal pesado empleado fue el Cromo (VI), (Acosta, et al., 2012) utilizaron dos sustancias Ácido nítrico (HNO₃) e Hidróxido de sodio (NaOH), para la obtención de la biomasa, la cáscara se lavó con agua trideionizada; posteriormente, se hirvió 1 h, se secó a 80 °C, durante 12 horas en horno, se molió y se guardó en frascos ámbar hasta su uso. Este estudio es relevante debido a que las concentraciones HNO₃ y NaOH se emplearon a un pH de 1+/-0,2 en un tiempo de 58 a 120 minutos con una temperatura de 28 °C y el porcentaje de remoción de Cromo (IV) fue del 100 %.

Con base en los estudios mostrados y en conjunto con las observaciones realizadas del análisis de la elaboración del diagrama de predominio de especies se ha considerado emplear dos ácidos: ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Del mismo modo, en México se han presentado casos de contaminación por metales, como el del Estado de Sonora derivado de una falla estructural de una mina de una empresa privada, (CONAGUA, 2014). En donde se detectaron altos niveles de Cadmio, Arsénico, Cobre, Cromo y Mercurio en la parte media y baja de la cuenca del río Sonora, rebasando los límites máximos permisibles establecidos en la 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", de acuerdo a (El Economista, 2014).

CAPÍTULO 2

MARCO CONCEPTUAL

CAPÍTULO 2.- MARCO CONCEPTUAL

2.1.- Contaminación del agua

El agua es la sustancia que más abunda en la Tierra y es la única que se encuentra en la atmósfera en estado líquido, sólido y gaseoso (Montes, 2014).

La contaminación del agua se puede definir como la adición de sustancias o factores bióticos ó abióticos que deterioran su calidad (UNAL, 2009); reafirmando lo anterior esto consiste en la incorporación de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales, aguas residuales entre otros y la hacen inútil para los usos pretendidos (Cárdenas & Cárdenas, 2009), este tipo de contaminación puede ser indirecta o directa como resultado de la actividad humana, lo cual es perjudicial para la salud o la calidad del ambiente, dañando a los bienes materiales, tendiendo a degradar su calidad de manera que constituya un peligro, o afecta la utilidad del agua (U.S. Public Health Service, 1962), deteriorando o perjudicando el disfrute u otras utilidades legítimas del mismo, (Farmer, 2013).

De acuerdo a (Agarwal, 2009), los elementos básicos de la mayoría de las definiciones de contaminación del agua son las concentraciones de contaminantes específicos en el agua durante periodos de tiempo suficientes para causar ciertos efectos. Si los efectos están relacionados, tales como los causados por la intrusión de bacterias patógenas de la salud, el término "contaminación" es apropiado.

Y bien si un conjunto de aguas llevan elementos extraños, por causas naturales, o bien provocadas de forma directa o indirecta por la actividad humana, estando compuestas por una combinación de: líquidos de desagüe de viviendas, comercios, edificios de oficinas e instituciones, efluentes de establecimientos industriales, instalaciones agrícolas y ganaderas, aguas subterráneas, superficiales y de lluvia que circulan por calles, espacios libres, tejados y azoteas

de edificios que pueden ser admitidas y conducidas por las alcantarillas se les conoce como aguas negras (Sanez, 2011).

La mayor preocupación sobre la calidad del agua es la presencia potencial de contaminantes químicos, éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana, (UNAM, 2007).

De acuerdo a (Becerril, 2009), el avance científico y tecnológico ha propiciado el surgimiento de un universo de compuestos químicos tóxicos potenciales que repercuten en diversos aspectos y una perspectiva que se presenta son los escenarios previamente desconocidos e inesperados de exposición a los mismos, por lo tanto una inmensidad de estos, están presentes en el agua sin importar la “pureza del agua”, concepto que confunde, ya que simplemente es una reflexión sobre los tipos y las concentraciones de esos productos químicos (acotados por una normatividad que depende del propio uso del agua). El número de contaminantes químicos a niveles de trazas puede exceder a aquellos presentes en concentraciones altas y que están normados, (Becerril, 2009).

Lo anterior se ha convertido en una amenaza para toda la humanidad, pues se encuentra asociada a una vasta gama de actividades productivas. La más importante es la producción agrícola que contribuye con 46 % del total de descargas contaminantes; los principales son residuos agroquímicos y restos de suelos erosionados. Las descargas industriales contribuyen con 28 % a la contaminación del agua con amplia gama de sustancias tóxicas y, finalmente, las descargas urbanas contribuyen con 26 %, que son contenidos de materia orgánica y bacteriológica principalmente (Rico, et al., 2008).

2.1.1.- Origen de la contaminación del agua en ríos y lagos

El agua puede ser contaminada por diferentes agentes, pero cuando la concentración del contaminante o los contaminantes producen modificaciones a las propiedades físicas, químicas o biológicas del agua, se dice que está poluída, haciendo que ésta pierda su calidad, para el consumo de algún organismo, para su potabilización, para el consumo humano o para su uso en actividades domésticas, industriales o agrícolas. Si bien la degradación de las aguas viene desde la antigüedad, es a partir de mediados del siglo XIX que el problema comienza a agravarse extendiéndose a los ríos y mares de todo el mundo. En un primer momento fueron los ríos, las costas de las grandes ciudades y las zonas industriales las que se cargaron de productos químicos, espumas y toda clase de contaminantes (Carlino & Irurita, 2006).

Según Manahan (2007) las fuentes de contaminación del agua se dividen en dos categorías principales. La primera de estas consiste en fuentes puntuales que entran al medio ambiente por un sólo punto de entrada, que se identifican fácilmente. Las fuentes no puntuales de contaminación son aquellas que se reparten en áreas más extensas. Las fuentes no puntuales son relativamente más difíciles de identificar y controlar.

Acorde a éste planteamiento Cárdenas & Cárdenas (2009), señalan que la principal fuente de contaminación no puntual es la agricultura. Muchos desechan los productos químicos y fertilizantes en los ríos y caudales cercanos. Las aguas negras y los desechos industriales arrastrados por el agua de fuentes puntuales generalmente no son tratados. La mayoría de estos desechos son descargados a las corrientes de agua más cercanas o en las lagunas de desechos, donde el aire, la luz solar y los microorganismos degradan a los desechos, matan a algunas bacterias patógenas (causantes de enfermedades) y permiten que los sólidos se sedimenten. No contaminan al ambiente pero si al cuerpo de agua que los contenga.

Según Kapp (2006), es evidente que la contaminación del agua por residuos industriales y municipales, se está produciendo a una tasa creciente en una época en la que ciertas áreas industriales ya se encuentran con déficit agudo de agua, nos permite ver claramente que reduce en forma directa la oferta de la misma, dejando en claro que su degradación es un componente importante dentro del problema general de conservación, gestión y desarrollo del recurso y pone en evidencia el hecho de que el hombre de la era industrial está inmerso en un proceso de cambio radical de su medio ambiente. La afectación del recurso hídrico es consecuencia del vertido, realizado a menudo sin un tratamiento previo adecuado, de las aguas residuales industriales y urbanas. Desde la perspectiva de un proceso circular acumulativo, es inútil tratar de distinguir entre los residuos urbanos y los residuos industriales. El problema de los primeros no es tan sólo consecuencia de una concentración no controlada de industrias y de población en las grandes ciudades, sino también es importante el vertido de los segundos a través del sistema urbano de alcantarillado respectivamente. De hecho, la incorporación continua de zonas industriales suburbanas a las comunidades urbanas lleva un incremento constante del <<factor peso>> en los sistemas municipales de evacuación. Un ejemplo: es que de los 280,000 establecimientos industriales de Estados Unidos, más de 150,000 usan cantidades importantes de agua y, por tanto, producen residuos líquidos que vierten en alcantarillas y arroyos cercanos. El 80 % de los conjuntos industriales de Estados Unidos están conectados con los sistemas de alcantarillado municipales; y se estima que alrededor de un tercio de residuos orgánicos tratados por los municipios son de origen industrial, (Gutiérrez, 2002).

En México, la problemática del agua se debe principalmente al proceso del crecimiento de la industria y al poco control de los residuos, por los limitados recursos técnicos y económicos disponibles, (Gutiérrez, 2002).

De igual forma, la contaminación de los ecosistemas acuáticos naturales por aguas residuales de origen hospitalario es uno de los temas de mayor atención ambiental, representan un problema en cuanto a su eliminación debido al peligro latente de elevadas concentraciones de microorganismos y/o virus, también pueden estar presentes los metales pesados, (Alvariño, 2008).

2.1.2.- Industrias

La industria es una enorme fuente de contaminación del agua, que produce contaminantes extremadamente perjudiciales para las personas y el medio ambiente, ya que muchas instalaciones industriales usan agua dulce para arrastrar los residuos de la planta en los ríos, lagos y océanos, (Teachers Canadian, 2008).

Los contaminantes antropogénicos se han dispersado ampliamente en el ambiente y están “emergiendo” en las aguas superficiales y subterráneas, como resultado de emisiones industriales, la ineficiente disposición de residuos sólidos por ejemplo la incineración y los tiraderos de basura, los derrames accidentales, la aplicación controlada de pesticidas en la agricultura, recarga artificial del agua subterránea, y las actividades de consumo que incluye la excreción y la disposición natural de una amplia gama de productos químicos. Todas estas fuentes han sido reconocidas, pero principalmente las últimas, como, rutas potenciales e importantes de eliminación del contaminante. Las actividades de consumo se reconocieron recientemente como una fuente potencialmente importante de contaminación, dispersa no controlada, (Becerril, 2009).

La construcción, minería y las operaciones de explotación forestal pueden causar grandes cantidades de depósitos que pueden contaminar lagos y arroyos. Mientras que las prácticas agrícolas son responsables de la contaminación por construcción y minería, (Teachers Canadian, 2008).

Las plantas químicas e industriales producen miles de diferentes tipos de productos químicos y desechos tóxicos. Los productos químicos tales como

bifenilos policlorados (PCB) y tricloroetileno (TCE), han sido muy publicitados debido a que se encuentran en el medio ambiente y a sus efectos nocivos sobre los seres vivos, (Dozier, 2005).

La contaminación industrial viene en una variedad de formas. Hay muchas regulaciones federales con respecto a los tipos y cantidades de contaminantes que pueden ser emitidos por las industrias como lo menciona (Teachers Canadian, 2008). La evolución y el comportamiento de las emisiones industriales de contaminantes en las dos últimas décadas ha sido un aspecto de particular interés para los gobiernos de todos los países de América Latina, que de manera generalizada han promovido con diferente intensidad políticas específicas destinadas a mejorar la calidad del medio ambiente, (Ortiz, et al., 2005), probablemente la contaminación del agua podría evitarse o minimizarse si las industrias y los municipios llevarán a cabo una acción apropiada con vista a proporcionar un tratamiento previo a los residuos que se vierten en los ríos y lagos, (Kapp, 2006).

2.1.3.- Hospitales

Alvaríño (2008) argumenta que en los años más recientes se reconoce que los compuestos farmacéuticos activos en el ambiente acuático, constituyen uno de los eventos emergentes en la química ambiental, originados por la disposición de las aguas residuales municipales, hospitalarias y de producción, tratadas o no. Su presencia afecta los procesos biológicos de tratamiento y sobrepasan las etapas de potabilización.

Por lo tanto los hospitales representan una fuente de liberación incontrolada de muchos compuestos químicos en sus aguas residuales y que tienen un impacto sobre el medio ambiente y la salud humana. Algunas de las sustancias presentes en las aguas residuales son genotóxicos y se sospecha que es una posible causa de cáncer observada en la última década. Además consumen una cantidad significativa de agua en un día, que van desde 400 hasta 1200 litros por día por

cama y genera gran cantidad de aguas residuales cargadas con microorganismos, metales pesados y elementos radioactivos, (Shelmerdine, et al., 2009).

El alto potencial en la proliferación continua de fármacos, productos de uso personal, medicamentos veterinarios, u otros productos químicos antropogénicos, plantea desafíos substanciales quizá insuperables para su regulación y control desde el punto de vista de su evolución y del diseño de sistemas viables para su aplicación. Por otra parte, la investigación, el desarrollo de drogas y compuestos bioactivos evoluciona rápidamente, en muchos casos, los mecanismos de acción son nuevos para los sistemas biológicos, por lo que las consecuencias en el ambiente son inciertas, (Becerril, 2009).

En respuesta a la evacuación de desechos sanitarios y la problemática ambiental que conlleva, la Organización Mundial de la Salud en 1999 publicó la obra *Safe management of waste from health care activities*, primer documento orientativo de carácter integral y alcance mundial, guía destinada a todo personal en materia de atención sanitaria que interviene en la gestión de los mismos, (OMS, 2011); por otro lado las acciones establecidas en la República Mexicana se encuentran regidas por la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-029 ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de hospitales. Considerando que las descargas de aguas residuales en las redes colectoras, ríos, cuencas, ecosistemas marinos y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos, provenientes de hospitales, provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberán satisfacer dichas descargas (NOM-CCA-029 ECOL, 1993).

2.2.- Contaminación orgánica e inorgánica

Son aquellas formas de productos químicos o seres vivos cuya presencia en el ambiente puede ocasionar daños a la salud de los organismos inmersos en el mismo, (Mateo, 2007).

2.2.1.- Contaminación orgánica

La contaminación del agua se produce cuando tiene materia orgánica, o sustancias tóxicas no orgánicas. La materia orgánica es destruida de manera natural por organismos descomponedores (bacterias), que necesitan oxígeno para actuar. Cuando el agua de lagos y ríos está sobrecargada de desechos orgánicos, escasea el oxígeno, las plantas y animales tienden a morir, (Morocho, 2014).

Otro peligro es el aumento de los fosfatos y nitratos que se liberan durante la descomposición de los desechos orgánicos. Estas sustancias son nutrientes para los vegetales pues favorecen la proliferación de plantas en la superficie. Y la contaminación no orgánica se produce cuando el agua lleva disueltas sustancias tóxicas, producidas por las industrias, minas y el uso de pesticidas en la agricultura. Aunado a la situación son liberadas sin purificar en los ríos y lagos, causando daño a los seres vivos que los habitan y también a las personas que se alimentan de los peces extraídos de ellos, (Orellana, 2005).

2.2.2.- Contaminación inorgánica

La contaminación no orgánica tiene graves consecuencias para la agricultura y la ganadería, el agua no puede utilizarse para el riego de los cultivos ni para dar de beber a los animales, Además dentro de este tipo de contaminación encontramos a los metales los cuales se caracterizan a menudo y se distinguen de los elementos no metálicos por sus propiedades físicas, la habilidad para conducir el calor, y una resistencia eléctrica que es directamente proporcional, la temperatura, maleabilidad, ductilidad e incluso el brillo, (Mulher, 2007, citado por Housecroft & Sharpe, 2008).

Sin embargo algunos metales son esenciales en pequeñas pero críticas concentraciones para el crecimiento sano normal de las plantas, animales o de ambos, y otros son malos a niveles elevados como el Mercurio, Cromo, Níquel y Cadmio (Alloway, s.f.). Este último es un metal relativamente raro pero se utiliza para muchos propósitos diferentes. En su forma pura es de color blanco plateado con un color azulado, es muy suave y se puede cortar fácilmente con un cuchillo, es también un metal muy maleable. En estado puro no existe en la naturaleza, por lo tanto se combina con otros elementos o compuestos, (sustancias que se forman cuando dos o más elementos son combinados durante una reacción química), no tiene ningún olor, ni sabor y es muy venenoso, (Cobb, 2008).

Los metales pesados constituyen una de las formas de contaminación más preocupantes, ya que no se degradan como lo hacen los contaminantes orgánicos (Valderrama & Galvis, 2006). Además “se ha demostrado científicamente, que son la causa de algunos de los problemas ambientales mas graves, su exposición a determinadas circunstancias es la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e incluso, daños directos en el hombre”, (Pérez, et al., 2006) “Desde el punto de vista ambiental, los metales pesados más interesantes son el Cadmio, Cobre, Níquel, Plomo, Cromo, Zinc y Mercurio. Entre los iones metálicos más tóxicos cabe destacar el Cadmio y el Mercurio “, (Tiller, 2004).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre; sin embargo cuando se liberan en el ambiente por las actividades humanas pueden llegar a convertirse en contaminantes; las fuentes antropogénicas más importantes son la extracción de minerales, desde hace 10,000 años el hombre comenzó la minería, fundición y manufactura de metales utilizados para producir utensilios, herramientas, armas y ornamentos; en las prácticas agrícolas, el uso de químicos para combatir plagas y fertilizar aportan grandes cantidades como son Cadmio, Cobre, Mercurio, Cromo, Arsénico, entre otros. Otras actividades son la fabricación de plásticos, recubrimientos anticorrosivos, alimentos, manufactura de

plaguicidas, baterías, soldaduras, pigmentos, producción de acero, curtidoras de piel, entre otras; por lo tanto, la presencia de algunos metales y/o metaloides en el agua puede ocurrir de forma natural por dilución de minerales y erosión (Castro, 2006).

2.3.- Tratamientos generales para el agua.

El incremento de uso de metales y sustancias químicas en los procesos industriales ha resultado en la generación de grandes cantidades de efluentes acuíferos que contienen altos niveles de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Campos, 2008) Se sabe que la presencia de metales pesados en el ambiente acuático causa severos daños a la vida acuática, además de que eliminan microorganismos durante los tratamientos biológicos de aguas residuales, lo que ocasiona que el proceso de purificación decaiga. Aunado a lo anterior las sales de estos metales pesados son solubles en agua y por consecuencia no pueden ser separadas por métodos ordinarios, (Hussein, 2004).

2.3.1.- Métodos convencionales

- Precipitación Química

Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta indeseable, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por cualquiera de los métodos descritos en la eliminación de la materia en suspensión (Stark, 2013).

- Reacción de Oxidación

Las reacciones químicas de oxidación-reducción se emplean para reducir la toxicidad o la solubilidad, o para transformar una sustancia en otra más fácilmente manipulable.

Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gaseosa y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de

pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos, (Sánchez, 2011).

- Intercambio Iónico:

Es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales, (UAM, 2006).

Para la eliminación de metales pesados en flujos muy diluidos resultan aplicables los sistemas de intercambio iónico. Las resinas que se emplean son resinas de intercambio catiónico, que se clasifican en fuertemente o débilmente ácidas. Las resinas fuertemente ácidas presentan las siguientes selectividades (en orden decreciente de preferencia) hacia los diferentes cationes: Bario, Plomo, Calcio, Níquel, Cadmio, Cobre, Zinc, Magnesio, Potasio, Amoníaco, Sodio e Hidrógeno, (García, et al., 2013).

2.3.2 Métodos no convencionales

- Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno volumétrico. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido (Sierra, 2014).

- Biorremediación

Se define como el empleo de organismos vivos, tales como microorganismos y plantas, con la finalidad de reducir o eliminar, degradar y transformar contaminantes tanto en ecosistemas terrestres como acuáticos. La biodepuración de agua y suelos contaminados ocurre de forma natural en los ecosistemas, (Sánchez, 2011).

- Biosorción

El término “biosorción”, se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso (Acosta, et al., 2012). En la última década, el potencial para la biosorción de metales por biomasa ha quedado bien establecido. Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundante, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar, (González, et al., 2013). Algunos de estos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos, (García, et al., 2013).

2.4.- Metales pesados

De acuerdo con Murphy (2006) el término “metal pesado” se aplica a los metales cuyo peso específico sea mayor a 4.5 o 5 g/cm³.

Algunos autores clasifican a los metales pesados en dos grupos diferentes dependiendo de las funciones que realizan dentro de los organismos, los cuales son:

- a) Oligoelementos o micronutrientes: son requeridos en pequeñas cantidades por plantas y animales y sin los cuales los organismos no podrían completar su ciclo vital, (Pérez, et al., 2006).
- b) No presentan ninguna función biológica conocida: cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva asociadas disfunciones en el funcionamiento del organismo. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad muy perjudicial de acumularse en el organismo de los seres vivos. Estos metales son principalmente Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Cobre (Cu), Antimonio (Sb) y Bismuto (Bi), (Pérez, et al., 2006).

Los más comunes en suelos y aguas son Hierro (Fe), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Plomo (Pb), Níquel (Ni), Arsénico (As), Mercurio (Hg) y Cadmio (Cd). Los riesgos producidos son función, entre otros, de la toxicidad y carácter acumulativo de cada elemento (Volesky, 2005).

Los metales pesados se encuentran en todos los organismos vivos y juegan diferentes roles. Por ello algunos elementos esenciales como el Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Molibdeno (Mo), Selenio (Se) y Zinc (Zn), pueden ser perjudiciales si las concentraciones en el medio son elevadas, sin embargo, su deficiencia afecta a las funciones biológicas. Algunos metales no tienen una función esencial conocida, contrario a esto muestran manifestaciones tóxicas a exposiciones moderadas, (Reyes, et al., 2012). Entre los contaminantes más

dañinos para la biota acuática, se encuentran los metales pesados, (Botello, et al., 2005).

Por lo tanto, la flora y fauna, tanto terrestres como acuáticos, son afectados por esta clase de metales pesados, además, la mayoría son solubles, entre los más tóxicos están el Cadmio (Cd), el Mercurio (Hg) y el Plomo (Pb). La secuela más evidente se presenta en las cadenas alimenticias, muchas especies consumen estos gases a través de otros organismos y así sucesivamente, (Bermúdez, 2007).

Existe una competencia entre metales esenciales y no esenciales, por ejemplo el Cadmio no penetra en el feto, sin embargo causa un efecto negativo en el feto como consecuencia de una deficiencia de Zinc, (Cornelis & Nordberg, 2007).

En general, el orden de acumulación de metales pesados en la red trófica es como sigue: capa biológica=sedimentos>invertebrados>peces, (Deacon & Driver, 1999, citado por Cousillas, n.d, p.268).

A continuación se mencionan algunos estudios de caso de contaminación del agua por diferentes contaminantes inorgánicos:

- El Río Sena, Francia, ha sido una de las cuencas más contaminadas con contenidos máximos registrados a 130 mg kg⁻¹ para Cadmio, 24 para Mercurio, 558 para el Plomo, 1620 para Zinc, 347 para el Cobre, 275 para Cromo y 150 de Níquel. Hoy en día, los niveles promedio de Cadmio (1.8 mg kg⁻¹), Mercurio (1,08), Plomo (108), Zinc (370), Cobre (99), Cromo (123) y Níquel (31) son mucho más bajos, pero todavía en el 90% superior de la distribución a escala global (excepto Cromo y Níquel), y muy por encima de los valores de fondo naturales determinados por los depósitos prehistóricos; los sedimentos del río Sena son de los más contaminados jamás registrados para Mercurio y Cadmio, y en menor medida la contaminación ha sido limitada para Zinc y Plomo, Cromo y Níquel (Meybeck, et al., 2007).

- Una investigación realizada a las minas abandonadas en Cevennes Mountains para los metales (Plomo (Pb), Zinc (Zn), Cadmio (Cd), Titanio (Ti), Mercurio (Hg)) y metaloides (Arsénico (As), Antimonio (Sb)) en los sedimentos de la cuenca del río Gardon, que es un afluente del río Ródano, sur de Francia, proporcionó evidencia del enriquecimiento gradual de Plomo, Zinc, Cadmio, Titanio, Mercurio, Arsénico y Antimonio en los sedimentos de la cuenca Gardon desde el siglo XIX, estos resultados mostraron que cerca de cincuenta años después del cierre de las minas, las antiguas zonas de extracción se mantuvieron como las fuentes predominantes de Plomo, Zinc, Cadmio, Titanio, Mercurio, Arsénico y Antimonio, potencialmente movilizables hacia el medio acuoso en condiciones ambientales cambiantes, (Resongles, et al., 2014).
- Un estudio realizado en el Lago Titicaca se compararon las concentraciones de Cobre, Zinc, Cadmio, Mercurio, Plomo, Cobalto y Hierro en el agua, los sedimentos y dos tejidos (hígado y músculo) de cuatro especies de peces a través de las zonas de pesca importantes, en todos los peces recogidos en este estudio superaron los umbrales de seguridad establecidos por la legislación internacional. El patrón de la bioacumulación de metales en los peces estuvo débilmente relacionado con las concentraciones de metales en el medio ambiente, con la excepción de Mercurio (Hg) en el lugar más contaminado, lo anterior se explica por el diferente papel metabólico de elementos esenciales y no esenciales y la influencia de otros factores tales como el tipo de especie y sus rasgos individuales que presentan para la bioacumulación de la mayoría de los metales, (Monroy, et al., 2014).
- En 2006 en Jaén, España el Ayuntamiento prohibió el consumo de agua al detectarse, en los análisis llevados a cabo por la Delegación de Salud, una presencia elevada de los plaguicidas simazina, diurón y terbutilazina en de la red que corría desde el pantano del Guadalmena. En junio de 2004,

20.000 vecinos de siete pueblos de la comarca de El Condado padecieron el mismo problema, en este caso por la contaminación del pantano de El Dañador. Antes, en diciembre de 2002, 84.000 vecinos de Andújar estuvieron varios días sin agua por la contaminación del Rumblar, (Donaire, 2006).

- En el Norte de Monterrey, Nuevo León, México, el 14 de Abril de 2012, hubo una descarga industrial de residuos de un pigmento azul que se extendió a lo largo del Río la Silla por casi un kilómetro, desde la colonia Los Lermas hasta la colonia Crispín Treviño, en Guadalupe. Juan Carlos Moreno Loo, encargado del despacho de la delegación la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) solicitó tratar los desechos como peligrosos por tratarse de un compuesto para la elaboración de pigmentos o pintura. El mismo funcionario señaló como presunta responsable a la empresa Industrial IRO, S.A. de C.V. empresa dedicada a la producción y venta de pigmentos, (Saldívar, 2012).
- El río Atoyac en México que pasa por los estados de Tlaxcala y Puebla conduce un volumen de 6.9 metros cúbicos por segundo de agua; sin embargo, 1.7 metros cúbicos son descargas contaminadas. De acuerdo con estudios realizados por la Coordinación del Laboratorio de Ecología y Restauración de Sistemas Acuáticos de la Universidad Autónoma de Puebla (UAP) las aguas residuales de empresas, rastros, industrias y drenajes de 55 municipios y cientos de comunidades llegan al Atoyac y destacó que durante décadas, la presa acumuló contaminantes industriales, como solventes, agentes químicos y metales entre otros, por lo cual los niveles de contaminación dentro de Valsequillo son tan graves que variaciones simples del pH puede terminar en una contingencia ambiental y de salud sin precedentes en la historia de México, (Zambrano, 2015).
- Con base en estudios de la Universidad Autónoma de Yucatán, el Gobierno del Estado de Yucatán identificó Plomo y Cadmio en el agua de los mantos

de la península, por lo que Eduardo Batllori, titular de la Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente de Yucatán (SEDUMA) indicó que “El Cadmio no queda muy claro de dónde surgió”. Las zonas que presentaron los niveles más elevados de estos metales, fueron los basureros, generalmente cerca de las poblaciones de mayor tamaño de la entidad. “Más particularmente donde había sitios de disposición por los lixiviados, se presentaron problemas de este tipo, y en las áreas industriales de Mérida”, (Sepúlveda, 2013).

La concentración de metales en agua superficial contribuye a la acumulación de metales en branquias y riñón de peces. Las branquias se exponen a metales a través del agua ya que están constantemente en contacto directo. Los riñones están expuestos a los metales del agua porque la sangre fluye desde las branquias a la arteria carótida, que aporta sangre al riñón, (Farell, 1993). Entonces, el Cadmio entra en la alimentación humana por medio de vegetales y productos animales. Se fija a las plantas más rápidamente que el Plomo, aunque los frutos y semillas contienen menos Cadmio que las hojas y el pescado, los crustáceos, el riñón e hígado de animales lo acumulan en grado relativamente elevado.

2.4.1.- Cadmio

El Cadmio pasa de la atmósfera a los suelos y ríos, que lo arrastran hacia el mar, posee una gran capacidad para disolverse en agua subterránea, pasando a formar parte de las capas profundas y superficiales e incorporándose a estructuras biológicas. Todos estos mecanismos están regulados por distintos factores tales como el pH, el tipo de suelo, la vegetación, etc. Al depender la concentración de Cadmio libre en la dureza del agua, los organismos de agua dulce se ven más afectados por el metal, (Vázquez, 2001).

El contaminante Cadmio, en el agua puede provenir de descargas industriales y desechos mineros, pues se usa ampliamente en el recubrimiento de otros metales.

Químicamente el Cadmio es muy similar al Zinc y estos dos experimentan frecuentemente procesos geoquímicos juntos. Ambos se encuentran en el agua en estado de oxidación +2, (Manahan, 2007).

Aunque el Cadmio tiene dos estados de oxidación (I y II), el segundo es el más común. La especiación inorgánica del Cadmio en el agua tiene ciertas similitudes con la del Plomo, sin embargo, el catión libre Cd^{2+} es un componente principal de las aguas dulces y significativo en el agua marina. En este ambiente predominan las especies cloruradas debido a la fuerza del enlace entre Cadmio y Cloro, aunque también se puede formar cualquier tipo de haluro, siendo todos ellos solubles, (Morell, 2000).

En el agua, el Cadmio puede mostrarse en diversas especies químicas. Así en un pH ácido está en forma libre (Cd^{2+}) y si es alcalino la forma normal es el carbonato ($CdCO_3$). En el mar, debido al alto contenido en sal, el Cadmio se adhiere con el Cloro aumentando la complejidad de la estructura a medida que incrementa el contenido salino, (Repetto, 1995).

El Cadmio y sus compuestos son relativamente solubles en agua. Por consiguiente, tienen también mayor movilidad, por ejemplo, en la tierra, su disponibilidad biológica suele ser mayor y tiende a la bioacumulación, (WHO, 2006).

Las principales fuentes de emisión de Cadmio de mayor preocupación en México se tienen las baterías recargables de Níquel/Cadmio (Ni/Cd), los fertilizantes, pigmentos y estabilizadores en plástico y PVC, pigmentos en pinturas, galvanización y conservadores en la industria del plástico, elaboración de pinturas, aleaciones, (INECC, 2009).

2.4.2.- Presencia de Cadmio en ríos

Uno de los metales pesados presente en ríos contaminados, principalmente en donde se encuentran cercanas algunas zonas industriales es el Cadmio el cual

puede afectar a muchos de los seres acuáticos que viven en los cuerpos de agua pues se fija a ellos de manera que causa un daño severo a sus pulmones como en el caso de los peces, (Manahan, 2007).

Los ríos con exceso de Cadmio pueden contaminar la tierra circundante, ya sea a través del riego para fines agrícolas o inundaciones. También se ha demostrado el transporte de este metal a distancias considerables, hasta 50 km, desde la fuente (OMS, 2011). Sin embargo, los estudios de contaminación por Cadmio en los principales sistemas hídricos en los últimos veinte o treinta años han demostrado de manera concluyente que los niveles han disminuido significativamente desde la década de 1960 y 1970 (PNUMA, 2007). Por ejemplo, los estudios sobre la cuenca del río Rin desde 1973 a 1987 indican que el punto de origen de los vertidos de Cadmio disminuyeron 130-11 mt por año, durante ese lapso de 14 años, se presentó un descenso de más del 90 % (Elgersma, et al., 1992). Del mismo modo, los datos sobre el Cadmio total y en solución en la frontera holandesa/alemana en el período 1971-1987 han mostrado reducciones comparables con lo que pasó en la cuenca del río Rin (Van & Marquenie, 1989; citado por Association International of Cadmium, 2013).

2.4.2.1.- Efectos del Cadmio en ríos

De acuerdo a Repetto (1995) en ríos la cantidad de Cadmio disuelto es relativamente alta (10-500mg/L) encontrándose generalmente unido a materia particulada y la toxicidad en agua está controlada por la concentración de Cadmio libre, la cual a su vez está condicionada a la dureza del agua. Además, con este hecho los organismos de agua dulce resultan más afectados que los de mar, dentro de los organismos marinos, los más sensibles son algas y crustáceos, seguido de los moluscos (Sadiq, 1992) y dentro del medio dulce los salmónidos, entonces los marinos son menos sensibles a la toxicidad del metal disuelto que los de estuario, (Cousillas, n.d.).

Según la OMS (2011), el Cadmio elige como órgano de concentración mayor el riñón, pero también en menor cantidad el hígado, branquias y como último el músculo por lo tanto los organismos marinos generalmente contienen residuos más elevados que sus congéneres de agua dulce u organismos terrestres siendo los niveles relativos mucho mayores en hígado que en todo el pez o músculo pues el riñón tiende a acumular más que el hígado, (McCracken, 1987). Probablemente es el metal de los más biotóxicos que existen, ya que se absorbe a través de la ingesta o por agua, puede dañar el riñón, pulmón, esqueleto, testículos y sistema nervioso central (Chen, et al., 2010). Como el riñón acumula selectivamente, el fallo renal suele ser la lesión más principal y temprana. En peces, este metal afecta a varios sistemas enzimáticos, también se han visto deformidades en el esqueleto a exposiciones de bajo nivel así como varios estudios de toxicidad crónica realizados demuestran efectos adversos a concentraciones tan bajas como 0,5 a 1 µg/L, (Cousillas, n.d.).

(Hernández, et al., 1992; citado por Cousillas, n.d.) realizaron un estudio de metales pesados en el área del Mediterráneo Español. Según estos autores, los niveles de Cadmio que se detectaron en los peces eran elevados (50-500 ng/g peso fresco), probablemente debido a las industrias de cerámica del área cercana.

Otro caso fue el de (González, et al., 1983 citado por Cousillas, n.d.) quienes observaron que los niveles de Cadmio, Plomo, Zinc y Cobre aumentaron drásticamente en aguas del Parque Nacional de Doñana en el otoño, tras una fuerte sequía, por lo que se deduce que las precipitaciones son uno de los factores que afectan en mayor grado a la concentración de metales pesados solubles.

2.5.- Biosorción

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, las cuales se pretende tengan bajos costos de operación y que sean fáciles de implementar. La búsqueda de nuevas tecnologías que permitan la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales ha dirigido la atención a la biosorción, basada en la capacidad de unión de metales de diversos materiales biológicos (Reyes, et al., 2006).

De acuerdo a (Gadd, 2009). La biosorción puede definirse como la eliminación de iones metálicos (metales pesados en este caso) de una solución acuosa por medio de un material biológico, a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos, (Reyes, et al., 2006), por adsorción pasiva o complejación, (Valderrama & Galvis, 2006), estas sustancias pueden ser orgánicas e inorgánicas, en forma gaseosa, soluble o insoluble.

Al ser este un proceso físico-químico incluye mecanismos tales como absorción, adsorción, intercambio iónico, complejación de superficie y precipitación. Además es una propiedad de organismos vivos o muertos (con sus componentes) y ha sido anunciada como la biotecnología prometedora para la remoción de contaminantes de la solución y/o recuperación de contaminantes, debido a su eficiencia, simplicidad, operación análoga, a la tecnología convencional de intercambio iónico, y la disponibilidad de biomasa, (Gadd, 2009).

Por lo tanto de manera general la biosorción es la aplicación tecnológica de los sistemas naturales que han existido durante miles de años, y debido a la alta capacidad contaminante de la sociedad moderna en los últimos años estos procesos se han utilizado para el beneficio de la humanidad. (Valderrama & Galvis, 2006).

El objetivo de la biosorción se centra en dos necesidades que surgen de las actividades mineras:

- Proteger el medio ambiente de los metales tóxicos contenidos en los efluentes líquidos, removiéndolos de los relaves mineros previo a su evacuación (Removal).
- Recuperar los metales perdidos en los procesos mineros (Recovery) (Flores, et al., 2013).

Estos objetivos los sustentan razones de orden legal, social y productivo:

- Leyes estrictas que regulan las descargas de metales, aplicadas en los países industrializados.
- La toxicidad de los denominados metales pesados confirma su impacto sobre el medio ambiente y la salud de las poblaciones.

Las actuales prácticas tecnológicas resultan en muchos casos inadecuadas por su complejidad y económicamente no viables (Flores, et al., 2013).

2.5.1.- Proceso de biosorción

A partir de la década de los ochentas se empezaron a demostrar las capacidades que tienen varios microorganismos para remover grandes cantidades de metales pesados de efluentes líquidos. Estas capacidades han sido estudiadas con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento que puedan reemplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamiento convencionales. (Reyes, et al., 2006).

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, e. g. iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y

enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La calidad del sorbente está dada por la cantidad del sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada, (Cruz, et al., 2004).

Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales (Reyes, et al., 2006).

Los dos mecanismos diferenciados para captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

- Bioacumulación: Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas (figura 2).

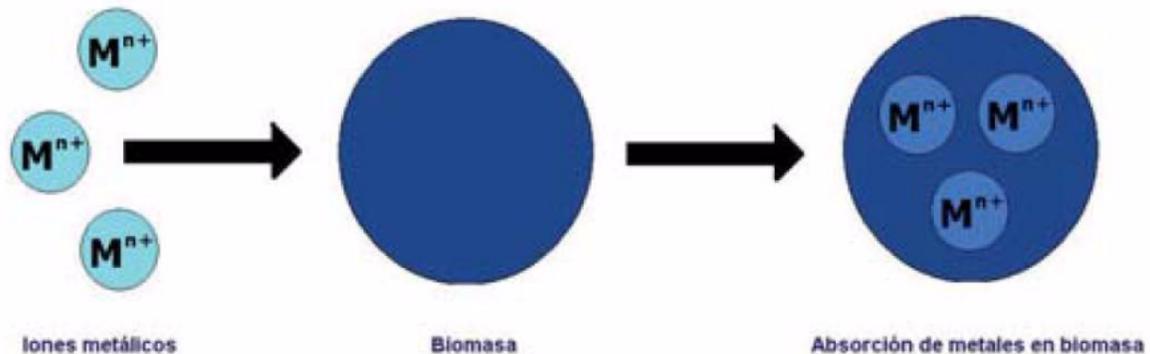


Figura 2.- Bioacumulación de metales pesados

Fuente: (Reyes, et al., 2006).

- Bioadsorción: Basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática (figura 3), (Reyes, et al., 2006).

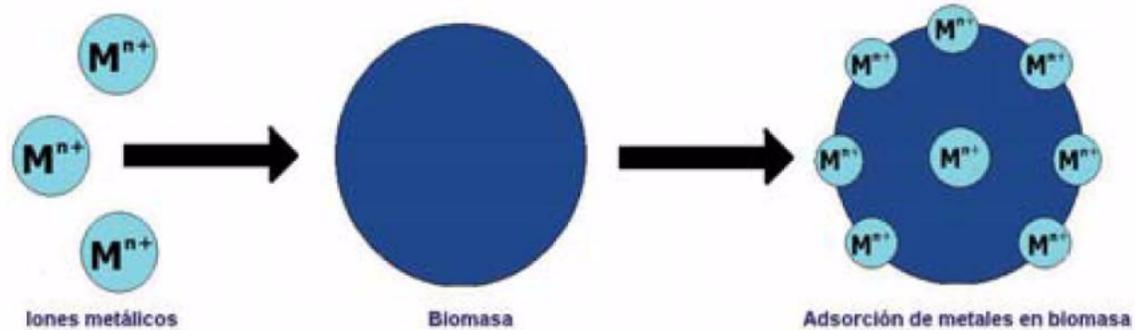


Figura 3.- Bioadsorción de metales pesados

Fuente: (Reyes, et al., 2006).

2.5.2.- Ejemplos de biosorbentes

Últimamente numerosos investigadores han llevado a cabo experimentos intensivos para encontrar técnicas ecológicas, económicas y biosorbentes para ser explotados en la eliminación de metales pesados y de tratamiento de aguas antes de descargarlas al medio ambiente. En este sentido la adsorción es una de las técnicas más estudiadas. Las principales categorías de adsorbentes son de carbono, residuos agrícolas, desechos industriales, arcillas y otros. Algunos de los adsorbentes con altas capacidades de carga son las hojas de higo, las hojas del árbol de plátano, la cáscara de níspero, la cáscara de chicharos, la cáscara de arroz, el bagazo de caña de azúcar modificado, y el salvado de trigo modificado, (Rao & Rehman, 2010).

La biosorción describe cualquier sistema que incluya un sorbato (un átomo, molécula, un ión molecular) y trabaje junto con un biosorbente (una superficie sólida de una matriz biológica), resultando en una acumulación en la interfaz sorbato-biosorbente, y por lo tanto genere una disminución de la concentración de

sorbente en la solución (Sasaki, et al., 2013). Varios estudios de biosorción se han llevado a cabo utilizando sistemas microbianos tales como bacterias, microalgas y hongos. Muchos procedimientos se han estudiado y desarrollado para la eliminación eficaz de metales pesados utilizando biosorbentes, como la biomasa microbiana, materiales de desecho agrícolas que suelen estar compuestos de lignina y celulosa como componentes principales (Beveridge & Murray, 1980), el bagazo de caña, la ceniza (Gupta, et al., 2009) el arroz, (Han, et al., 2013), cáscaras y pajas de soja, aserrín, nuez y semillas de algodón, mazorcas de maíz, cáscaras de plátano (Memon, et al., 2009) entre otras.

Debido a que estos materiales cuentan con componentes tales como hemicelulosa, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y muchos más compuestos que contienen una variedad de grupos funcionales presentes en el proceso de unión, por ejemplo carboxilo, amino, alcohol y ésteres (Gupta, et al., 2009). Estos grupos tienen la capacidad de unirse a metales pesados mediante la sustitución de iones de Hidrógeno por iones metálicos en solución o por donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los iones metálicos en solución. Muchos investigadores informaron de la relación entre la presencia de diversos grupos funcionales y su complejación con metales pesados durante el proceso de biosorción, (Tarley & Arruda, 2004).

También otros estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies de bacterias, hongos y algas de ambientes acuáticos son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos (Basso, et al., 2002) ejemplo de ello son las bacterias del género *Pseudomonas* de ambientes mineros que presentan resistencia a metales pesados como Cadmio, Cobre y Plomo (Rivas, et al., 2004). A su vez ciertas especies de microalgas marinas se usan para biosorción de Cadmio (Basso, et al., 2002).

Algunos estudios han puesto de relieve el potencial de adsorbentes de bajo costo preparados a partir de un subproducto agrícola (Babel & Kurniawan, 2003) y (Benaissa, 2006) ha investigado la capacidad de cuatro materiales de bajo costo que son cáscaras de chícharos, habas, hojas de níspero e higueras, para eliminar el Cadmio de las soluciones acuosas, señaló que la cáscara de frijol tiene la máxima capacidad de adsorción de Cadmio (II). Del mismo modo, la fibra del Agave sisalana (*Agave fourcroydes*), se propuso como un bioadsorbente de Plomo (II) y Cadmio (II) iones de aguas naturales (Santos, et al., 2011) y (Shinde, et al., 2012), estudiaron la adsorción de iones de Níquel (II) a partir de agua usando dos cepas de hongos (*Yarrowia lipolytica*).

Se ha determinado la biosorción de Cadmio con biomasa celular a partir de quince tipos de hongos (Acosta, et al., 2012) y para la remoción de Cromo, Plomo y Cobre de aguas residuales, se ha utilizado la bacteria (*Staphylococcus saprophyticus*) por (Iliná, et al., 2009). También se ha estudiado la biosorción de Cobre de sitios contaminados con bacterias aisladas de (*Escherichia coli* y *Burkholderia cepacia*), (Monge, et al., 2008).

El salvado de arroz (*Oryza sativa*) se evaluó para su uso potencial como un bioadsorbente para Cadmio (II), Cobre (II), Plomo (II) y Zinc (II) (Montanher, et al., 2005).

Pinzón & Cardona (2010) indican que la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) es un excelente material adsorbente de iones de Cromo presentes en disolución líquida, hasta el punto de llegar a una remoción de 60 ppm, y (Acosta, et al., 2012) reportan para el mismo material una bioadsorción de 50 ppm de Cromo (VI) en solución, a sólo 10 minutos de empezar el proceso, (Ning, et al., 2012) destacan que la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) contiene celulosa, pectina y otros compuestos de bajo peso molecular como el limoneno, que poseen grupos

funcionales activos como los carboxilos y los hidroxilos, susceptibles de unirse a los iones metálicos en disolución.

El aserrín ha sido ampliamente estudiado para eliminar los iones metálicos de las aguas residuales. Un grupo de investigación ha llevado a cabo un estudio exhaustivo sobre el aserrín tratado y sin tratar y la adsorción inicial se observó que es muy rápida (Memon, et al., 2009). Otro ejemplo es la utilización de aserrín proveniente del abeto blanco (*Abies alba*) que fue investigado como biosorbente para la eliminación de Cadmio (II) en solución acuosa sintética y mostró buenos resultados, (Nagy, et al., 2013).

Reddy, et al., (2011) encontraron que la corteza de Moringa (*Moringa oleífera*) es muy eficaz para la eliminación de Níquel (II) a partir de soluciones acuosas. Otro ejemplo de los mismos investigadores es, el extracto de hojas de Moringa (*Moringa oleífera*) para adsorbente de Plomo (II) en solución acuosa. La adsorción de Cromo en el agua fue estudiado por Alves & Coelho, (2013) utilizando también cáscaras de Moringa (*Moringa oleífera*). En 2010, se estudiaron los tallos de la Acacia (*Acacia nilotica*) por (Baig, et al., 2010) para eliminar la mayor cantidad de Arsénico (II) de las aguas superficiales. Por otra parte, (Tan & Xiao, 2009) han examinado la eficacia de trigo molido (*Triticum aestivum*) para eliminar el Cadmio (II) y observaron que el bloqueo de los grupos funcionales disminuyó la capacidad de unión de Cadmio (II), mientras que el aumento de los grupos funcionales mejoraron la capacidad de unión. Además, (Ghodbane, et al., 2007) estudiaron la eficacia de la corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de Cadmio (II) a partir de solución acuosa, y declaró que la corteza es un excelente adsorbente para la eliminación de iones de metales de las aguas residuales con una eficiencia como adsorbentes tradicionales con menos coste. El polvo de la paja (*Triticum aestivum*) ha sido examinado por (Farooq, et al., 2011) para la eliminación de Cadmio (II).

Pino, et al., (2006), informaron que la cáscara de coco (*Cocos nucifera L*) en polvo, es una alternativa potente y económica para la eliminación de biosorción de metales disueltos. La cáscara del garbanzo (*Cicer arietinum*) se investigó como un nuevo biosorbente de Cadmio (II) a partir de soluciones acuosas de baja concentración (Saeed & Iqbal, 2003). Por otra parte, la eliminación y recuperación de Cadmio (II) a partir de las aguas residuales mediante una cáscara de arroz (*Oryza sativa*) han sido estudiadas por (Ajmal, et al., 2003).

Las semillas de Lichi (*Litchi chinensis*) se indicaron como un biosorbente eficaz para la eliminación de Níquel a partir de soluciones acuosas (Flores, et al., 2013). Se examinó la eliminación de Plomo (II), Cobre (II), Cadmio (II), Níquel (II), Arsénico (II), Manganeso (II) y Zinc (II) con semillas de Moringa (*Moringa oleífera*) (Obuseng, et al., 2012). Las semillas de nuez (*Strychnos Potatorum*) han sido investigadas por (Saif, et al., 2012) para eliminar Cd (II) en solución acuosa.

Finalmente ejemplos del uso de Polvo de alcanforero (*Cinnamomum camphora*) fueron investigados como biosorbente para la eliminación de Cobre (II) y Plomo (II) en soluciones acuosas (Chen, et al., 2010). (Sharma & Bhattacharyya, 2005) han estudiado la adsorción de Cadmio (II) utilizando polvo de hojas de neem (*Azadirachta indica*). Además, las hojas de olivo (*Olea europaea*) se propusieron como nuevo adsorbente para la eliminación de Cadmio (II) (Hamdaoui, 2009). Recientemente, extensos estudios sobre Cadmio (II) de adsorción que toman las hojas pulverizadas de una variedad de árboles se han llevado a cabo (Pandey, et al., 2008).

2.5.3.- Ventajas y desventajas

De acuerdo a (Fernandes, et al., 2007) algunas ventajas de la biosorción se presentan a continuación:

- Tiene una utilidad principal para el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de metales pesados

- Evita la generación de lodos tóxicos y se puede utilizar bajo una amplia gama de condiciones de funcionamiento, pH, temperatura, concentración de metal, la presencia de otros iones en la solución, resinas (las cuales contienen funcionalidades individuales).
- Los biosorbentes contienen varios grupos orgánicos de unión, así estos pueden tener mayor capacidad de sorción para metales que los sorbentes sintéticos comerciales.
- Del mismo modo, están menos sujetos a interferencias de metales alcalinos y/o alcalinotérreos que son resinas debido a la diversidad de sitios de unión.
- Comparada con las técnicas convencionales para la eliminación de metales, la biosorción ofrece ventajas. tales como: bajo costo, alta eficiencia de retención y regeneración potencial, lo cual ha despertado el interés de desarrollar filtros biosorbentes con estos materiales.

Ahora de manera detallada se mencionan algunas ventajas que señala (Volesky, 2005) sobre los biosorbentes:

- Costo-efectividad: ya que a menudo se hacen de abundante material o residuo, el costo para el biosorbente es baja, alrededor de \$ 10.00 / kg. Este es el principal atractivo de sorción de metal, y debe seguir siéndolo.
- Se pueden realizar nuevos adsorbentes derivados de un biosorbente y si estos se realizan en un simple proceso el costo será más bajo y fungirán como nuevas aplicaciones económicas de extracción de metales.
- Selectividad: la eficiencia de adsorción de diferentes tipos de biosorbentes puede ser más o menos selectiva en diferentes metales; esta dependencia se debe a un número de factores, tales como tipo de biomasa, tipo de preparación de la biomasa, el medio ambiente físico-químico, contacto con la solución.
- Regeneración: pueden ser reutilizados después que se recicla el metal.

- Sin residuos secundarios (como es el caso con otras técnicas, por ejemplo, precipitación).
- La recuperación de metales.
- Competitividad: presentan una eficacia comparable a la del tratamiento de intercambio iónico técnica más similar, pero que es bastante costoso (Volesky, 2005).

Las ventajas de los biosorbentes en comparación con los sorbentes tradicionales son numerosas, entre ellas el bajo precio ya que muchos son residuos industriales sin ningún valor, por el contrario el carbón activo es un material de elevado coste de compra y que a menudo debe ser tratado previamente para conseguir altos valores de sorción, esto dificulta su aplicación a gran escala. Otra ventaja de los biosorbentes es su fácil disponibilidad ya que muchos de ellos se encuentran de forma abundante en la naturaleza. Un aspecto importante para que los biosorbentes puedan sustituir a los tratamientos convencionales es la regeneración del material. Esta capacidad es fundamental para mantener el bajo coste del proceso y para facilitar la recuperación del contaminante concentrado. Es por ello, que el tratamiento de desorción debe conseguir recuperar los metales de forma concentrada y regenerar el biosorbente en las condiciones iniciales, sin disminuir el rendimiento de extracción y sin modificar su estructura fisicoquímica, (Cruz, et al., 2004).

Las ventajas de la biosorción en la utilización de la biomasa no viva se enumeran a continuación:

- Crecimiento de la biomasa no viva independiente que no está sujeta a limitación de toxicidad por células.
- La biomasa de una industria de fermentación existente, que esencialmente es un residuo después de la fermentación, puede ser una fuente barata de biomasa.

- El proceso no se rige por las limitaciones fisiológicas de las células microbianas. Debido a que la biomasa no viviente se comporta como un intercambiador de iones, el proceso es muy rápido, lo que requiere en cualquier lugar entre unos pocos minutos a unas horas. La carga de metal es muy alta en la superficie de la biomasa que conduce a la adsorción de metales muy eficiente.
- Las condiciones de preparación de la biomasa no viva no son tan rígidas como la materia viva debido a que no necesitan características específicas para el crecimiento de las células. Por lo tanto, es posible una amplia gama de condiciones de funcionamiento tales como las concentraciones de pH, temperatura y el tipo de metal.
- No son esenciales las condiciones de funcionamiento asépticas.
- Los metales pueden ser absorbidos fácilmente y luego se recuperaran. Si el valor y la cantidad de metal recuperado son insignificantes y si la biomasa es abundante, la biomasa de metal cargado puede ser incinerado, eliminando el tratamiento adicional, (Ahalya, et al., 2006).

En estas circunstancias la búsqueda de tecnologías para la remoción y recuperación metálica se orienta por criterios de eficiencia y bajo costo; la ventaja de la biosorción está en que cumple con los siguientes requisitos:

- Es una tecnología limpia; utiliza materiales naturales o los residuos de la industria (utilizando productos crudos, no sintéticos).
- Es al mismo tiempo una técnica de fácil implementación.
- El proceso de biosorción provee un rendimiento comparable al competidor comercial más cercano: las resinas sintéticas de intercambio iónico. El precio de un bioadsorbente está en el orden de 1/10 del precio de una resina de intercambio.

Los resultados de muchos estudios de biosorción varían ampliamente debido a los diferentes criterios utilizados por los autores en la búsqueda de materiales adecuados. Algunos investigadores han utilizado tipos fácilmente disponibles de biomasa, otras cepas especialmente aisladas y algunos procesados de la biomasa cruda en distinta medida para mejorar sus propiedades de biosorción, en ausencia de tecnología uniforme, los resultados han sido reportados en diferentes unidades y en muchas maneras diferentes, lo que hace imposible la comparación cuantitativa, (Cañizares, 2000).

Ciertos productos de desecho, materiales naturales y biosorbentes han sido probados y propuestos para la eliminación de metales. Es evidente que cada adsorbente de bajo costo tiene sus características físicas y químicas específicas tales como la porosidad, la superficie y la fuerza física, así como las ventajas y desventajas inherentes en el tratamiento de aguas residuales. Además, las capacidades de adsorción de adsorbentes también varían, dependiendo de las condiciones experimentales. No obstante la comparación de rendimiento de sorción es difícil de hacer. Sin embargo, es claro que adsorbentes no convencionales pueden tener potencial como sorbentes fácilmente disponibles, baratos y eficaces para remover metales pesados pues poseen otras ventajas que los hacen excelentes materiales para propósitos ambientales, tales como alta capacidad y velocidad de adsorción, alta selectividad para diferentes concentraciones, y la cinética también es rápida. Por lo tanto es necesario buscar adsorbentes de bajo coste no convencionales viables para satisfacer la creciente demanda debido a la mayor cuantía de los metales pesados en el medio ambiente, (Ahalya, et al., 2006).

El efecto de diferentes parámetros de funcionamiento tales como la concentración inicial de metales pesados, la dosis de adsorbente, la temperatura, el tamaño de las partículas de adsorbente, el efecto del pH sobre la capacidad de biosorción y

otros factores van a determinar el grado de remoción de metales de un biosorbente, (Chojnacka, 2010).

2.6.- Diagrama de predominio de especies

Los diagramas de distribución de especies permiten conocer qué forma del metal predomina según el pH del medio en el que se encuentra. De esta manera, además, se puede saber a partir de qué pH el metal empezará a precipitar. Será suficiente con identificar cuando se empiezan a formar las especies sólidas (s) o cristalinas (cr), (Universidad Politécnica de Cataluña, 2002-2004).

CAPÍTULO 3

MARCO NORMATIVO

CAPÍTULO 3.- MARCO NORMATIVO

3.1.- Calidad del agua

Desde un punto de vista ambiental, la calidad son aquellas condiciones que deben darse en el agua para que ésta mantenga un ecosistema equilibrado, (Montoro, 2009) entonces, la calidad del agua es una serie de propiedades y de características físicas, químicas y biológicas de un cuerpo de agua con la finalidad de situarlo, desde el punto de vista utilitario en una categoría, (Mata, 2005); que muchas veces se relaciona con el termino pureza del agua la cual significa la idealización de un agua natural que brota fresca y cristalina en una fuente de alta montaña, deduciendo que es en sí mismo un valor que debe considerarse en cuanto determinante de la calidad de vida, (Montoro, 2009).

Fernández, et al., (2008) menciona que la calidad del agua se define en función del uso específico al que va a ser destinada. Usos tales como abastecimiento humano, recreativo o vida acuática requieren características diferentes del agua, entonces la calidad se ha valorado a partir de variables físicas, químicas y biológicas, evaluadas individualmente o en forma grupal, esto hace referencia a los parámetros fisicoquímicos que dan una información extensa de la naturaleza de las especies químicas del agua y sus propiedades físicas, sin aportar información de su influencia en la vida acuática; los métodos biológicos aportan esta información pero no señalan nada acerca del contaminante o los contaminantes responsables, por lo que muchos investigadores recomiendan la utilización de ambos en la evaluación del recurso hídrico (Orozco, et al., 2005).

La evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo utilizando tres indicadores, la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO5), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Suspendedos Totales (SST), (CONAGUA, 2014).

Los parámetros principales de la calidad del agua reflejan la función física y biológica del medio ambiente con el que el agua tiene interacción. Los parámetros

principales (temperatura, conductividad específica, turbidez, pH, oxígeno disuelto) se pueden medir fácilmente y constituyen una manera de clasificar posibles factores de estrés para la salud del sistema acuático. Además, otras medidas de calidad del agua (nutrientes primarios, sólidos disueltos totales, metales pesados, agentes patógenos, compuestos orgánicos) ayudan a caracterizar la calidad del agua y a determinar los posibles impactos en la vida acuática y en seres humanos, (Peters, et al., 2009).

Con el fin de facilitar la interpretación de los datos físicos, químicos y biológicos, cada vez más agencias medio-ambientales, universidades e institutos recurren a los índices de calidad y contaminación del agua (ICA e ICO), por lo tanto su uso no puede ser generalizado ya que se podría terminar realizando juicios subjetivos, además bajo un solo indicador no se puede evaluar la dinámica de un sistema, por lo que es importante también el estudio de cada variable individualmente (Samboni, et al., 2007).

En México la calidad del agua se monitorea de manera sistemática desde 1973 a través de la Red Nacional de Monitoreo (RNM) de la CNA, en aguas superficiales epicontinentales, costeras y subterráneas, y como herramienta para evaluar la calidad del agua se ha calculado el índice de calidad del agua (ICA), a partir de una ponderación de 18 parámetros fisicoquímicos, (Sánchez, et al., 2007).

3.2.- Parámetros de la calidad el agua

Un parámetro es un elemento que caracteriza un aspecto susceptible de medida con el propósito de evaluar o establecer un control sobre tal aspecto, (Rivera, et al., 2010); en términos generales es un elemento importante cuyo conocimiento es necesario para comprender un problema o asunto, (Fraume, 2007).

Los parámetros son indicadores de las características y de las propiedades que los diferentes contaminantes pueden proporcionar al agua, por lo que son de utilidad para determinar el grado de alteración de sus características naturales.

Tienen valores distintos, según el uso al que se destina el agua, (Innovación y Cualificación Target , 2014), por ello a continuación se muestra en el cuadro 1 con la clasificación y definición de los principales parámetros de la calidad del agua.

Cuadro 1.- Parámetros de la calidad del agua

Grupo	Parámetros	Definición respecto a la calidad del agua	Observaciones
Físicos	Temperatura	Determina la función metabólica, el ciclo de reproducción, su duración y el ciclo vital de los organismos acuáticos, (Larios & Vargas, 2005), afecta al oxígeno disuelto (OD), (Sánchez, et al., 2007).	No son índices absolutos de contaminación
	Conductividad	Medida de la capacidad que el agua tiene para conducir la electricidad, una forma fácil y rápida de estimar los sólidos disueltos en una muestra, puede servir como un indicador de problemas con la calidad del agua, (Larios & Vargas, 2005).	
	Olor	Producto final de reacciones biológicas, y aguas residuales domésticas o industriales, (Campos, 2003).	
	Color	Los sólidos suspendidos brindan un color denominado aparente, mientras que los sólidos disueltos proporcionan el color verdadero, (Campos, 2003).	
	Caudal	Cantidad de agua expresada en términos de magnitud, duración, época y frecuencia de flujos, (Jiménez, et al., 2005).	
	Turbidez	Apariencia nebulosa del agua causada por materia suspendida y coloidal, (Larios & Vargas, 2005).	
	Sólidos Suspendidos Totales	Comprenden toda la materia particulada que es retenida, (CONAGUA, 2012).	
	Presencia de espumas	Interfieren en los procesos de floculación y sedimentación de las estaciones depuradoras, (Innovación y Cualificación Target, 2014).	No son índices absolutos de contaminación

Fuente: Elaboración propia con base en (Bureau Veritas, 2008).

Continuación del cuadro 1. - Parámetros de la calidad del agua.

Grupo	Parámetros	Definición respecto a la calidad del agua	Observaciones
Químicos Inorgánicos	Sales Inorgánicas	Presencia de fertilizantes y químicos en el agua, (Garcés, 2011).	Significación sanitaria o salud
	Nitratos	Constituyen una limitante nutricional para el crecimiento de las plantas, (Larios & Vargas, 2005).	
	pH	El pH "potencial de hidrógeno", es considerado como la concentración o actividad del ión hidrógeno, (Larios & Vargas, 2005).	
	Dureza	Este término hace referencia a la concentración de cloruros, sales cálcicas y magnésicas contenidas en el agua, (Montes, et al., 2005).	
	Metales pesados	Los conocidos como metales pesados son muy tóxicos y si los niveles de estos elementos son inadecuados pueden causar problemas en la cadena trófica, (Maya, 2014).	
Químicos Orgánicos	DBO	Estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de cinco días, (CONAGUA, 2012).	Muy Utilizados, se obtienen valores absolutos de contaminación
	DQO	Cantidad de oxígeno necesario para descomponer químicamente la materia orgánica e inorgánica (Sánchez, et al., 2007).	
	COT	Medida del contenido total de carbono de los compuestos orgánicos presentes en las aguas, (Bureau Veritas, 2008).	
	Aceites	Son lentamente degradables y sus deterioros y toxicidad son debidos a la formación de una película que impide la reaireación y fotosíntesis y, por tanto, la oxigenación de las aguas de superficie, limitando su autodepuración, (Bureau Veritas, 2008).	
Radiactivos	Radiactividad	Su presencia está relacionada con la disposición del material radioactivo de depósitos subterráneos, fugas, accidentes o vertidos de industrias con agentes radioactivos. La acumulación de la dosis radiactiva en la cadena acuática es el principal control de la contaminación, (Bureau Veritas, 2008).	Presencia de residuos peligrosos que anulan cualquier uso
Microbiológicos	Microorganismos /m3	Amplia variedad de organismos que poseen efectos adversos en la salud humana cuando son consumidos en agua o cuando esta es un vehículo de transmisión de agentes patógenos. Éstos son capaces de causar graves efectos en la salud humana. (Bureau Veritas, 2008).	Parámetros bacterianos y organismos vivos, para consumo
	Sólidos en suspensión	Pequeñas partículas sólidas en suspensión, que influyen en la calidad debido a que su presencia puede causar obstrucciones y atascos, (Maya, 2014).	
	Coliformes Fecales (CF)	Bacterias capaces de crecer a 44.5°C, (Botello, et al., 2005).	

Fuente: Elaboración propia con base en (Bureau Veritas, 2008).

3.3.- Límites permisibles del Cadmio

En estudios experimentales, concentraciones de 1mg/L en agua dulce producen efectos tóxicos, mientras que en aguas marinas se requieren concentraciones entre 10 y 20 mg/L, (Dozier, 2005).

Los límites máximos permisibles de Cadmio en el agua establecidos por la República Mexicana, se presentan a continuación (ver cuadro 2):

Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas; no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes pluviales independientes.

Cuadro 2.- Límites máximos permisibles de Cadmio en cuerpos de agua

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CADMIO			
Parámetro	Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos (a, b y c)	Miligramos por litro excepto cuando se especifique	
		Promedio Mensual	Promedio Diario
Ríos	Uso en riego agrícola (a)	0.2	0.4
	Uso público urbano (b)	0.1	0.2
	Protección de vida acuática (c)	0.1	0.2
Embalses Naturales y Artificiales	Uso en riego agrícola (b)	0.2	0.4
	Uso público Urbano (c)	0.1	0.2
Aguas Costeras	Explotación pesquera, navegación y otros usos (a)	0.1	0.2
	Recreación (b)	0.2	0.4
	Estuarios (b)	0.1	0.2
Suelos	Uso en riego agrícola (a)	0.05	0.1
	Humedales naturales (b)	0.1	0.2

Fuente: Tabla 3 de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas; no se aplica a la descarga de las aguas residuales domésticas, pluviales, ni a las generadas por la industria, que sean distintas a las aguas residuales de proceso y conducidas por drenaje separado. Los límites máximos permisibles para el contaminante Cadmio, de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no deben ser superiores a los indicados en el cuadro 3.

Cuadro 3.- Concentraciones máximas permisibles de Cadmio para ser descargadas en los sistemas de alcantarillado

LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE			
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Cadmio Total	0,5	0,75	1

Fuente: Tabla 1 de la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

CAPÍTULO 4.- RESULTADOS

4.1.- Etapa I. Preparación del biosorbente

4.1.1.- Recolección del biosorbente

La biomasa fue recolectada de los desperdicios del mercado "Lic. Benito Juárez García" ubicado en el Municipio de Toluca, Estado de México. La cáscara de mamey se lavó con agua corriente para eliminar los restos de fruta y posteriormente con agua deionizada.

4.1.2.- Secado

En este tratamiento se utilizó la cáscara de *Pouteria sapota* (mamey), la cual se secó por 15 días a los rayos del sol y se deshidrató a 80 °C por una hora en la estufa del laboratorio.

4.1.3.- Triturado y tamizado

Una vez seca la biomasa se trituró con la ayuda de un molino Wiley G.E. No. 4352, hasta que se obtuvieron partículas que pasaban por una malla de 40 mesh.

4.1.4.- Pretratamiento del biosorbente

El biosorbente con el cual se trabajó se dividió a manera de ocuparse con tres tipos de biomasa; uno sin un pretratamiento ácido, y los dos restantes con el pretratamiento, de los cuales uno se trató con Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el otro con Ácido nítrico (HNO_3). Esto con la finalidad de valorar el proceso de adsorción en ambos ensayos.

El biosorbente destinado al pretratamiento se utilizó de la siguiente manera:

- **Ácido sulfúrico:** Se colocó el biosorbente en un recipiente y se agregó un volumen de una solución al 5 % de Ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual se mezcló y agitó cada 10 minutos durante 1 hora, posteriormente se dejó secar el biosorbente en la estufa por 1 hora a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se colocó en un desecador hasta ser utilizado.
- **Ácido nítrico:** Se colocó el biosorbente en un recipiente y se agregó un volumen de una solución al 5 % de Ácido nítrico (HNO_3), el cual se mezcló y agitó cada 10 minutos durante 1 hora, posteriormente se dejó secar el biosorbente en la estufa por 1 hora a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se colocó en un desecador hasta ser utilizado.

4.2.- Etapa II. Preparación de soluciones de Cadmio

4.2.1.-Soluciones de Cadmio

Se pesaron 0.816g de Cloruro de Cadmio (CdCl_2) y se transfirieron a un matraz aforado de 1 L con la finalidad de preparar una solución madre de 500 mgL^{-1} de Cadmio, a dicha solución se le agregó HCl con la finalidad de fijar el pH alrededor de 4 para encontrar al Cadmio (II) en solución, esto se corroboró en el diagrama de predominio de especies de la Figura 4.

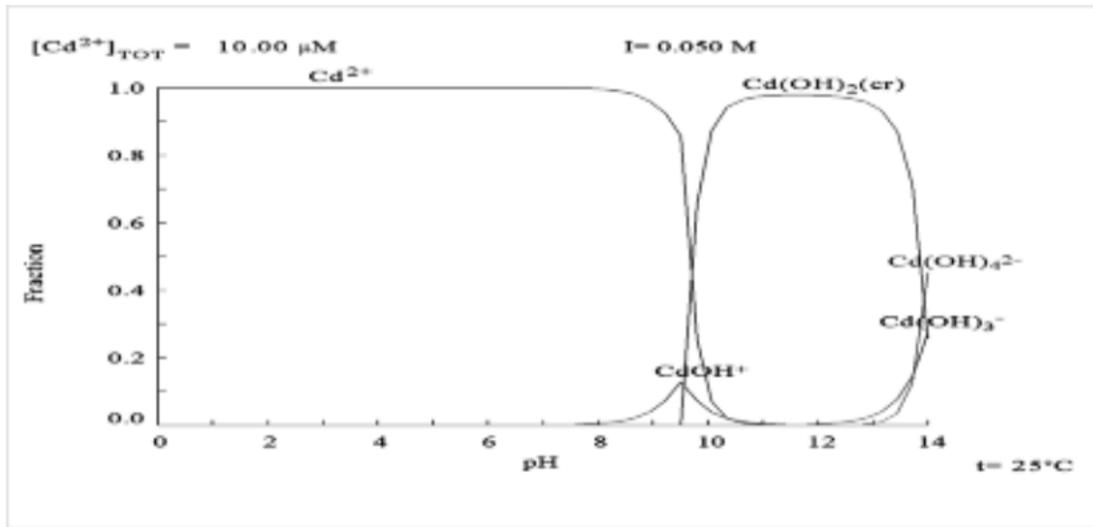


Figura 4.- Diagrama de predominio de especies para el Cadmio

Fuente: Propia de los autores, 2015

Posteriormente de la solución madre mediante diluciones, se prepararon soluciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50, y 60 mgL^{-1} del mismo elemento.

Con estas soluciones se preparó la curva patrón con la cual se trabajó en cuanto a la determinación de la cantidad de Cadmio removida de las soluciones que fueron puestas en contacto con el biosorbente en sus dos modalidades mencionadas en el punto anterior.

4.2.2.- Curva patrón de Cadmio

Como se indicó, se tuvieron las soluciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50, y 60 mgL⁻¹ de CdCl₂, se tomaron muestras de 5 ml de cada una y posteriormente fueron trasladadas al equipo de absorción atómica para la cuantificación de Cadmio.

4.2.3.- Determinación del Cadmio por absorción atómica

Las soluciones de Cadmio se llevaron a un equipo de absorción atómica marca *Varian SpectrAA 10 plus* el cual se encuentra en el Centro de Investigación de Química Sustentable con las condiciones de una lámpara de cátodo hueco de Cadmio, a una longitud de 228.8 nm, flujo de aire 13.50 Lmin⁻¹, una flama de aire/acetileno y un flujo de acetileno de 2 Lmin⁻¹. Las cuantificaciones generaron los correspondientes valores de absorbancia.

Con estos valores de absorbancia y concentración se determinó la ecuación de la recta, así como su coeficiente de correlación, y mediante esta recta posteriormente se determinaron las remociones de Cadmio correspondientes de las soluciones sintéticas que estuvieron en contacto con el biosorbente.

4.3.- Etapa III. Fenómeno de adsorción

4.3.1.-Tiempo de contacto

De la cáscara de *Pouteria sapota* que no tuvo ningún tratamiento previo, es decir, se utilizó de forma natural, se pesaron 13 mg de la biomasa para cada una de las soluciones de Cadmio.

De cada una de estas soluciones de Cadmio se tomaron 10 ml de muestra, las cuales se ajustaron a un valor de pH 2 con dos soluciones ácidas: Ácido nítrico (HNO₃) y Ácido sulfúrico (H₂SO₄), ambas al 5 %, para las dos pruebas del biosorbente tratado con Ácido nítrico (HNO₃) y Ácido sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente; y se pusieron en contacto con la biomasa en tubos de ensayo. Mediante agitación mecánica por medio de un rotor donde se llevó a cabo la

adsorción, los tiempos de contacto fueron de 5, 10, 15, 20, 25, y 30 minutos, este proceso se realizó por triplicado.

4.3.2.- Determinación de remoción de Cadmio

Una vez llevada a cabo la adsorción, para cada una de las soluciones se procedió a la separación del biosorbente, mediante filtración. La solución resultante contuvo el Cadmio no adsorbido por el biosorbente, a estas soluciones se les determinó la cantidad de Cadmio disuelto, mediante el método de absorción atómica de la curva patrón ya señalado y mediante una diferencia se valoró el Cadmio adsorbido por el biosorbente.

4.3.3.-Estudio de las isothermas

Con los datos que se obtuvieron, se calcularon las respectivas isothermas de Langmuir (Eq. 1), Freundlich (Eq. 2), después del fenómeno de adsorción, (Seria, 2008).

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

Dónde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

Q_o = Cantidad de moles soluto adsorbido que forma una monocapa por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

b = Constante empírica (Lmg^{-1})

C_e = Concentración en equilibrio (mgL^{-1})

El modelo de isoterma de Langmuir indica una reducción de los sitios de interacción disponibles conforme aumenta la concentración del metal, asume la adsorción en monocapa (Pan, et al., 2009).

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n \text{Log } C_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Dónde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

K_f = Constante de Freundlich (mgg^{-1})

$1/n$ = Coeficiente de Freundlich

C_e = Concentración en equilibrio (mgL^{-1})

El modelo de Freundlich predice la ausencia de saturación del adsorbente por el sorbato, implica un recubrimiento infinito, lo que indica la adsorción de múltiples capas sobre la superficie adsorbente (Azouaou, et al., 2010).

$$\frac{C_e}{q_e(C_o - C_e)} = \frac{1}{Q_o B} + \frac{K - 1}{Q_o B} \frac{C_e}{C_o} \quad (\text{Eq. 3})$$

Dónde:

q_e = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

Q_o = Cantidad de soluto adsorbido que forma una monocapa por peso unitario de adsorbente (mgg^{-1})

B = Constante relacionada con el calor de adsorción

C_o = Concentración inicial del adsorbato en la solución (mgL^{-1})

C_e = Concentración en equilibrio (mgL^{-1})

4.4.- Determinación de Cadmio por adsorción

Las cuantificaciones de Cadmio (II) específicamente a las concentraciones finales se muestran en las siguientes tablas, estas se realizaron como se mencionó en el capítulo anterior, utilizando la técnica de absorción atómica; estas determinaciones corresponden respectivamente a las soluciones de Cadmio (II), con el biosorbente sin tratamiento.

De los tiempos de contacto se obtuvieron datos de la sorción de Cadmio (II), esto se puede observar en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1.- Datos de sorción de Cadmio (II) sin tratamiento

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	5 mgL⁻¹	10 mgL⁻¹	20 mgL⁻¹
0	0	0	0
5	78	77	77
10	80	79	79
15	81.5	80.5	80.6
20	82	81	81
25	82	81	81
30	82	81	81

Fuente: Propia de los autores, 2015.

En la Tabla 1 se analizó que el mayor grado de remoción de Cadmio (II) sin tratamiento alguno fue del 82 %, a una concentración de 5mgL⁻¹ a partir del minuto 20, una vez que paso ese tiempo el porcentaje de remoción se mantuvo constante.

En la tabla 2 (ver abajo), el porcentaje de remoción para el Cadmio (II) es como máximo del 79 al 81 %, teniendo un mayor porcentaje de remoción a una concentración de 30 mgL⁻¹ en la determinación de las muestras de 20 minutos,

posteriormente el resultado se mantiene sin alguna variación a partir de ese tiempo.

Tabla 2.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) sin tratamiento

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	30 mgL⁻¹	40 mgL⁻¹	50 mgL⁻¹	60 mgL⁻¹
0	0	0	0	0
5	77	76.5	76.5	76
10	79	78.5	78.5	78
15	80.5	80	80	79.5
20	81	80.5	80.5	80
25	81	80.5	80.5	80
30	81	80.5	80.5	80

Fuente: Propia de los autores, 2015.

Como puede contrastarse una vez teniendo el resultado de las Tablas 1 y 2, se puede llegar a la conclusión de que el mayor porcentaje de remoción para el Cadmio (II) es del 82 %, a una concentración de 5 mgL⁻¹ por lo cual la remoción fue aceptable debido a que se trabajó con la cáscara de *Pouteria sapota* lo que generó una mayor captación del metal.

A continuación se presentan las Tablas 3 y 4 con los datos de sorción de Cadmio (II) obtenidos con el uso del biosorbente tratado con Ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Tabla 3.- Datos de sorción de Cadmio (II) y biosorbente tratado con H₂SO₄

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	5 mgL⁻¹	10 mgL⁻¹	20 mgL⁻¹
0	0	0	0
5	85	85	84
10	86.8	86.7	85.5
15	88.5	88.5	87.6
20	89	89	88
25	89	89	88
30	89	89	88

Fuente: Propia de los autores, 2015.

En la Tabla 3 (arriba) se muestran los resultados obtenidos en la remoción de Cadmio (II) con la utilización del biosorbente modificado con H₂SO₄ el cual tuvo un mayor grado de remoción a partir de los 20 minutos en adelante en las tres concentraciones con un porcentaje máximo del 89 % en las soluciones de 5 y 10 mgL⁻¹.

En la Tabla 4 se puede observar que el mayor porcentaje de remoción fue del 88% tanto para la solución de 30 mgL⁻¹ y 40 mgL⁻¹, sin embargo para las cuatro concentraciones la adsorción fue similar y todas presentaron una mejor retención del metal a partir de los 20 minutos en adelante.

Tabla 4.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) y el biosorbente tratado con H₂SO₄

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	30 mgL⁻¹	40 mgL⁻¹	50 mgL⁻¹	60 mgL⁻¹
0	0	0	0	0
5	84	84	83.5	83.5
10	85.4	85.4	85	85
15	87.5	87.5	87	87
20	88	88	87.5	87.5
25	88	88	87.5	87.5
30	88	88	87.5	87.5

Fuente: Propia de los autores, 2015.

Con base en los datos de las Tablas 3 y 4 se analizó que el máximo porcentaje de remoción de Cadmio (II) en las soluciones tratadas con H₂SO₄ fue del 89 % en las concentraciones de 5 y 10 mgL⁻¹, pero cabe mencionar que en las 7 concentraciones la variación fue mínima y en todas se dio la mejor concentración a partir de los 20 minutos por lo cual los resultados son aceptables pues al contrastarlos con los resultados generados en las Tablas 1 y 2 en las cuales no se presentaba algún tratamiento se genera una mayor remoción en los datos obtenidos de las concentraciones del biosorbente modificado con H₂SO₄.

A continuación se presentan los datos de sorción de Cadmio (II) obtenidos con el uso del biosorbente tratado con Ácido nítrico (HNO₃).

El mayor grado de remoción que se obtuvo en la Tabla 5 (ver tabla abajo) fue del 88.8 % en la concentración de 10 mgL⁻¹ una vez que llegó a los 20 minutos.

Tabla 5.- Datos de sorción de Cadmio (II) y biosorbente tratado con HNO₃

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	5 mgL⁻¹	10 mgL⁻¹	20 mgL⁻¹
0	0	0	0
5	85	85	84
10	86.5	86.5	85.3
15	88.2	88.3	87.4
20	88.7	88.8	87.8
25	88.7	88.8	87.8
30	88.7	88.8	87.8

Fuente: Propia de los autores, 2015.

En la Tabla 6 (ver abajo) el porcentaje de remoción para las concentraciones de 30,40,50 mgL⁻¹ fue exactamente igual a partir de los 20 minutos por lo tanto el comportamiento que se obtuvo fue semejante para todos los casos obteniendo como máximo un 87.7 % de remoción, excepto para la concentración de 60 mgL⁻¹ que fue de 87.3 %.

Tabla 6.- Continuación de los datos de sorción de Cadmio (II) tratada con HNO₃

Tiempo (min) / Porcentaje de Remoción (%)	30 mgL⁻¹	40 mgL⁻¹	50 mgL⁻¹	60 mgL⁻¹
0	0	0	0	0
5	84	84	84	83.2
10	85.2	85.3	85.3	84.8
15	87.3	87.4	87.4	86.8
20	87.7	87.7	87.7	87.3
25	87.7	87.7	87.7	87.3
30	87.7	87.7	87.7	87.3

Fuente: Propia de los autores, 2015.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las Tablas 5 y 6 se determinó que el mayor porcentaje de remoción fue del 88.8 % a una concentración de 10 mgL^{-1} , de acuerdo a las tablas los datos fueron similares y constantes en todas las concentraciones a partir de los 20 minutos.

Una vez que se analizaron los datos de las 6 tablas se observa en la tabla 7 que el mayor grado de remoción fue del 89 % en la concentración de 5 y 10 mgL^{-1} del biosorbente tratado con H_2SO_4 , después se tiene una remoción del 88.8 % a una concentración de 10 mgL^{-1} del biosorbente tratado con HNO_3 , cabe señalar que el máximo porcentaje de remoción de Cadmio (II) se obtuvo a partir de los 20 minutos en adelante en todos los casos y que el Ácido sulfúrico adsorbió una mayor cantidad del metal, después el Ácido nítrico finalmente el biosorbente sin tratamiento tuvo un menor grado de remoción.

Tabla 7.- Mejores resultados obtenidos de la determinación de Cadmio (II) por adsorción

Tratamiento <i>Pouteria sapota</i>	Remoción (%)	Concentración (mgL^{-1})	Tiempo (min)
Natural	82	5	20
H_2SO_4	89	5 y 10	20
HNO_3	88.8	10	20

Fuente: Propia de los autores, 2015.

4.5.- Determinación y remoción de Cadmio

De las tablas anteriores se realizaron las gráficas de remoción correspondientes para cada uno de los casos, el comportamiento fue similar en todos los casos, esto se aprecia en las Figuras 5, 6, 7, 8, 9, y 10.

En la Figura 5 se puede apreciar que el comportamiento de remoción es muy similar sino es que igual para las soluciones de 5, 10, 20 mgL^{-1} , esto es con base en que las curvas de remoción para las tres concentraciones se sobreponen, esto

indica que hay muchos sitios disponibles para que se lleve a cabo la adsorción del analito en cuestión.

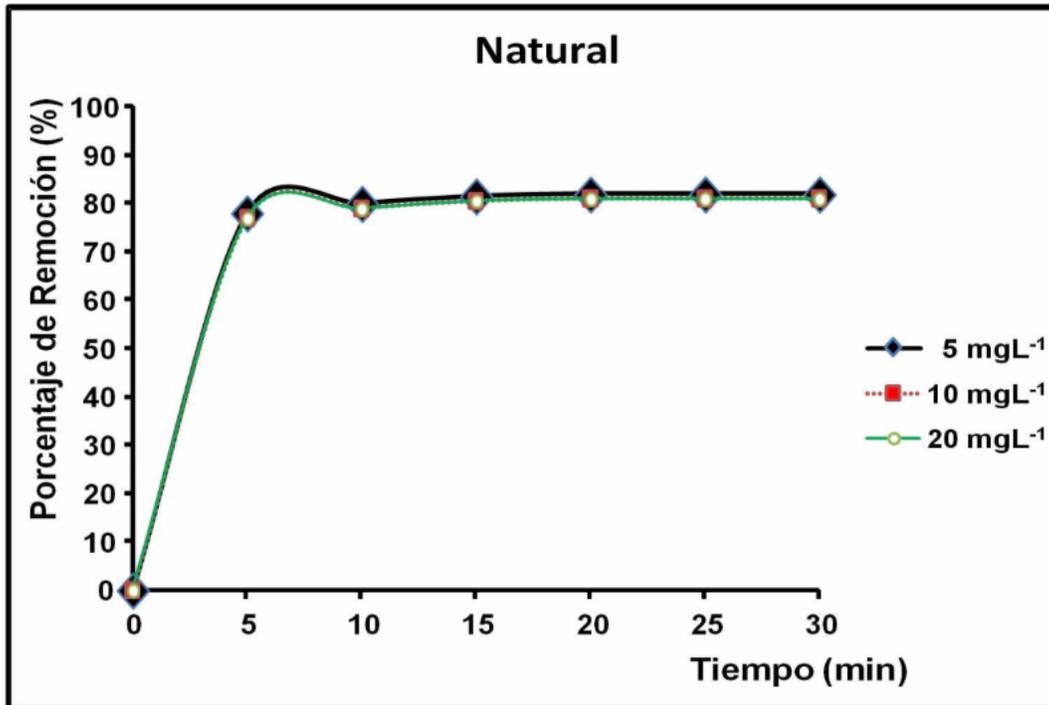


Figura 5.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente sin tratar

Fuente: Propia de los autores, 2015

En la Figura 6 el comportamiento es muy similar, los valores de porcentajes de remoción son muy parecidos entre sí, esto se observó en la Tabla 2 y se vino a comprobar dicho comportamiento.

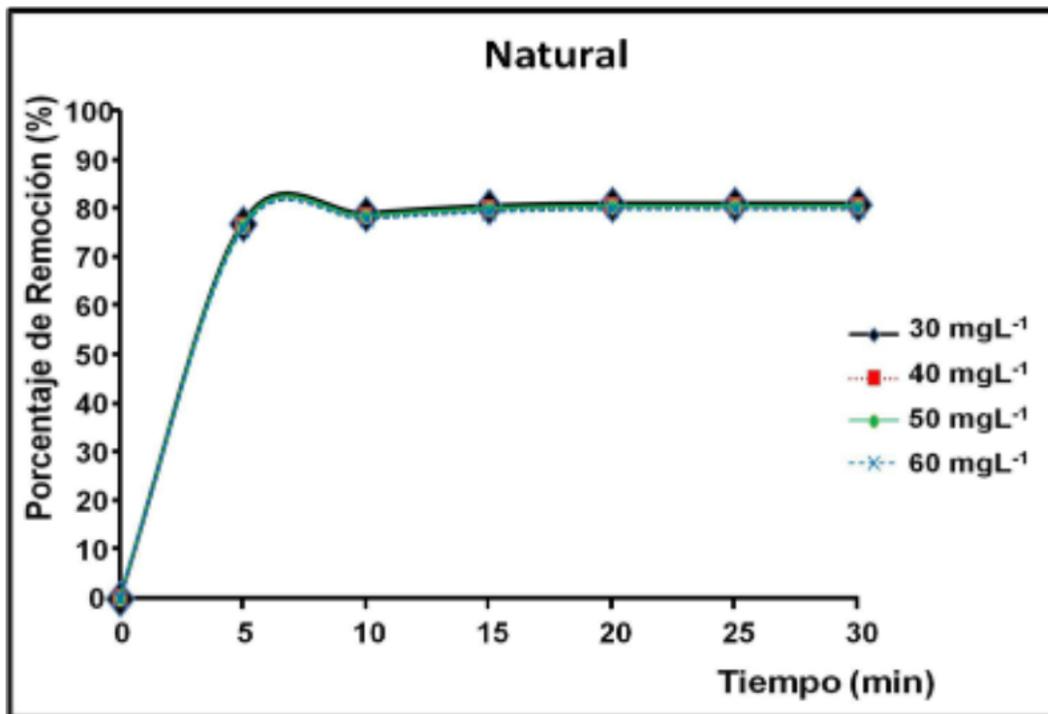


Figura 6.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente sin tratar

Fuente: Propia de los autores, 2015

La Figura 6 muestra la concentración de Cadmio (II) con el biosorbente sin tratamiento, el comportamiento de sorción que se observa es que en el rango de 5 a 10 minutos de contacto de la solución con el biosorbente se lleva a cabo la mayor cantidad de sorción de iones metálicos de Cadmio (II), en el intervalo de 10 a 15 minutos se da un ajuste donde se ocupan todos los sitios activos del biosorbente por parte de los iones metálicos, y de 15 minutos en adelante ya no se lleva a cabo ninguna sorción. Este comportamiento es análogo en los dos tipos de soluciones que contenían al Cadmio (II) con el biosorbente sin tratamiento.

El mejor resultado de remoción es del 82 % en la solución de la figura 5 y de 81 % en la solución de la figura 6 esto de acuerdo a las tablas 1 y 2 como se mencionó anteriormente y en las cuales se pueden apreciar mejor los datos obtenidos.

A continuación se muestran las figuras 7 y 8 del biosorbente tratado con H_2SO_4 , las cuales demostraron los resultados arrojados en las tablas 3 y 4, respectivamente para las soluciones 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mgL^{-1} , de las cuales el tiempo de contacto de 5 a 10 minutos son similares alcanzando el mayor grado de remoción, ya que posteriormente de 10 a 15 minutos se da un ajuste en la sorción y ésta permanece constante hasta los 30 minutos.

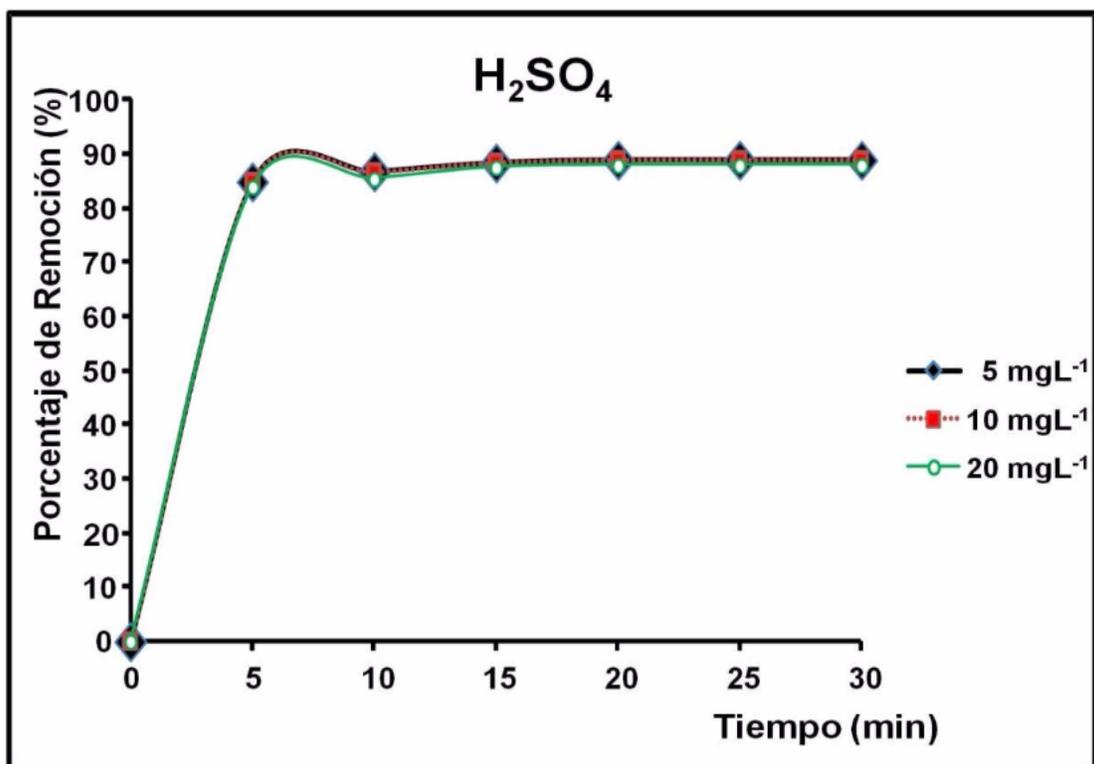


Figura 7.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con H_2SO_4

Fuente: Propia de los autores, 2015

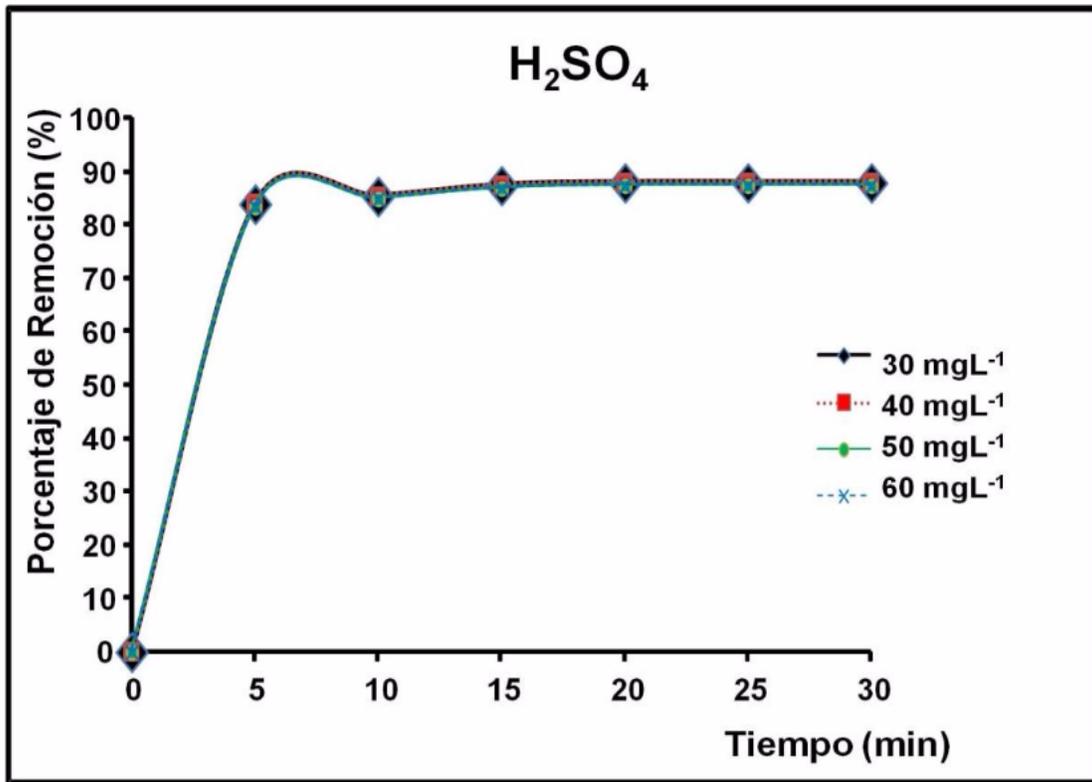


Figura 8.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con H₂SO₄

Fuente: Propia de los autores, 2015

De la misma forma para el caso de la remoción de Cadmio con el biosorbente tratado con HNO₃ se puede observar en las figuras 9 y 10 la similitud que presentan respecto a las figuras anteriores en cuanto al tiempo de contacto mostrando el mayor grado de sorción entre al rango de 5 a 10 minutos, el ajuste de sorción de 10 a 15 minutos y la constante sin sorción de 15 a 30 minutos.

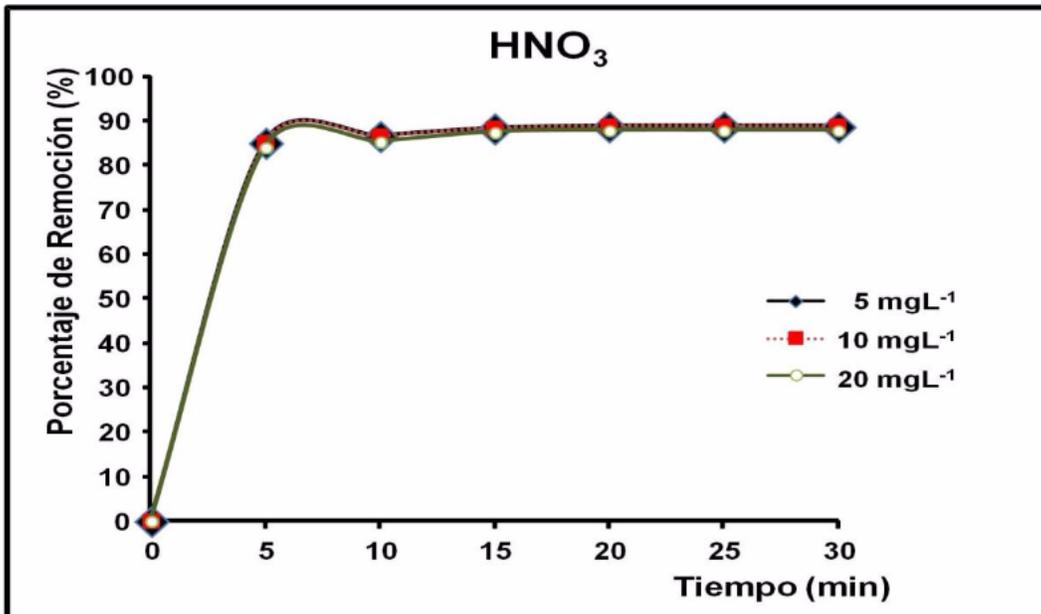


Figura 9.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO₃

Fuente: Propia de los autores, 2015

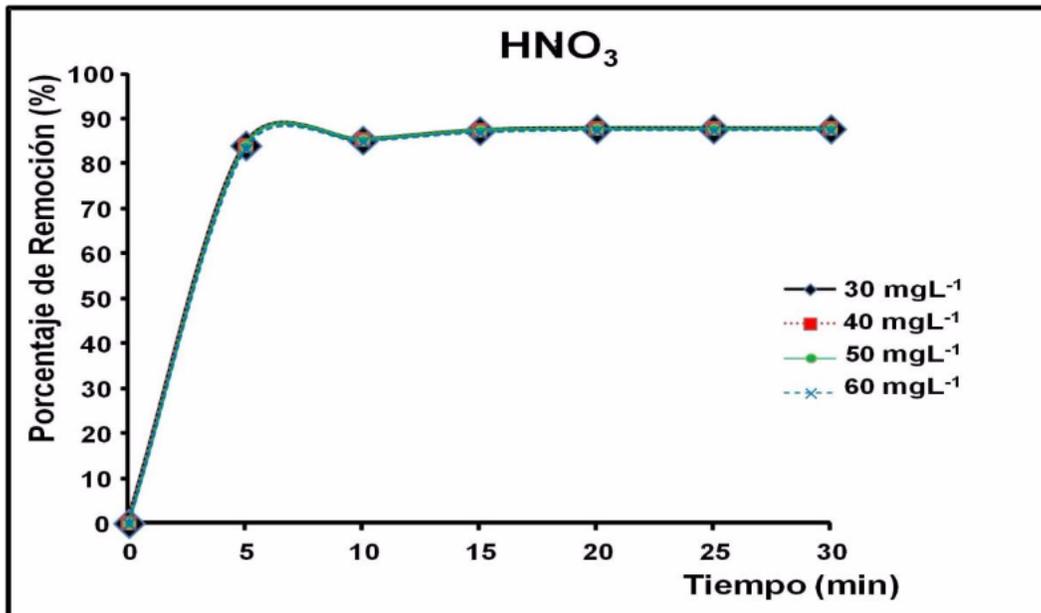


Figura 10.- Remoción de Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO₃

Fuente: Propia de los autores, 2015

4.6.- Estudio de las isotermas

a) Isotherma de Langmuir

Con estos datos se procede a calcular los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, el primer paso es el cálculo del tiempo de equilibrio y con ello la concentración en el equilibrio de los iones presentes en solución. Los resultados esperados para la isoterma de Langmuir se muestran en las Tablas 8, 9 y 10 y las Figuras 11,12 y 13.

Tabla 8.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento

NATURAL		
Isotherma de Langmuir		
Co (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	qe (mgg⁻¹)
5	1.43	0.357
10	3.12	0.688
20	4.68	1.532
30	6.24	2.376
40	7.8	3.22
50	9.36	4.064
60	10.92	4.908

Fuente: Propia de los autores, 2015.

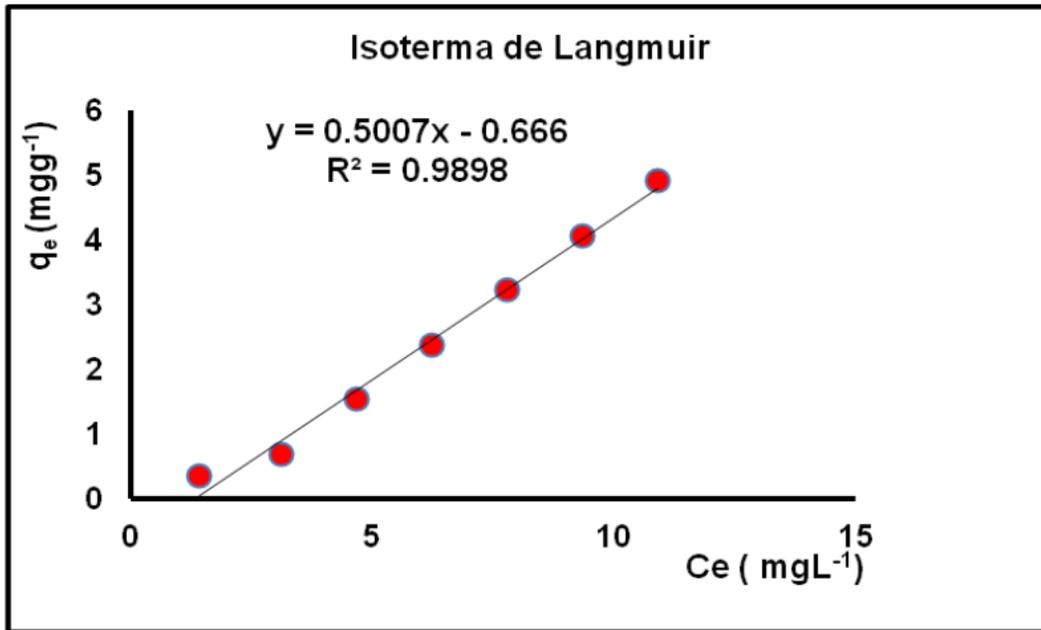


Figura 11.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento

Fuente: Propia de los autores, 2015

Tabla 9.- Valor de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente tratado de H₂SO₄

H₂SO₄		
Isoterma de Langmuir		
Co (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	q_e(mgg⁻¹)
5	0.55	0.445
10	1.1	0.89
20	2.4	1.76
30	3.6	2.64
40	4.8	3.52
50	6.25	4.375
60	7.5	5.25

Fuente: Propia de los autores, 2015.

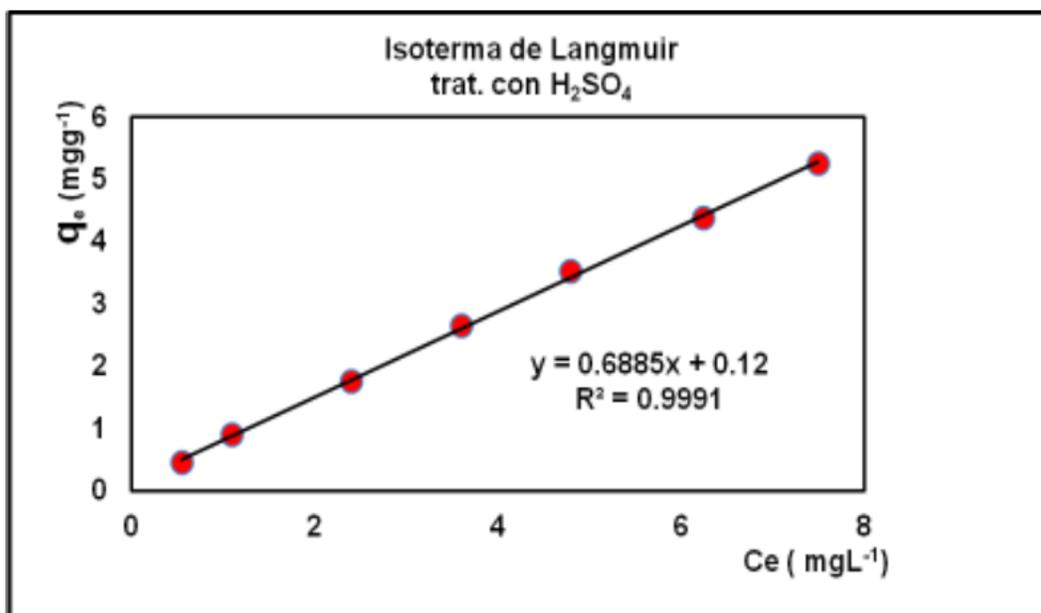


Figura 12.- Valores de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente y tratamiento de H₂SO₄

Fuente: Propia de los autores, 2015

Tabla 10.- Valores la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con el biosorbente y el tratamiento de HNO₃

HNO₃ Isoterma de Langmuir		
Co (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	q_e(mgg⁻¹)
5	0.565	0.4435
10	1.12	0.888
20	2.44	1.756
30	3.69	2.631
40	4.92	3.508
50	6.15	4.385
60	7.62	5.238

Fuente: Propia de los autores, 2015.

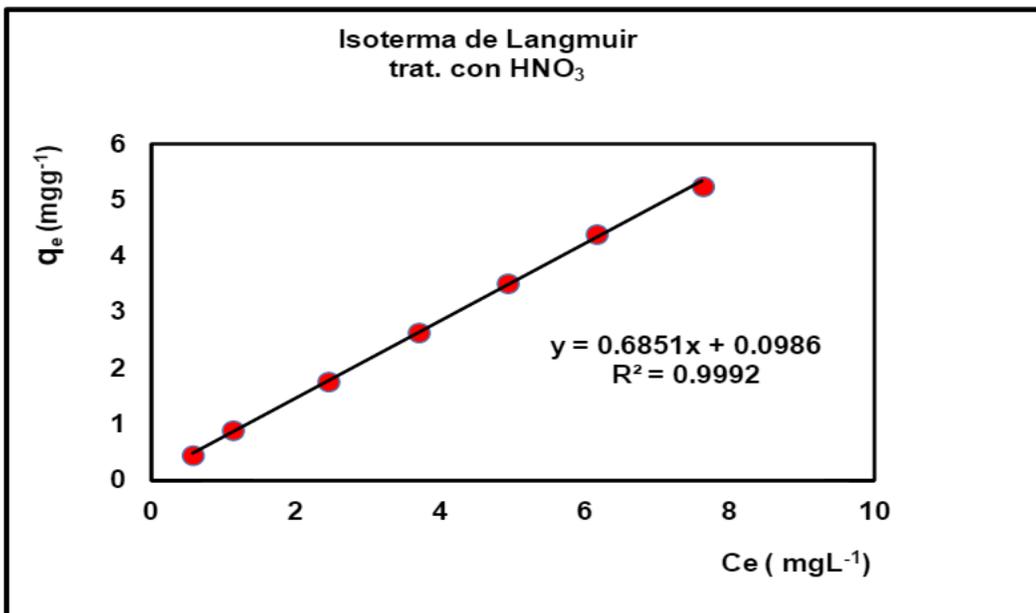


Figura 13.- Valores de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II) con biosorbente tratado con HNO₃

Fuente: Propia de los autores, 2015.

En los valores de las isotermas de Langmuir se puede apreciar que los coeficientes de correlación son buenos, ya que estadísticamente hay que mencionar que el coeficiente de correlación para que se considere óptimo debe de tener valores en el intervalo de 0.98 a 1. En los tres casos se consideran buenos, pero de manera específica los valores de los coeficientes de correlación del biosorbente tratado superan al valor generado del biosorbente manipulado de manera natural.

b) Isoterma de Freundlich

En cuanto a la isoterma de Freundlich, se realizaron los cálculos correspondientes para el Cadmio (II), se obtuvieron los resultados que se presentan en las Tablas 11,12 y 13 respectivamente, mostrando en cada una las figuras 14, 15 y 16 correspondientes las gráficas obtenidas.

Tabla 11.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento

NATURAL		
Isoterma de Freundlich		
Co (mgL⁻¹)	Log Ce	Log qe
5	0.155336	-0.4473318
10	0.4941546	-0.1624116
20	0.6702459	0.18525877
30	0.7951846	0.37584644
40	0.8920946	0.50785587
50	0.9712758	0.6089537
60	1.0382226	0.69090455

Fuente: Propia de los autores, 2015.

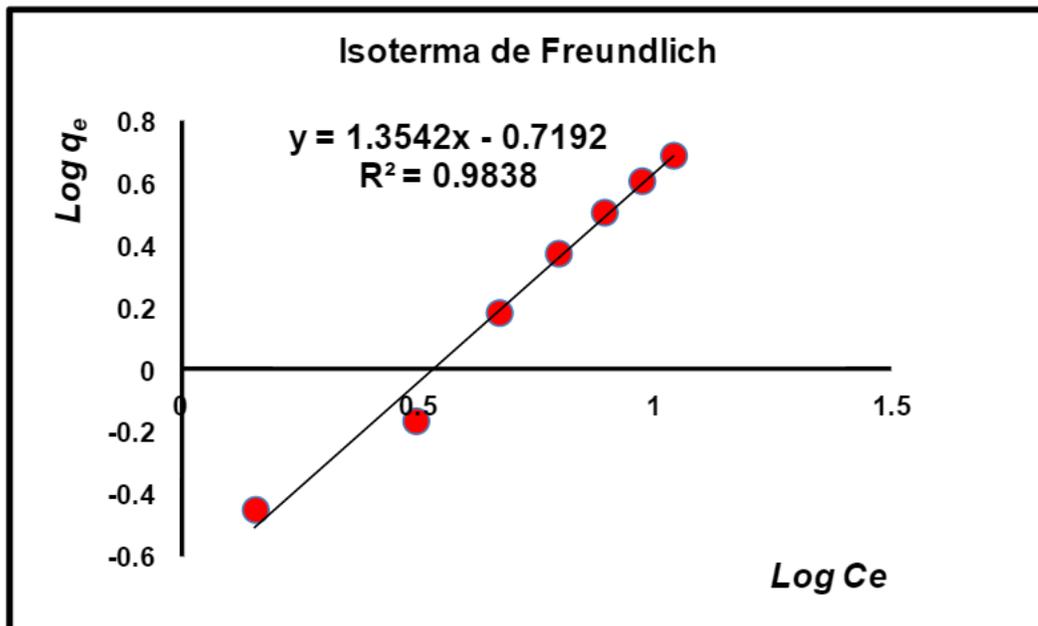


Figura 14.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con biosorbente sin tratamiento

Fuente: Propia de los autores, 2015

Tabla 12.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) tratado con H_2SO_4

H_2SO_4		
Isoterma de Freundlich		
C_o (mgL⁻¹)	Log C_e	Log q_e
5	-0.259637311	-0.35163999
10	0.041392685	-0.05060999
20	0.380211242	0.245512668
30	0.556302501	0.421603927
40	0.681241237	0.546542663
50	0.795880017	0.640978057
60	0.875061263	0.720159303

Fuente: Propia de los autores, 2015

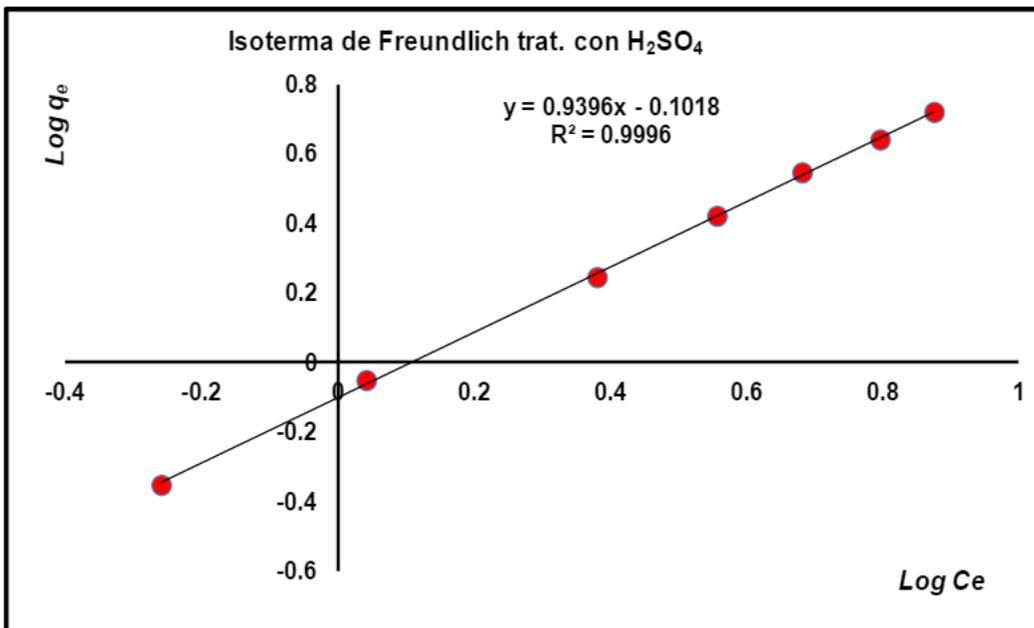


Figura 15.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) tratado con H_2SO_4

Fuente: Propia de los autores, 2015

Tabla 13.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con HNO₃

HNO₃		
Isoterma de Freundlich		
Co (mgL⁻¹)	Log Ce	Log q_e
5	-0.247951552	-0.353106376
10	0.049218023	-0.051587034
20	0.387389826	0.244524512
30	0.567026366	0.420120848
40	0.691965103	0.545059585
50	0.788875116	0.641969598
60	0.881954971	0.719165494

Fuente: Propia de los autores, 2015

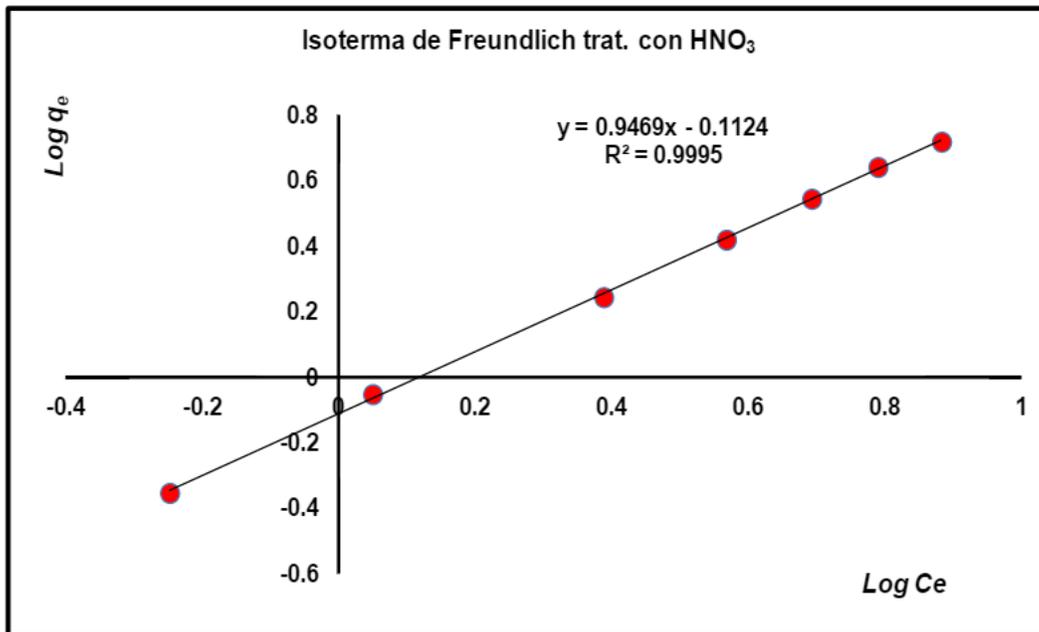


Figura 16.- Valores de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II) con HNO₃

Fuente: Propia de los autores, 2015

Para las isotermas del modelo de Freundlich, los valores de los coeficientes de correlación son parecidos, si se comparan a los generados en las isotermas de Langmuir. Si se considera el grado de precisión en una magnitud de 0.0001 para acercarse al valor de 1 (como se mencionó previamente en la justificación estadística), el modelo de Freundlich es que explica que el analito se adsorbe sobre la superficie del biosorbente en forma de monocapa, pero con la circunstancia de que la superficie del biosorbente es heterogénea.

Analizando esta discusión de una manera más específica se debe de recordar que los grupos de aniones ($[\text{NO}_3]^{-1}$ y $[\text{SO}_4]^{-2}$), se incorporaron a la superficie del biosorbente, es decir, reaccionando con los grupos OH de la hemicelulosa y celulosa. Con base en los resultados de los porcentajes de remoción podemos establecer que la adsorción es eficiente en ambos casos, de ahí que los resultados de los coeficientes sean muy parecidos entre sí. Esto indicó que fue determinante la presencia de estos grupos aniónicos incorporados.

Comparando los resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir (ver tabla 14), la cáscara de *Pouteria sapota* modificada con HNO_3 fue la que presentó la mayor eficiencia, con un porcentaje de remoción del 88.8 %. Obteniendo así un coeficiente de correlación de $R^2=0.9992$, esto indica que la adsorción se llevó a cabo formando una monocapa y la superficie del biosorbente es homogénea en contraste con lo que menciona (Ramonet, et al., 2012) respecto a ambos modelos de isotermas.

Tabla 14.- Resultados de la isoterma de Langmuir para Cadmio (II)

ISOTERMA DE LANGMUIR		
TRATAMIENTO <i>Pouteria sapota</i>	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN R^2	REMOCIÓN (%)
Natural	0.9898	82
H ₂ SO ₄	0.9991	89
HNO ₃	0.9992	88.8

Fuente: Propia de los autores, 2015

En cuanto a la isoterma de Freundlich (ver tabla 15) los mejores resultados generados se presentaron en el biosorbente modificado con H₂SO₄, con un porcentaje de remoción del 89 %, con un coeficiente de correlación de $R^2=0.9996$. Esto indica que la adsorción se realizó formando una monocapa en una superficie heterogénea.

Tabla 15.- Resultados de la isoterma de Freundlich para Cadmio (II)

ISOTERMA DE FREUNDLICH		
TRATAMIENTO <i>Pouteria sapota</i>	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN R^2	REMOCIÓN (%)
Natural	0.9838	82
H ₂ SO ₄	0.9996	89
HNO ₃	0.9995	88.8

Fuente: Propia de los autores, 2015

De manera general (Ramonet, et al., 2012) mencionan que la isoterma de Langmuir nos va a dar una adsorción en monocapa homogénea donde la cantidad adsorbida aumenta con la constante en equilibrio hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa lineal. Esta es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción. Por otro lado el modelo de Freundlich también expresa la adsorción por monocapas, pero

considera que no todos los sitios de adsorción tienen la misma energía de interacción con el adsorbato. Se sabe así que la superficie de las partículas es heterogénea (porosidad puesta en evidencia en el diámetro de las partículas, menor que el diámetro medio).

4.7.- Mecanismos de adsorción

En éste apartado se describen y ejemplifican los mecanismos de adsorción, de la cáscara de *Pouteria sapota* sin tratamiento y con el pretratamiento de HNO₃ y H₂SO₄; dado lo anterior, a continuación se presentan en la figura 17 la estructura molecular de la celulosa de la cáscara de *Pouteria sapota*, la estructura del Ácido nítrico y del Ácido sulfúrico, esto con la finalidad de dar una representación gráfica lo bastante clara para identificar lo sucedido con los mecanismos de adsorción.

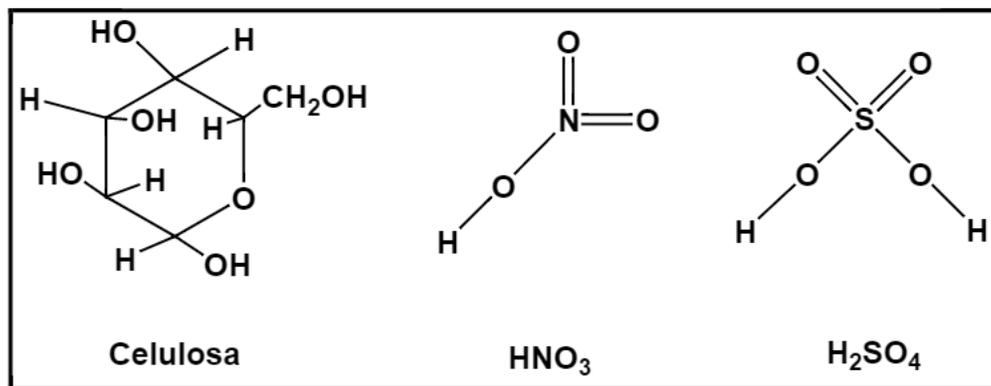


Figura 17.- Estructuras moleculares de los grupos funcionales incorporados

Fuente: Propia de los autores, 2015

A continuación se ha incluido la figura 18 en dónde se aprecia la estructura lineal (fórmula desarrollada) de la celulosa en cadena, para comprender la dinámica experimental de lo que sucede entre la biomasa *Pouteria sapota* y el pretratamiento de HNO₃ y H₂SO₄ en la figura 19, respectivamente, así como la adsorción de Cd²⁺ en la figura 20 para ambos casos.

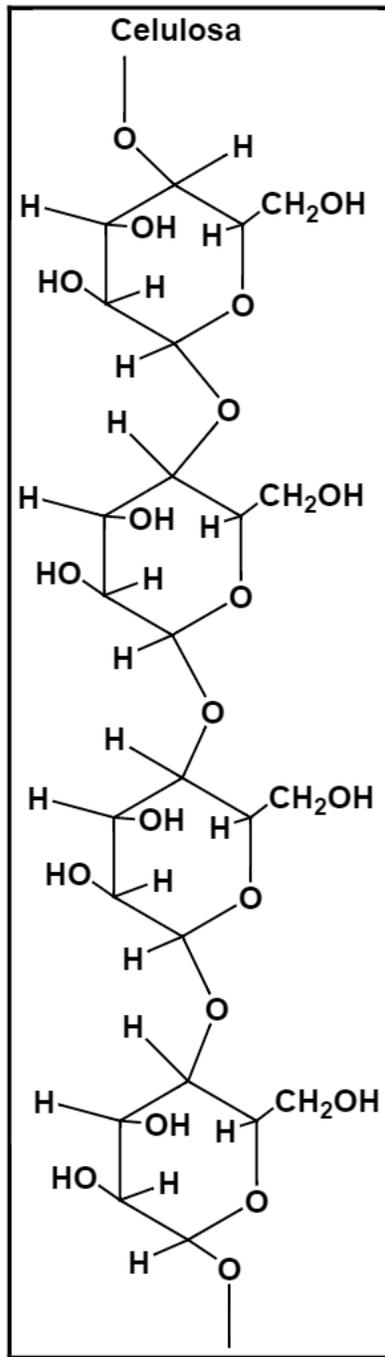


Figura 18.- Esquema molecular de la celulosa de la cáscara de *Pouteria sapota* sin tratamiento

Fuente: Propia de los autores, 2015

A continuación se presentan los esquemas de la interacción existente entre la celulosa presente en la pared celular de la cáscara de *Pouteria sapota* al agregarle Ácido nítrico y el Ácido sulfúrico.

Como se puede observar (ver figura 19) en la imagen de lado izquierdo se observa la atracción que existe entre los átomos de Hidrógeno que se encuentran en la adición de las moléculas del Ácido nítrico (ver figura 17, HNO_3) con los grupos OH (hidroxilo), presentes en los ciclos de la celulosa (ver figura 18), cabe aclarar que únicamente es una representación de lo que sucede con el fenómeno químico ya que pueden existir diversas interacciones entre las moléculas adsorbiendo o no HNO_3 debido a la complejidad de la estructura y el tiempo de contacto; lo mismo sucede para el caso de H_2SO_4 (ver figura 19) del lado derecho se observa la atracción que existe entre los átomos de Hidrógeno (ver figura 17, H_2SO_4) presentes en las moléculas de Ácido sulfúrico con los grupos OH que se encuentran en la adición en los ciclos hexanos de la celulosa (ver figura 18), donde los grupos hidroxilo de la celulosa deben tener una distancia paralela para que la molécula H_2SO_4 pueda integrarse a la biomasa.

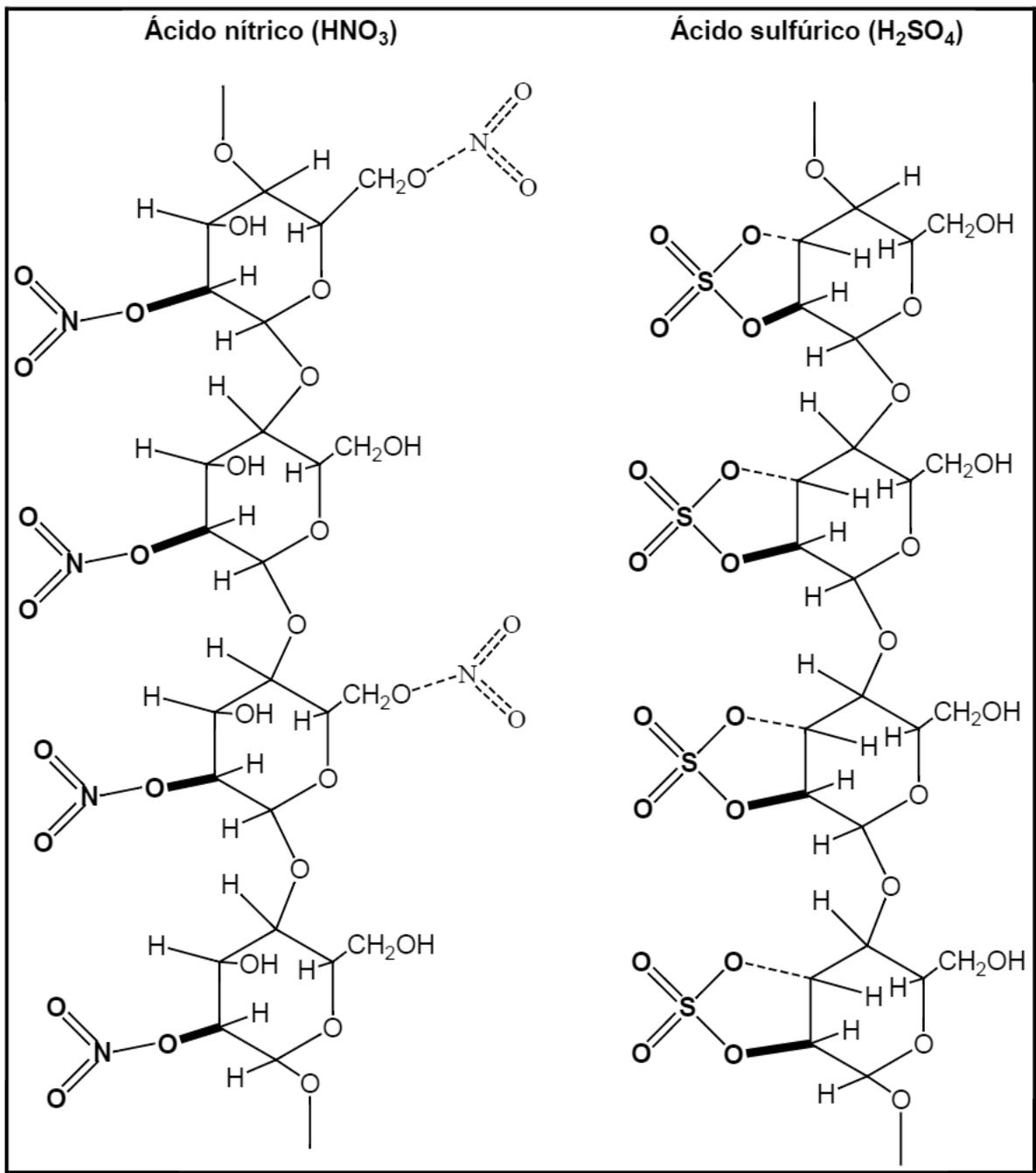


Figura 19.- Esquemas moleculares de la interacción entre la pared celular de la cáscara de *Pouteria sapota* con el Ácido nítrico y el Ácido sulfúrico

Fuente: Propia de los autores, 2015

En la figura 20 tenemos la misma estructura de la celulosa semidesarrollada, en ésta figura se puede observar la interacción que existe entre el Cd^{2+} y los oxígenos libres que se encuentran en las moléculas HNO_3 (izquierda) y H_2SO_4 (derecha) formando puentes de Hidrógeno con cada uno de los respectivos ácidos permitiendo así la sorción.

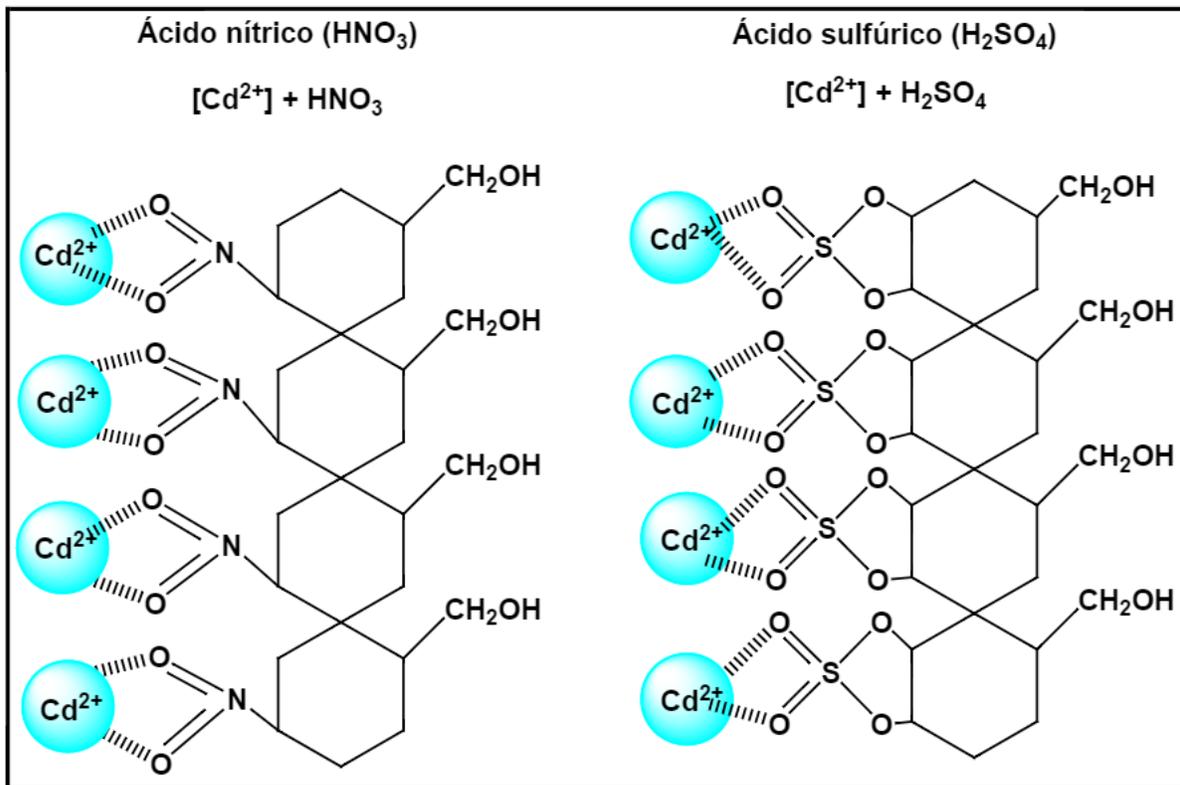


Figura 20.- Esquema molecular de la relación entre el biosorbente *Pouteria sapota* y la incorporación de los ácidos (HNO_3 y H_2SO_4) con el Cadmio (II)

Fuente: Propia de los autores, 2015.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES

A partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos en la presente investigación se determinaron las siguientes conclusiones.

- La biomasa de la cáscara de mamey (*Pouteria sapota*), funcionó como un biosorbente manipulado de forma natural, esto se corroboró de acuerdo a los datos obtenidos en la remoción de Cadmio (II) en fase acuosa, alcanzando valores cercanos al 82 %.
- Sin embargo la biomasa *Pouteria sapota* pretratada con los ácidos generó un mayor porcentaje de remoción de las cuales, la prueba a la que se le agregó Ácido sulfúrico (H_2SO_4) obtuvo como mayor porcentaje de remoción un 89 % mientras que la pretratada con Ácido nítrico (HNO_3) obtuvo el 88.8 % por lo tanto es un biosorbente capaz de remover el Cadmio (II).
- La propuesta a la conclusión anterior es que el Cd^{2+} fue adsorbido por los grupos aniónicos $(NO_3)^{-1}$ y $(SO_4)^{-2}$ provenientes del pretratamiento con Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y Ácido nítrico (HNO_3) los cuales fueron incorporados a las estructuras naturales contenidas en el biosorbente debido a las interacciones entre estas, de esta manera fue posible un aumento en el porcentaje de remoción.
- De acuerdo a los cálculos realizados para conocer el porcentaje de remoción el biosorbente pretratado con Ácido sulfúrico (H_2SO_4) obtuvo el mejor porcentaje a los 20 minutos, logrando el 89 % de remoción de Cadmio (II) en solución acuosa.

- Se determinó que de acuerdo a los resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir, la cáscara de *Pouteria sapota* modificada con Ácido nítrico (HNO_3) fue la que desarrolló la mejor sorción, con un porcentaje de remoción del 88.8 %. Obteniendo así un coeficiente de correlación de $R^2=0.9992$, esto indica que la adsorción se llevó a cabo formando una monocapa y por lo tanto la superficie del biosorbente fue homogénea.
- Con los cálculos generados para la isoterma de Freundlich, y los resultados obtenidos, la mejor sorción se presentó por medio del biosorbente modificado con Ácido sulfúrico (H_2SO_4). Alcanzando un porcentaje de remoción del 89 %, y con un coeficiente de correlación de $R^2=0.9996$. Esto indica que la adsorción se realizó formando una monocapa con una superficie heterogénea.
- La adsorción de Cd^{2+} está directamente relacionada con el pretratamiento, la estructura química del biosorbente (*Pouteria sapota*) y los tiempos de contacto entre el analito y el biosorbente.
- Finalmente los datos obtenidos en la investigación demuestran que la cáscara de mamey (*Pouteria sapota*) tiene un alto potencial para usarlo como un adsorbente de Cadmio (II) en solución acuosa, sin embargo sería necesario efectuar un análisis detallado de costo beneficio en comparación con más biosorbentes, con una mayor concentración de Cadmio (II) y con otros métodos de remoción.

Bibliografía

- ATSDR Agencia para Sustancias Tóxicas y el registro de enfermedades, 2012. *Resumen de Salud Pública*. [Online] Available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/es> [Accessed 29 Mayo 2014].
- Acosta, I., Sandoval, P. & Bautista, D., 2012. *Bioadsorción de Cromo (VI) por la cáscara de mamey (Mammea americana L)*. [Online] Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=i=323627686001> [Accessed 6 Junio 2014].
- Agarwal, S. K., 2009. *Water Pollution*. New Delhi: A.P.H. Publishing Corporation.
- Aguilar, M. I. et al., 2007. *Tratamiento de Aguas Residuales. Aplicación de la Biosorción para la eliminación de Metales Pesados y Colorantes. En Importancia del Binomio "Suelo Materia Orgánica" en el desarrollo sostenible*. Merida: s.n.
- Ahalya, N., Kanamadi, R. D. & Ramachandra, 2006. *Biosorption of Iron (III)*. s.l.:s.n.
- Ajmal, M., Rao, R. A., Anwar, S. & Ahmad, J., 2003. *Adsorption studies on rice husk*. *Bioresour Technol*, Issue 86, p. 149.
- Alloway, B. J., s.f. *Heavy Metals in Soils*. 2nd ed. s.l.:Blackie Academic.
- Alvaríño, C. R., 2008. *Aguas residuales generadas*. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 29(2), p. 60.
- Alves, V. N. & Coelho, N. M., 2013. *Selective extraction and preconcentration of Chromium using Moringa oleifera husks as biosorbent*. *Microchemical Journal*, Issue 109, pp. 16-22.
- Association International of Cadmium, 2013. *Cadmium: Working Towards a Sustainable Future*. [Online] Available at: http://www.Cadmium.org/pg_n.php?id_menu=6 [Accessed 26 Febrero 2014].
- Azouaou, N., Sadaouia, Z., Djaafri, A. & Mokaddem, H., 2010. *Adsorption of Cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds and equilibrium kinetics*. *Hazard Mater*, Issue 184, pp. 126-134.

- Babel, S. & Kurniawan, T. A., 2003. *Low cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water. Hazard Material*, Issue 97, pp. 219-243.
- Baig, J. A., Kazi, T. G., Shah, A. Q. & Kandhro, G. A., 2010. *Biosorption studies on powder of stem of Acacia nilotica: Hazardous Material*, Issue 178, p. 941.
- Banfalvi, G., 2011. *Cellular Effects of Heavy Metals*. Hungary: Springer.
- Basso, L. R. y otros, 2002. *The induction of DNA puff BhC4-1 gene is a late response to the increase in 20-hydroxyecdysone titers in last instar dipteran larvae. Fly-base*, II(110), pp. 15--26..
- Becerril, J. E., 2009. *Contaminantes emergentes en el agua. Revista Digital Universitaria (UNAM)*, 10(8).
- Benaissa, H., 2006. *Screening of new sorbent materials for Cadmium removal from aqueous solutions. Hazard Material*, Issue 132, pp. 189-195.
- Bermúdez, F., 2007. *El fin del fin*. Colombia: Panamericana.
- Beveridge, T. J. & Murray, R. G., 1980. *Sites of metal deposition in the cell wall of Bacillus subtilis. Biotechnol Appl Biochem*, Issue 141, p. 876.
- Botello, A., Rendón, J., Gould, G. & Agraz, C., 2005. *Golfo de México:Contaminación e Impacto Ambiental*. 2nd ed. México: s.n.
- Bureau Veritas, 2008. *Manual para la formación en medio ambiente*. Valladolid: LEX NOVA.
- Campos, E., 2008. *Estudio de la adsorción de Cromo. Revista Quivera*, 10(1), pp. pp. 16-31,.
- Campos, G. I., 2003. *Saneamiento Ambiental*. Costa Rica: Universidad Estatal a Distancia.
- Cañizares, R. O., 2000. *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa. Revista Latinoamericana de Microbiología*, 131(142), p. 42.
- Cárdenas, G. & Cárdenas, J., 2009. *Agricultura ,Urbanización y Agua.*, San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.

- Carlino, S. & Irurita, N., 2006. *Informe Anual Ambiental 2006*, Buenos Aires: Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires.
- Castells, X. E., 2012. *Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. 2nd ed. Madrid: Díaz de Santos S.A.
- Castro, M., 2006. *Presencia de Arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud*, México: International Congress: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.
- Chen, H. et al., 2010. *Removal of Copper(II) ions by a biosorbent Cinnamomum camphora leaves powder*. *Hazardous Materials*, Issue 177, p. 228.
- Chojnacka, K., 2010. *Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications.. Environ Int*, III(36), pp. 299-307.
- Cobb, A., 2008. *The Elements Cadmium*. New York: MARSHALL CAVENDISH.
- CONAGUA, 2012. *Comisión Nacional del Agua*. [Online] Available at: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/Fisicoquimicos.pdf> [Accessed 25 Mayo 2014].
- CONAGUA, 2014. *Comisión Nacional del Agua*. [Online] Available at: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Comunicados/Comunicado%20de%20Prensa%20No%20%20579-14.pdf> [Accessed 13 Octubre 2014].
- Cornelis, R. & Nordberg, M., 2007. *General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. Handbook on the toxicology of metals*, pp. 29-35.
- Cousillas, A., n.d. *Contaminación del agua*. Argentina: s.n.
- Cruz, C. V. et al., 2004. *Kinetic modeling and equilibrium studies during Cadmium*. *Bioresource Technology*, Volume 91, p. 257.
- Cruz, M., 2007. *La Contaminación de Suelos y Aguas.Su Prevención con nuevas Sustancias Naturales*. Sevilla: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.

- Cuculic, V., Cukrov, N. & Kwokal, Z. e., 2008. *Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater.*
- Cuizano, N. A. & Navarro, 2008. *Biosorción de metales pesados por algas marinas posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. Química y Medio Ambiente, 2(104), pp. 120-125.*
- Dalzell, H. W., Biddleston, A. J., Gray, K. R. & Thurairajan, K., 1991. *Manejo del suelo: producción y uso del composte en ambientes tropicales y subtropicales*, Roma: FAO.
- Domínguez, M., 2008. *Papel de la lechuga (Lactuca sativa L.) como planta hiperacumuladora de metales pesados..*
- Donaire, G., 2006. *Salud detecta un nuevo caso de contaminación del agua por plaguicidas.* El País, 23 mayo.
- Dozier, M. C., 2005. What is Water Pollution. *Texas Water Resource Institute, 2001(02), p. 12.*
- El Economista, 2014. *Río Sonora presenta alta concentración de metales: Conagua.* *ElEconomista*, 22 Agosto. <http://eleconomista.com.mx/industrias/2014/08/22/rio-sonora-presenta-alta-concentracion-metales-conagua>.
- Elgersma, F. et al., 1992. *Acidic Disolution of Zinc.* Hidrometallurgy, Issue 29, p. 226.
- Experts American Journal, 2009-2014. *Guides Network.* [Online] Available at: <http://www.water-pollution.org.uk/industrialwaste.html> [Accessed 23 Marzo 2014].
- Eyda, S., Fatih, K. & Ahmet, O., 2014. *Biosorption of Lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies.* [Online] Available at: www.elsevier.com/locate/jece [Accessed: 15 Julio 2014].
- Farrell, A. P., 1993. *The physiology of fishes.* Evans: Press.
- Farmer, A., 2013. *Managing environmental pollution..* s.l.:Roudledge.

- Farooq, U., Khan, M. A., Athar, M. & Kozinski, J. A., 2011. *Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (Triticum aestivum)*. *Chemical Engineering Journal*, Issue 171, p. 400.
- Fei a, Q., Hongbinga, J., Qiana, L. & G. X., 2013. *Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in*. *Journal of Geochemical Exploration*.
- Fernandes, S., Oliveira, E. & Rollemberg, M., 2007. *Utilization of Agro Residues in the metal ions removal from aqueous solutions*. Brasil: s.n.
- Fernández, N., Ramírez, A. & Solano, F., 2008. *Índices físicoquímicos de calidad del agua*. *Conferencia Internacional Usos Múltiples del Agua*., pp. 211-212.
- Flores, J. G., Garnica, J. G., Morales, L. & Barrera, L., 2013. *Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by Litchi*. *Bioresource Technology* 1, Issue 136, p. 643.
- Fraume, N. J., 2007. *Diccionario Ambienta*. s.l.:Ecoe ediciones.
- Gadd, G. M., 2009. *Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*., Volume 84, pp. 13-28.
- Garcés, S., 2011. *Bienestar y sustentabilidad en el medio rural: herramientas y debates para una agricultura sustentable*. Quito: Abya Yala.
- García, C. A., Sierra, S. & González, H., 2013. *Verificación Analítica para las Determinaciones de Cromo*. *Ing. USBMed*, 4(1), pp. 22-26.
- Ghimire, K. N. et al., 2003. *Adsorptive separation of Arsenate and Arsenate anions from aqueous medium by orange waste*. *Water Research*, 37(20), pp. 494-553.
- Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O. & Chiha, M., 2007. *Kinetic and equilibrium study for the adsorption of Cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark*. *Hazard. Mater*, Issue 152, p. 148.
- González, M. C., Carrillo, V., Wrig, M. & Chávez, O., 2013. *The role of glomalin, a protein produced by arbuscular mycorrhizal fungi, in*

sequestering potentially toxic elements. Environmental Pollution, Issue 130, p. 323.

- Gupta, S., Ali, C. & Babu, B., 2009. *Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. Chem. Eng*, Issue 150, pp. 352-365.
- Gutiérrez, C., 2002. *Si quieres experimentar en casa puedes experimentar*. México: Selector.
- Hackbarth, F. V. et al., 2013. *Marine macroalgae Pelvetia canaliculata (Phaeophyceae) as a natural [Online] Available at: www.elsevier.com/locate/cej [Accessed 16 junio 2014].*
- Hamdaoui, O., 2009. *Removal of Cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as adsorbents*. Issue 48, p. 1157.
- Hossain, A. & Aditya, G., 2013. *Cadmium biosorption potential of shell dust of the fresh water invasive snail Physa acuta. Journal of Environmental Chemical Engineering*, 26 Junio, Volume 1, pp. 574-580.
- Housecroft, C. & Sharpe, A., 2008. *Bases and Acids*. Volume 3, pp. 317-318.
- Hussein, H., 2004. *Biosorption of heavy metals from waste water using Environmental Biotechnology*. pp. 1023-1027.
- Iliná, A., J. F., Bid, C. & Terry, J., 2009. *Biosorción de Arsénico en materiales derivados de maracuyá. Revista Internacional de contaminación Ambiental*, IV(25), p. 216.
- INECC, 2009. *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. [Online] Available at: <http://www.inecc.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales> [Accessed 2014 Mayo 29].
- INECC, 2014. *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. [Online] Available at: http://www.inecc.gob.mx/descargas/sqre/inf_final_ninos.pdf [Accessed 31 Agosto 2014].
- Innovación y Cualificación Target , 2014. *Experto en gestión medioambiental*. s.l.:l C.

- Insuasty, L., Burbano, H. & Menjivar, F. J., 2006. *Movilidad del Cadmio en suelos cultivados con trigo*. [Online] Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169920417005> [Accessed: 17 junio 2014].
- Jiménez, J. A., Calvo, J., Pizarro, F. & González, E., 2005. *Conceptualización de Caudal Ambiental en Costa Rica: Determinación Inicial para el río Tempisque*. Costa Rica:: UICN.
- Kalender, L. & Çiçek Uçar, S., 2013. *Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries*.
- Kapp, W. K., 2006. *Los costes sociales de la empresa privada*. Madrid: Catarata.
- Karnitz, O. & Alves, L., 2009. *Adsorption of Cu (II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD)*. Volume 77, pp. 643-650.
- Khan, R., Kashif, U. & Ikram, S., 2014. *Removal of Cd (II) from aqueous solution by exploring the biosorption characteristics of gaozaban (Onosma bracteatum)*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 2, pp. 1155-1164.
- Ladreda, F., 2008. *Manual para la formación en Medio Ambiente*. Valladolid: Lex Nova S.A.
- Lara, M., Blázquez, G., Trujillo, M. & A, P., 2014. *New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions*. [Online] Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.036> [Accessed 12 Julio 2014].
- Larios, G. & Vargas, L. E., 2005. *Agua Saludable Gente Saludable*. In: *Manual de parámetros de la calidad del agua*. s.l.: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Lasheen, M., Ammar, N. & Ibrahim, H., 2012. *Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies*. Volume 14, pp. 202-210.

- Lewinsky, A., 2007. *Hazardous Materials and Wastewater*. New York: Nova Science Publishers.
- Liu a, G., Liu a, X. & Hou, J., 2013. *Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui*.
- Li, Z. et al., 2014. *A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment*. *Science of the Total Environment*, 468(469), pp. 843-853.
- Long, Y., Daiyin, L., Jiangxia, N. & Zhuoli, 2013. *Packed bed column studies on Lead(II) removal from industrial*. [Online] Available at: www.elsevier.com/locate/biortech [Accessed: 16 junio 2014].
- Maine, S. y. D., 1999. *Eliminación de Cadmio y Cromo desde Aguas Utilizando Macrófitos*. *Información Tecnológica*, 10(6), p. 195.
- Maldonado, A., 2012. *Biosorción de Plomo de aguas contaminadas utilizando Pennisetum clandestinum Hochst (Kikuyo)*. *LatinAmerica Metal. Mat*, 52(57), p. 54.
- Manahan, S. E., 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. México: Reverté.
- Mata, A., 2005. *Diccionario Didáctico de Ecología*. 2nd ed. Costa Rica: Universidad de Costa Rica.
- Mateo, P., 2007. *Gestión de la Higienene Industrial en la empresa*. 7th ed. Madrid: Fundación Confemetal.
- Maya, M. A., 2014. *Operaciones básicas para el mantenimiento de jardines, parques y zonas verdes*. s.l.:s.n.
- McCracken, I. R., 1987. *In Cadmium in the acuatic environment*. New York: s.n.
- Memon, J. et al., 2009. *Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Issue 70, pp. 232-237.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P. & Moilleron, R., 2007. *Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the*

Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of the Total Environment, Issue 375.

- Monge, O. et al., 2008. *Biosorción de Cobre en sistemas por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (Clinoptilolita)*. Redalyc.
- Monroy, M., Maceda, A. & Sostoa, A., 2014. *Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern*. *Science of the total environment*, Issue 487, pp. 233-244.
- Montanher, S., Oliveira, E. & Rollemberg, M., 2005. *Removal of metal ions from aqueous solutions*. *Hazard Mater*, Issue 11, pp. 117-207.
- Montes, 2014. *El agua: La Teoría de la Evolución de la Tierra*. [Online] Available at: <http://www.elaguaudec103.blogspot.com/.../el-agua-es-la-sustancia-mas-abundante.html> [Accessed 23 Agosto 2014].
- Montes, E., Lloret, I. & López, M. A., 2005. *Diseño y gestión de cocinas. Manual de higiene alimentaria aplicada al sector de la restauración*. s.l.:Díaz de Santos.
- Montoro, M. J., 2009. *El Agua: Estudios Interdisciplinarios*. Barcelona: Atelier.
- Morell, I., 2000. *El Agua en Castellón: Un reto para el siglo XXI*. 3rd ed. Italia: Athenea.
- Morocho, W. M., 2014. *Proyecto de capacitación en Educación Ambiental*, Santo Domingo: ESPE.
- Murphy, K. M., 2006. *The Value of Health and Longevity*. *Journal of Political Economy*, 114(5), p. 871.
- Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C. & Burca, S., 2013. *Cadmium (II) ions removal from aqueous solutions. Using Romanian untreated fir tree sawdust a green*. *Acta Chim*, Issue 60, p. 273.
- Ning, C. et al., 2012. *Waste biomass adsorbents for Copper removal*. *Chem*, Issue 14, p. 345.

- NOM-001-ECOL,1996. *Normas Oficiales*. [Online] Available at: www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/1997/001-ecol.pdf[Accessed 27 Enero 2014].
- NOM002ECOL,1996.*NormasOficiales*. [Online]Availableat:<http://www.economianoms.gob.mx/normas/noms/1997/001-ecol.pdf>[Accessed 27 Enero 2014].
- NOMCCA029ECOL,1993.*NormasOficiales*. [Online]Availableat:<http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/1997/001-ecol.pdf>[Accessed 27 Enero 2014].
- Obuseng, V., Nareetsile, F. & Kwaambwa, H. M., 2012. *A study of the removal of heavy metals from aqueous. Analytica Chimica*, Issue 730, p. 92.
- OMS, 2011. *Safe management of waste from health care 1999. Organización Mundial de la Salud*.
- Orellana, J. A., 2005. *Tratamiento de las aguas*. In: *Ingeniería sanitaria*. s.l.:s.n., p. 580.
- Orozco, C., Pérez, A., Gonzáles, M. N. & Rodríguez, G., 2005. *Contaminación Ambiental*. 3rd ed. España: Thomson Editoriales.
- Ortiz, L., Schushny, A. R. & Gallopín, G. C., 2005. *Evolución de las emisiones insdustriales potenciales en América Latina, 1970-2000*. Santiago de Chile: Naciones Unidas.
- Pandey, P. K., Verma, Y., Choubey, S. & Pandey, M., 2008. *Biosorptive removal of Cadmium from contaminated groundwater and industrial effluents. Bioresour Technol* , Issue 99, pp. 4420-4427.
- Pan, G. et al., 2009. *Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate. Environ. Pollut*, Issue 157, pp. 325-330.
- Parra, R., 2013. *Caso pigmentos contaminantes en el río La Silla de Nuevo León*:. *Centro del Agua para America Latina y el Caribe*, p. 7.
- Pérez, D., Sierra, I. & Fajardo, M., 2006. *Preparación de materiales adsorbentes de Hg (II) con fines analíticos y aplicaciones*

medioambientales. *Ciencias experimentales y tecnología*, Volume 17, p. 170.

- Peters, E., Campoy, J. & Flessa, K., 2009. *Cienega de Santa Clara: Programa Integral de Monitoreo*. México: s.n.
- Pillai, S. et al., 2013. *Biosorption of Cd (II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Issue 98, pp. 352-360.
- Pino, G. H., Mesquita, L. M. & Torem, M. M., 2006. *Biosorption of Cadmium by green coconut shell powder*. *Miner*, Issue 19, p. 380.
- Pinzón, M. L. & Cardona, A. M., 2010. *Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo*. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 1(8), p. 2.
- PNUMA, 2007. *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*. [Online] Available at: www.pnuma.org/deat1/.../libro_geo_juvenil2009_logo_new.pdf [Accessed: 13 Mayo 2015].
- Prado Cechinel, M. A. & Arruda G, S. M., 2013. *Study of Lead (II) adsorption onto activated carbon originating from*. [Online] Available at: www.elsevier.com/locate/jclepro [Accessed: 2 julio 2014].
- Prado, J. & González, *Adsorption studies on fruits of Gular (Ficus glomerata): Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater F.*, 2008. *El canon de saneamiento en la acuicultura continental española*. La Coruña: Netbiblo.
- Ramos, C., 2009. *Medicamentos de Consumo Humano en el Agua, propiedades físico-químicas*. *Higiene y Epidemiología*, 47(2), p. 20.
- Rao, R. & Rehman, F., 2010. *Heavy metals treatment*. *Haz. Mat*, Issue 181, pp. 405-412.
- Reddy, D. H., Ramana, D. K. & Sessaiah, K., 2011. *Biosorption of Ni(II) from aqueous phase*. *Desalination*, Issue 268, pp. 150-157.
- Repetto, M., 1995. *Toxicología Avanzada*. Madrid: Díaz de Santos.

- Resongles, E., Casiot, E., Freydier, C. & Dezileau, R., 2014. *Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. Science of the total Environment.*
- Reyes, E., Cerino, F. & Suárez, M. A., 2006. *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías Abril-Junio, IX(31).*
- Reyes, M. G., Alvarado, A. I. & Antuna, D. M., 2012. *Metales Pesados: Importancia y Análisis.* Durango: s.n.
- Rico, A., Pérez, R. E. & Castellanos, M., 2008. *Química I Agua y Oxígeno.* México: s.n.
- Rivas, B. G., Gutiérrez, S. & Merino, F., 2004. *Biorremoción de metales pesados en solución por Pseudomonas fluorescens M1A-4S aisladas de ambientes mineros. Asociación Chotana de Ciencias.*
- Rivera, J. M., Muñoz, M. & González, A., 2010. *Gestión de la RSC.* La Coruña: Netbiblo.
- Rodríguez, A., E, F & G, 2012. *El uso de diferentes biomazas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados. CONCYTEG, 7(85), pp. 901-922.*
- Romero, M. d. C., 2009. *Valoración del residuo de rapa de uva como bioadsorbente para la eliminación de Cadmio de efluentes acuosos.* Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya.
- Sadiq, M., 1992. *Toxic metal chemistry in marine environment.* In: New York: Marcel Dekker, p. 390.
- Saeed, A. & Iqbal, M., 2003. *Bioremoval of Cadmium from aqueous solution by black gram husk. Water Resources , Issue 37, p. 3432.*
- Saif, M. M., Kumar, N. & Prasad, M. N., 2012. *Binding of Cadmium to Strychnos potatorum seed proteins in aqueous solution. Colloids and Surfaces, Issue 94, pp. 73-79.*
- Saldívar, R., 2012. *Caso pigmentos contaminantes en el río La Silla de Nuevo León: Alternativas para el monitoreo temprano y el biotratamiento*

enzimático del sitio impactado. [Online] Available at <http://www.centrodelagua.org/centrodelagua.org/www/documentos/Casopigmentos-contaminantes-en-el-r%C3%ADo-La-Silla-de-Nuevo-Le%C3%B3n-Alternativas-para-el-monitoreo-temprano-y-el-biotratamiento-enzim%C3%A1tico-del-sitio-impact.aspx>[Accessed 2 Julio 2014].

- Samboni, N. E., Escobar, Y. & Escobar, J. C., 2007. *Revisión de parámetros fisicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua. Revista Ingeniería e investigación*, 27(3), pp. 172-181.
- Sánchez, I., 2011. *Tratamiento de Aguas Residuales*.
- Sánchez, O. et al., 2007. *Perspectivas sobre Conservación de Ecosistemas Acuáticos en México*. México: Unidos para la Conservación A.C.
- Sanz, M., 2011. *Definición Aguas Residuales*. s.l.:s.n.
- Santos, W. N., Cavalcante, D. D., Silva & Virgens, C. F., 2011. *Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by Agave sisalana (sisal fiber)*. *Microchemical Journal*, Issue 97, p. 279.
- Sasaki, T., Michihata, T., Katsuyama, Y. & Take, H., 2013. *Effective removal of Cadmium from fish sauce using tannin*. *Agric Food Chem*, Issue 61, pp. 1184-88.
- SEMARNAT, 2008. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. [Online]Availableat:http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_2008/06_agua/cap6_4.html[Accessed 29 Mayo 2014].
- Sepúlveda, P., 2013. *Cadmio y Plomo: metales pesados en agua de Yucatán*. *UNIÓN Yucatán*, 27 Julio.
- Seria, A., 2008. *Effects of pH and temperature on the partition coefficient, and various isotherm equations, such as the Langmuir, Freundlich*. s.l.:s.n.
- Shafiei, F. & Ghadaksaz, S., 2012. *Rice husk application for biosorptive removal of Cadmium in diferent experimental conditions*.
- Sharma, A. & Bhattacharyya, K. G., 2005. *Azadirachta indica (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd(II) from aqueous medium*. *Hazard Mater*, Issue 125, pp. 112-120.

- Sharma, S. K. & Sanghi, R., 2013. *Waste water reuse and management*. Primera edición ed. India: SPRINGER.
- Shelmerdine, A., Black, C., McGrath, S. & Young, S., 2009. *Modelling phytoremediation by the hyperaccumulating fern Pteris vittata, of soils historically contaminated with arsenic*. *Environmental Pollution*, Issue 157, pp. 1589-1596.
- Sherameti, I. & Varma, A., 2010. *Soil Biology: Soil Heavy Metals*. Germany: SPRINGER.
- Shinde, N. R., Bankar, A. V., Kumar, A. R. & Zinjarde, R., 2012. *Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of Yarrowia*. *Journal of Environmental Management*, Issue 102, p. 124.
- Sierra, K., 2014. *Quimicaprezi*. [Online] Available at: prezi.com/lu_hqkpp6vow/liquidos-quimica/ [Accessed: 27 Enero 2015].
- Smolyakov, B., Ryzhikh, A. & Bortnik, S., 2010. *Behavior of metals (Cu, Zn and Cd) in the initial stage of water system*.
- Stark, A., 2013. *Copy of Capacitación aguas residuales*. [Online] Available at: <http://www.prezi.com/paojava4ay7n/copy-of-capacitacion-aguas-residuales/> [Accessed 24 Octubre 2014].
- Tan, G. & Xiao, D., 2009. *Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems*. *Hazard. Mater*, Issue 164, p. 1359.
- Tapia, N., Muñoz, J., Torres, F. & Yarango, A. ..., 2003. *Biosorción de Plomo (II) por cascara de naranja, Citrus sinensis modificada*. *Per. Quim. Ing. Quim.*, II(5), pp. 48-53.
- Tarley, C. R. & Arruda, M. A., 2004. *Biosorption of heavy metals using rice milling byproducts*. *Chemosphere*, Issue 54, p. 995.
- Teachers Canadian, 2008. *Safe Drinking Water Foundation*. [Online] Available at: <http://www.safewater.org/PDFS/resourcesknowthefacts/WaterPollution.pdf> [Accessed 24 Marzo 2014].
- Tejada, C., Villabona, A. & Marimón, W., 2014. *Biosorption of Chromium (VI) in water using modified lignoceluloce material*. *Educación en Ingeniería*, IX(17), pp. 86-97.

- Tiller, G., 2004. *Pollution by Metals*. 8th ed. New York: s.n.
- U.S. Public Health Service, 1962. *USPHS 956: Drinking Water Standards*, Washington, D.C.: Office of the Federal Register.
- UAM, 2006. *Intercambio Iónico*. [Online] Available at: https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/.../IntercambioIónico2006.pdf [Accessed 4 Julio 2014].
- UNAL, 2009. *Universidad Nacional de Colombia*. [Online] Available at: http://www.bdigital.unal.edu.co/2177/2/43615961.2009_2.pdf [Accessed 27 Mayo 2014].
- UNAM, 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. México: Reverté.
- UPC Universidad Politécnica de Cataluña, 2002-2004. *Portal de acceso al conocimiento de la UPC*. [Online] Available at: http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/12248/3/Anexo_B-C.pdf [Accessed 9 Mayo 2015].
- Valderrama, J. & Galvis, L., 2006. *Hydraulic Transients with Genetic Algorithms Used for Leakage Detection. Real Water Distribution Networks*, pp. 1-9.
- Vargas, R. M., Cabañas, V. D., Gamboa, M. M. & Domínguez, B. X., 2009. *Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanasol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. Ingeniería*, III(13).
- Vázquez, M., 2001. *Avances en Seguridad Alimentaria*. España: Altaga.
- Volesky, B., 2005. *Biosorption: Application aspects. Hydrometallurgy*, II(71), pp. 179-190.
- WHO, 2006. *Organización Mundial de la Salud*. [Online] Available at: http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/abstract_sp.pdf?ua= [Accessed 27 Marzo 2014].
- Yargıç, A. S., Yarbay, S., E, R. Z. & Ahin, N. €, 2014. *Assessment of toxic Copper(II) biosorption from aqueous solution*. [Online] Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.087> [Accessed 24 Agosto 2014].

- Zambrano, J., 2015. *Presa de Valsequillo acumuló contaminantes industriales*. Milenio, 3 Marzo.