



SEP

SES

TecNM

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DE ALGINATO-FP-PANa PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II), Cu(II) Y Cd(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA”

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

IVAN ANDRÉS DEL VALLE SALAZAR

DIRECTOR DE TESIS:

DR. NICOLÁS FLORES ALAMO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, 03 DE FEBRERO DE 2023



Metepec, Edo. de México, 22/febrero/2023
DEPI-3200-MCIAM-40/2023

**IVAN ANDRÉS DEL VALLE SALAZAR
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE**

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"Desarrollo y caracterización de un material adsorbente a partir de alginato-fp-pana para la remoción de Pb(II), Cu(II) y Cd(II) en solución acuosa"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Educación, integridad y ciencia"

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo
JLGR/RCR



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P.52149. Tels. Dirección:
722 208 72 05, Subd. Académica: 722 208 7207, Subd. de Planeación: 208 7206, Subd. Administrativa:
722 208 7208, Conmut.: 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2023
Francisco
VILLA



Metepec, Edo. de México, 22/febrero/2023

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DE ALGINATO-PP-PANa PARA LA REMOCIÓN DE Pb(II), Cu(II) Y Cd(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. Iván Andrés Del Valle Salazar con número de control M21280011 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE



Dr. Nicolás Flores Álamo
DIRECTOR DE TESIS



Dr. Marcos José Solache Ríos
CODIRECTOR DE TESIS



Dra. María del Carmen Carreño de León
REVISOR DE TESIS



Dr. Jeaias de la Rosa Gómez
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JLGR/RCR



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P.52148. Tels. Dirección: 722 208 72 05, Subd. Académica: 722 208 7207, Subd. de Planeación: 208 7206, Subd. Administrativa: 722 208 7208, Conmut.: 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



RESUMEN

La contaminación del agua debido a la presencia de metales pesados es uno de los problemas más importantes a nivel mundial debido a la capacidad de estos metales de bioacumularse y a su persistencia en el medio, metales como Cu (II), Cd (II) y Pb (II), tienen efectos adversos para la salud del hombre, de los animales o bien de ecosistemas enteros.

En este trabajo se empleó alginato de sodio (AL), poliacrilato de sodio (PANA) y fibra de coronilla de piña (FP), entrecruzados con cloruro de calcio, para desarrollar y caracterizar un material adsorbente con el fin de determinar su comportamiento hacia la remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en solución acuosa, se utilizaron 4 proporciones diferentes del composito (2/1/0, 2/0/0.15, 2/1/0.3, 2/2/0.45 gramos de AL-FP-PANA por cada 100 mL de agua destilada). Se realizó la caracterización de los cuatro materiales y experimentos de cinética de adsorción para determinar cuál presentaba los mejores resultados, una vez seleccionado el material se midió el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, se evaluó el efecto de la concentración y el efecto de la temperatura, mediante cinéticas e isotermas de adsorción.

Los resultados de las cinéticas sugieren que la mejor relación de los materiales es 2/1/0.3 gramos de AL-FP-PANA debido a su resistencia mecánica y a su capacidad de adsorción, el modelo que describe el ajuste de los datos obtenidos es el de pseudo segundo orden. Los resultados de las isotermas muestran que el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich lo que infiere que el proceso de adsorción se lleva a cabo por la formación de una multicapa en la superficie del material. El efecto de la temperatura indicó que la adsorción aumenta conforme lo hace la temperatura. La velocidad de adsorción más alta se obtuvo a los 30°C, llegando al equilibrio a los 100 min, por otra parte, el efecto del pH mostró que el pH óptimo para la remoción es de 5. Los resultados de las isotermas indican que el material adsorbente remueve el 84.5%, 78% y 97% de las concentraciones de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) en una solución multicomponente con concentración inicial de 100 mg/L.

ABSTRACT

Water pollution due to the presence of heavy metals is one of the most important problems worldwide due to the ability of these metals to bioaccumulate and their persistence in the environment, metals such as Cu (II), Cd (II) and Pb (II), have adverse effects on the health of man, animals or entire ecosystems.

In this work, sodium alginate (AL), sodium polyacrylate (PANA) and pineapple crown fiber (FP), crosslinked with calcium chloride, were used to develop and characterize an adsorbent material in order to determine its behavior towards the removal of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) in aqueous solution, 4 different proportions of the compound were used (2/1/0, 2/0/0.15, 2/1/0.3, 2/2/0.45 grams of AL-FP-PANA per 100 mL of distilled water). The characterization of the four materials and adsorption kinetics experiments were carried out to determine which presented the best results, once the material was selected, the effect of pH on adsorption capacity was measured, the effect of concentration and the effect of temperature was evaluated, using kinetics and adsorption isotherms.

The results of the kinetics suggest that the best ratio of the materials is 2/1/0.3 grams of AL-FP-PANA due to its mechanical resistance and its adsorption capacity, the model that describes the fit of the data obtained is the pseudo second order. The results of the isotherms show that the model that best fits is that of Freundlich which infers that the adsorption process is carried out by the formation of a multilayer on the surface of the material. The effect of temperature indicated that adsorption increases as temperature increases. The highest adsorption rate was obtained at 30 ° C, reaching equilibrium at 100 min, on the other hand, the pH effect showed that the optimal pH for removal is 5. The results of the isotherms indicate that the adsorbent material removes 84.5%, 78% and 97% of the concentrations of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) in a multicomponent solution with initial concentration of 100 mg/L.

INDICE

	Introducción	7
1	Fundamentos	9
1.1	Antecedentes	9
1.2	Fundamento teórico	11
1.2.1	Contaminación en el agua por iones metálicos	11
1.2.1.1	Cobre (II)	15
1.2.1.2	Daños a la salud por cobre (II)	16
1.2.1.3	Diagrama de especiación de cobre (II)	17
1.2.1.4	Cadmio (II)	18
1.2.1.5	Daños a la salud por cadmio (II)	18
1.2.1.6	Diagrama de especiación de cadmio (II)	19
1.2.1.7	Plomo (II)	20
1.2.1.8	Daños a la salud por plomo (II)	21
1.2.1.9	Diagrama de especiación de plomo (II)	22
1.2.2	Métodos de remoción de metales	23
1.2.2.1	Filtración por membrana	23
1.2.2.2	Ósmosis inversa	23
1.2.2.3	Intercambio iónico	24
1.2.2.4	Precipitación química	24
1.2.2.5	Adsorción	25
1.2.2.6	Isotermas de adsorción	26
1.2.2.7	Cinética de adsorción	29
1.2.3	Alginato	30
1.2.4	Poliacrilato de sodio	32
2	Metodología	33
2.1	Obtención de la fibra de piña	34
2.2	Síntesis del composito	34
2.3	Entrecruzamiento	35
2.4	Caracterización	35
2.4.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	36
2.4.2	Microscopía electrónica de barrido	36

2.4.3	Punto de carga cero	36
2.4.4	Hinchamiento	37
2.4.5	Cinética de adsorción para la selección del material	37
2.5	Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción	38
2.6	Cinética de adsorción	38
2.7	Isoterma de adsorción	38
3	Resultados	40
3.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	40
3.2	Microscopía electrónica de barrido	41
3.3	Cinética de adsorción para la selección del material	48
3.4	Punto de carga cero	49
3.5	Cinética de hinchamiento	50
3.6	Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción	51
3.7	Cinética de adsorción	52
3.8	Isoterma de adsorción	55
	Conclusiones	58
	Referencias	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Actividades generadoras de metales pesados y su contaminación derivada....	13
Tabla 1.2 Límites máximos permisibles para iones metálicos en agua (NOM / USEPA)..	15
Tabla 1.3 Tipos de isotermas.....	26
Tabla 1.4 Modelos de isotermas de adsorción.....	27
Tabla 3.1 Análisis elemental de las muestras sintetizadas.....	44
Tabla 3.2 Análisis elemental de las perlas de la muestra 3.....	47
Tabla 3.3 Parámetros cinéticos de la adsorción de Cu (II), Cd (II) y Pb (II).....	54
Tabla 3.4 Parámetros obtenidos en la isoterma de adsorción.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de especiación de cobre (II).....	17
Figura 1.2 Diagrama de especiación de cadmio (II).....	20
Figura 1.3 Diagrama de especiación de plomo (II).....	22
Figura 1.4 Estructura del alginato: (a) monómeros constituyentes; (b) diversas formas estructurales en el polímero dependiendo de la secuencia adoptada por los monómeros	31
Figura 1.5 Estructura del alginato, (a) y (b) monosacáridos, ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico, respectivamente, y (c) y (d) unidades que se repiten en cadena.....	31
Figura 1.6 Estructura de la poliacrilamida de sodio.....	32
Figura 2.1 Diagrama de proceso.....	33
Figura 2.2 Coronilla de fibra de piña.....	34
Figura 2.3 Perla de AL-FP-PANa a) después y b) durante el entrecruzamiento.....	35
Figura 3.1 Espectros FTIR: A) muestra 1, B) muestra 2, C) muestra 3 y D) muestra 4.....	40
Figura 3.2 Micrografía de los materiales sintetizados A) muestra 1, B) muestra 2, C) muestra 3 y D) muestra 4.....	42
Figura 3.3 Formación de las perlas de los materiales sintetizados A) muestra 1, B) muestra 2, C) muestra 3 y D) muestra.....	43

Figura 3.4 Micrografía de la perla del material 3.....	45
Figura 3.5 Micrografía de la perla, formación de poros.....	46
Figura 3.6 Formación de poro interno.....	47
Figura 3.7 Cinéticas de remoción de A) Cu (II), B) Cd (II) y C) Pb (II).....	48
Figura 3.8 Determinación del punto de carga cero.....	49
Figura 3.9 Determinación de la cinética de hinchamiento	50
Figura 3.10 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción.....	51
Figura 3.11 Cinética de adsorción para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) a 20°C.....	52
Figura 3.12 Cinética de adsorción para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) a 30°C.....	53
Figura 3.13 Cinética de adsorción para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) a 40°C.....	53
Figura 3.14 Isotherma de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) a 30°C	56

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la necesidad de tener agua en condiciones que permitan un correcto desarrollo de la vida es apremiante debido a que la velocidad de contaminación es mayor a la de remediación o descontaminación. Es de conocimiento público que la cantidad de agua al igual que su calidad va en declive principalmente debido a la acción del hombre y la sobrepoblación.

Algunos de los contaminantes inorgánicos más importantes son los metales pesados debido a su capacidad de bioacumulación y su persistencia en el medio (Hasan *et al.*, 2022). Estos contaminantes representan un peligro para la salud ya sea de los humanos, los animales o bien de ecosistemas enteros. La presencia de metales como el plomo, cobre y cadmio en el ambiente y más preciso en el agua ha contribuido a la generación de enfermedades (Yang *et al.*, 2022).

Se han desarrollado múltiples tecnologías para la remoción de estos metales pesados (cobre, cadmio y plomo), sin embargo, aún no se ha encontrado la técnica ni el material cuyas características permitan una buena remoción de los tres iones, una alta selectividad, una gran resistencia física y química y por último que sea lo más amigable posible con el medio ambiente (Xiang *et al.*, 2022). Es debido a esto que se ha optado por el proceso de adsorción ya que es una técnica bastante flexible en el tema del diseño, en economía y en su afinidad para trabajar con metales pesados (Chen *et al.*, 2022).

El empleo del alginato de sodio como material permite que el proceso de adsorción sea factible debido a su capacidad para fungir como adsorbente (Isawi, 2020). Como complemento, el poliacrilato de sodio es un material sintético con una gran capacidad de retención de líquidos, esto aunado a su capacidad de hinchamiento, permite generar un material capaz de adsorber una gran cantidad de adsorbato (Oladipo & Gazi, 2014). Por último, la fibra de la coronilla de piña, en específico la celulosa provee estabilidad química y física al material (Tran *et al.*, 2023).

El objetivo general del presente trabajo fue desarrollar y caracterizar un material adsorbente a partir de Alginato (AL), fibra de piña (FP) y Poliacrilato de sodio (PANa)

entrecruzadas con cloruro de calcio, para determinar su comportamiento hacia la remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en solución acuosa; por otro lado, los objetivos específicos son: obtener la fibra de la coronilla de piña, sintetizar y caracterizar perlas a cuatro proporciones del composito (2/1/0, 2/0/0.15, 2/1/0.3, 2/2/0.45 gramos de AL-FP-PANa por cada 100 mL de agua destilada), realizar el entrecruzamiento entre las perlas adsorbentes utilizando CaCl_2 al 5% (w/v), analizar el efecto del pH sobre la capacidad de remoción de metales en solución multicomponente, realizar experimentos de cinética de adsorción para determinar la velocidad de reacción y evaluar la capacidad de adsorción de los iones Cu (II), Cd (II) y Pb (II) utilizando las ecuaciones de Freundlich y Langmuir en soluciones multicomponente.

El presente trabajo describe en su primer capítulo los fundamentos donde se presentan los antecedentes, investigaciones previas y normatividad aplicable para el Cu (II), Cd (II) y Pb (II). El segundo capítulo muestra el método empleado para el desarrollo de esta investigación, al mismo tiempo describe las técnicas utilizadas. Por último, el tercer capítulo presenta los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados, posteriormente se presentan las conclusiones del trabajo.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Antecedentes

La presencia de los iones metálicos en agua es una de las principales preocupaciones ambientales. Los iones metálicos en general son considerados a nivel mundial como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente, por su carácter recalcitrante y poder de biomagnificación. Sus concentraciones pueden llegar a ser tóxicas para la salud humana y generar alteraciones en el medio ambiente. En los últimos años se han desarrollado métodos de remoción de estos contaminantes, de los que ha destacado la adsorción por su simplicidad, el bajo costo de inversión y por la variedad de adsorbentes. Sin embargo, aún falta mucho camino por recorrer por lo que esta investigación pretende emplear recursos naturales y residuos de piña para la síntesis de un nuevo material adsorbente que sea capaz de reducir la concentración de los iones metálicos del agua.

En el trabajo de Chen *et al.*, (2020) se realizaron una serie de experimentos de adsorción por lotes para evaluar el grado de la influencia del tiempo de contacto, pH, temperatura y concentración de Pb (II) sobre una muestra de bentonita modificada con poliacrilato de sodio. Las muestras de SPB se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. Los resultados indicaron que el grupo hidrófilo cargado negativamente (grupo carboxilo) del poliacrilato de sodio formó una disposición direccional y envolvió las capas de bentonita. Esto hace que la membrana de poliacrilato de sodio permita que el agua pase fácilmente y bloquee los cationes, protegiendo así la bentonita de la reacción de intercambio catiónico. En comparación con la bentonita cruda (RB), la adsorción de Pb (II) por SPB fue significativamente mejorada en ácido, y la capacidad máxima de adsorción aumentó en aproximadamente un 20%, alcanzando 72,89 mmol / 100 g. Por lo tanto, SPB es un material impermeable ideal para bloquear el lixiviado y exhibe baja permeabilidad, resistencia química y alta adsorción de metales pesados.

Bo *et al.*, (2020) sintetizaron perlas a base de alginato-melamina y quelatos de esta manera se buscó mejorar la capacidad de adsorción del alginato. Se llevó a cabo el experimento en una columna de adsorción, una vez obtenidas las perlas las caracterizaron mediante las técnicas de DRX, FTIR y BET. Variaron el pH para determinar el efecto del mismo en la capacidad de adsorción, del mismo modo variaron la concentración y el tiempo de contacto. Obteniendo así un coeficiente de adsorción de 48.86 mg/g. también se obtuvo que se requerían aproximadamente de 2 a 3 ciclos para obtener la mayor cantidad de adsorción posible a pH casi neutro y con concentraciones de 10 mg/L a 125 minutos. Por último, se observó que se obtuvo una mejor remoción del Pb (II).

El trabajo realizado por Aziz *et al.*, (2020), demostró que el uso de una película de alginato de sodio con nanocompositos podía eliminar el Cd (II) de agua contaminada, esto después de haber comparado tres nuevos compositos a base de alginato de sodio, fosfato y carbón activado. Así mismo concluyó que los gránulos de alginato de sodio nano adsorbentes son un excelente material para la eliminación de cadmio de las aguas residuales en los procesos de tratamientos continuos, dichos resultados se obtuvieron mediante la difracción de rayos X (DRX), espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los experimentos realizados por Shan-Shan *et al.*, (2020) donde se realizó la síntesis de un material a base de alginato y poliacrilato de sodio con el objetivo de remover Pb (II) demostraron que el alginato potenciaba sus capacidades como adsorbente al aumentar la cantidad de grupos funcionales presentes en su matriz debido a la presencia del poliacrilato. Se realizó la caracterización del material mediante las técnicas de SEM-EDS, FTIR, TGA y DRX. Del mismo modo se midió el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, mostrando mejores resultados a un pH de 5. Se obtuvo una máxima capacidad de adsorción de 611 mg/g y se ajustó de mejor manera al modelo de pseudo segundo orden y al modelo de Freundlich. Por último, se realizaron pruebas de desorción, donde a partir del quinto ciclo el material ya no presenta cambios en su capacidad de adsorción

Vena *et al.*, (2019), trataron efluentes del sector minero mediante la biosorción del metal pesado Cd (II), para lo cual se realizó la caracterización del efluente para obtener 10 ppm. Se realizó el tratamiento de soluciones de Cd (II) con el alginato de sodio que actuó como biosorbente en un sistema batch, en el que se hicieron once pruebas, obteniendo así una remoción del 91.88% de Cd (II), al mismo tiempo se obtuvo la máxima capacidad de biosorción de 0.0735 mg/g, con un pH de 5. De esta manera la solución final puede ser reutilizada ya que la concentración de metales pesados disueltos (0.0100 ppm) no afectan en el proceso.

1.2 Fundamento teórico

1.2.1 Contaminación en el agua por iones metálicos

Los iones metálicos forman parte de la geosfera, se encuentran presentes de forma natural en la corteza terrestre (yacimientos) y son extraídos por el hombre para su fundición y posterior uso industrial. Las principales causas de acumulación natural en los ecosistemas son: la erosión, la actividad volcánica y los incendios forestales.

La contaminación del agua se define como la incorporación de materias extrañas como: microorganismos, productos químicos, residuos industriales y de otros tipos, ya sea de manera directa o indirecta en los acuíferos o causas de agua (Medina *et al.*, 2011). Existen dos formas principales de contaminación del agua: una de ellas tiene que ver con su ciclo natural ya que pueden entrar en contacto con ciertos contaminantes (minerales y orgánicos disueltos o en suspensión) que existen en la corteza terrestre y en la atmósfera, la otra, tiende a ser la más importante y perjudicial ya que es provocada directamente por el ser humano. Aquí se abre un amplio abanico de causas, entre ellas:

- a. El vertido de sustancias tóxicas residuales de los procesos industriales y urbanos, que son arrojados a ríos, mares y lagos.

- b. La contaminación derivada del uso de pesticidas, fertilizantes y otros químicos en la agricultura que se escurren desde el suelo hacia acuíferos subterráneos o a otras fuentes de agua.
- c. La basura que es arrojada en las costas y que es arrastrada por los cursos del agua, tal como es el caso de los parches de basura en el agua
- d. El uso de combustibles contaminantes en embarcaciones, que van a parar al mar como resultado de la limpieza de las embarcaciones, o bien como consecuencia de accidentes

La implementación de metales en los procesos industriales ha permitido que grandes concentraciones de estos sean emitidas en la atmósfera y vertidos en los ambientes acuáticos y terrestres. La toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio, de su persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación. Entre los metales se puede clasificar a los metales pesados como aquellos que en altas concentraciones provocan un impacto ambiental debido a su alta toxicidad y cuya propiedad principal es tener una densidad mayor a los 6 g/cm^3 (Rubio *et al.*, 2015).

Los metales pesados en los ecosistemas pueden ingresar de diferentes maneras, una forma de clasificarlos por su método de entrada es mediante dos categorías: 1) vías artificiales como aguas residuales urbanas, aguas residuales y desechos industriales, etc. 2) formas naturales como la lluvia, la erosión del suelo y disolución de sales solubles (Hasanpour & Hatami, 2020). En la tabla 1.1, se presentan las principales actividades generadoras de metales pesados y su contaminación derivada.

Tabla 1.1 Actividades generadoras de metales pesados y su contaminación derivada

Industria	Metales	Contaminación derivada
Minería	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras
Extracción de minerales	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos
Fundición	As, Cd, Pb, Tl	Procesado del mineral para obtención de metales
Metalurgia	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales
Gestión de residuos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviados
Pinturas y pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja
Baterías	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas
Electrónica	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Residuos metálicos acuosos y sólida desde el proceso de fabricación y reciclaje
Agricultura y ganadería	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas y la bioacumulación en plantas

Debido a la movilidad de estos elementos en los ecosistemas acuáticos naturales (aguas superficiales y subterráneas) y a su toxicidad para el sistema biótico, los

iones metálicos en general son considerados a nivel mundial como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente, sus concentraciones pueden llegar a ser tóxicas, planteando graves problemas para la perennidad de los ecosistemas y la salud del hombre. La concentración de metales pesados que se pueden acumular en el cuerpo humano varía según el ambiente donde el hombre viva y la exposición que se tenga a éstos (alimentación, agua, trabajo, etc.). Además, los metales pesados se acumulan en las diferentes células del cuerpo (cerebro, hígado, riñón, corazón, páncreas, tejido muscular, huesos, sangre, etc.) a complejados en unos péptidos llamados metalotieninas, libres en el interior celular, propiciando así un aumento en la reacción de Fenton, o también a complejados en las diferentes macromoléculas orgánicas constituyentes de las diferentes células. La dinámica de estos efectos es directamente proporcional a las concentraciones acumuladas a través del tiempo en el cuerpo humano o en organismos vivos, debido a la continua exposición a los metales pesados (Sandoval, 2006).

En la tabla 1.2 se presentan los límites máximos permisibles de concentración de iones metálicos en agua para su uso y consumo humano establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 y los niveles de contaminación máximos (NCM) establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) (Spiro & Stigliani, 2006; Nguyen *et al.*, 2013).

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles para iones metálicos en agua (NOM / USEPA)

Metal Pesado	Toxicidad	Límite máximo permisible (mg/l) (NOM-127-SSA1-1994)	NCM
As	Manifestaciones cutáneas, cánceres viscerables, enfermedad vascular	0.05	0.05
Cd	Daño renal, trastorno renal y efectos carcinógenos	0.005	0.01
Cr	Dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vomito, carcinógeno	0.05	0.05
Cu	Daños hepáticos, enfermedad de Wilson, insomnio	2.00	1
Pb	Teratogenicidad cerebral, enfermedades renales, vasculares y neuronales	0.025	0.2– 0.5

1.2.1.1 Cobre (II)

El cobre pertenece a la familia del grupo IIB de la tabla periódica, con masa atómica de 63.536 g/gmol y radio atómico de 145 pm. Por lo general en disolución, el estado de oxidación (II) es el más común al igual que en muchas sales de Cu (II), entre ellas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 y CuCl_2 , las cuales son solubles en agua.

El cobre es un metal ampliamente usado en el mundo por presentar una combinación de propiedades altamente deseables como son: durabilidad,

ductilidad, maleabilidad y conductividad eléctrica y térmica. Algunos autores destacan sus propiedades bactericidas.

Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre se encuentran en la agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; en celdas primarias; como mordentes en teñido, y como catalizadores (Sancha, 2002).

1.2.1.2 Daños a la salud por cobre (II)

Los casos de toxicidad por cobre debido a ingestas voluntarias, envenenamiento agudo causado o por el consumo de agua contaminada pueden afectar la salud de personas provocando trastornos gastrointestinales, como náuseas, seguido de vómito y diarrea (Sancha, 2002).

Como todo elemento, su carencia o alta concentración en el cuerpo humano puede generar enfermedades por ejemplo, anemia, disminución de glóbulos blancos, disminución de plaquetas, osteoporosis y fragilidad del hueso, menor crecimiento, disminución de las defensas, mayor frecuencia de infecciones pulmonares severas, menor pigmentación de la piel y pelos, aumento del colesterol, aumento de la glucosa en sangre, alteraciones del ritmo cardíaco, aumento de la presión arterial, malformaciones o menor crecimiento del feto, compromiso de la fuerza y coordinación muscular y de la sensibilidad, daño cerebral y retardo mental, pelo retorcido y dilatación de vasos sanguíneos (éstos tres últimos sólo en la enfermedad de Menkes) (Shaheen *et al.*, 2007; Rauf *et al.*, 2009). La enfermedad de Menkes se caracteriza por bajos niveles de cobre en cerebro e hígado y muy altos en otros órganos debido a una alteración en la síntesis de la metalotioneína (Cavicchiolo *et al.*, 2010).

En cuanto a la normatividad vigente se cuenta con la NOM-127-SSA1-1994, que establece los límites máximos permisibles para la calidad del agua. Esta norma decreta que sólo se permiten 2 mg/L de cobre en agua potable, este valor incluye los metales suspendidos (metales en disolución en muestras no acidificadas o en

estado coloidal) y disueltos (metales en estado suspendido) (NOM-127-SSA1, 1994).

1.2.1.3 Diagrama de especiación de cobre (II)

El cobre (II) al ser hidrolizado reacciona liberando iones los cuales generan nuevas especies, dependiendo del medio en el que se encuentren. A continuación, se muestra la Figura 1.1 que presenta el diagrama de especiación en función del pH.

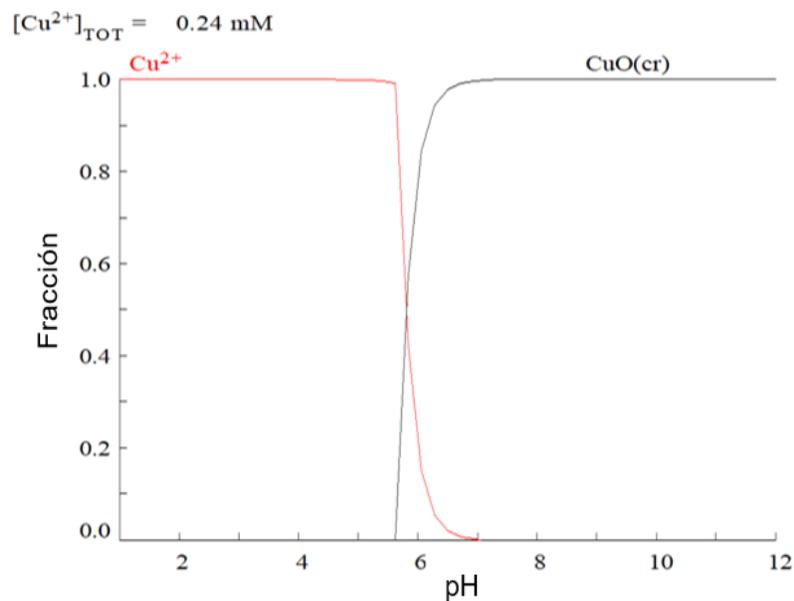


Figura 1.1 Diagrama de especiación de cobre (II)

Se puede observar que a medida que el pH aumenta, se van generando diferentes especies derivadas de la reacción del cobre con el agua. Es importante observar que la especie predominante a pH ácido es el cobre (II), mientras que a un pH entre 7 y 12 tendrá como especie predominante al óxido de cobre.

1.2.1.4 Cadmio (II)

El cadmio es un metal poco abundante en la corteza terrestre, con número atómico de 48, su estado de oxidación es (II), su masa atómica es de 112.4 g/gmol, su radio atómico es de 158 pm y es divalente en todos sus compuestos estables (Choong & Liu, 2014; Yalcinkaya *et al.*, 2002).

El cadmio generalmente no se halla en el ambiente como un metal puro, es más abundante en la naturaleza en forma de óxidos complejos, sulfuros y carbonatos de zinc, plomo, cobre y lo podemos encontrar en la greenockita (sulfuro de cadmio). Casi todo el cadmio producido es resultado de la fundición y refinamiento del zinc. La producción mundial del cadmio es de más de 20 mil toneladas anuales.

El cadmio es resistente a la corrosión y se utiliza para su electrodeposición galvánica en otros metales. Tiene la propiedad de la inalterabilidad al calentamiento por lo que se emplea en la industria del plástico, también se emplea en el chapado metálico de aplicaciones de alta tensión, en filtros de vidrio, fabricación de pigmentos y como catalizador químico.

La tendencia mundial en las últimas dos décadas ha sido un pronunciado aumento del uso del cadmio para baterías y una disminución en el uso para casi todas las demás aplicaciones. Las baterías de níquel-cadmio constituyeron el 82 % del consumo mundial en 2005 (International Cadmium Association, 2006).

1.2.1.5 Daños a la salud por cadmio (II)

Existen numerosos estudios epidemiológicos que han demostrado que una exposición a largo plazo a este contaminante puede causar serios daños a órganos como los riñones, el hígado y el sistema nervioso. Además, debido a que el cadmio tiene un tiempo de vida media de 10 a 30 años, una vez que entra en el cuerpo humano se puede acumular ocasionando daño pulmonar, diabetes y melanoma. El cadmio también es genotóxico y puede inducir a mutaciones genéticas provocando cambios en los grupos metilo del ADN y destruyendo el genoma, provocando daños irreversibles a la salud humana (Chen *et al.*, 2020).

Los síntomas de intoxicación aguda incluyen fuertes dolores de cabeza, vómitos, calambres abdominales e hipertensión. En estos casos los efectos tóxicos se deben a la inhibición de enzimas como la carboxipeptidasa, que utilizan el zinc como cofactor. Además, el cadmio compite por sitios de unión al calcio en proteínas como la calmodulina.

En cuanto a la normatividad la NOM-127-SSA1, decretó que sólo se permite una concentración de 0.005 mg/L dicha concentración se refiere a su concentración total en el agua, incluyendo metales suspendidos y disueltos (NOM-127-SSA1, 1994).

1.2.1.6 Diagrama de especiación de cadmio (II)

El cadmio (II) en contacto con el agua reacciona liberando iones los cuales generan nuevas especies, dependiendo del medio en el que se encuentren. A continuación, se muestra la Figura 1.2 la cual presenta el diagrama de especiación en función del pH.

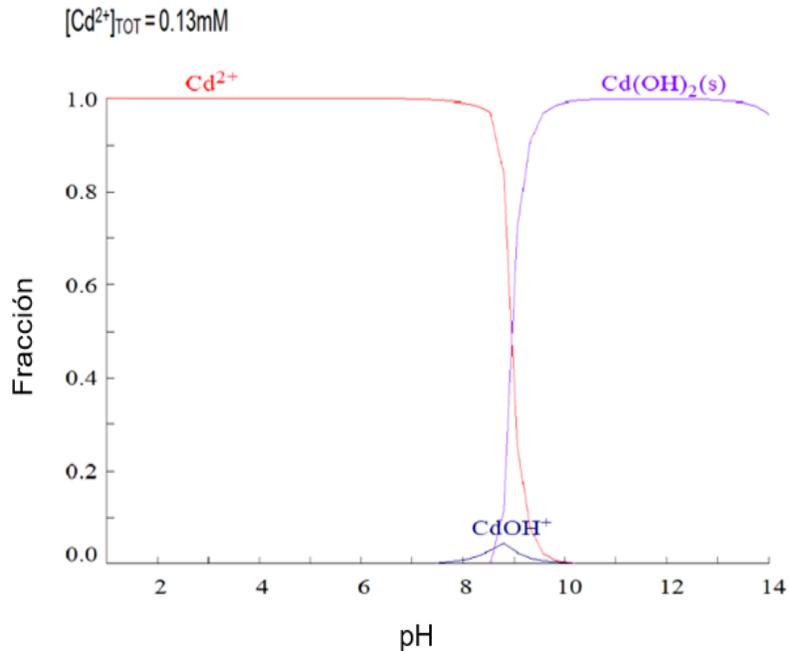


Figura 1.2 Diagrama de especiación de cadmio (II)

Se observa que la especie predominante a pH ácido es el cadmio (II) y a medida que el pH aumenta aparecen algunas especies como hidróxido de cadmio (I), hidróxido de cadmio (II), etc. A pH neutro se encuentra únicamente al cadmio (II).

1.2.1.7 Plomo (II)

El plomo es un elemento metálico, de color gris-azulado, blando, maleable y dúctil, con una masa atómica de 207.2 g/gmol, con número atómico de 82 y un radio atómico de 180 pm, se encuentra ampliamente distribuido por todo el planeta en forma de cerusita ($PbCO_3$) y galena (PbS), la cual se utiliza como fuente de obtención del plomo (Baird, 2018; Fellenberg, 2000).

El plomo tiene un bajo punto de fusión y es un metal bastante suave. Esta maleabilidad permite que se vacíe y se le dé forma con suma facilidad. Se puede mezclar con otros metales para formar aleaciones.

El plomo se encuentra inmerso dentro de nuestras actividades diarias, así como en los procesos manufactureros y de transformación como: en la industria metalúrgica, minería, manufactura de acumuladores eléctricos, municiones, pinturas, producción de tuberías, cisternas, protección de materiales expuestos a la intemperie, etc.

1.2.1.8 Daños a la salud por plomo (II)

La organización mundial de salud y la legislación mexicana establecen un nivel máximo de 0.01 mg/L de plomo en agua para uso y consumo humano (NOM-127-SSA1, 1994).

El plomo afecta varios sistemas, por ejemplo, en el sistema nervioso llega a dañar a las neuronas especialmente las del cerebro, afecta también a la médula ósea y el riñón. La intoxicación por plomo puede simular otras enfermedades, como por ejemplo la esclerosis, parestesia, fatiga, entre otros, produciendo en general una disfunción, luego algo importante del plomo es que se le ha relacionado últimamente con la generación de conductas antisociales, retardo mental y pérdida de habilidades cognitivas.

Luego de su absorción el plomo en el organismo se distribuye en compartimentos, en primer lugar, circula en sangre unido a los glóbulos rojos, el 95% del plomo está unido a los eritrocitos, luego se distribuye a los tejidos blandos como hígado, riñón, médula ósea y sistema nervioso central que son los órganos blanco de toxicidad, luego de 1 a 2 meses el plomo difunde a los huesos donde es inerte y no tóxico. El metal puede movilizarse del hueso en situaciones como inmovilidad, embarazo, hipertiroidismo, medicaciones y edad avanzada. El plomo cruza la placenta y la barrera hematoencefálica. Finalmente se excretará por orina en un 90%, y en menor cantidad en la bilis, piel, cabello, uñas, sudor y leche materna. Hay que recordar que en el hueso está depositado el 90% del plomo y que una disminución de la plumbemia sin quelación indica esta distribución a tejido blando y hueso (Valdivia, 2005).

1.2.1.9 Diagrama de especiación de plomo (II)

El plomo (II) en contacto con el agua reacciona hidrolizándose lo que genera nuevas especies. A continuación, se muestra la Figura 1.3 donde se presenta el diagrama de especiación de plomo (II) en función del pH.

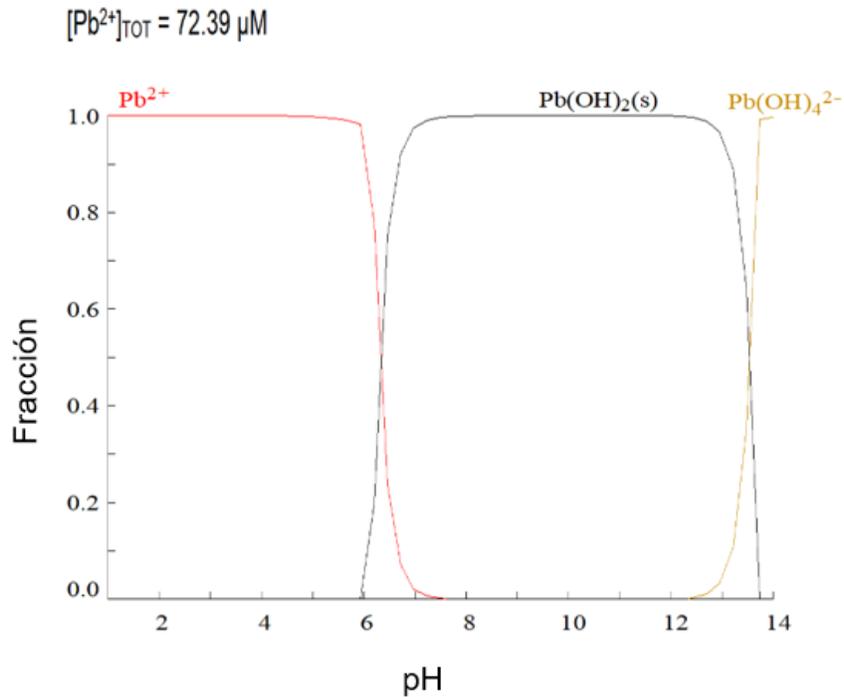


Figura 1.3 Diagrama de especiación de plomo (II)

La especie predominante a pH ácido es el plomo (II) y conforme el pH se va haciendo básico aparecen nuevas especies como el hidróxido de plomo (I) y el hidróxido de plomo (II), entre otros. Este comportamiento es similar para el cobre (II) y cadmio (II) por lo que el estudio de la remoción de estos iones preferentemente se debe aplicar a pH ácido-neutro.

1.2.2 Métodos de remoción de metales

La remoción de metales pesados del agua es uno de los enfoques más urgentes en la actualidad ya que el agua es un recurso esencial con una creciente contaminación. Debido a esto, encontrar mecanismos mediante los cuales se cumpla el objetivo con una baja inversión y con una alta eficiencia de remoción se ha convertido en objeto de estudio. Diversos métodos cumplen con remover los iones metálicos en un alto porcentaje, pero a un alto costo o en otros casos con un costo moderado, pero con una remoción limitada (Díaz, 2017).

Por estas razones, surge la necesidad de encontrar alternativas más económicas sobre todo para efluentes con bajas concentraciones de metales pesados, para su investigación y posterior desarrollo, como nuevas tecnologías, limpias y sustentables, apegadas a la normatividad medioambiental.

1.2.2.1 Filtración por membrana

Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere de poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación, pero genera una gran cantidad de lodos que contienen metales además de presentar problemas con el elevado costo de los cartuchos y su rápida saturación. Se emplea en procesos para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales y en menor medida aguas residuales domésticas. Las membranas pueden clasificarse de acuerdo con sus diferentes características como su peso molecular de corte, material de la membrana, permeabilidad y solubilidad del soluto y el solvente en la película, superficie y espesor activo de la película, así como la carga de su superficie (Ruíz, 2017).

1.2.2.2 Osmosis inversa

Es una técnica que permite la retención de las sustancias de pequeño tamaño a través del paso de agua por una membrana semipermeable, produce agua con un alto grado de pureza y tiene la ventaja de no requerir agentes químicos para su operación, sin embargo, si requiere de grandes cantidades de energía lo que eleva

su costo, sin mencionar el enorme problema que se tiene para la disposición de los residuos generados (González *et al.*, 2014).

1.2.2.3 Intercambio iónico

Proceso físico en el que los iones intercambiados no se modifican químicamente, es decir, que los iones presentes en una solución acuosa se transfieren a una matriz sólida que, a su vez libera iones con misma carga, pero diferentes a los presentes en la solución. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas. Por otro lado, las resinas no son selectivas, no presentan buenos resultados cuando las concentraciones son mayores a 100 mg/L y remueven todo tipo de iones. (Zewail & Yousef, 2015).

1.2.2.4 Precipitación química

Consiste en la precipitación o coprecipitación de iones empleando reactivos adecuados que permitan en este caso a los metales presentes en la solución ser arrastrados o enviados al fondo del “contenedor” para su separación. Esta técnica es de bajo costo y resulta ser una de las más utilizadas hasta hoy día, sin embargo, presenta bajas eficiencias en concentraciones por debajo de 5 mg/L o concentraciones mayores a 100 mg/L, generan grandes volúmenes de lodos y problemas derivados con su disposición final (Corral, 2019).

1.2.2.5 Adsorción

La adsorción es un proceso fisicoquímico que consiste en el aumento de la concentración de las moléculas o iones en la superficie de sólidos debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de éstos. La adsorción ocurre cuando los iones metálicos se unen por interacciones electrostáticas, físicas y/o químicas a los sitios activos que se encuentran en la pared celular de los adsorbentes. Estos sitios sirven como centros activos para la adsorción (Bernal-Jácome *et al.*, 2020).

La adsorción es una operación de transferencia de masa, en la que implica la transferencia de un constituyente de un fluido, a la superficie de una fase sólida. Para completar la separación, el constituyente adsorbido debe separarse del sólido. La fase fluida puede ser un gas o un líquido. Si varios constituyentes se adsorben en distintas proporciones, casi siempre es posible separarlos en componentes relativamente puros (Foust *et al.*, 1987).

La técnica presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo del adsorbente y de los grupos funcionales presentes, de lo cual también depende su rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo (Liu & Lee, 2014). Por otro lado, también ofrece flexibilidad en cuanto a diseño y operación (Fu & Wang, 2011).

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas (Peña, 2016).

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

1.2.2.6 Isotermas de adsorción

Los isotermas describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a una temperatura controlada (Pamila, 2019). También grafican la variación en la cantidad de soluto adsorbido, en el medio adsorbente, al variar la concentración en equilibrio de soluto en el medio, a temperatura constante (Ruíz, 2017). En otras palabras, las isotermas nos permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto. A continuación, se presentan los 5 tipos de isotermas más recurrentes.

Tabla 1.3 Tipos de isotermas

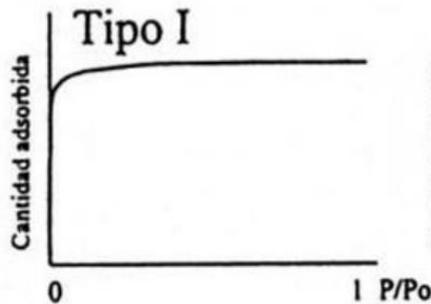
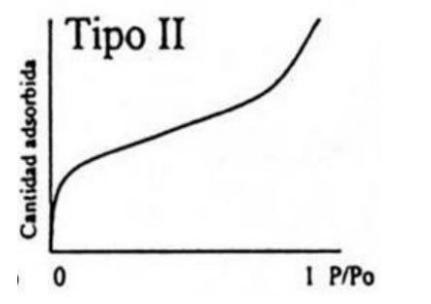
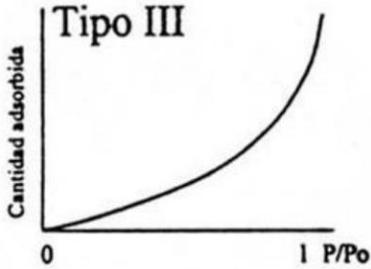
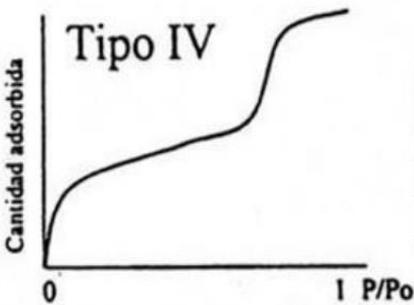
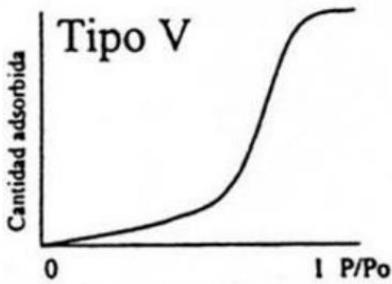
Isoterma	Descripción	Representación
Isoterma tipo I	Relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto (Linares, 2006). El adsorbato cubre al adsorbente, hasta formar una monocapa y es entonces que el proceso se detiene.	 <p>Gráfico de Tipo I: Cantidad adsorbida vs P/P_o. La curva muestra un aumento rápido inicial que se nivela y se aproxima a un valor constante a medida que P/P_o aumenta.</p>
Isoterma tipo II	La isoterma de Freundlich es utilizada para la adsorción por intercambio iónico, en este caso cuando la formación de la monocapa es casi completa, un aumento en la concentración del adsorbato da lugar a una segunda capa de moléculas adsorbidas, estas son típicas de la adsorción física (Sánchez, 2004).	 <p>Gráfico de Tipo II: Cantidad adsorbida vs P/P_o. La curva muestra un aumento que se vuelve cada vez más pronunciado a medida que P/P_o aumenta.</p>

Tabla 1.3 Tipos de isotermas (continuación)

Isoterma	Descripción	Representación
Isoterma tipo III	Este tipo de isotermas son llamadas de BET (véase figura 1.6) y tienen la característica de ser cóncavas hacia arriba en toda su longitud, son desfavorables para la captación del soluto.	 <p>Gráfico de una isoterma Tipo III. El eje vertical está etiquetado como 'Cantidad adsorbida' y el eje horizontal como 'P/Po'. La curva comienza en el origen (0,0) y muestra una concavidad hacia arriba, aumentando su pendiente a medida que la presión relativa se acerca a 1.</p>
Isoterma tipo IV	Inicialmente consiste en formar una monocapa, para luego mostrar un comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima (véase figura 1.7) empleando un adsorbente rugoso.	 <p>Gráfico de una isoterma Tipo IV. El eje vertical está etiquetado como 'Cantidad adsorbida' y el eje horizontal como 'P/Po'. La curva comienza en el origen, muestra una concavidad hacia arriba, luego se vuelve casi horizontal y finalmente se vuelve cóncava hacia abajo al acercarse a P/Po = 1.</p>
Isoterma tipo V	Se conforma una multicapa hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo. Se emplea un adsorbente rugoso como en el caso anterior y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente (véase figura 1.8).	 <p>Gráfico de una isoterma Tipo V. El eje vertical está etiquetado como 'Cantidad adsorbida' y el eje horizontal como 'P/Po'. La curva comienza en el origen, muestra una concavidad hacia arriba, luego se vuelve casi horizontal y finalmente se vuelve cóncava hacia abajo al acercarse a P/Po = 1.</p>

Langmuir desarrolló una isoterma de equilibrio teórico que relaciona la cantidad de gas adsorbido sobre una superficie con la presión del gas, dicho modelo es el más conocido y la isoterma más ampliamente aplicada. Esta isoterma asume que el sólido tiene un límite de adsorción, que las moléculas son adsorbidas en sitios definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente para

impedir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes (Arcos, 2012).

Por otra parte, el modelo de Freundlich puede ser aplicado a una adsorción no ideal en superficies heterogéneas, así como adsorción de varias capas, asume que la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente incrementa conforme la concentración inicial del adsorbato en solución aumenta también (Arcos, 2012). En la tabla 1.3 se presentan los modelos matemáticos por Langmuir y Freundlich.

Tabla 1.4 Modelos de isotermas de adsorción

Isoterma	Ecuación general	Nomenclatura
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	<p>q_e es la cantidad absorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)</p> <p>C_e es la concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)</p> <p>$q_m = \text{mg/g}$</p> <p>$b = \text{L/mg}$</p>
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	<p>q_e es la cantidad absorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)</p> <p>C_e es la concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)</p> <p>$K_F = (\text{mg/g}) (\text{L/mg})$</p> <p>$n = \text{constante de Freundlich}$</p>

1.2.2.7 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es la medición de la velocidad con que se lleva a cabo el proceso de adsorción, para lo cual se requiere determinar los niveles de concentración del contaminante en la solución y después del tiempo de contacto, con estos datos se determinan las cinéticas. Estas se representan graficando en el eje Y la concentración del soluto en el adsorbente y en el eje X el tiempo transcurrido (Pamila, 2019).

Para interpretar los procesos involucrados en los procesos de adsorción existen varios modelos matemáticos como el modelo de pseudo primer orden o de Lagergren, el modelo de segundo orden o de Elovich y el modelo de pseudo segundo orden o de Ho y Mckay (Ho & McKay, 1999).

El modelo de pseudo primer orden, está basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente, tanto en este modelo como en el de pseudo segundo orden, se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato presentes en la solución y en la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra un proceso de adsorción, a continuación, se muestra la Ec. (1) de pseudo primer orden (Arroyo & Ruíz, 2018; Ho & McKay, 1999).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo t (min), q_e (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción.

Por otra parte, el modelo de pseudo segundo orden asume el mecanismo de adsorción como la etapa limitante, este modelo se basa en la capacidad de adsorción de equilibrio del sólido y se asocia a un mecanismo en donde la adsorción ocurre en más de un sitio activo, debido a las diferencias de partículas, cavidades entre ellas y su equilibrio cinético específico. Este modelo se representa por la Ec.

(2) desarrollada por Ho y Mckay, mostrada a continuación (Arroyo & Ruíz, 2018; Ho & McKay, 1999).

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{(k_2 q_e^2)}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde k_2 es la constante cinética (g/(mgmin)) y q_e (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio.

Muchas investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a partir este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados.

1.2.3 Alginato

Los alginatos son los polisacáridos más abundantes presentes en las algas marinas, comprenden hasta 40% de su peso seco. Es extraído principalmente de tres especies de algas marinas. Estas incluyen *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* y *Macrocystis pyrifera*. Son los componentes estructurales de la pared celular de las algas, cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua (Hernández *et al.*, 2005). Este polímero debe su carácter polianiónico a los grupos carboxilo que aparecen a lo largo de la cadena. El alginato es uno de los polímeros más utilizados como soporte de inmovilización en productos alimenticios y farmacéuticos, los usos del alginato en estos productos se deben a su espesamiento, estabilidad y la formación del gel (Najafpour *et al.*, 2004).

El alginato es un copolímero lineal, y consiste en unidades de los ácidos β -Dmanurónico (M) y α -L-gulurónico (G), unidos por enlaces glicosídicos 1→4 y dispuestos de manera homo- y heteropolimérica. Así, el alginato no tiene sus

unidades dispuestas en secuencias regulares, por lo cual no basta conocer la composición monomérica para describir su estructura química. Como se observa en las Figuras 1.4 y 1.5, existen diversas formas del enlace glicosídico según cómo sea la secuencia de unión entre monómeros, esto genera 3 formas estructurales: el bloque GG, una estructura abultada o capsular; el bloque MM, una estructura tipo cinta plana; y el bloque MG, una estructura tipo escalera (véase inciso c y d de la figura 1.10). El enlace glicosídico en un bloque MM se forma entre los carbonos ecuatoriales C-1 y C-4, mientras que en un bloque GG, se forma entre los carbonos axiales C-1 y C-4 (véase figura 1.4). Tanto el ratio M/G como la cantidad relativa de determinados bloques son factores determinantes en las propiedades del alginato.

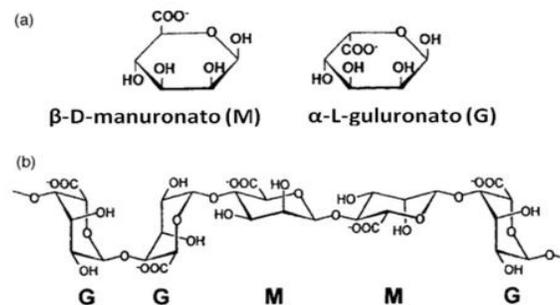


Figura 1.4 Estructura del alginato: (a) monómeros constituyentes; (b) diversas formas estructurales en el polímero dependiendo de la secuencia adoptada por los monómeros

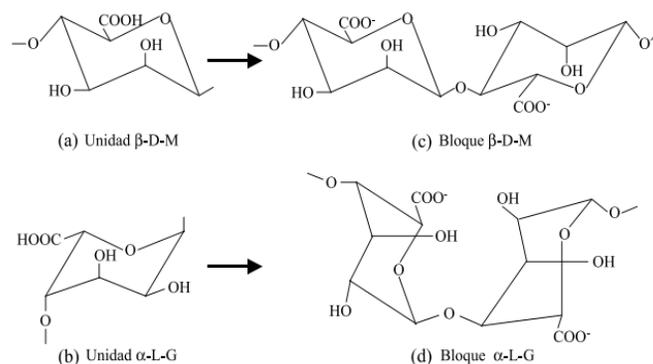


Figura 1.5 Estructura del alginato, (a) y (b) monosacáridos, ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico, respectivamente, y (c) y (d) unidades que se repiten en cadena

1.2.4 Poliacrilato de sodio

El poliacrilato de sodio es un polielectrolito de carga negativa o “aniónico”, que son polímeros que se disocian en especies cargadas en solución. Son macromoléculas que portan grupos iónicos unidos covalentemente a su estructura, los cuales a su vez deben ser compensados por contraiones de cargas contrarias para garantizar la electroneutralidad del sistema. La figura 1.6 muestra como está conformado por acrilatos, estos son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por un doble enlace (Orozco-Guareño *et al.*, 2011). Estos materiales sintéticos pueden llegar a absorber más de 1000 veces su propio peso por lo cual se desean como agentes de retención de agua (Hua & Qian, 2001).

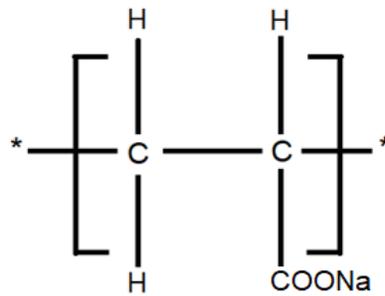


Figura 1.6 Estructura de la poliacrilamida de sodio

2. METODOLOGÍA

En la figura 2.1 se observa el diagrama de la metodología general que se llevó a cabo para el “desarrollo y caracterización de un material adsorbente a partir de AL-FP-PANa para la remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en solución acuosa”

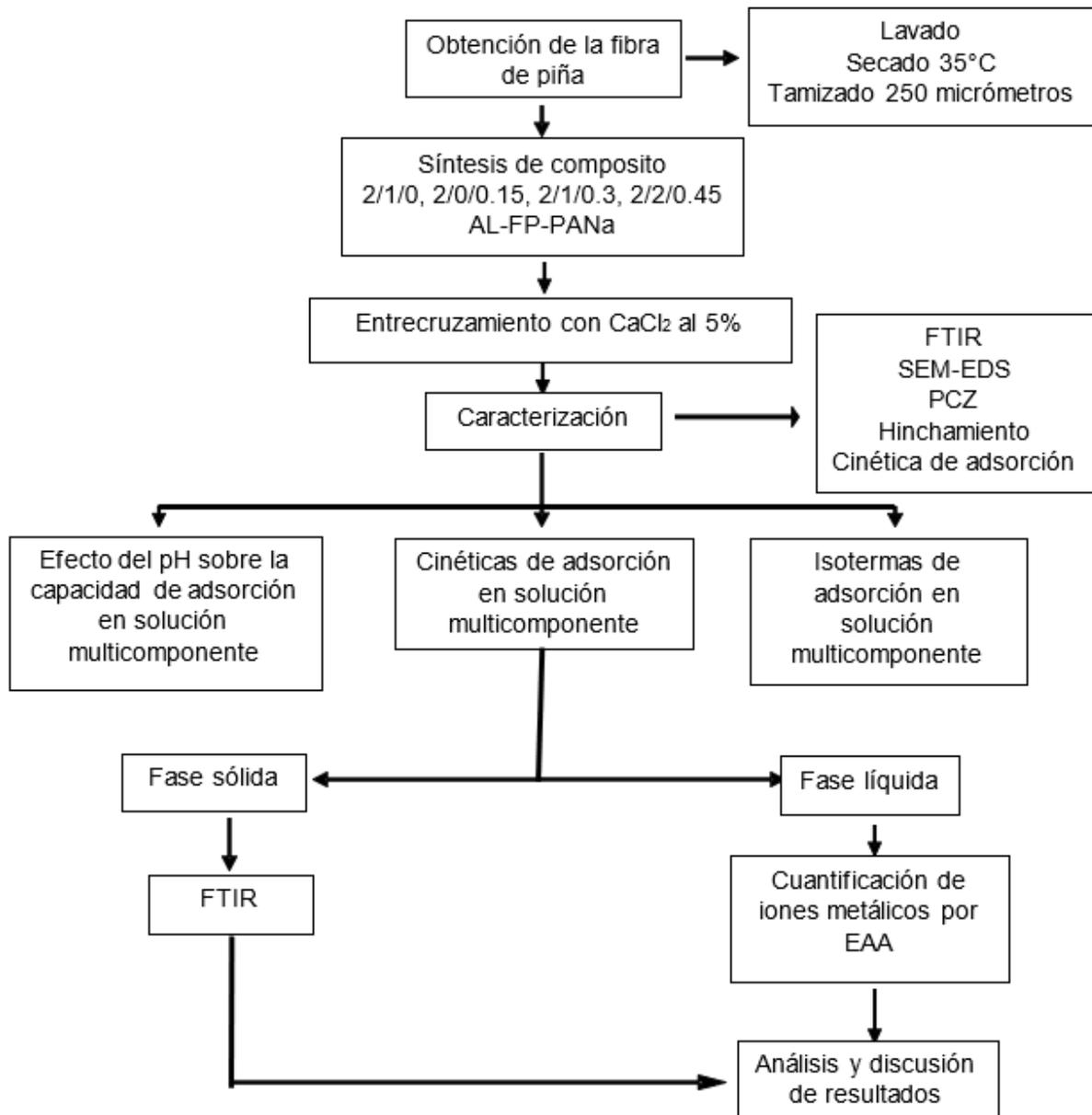


Figura 2.1 Diagrama de la metodología del proyecto

2.1 Obtención de la fibra de piña

La fibra empleada fue obtenida de la coronilla de piña (figura 2.2). Se le sometió a un pretratamiento en el que se lavó con agua corriente y después con agua destilada para eliminar la mayor cantidad de impurezas, posteriormente se realizó el secado a una temperatura de 35°C durante 72 horas. Terminado el proceso de secado, se inició la molienda empleando un molino para obtener un tamaño de partícula menor a 250 micrómetros.



Figura 2.2 Coronilla de fibra de piña

2.2 Síntesis del composito

El material adsorbente fue preparado a partir de diferentes proporciones de alginato, fibra de piña (coronilla) y poliacrilato de sodio: 2/1/0, 2/0/0.15, 2/1/0.3, 2/2/0.45 gramos de AL-FP-PANa por cada 100 mL de agua destilada.

Se disolvió el alginato de sodio a una temperatura de 65°C y a 500 rpm durante 24 h. Luego se incorporó el residuo previamente tratado de piña a 500 rpm y 65°C y por último se agregó el poliacrilato de sodio a 50°C, con el objetivo de facilitar su homogeneización.

2.3 Entrecruzamiento

La mezcla anterior fue goteada mediante una jeringa, en una disolución de cloruro de calcio al 5% w/v disolviendo 5 gramos de CaCl_2 en 100 mL de agua destilada, con la finalidad de formar un gel insoluble de alginato de calcio y dejando madurar las perlas durante 5 horas a 300 rpm, finalmente las perlas obtenidas fueron lavadas con suficiente agua destilada hasta que el pH del agua de lavado se mantuviera constante. Las perlas se colocaron en una estufa de circulación forzada a 25°C durante 24 horas hasta lograr un peso constante (Li *et al.*, 2020). En la figura 2.3 se muestran las perlas de AL-FP-PANa después y durante la etapa de entrecruzamiento.

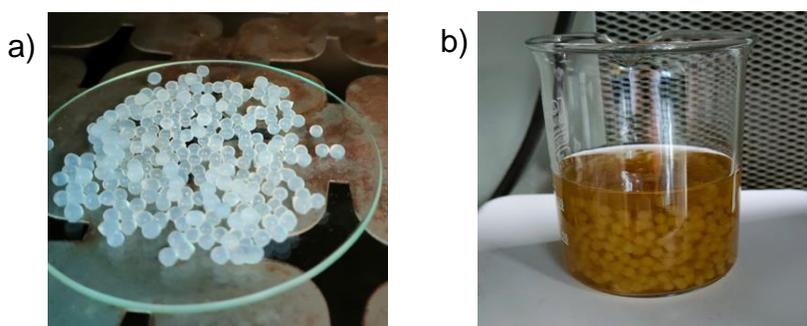


Figura 2.3 Perlas de AL-FP-PANa a) después y b) durante el entrecruzamiento

2.4 Caracterización

Una vez realizado el pretratamiento y el entrecruzamiento, el composito fue caracterizado utilizando para ello las siguientes técnicas: FTIR, SEM-EDS, PCZ y cinética de hinchamiento. Una vez realizada esta fase, se procedió a realizar un experimento de adsorción para identificar al composito con la mejor capacidad de remoción. Para ambas caracterizaciones se empleó la misma concentración para determinar los cambios generados tanto en su composición como en su morfología.

2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier para obtener los grupos funcionales del composito (AL-FP-PANa) después del proceso de entrecruzamiento. El equipo se seleccionó en modo de análisis de transmitancia en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} y se colocaron las muestras en el diamante para fijarlas y después llevar a cabo el análisis.

2.4.2 Microscopia electrónica de barrido

Para conocer la composición del composito, se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6610LV. El microscopio se utilizó en modo alto vacío con un voltaje de 20 KV y las muestras se colocaron en la cámara de vacío del instrumento, las micrografías fueron tomadas con una ampliación de 250x. También se llevó a cabo la medición del diámetro de partícula para las perlas de AL-FP-PANa entrecruzadas con cloruro de calcio.

2.4.3 Punto de carga cero (PCC)

Se determinó el punto de carga cero para conocer la distribución de las cargas en el composito y el valor de pH más adecuado para alcanzar una remoción eficiente de los iones metálicos.

Se pesaron 0.05 g de perlas secas, después se pusieron en contacto con 10 mL de solución de NaNO_3 0.1M, con agitación constante a 200 rpm y a una temperatura de 25°C, se ajustó el pH de las soluciones a 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 mediante la adición de soluciones de HNO_3 y/o NaOH , transcurridas 24 horas se les midió el pH final de cada solución. Con los valores obtenidos se procedió a graficar pH_i contra ΔpH y en la gráfica el punto de intersección que corresponde a $\Delta\text{pH}=0$ representa el valor de PCC (Hernandez *et al.*, 2013).

2.4.4 Hinchamiento

La cinética de hinchamiento del composito se estudió mediante gravimetría, con el objetivo de medir la capacidad del material de remover contaminantes de una solución. Se colocaron 0.05 g del composito con 10 mL de agua destilada manteniéndolo en agitación constante a 200 rpm y a 25 °C. Transcurridos 30, 50, 70, 90 y 110 minutos se removieron las muestras para retirar el exceso de agua y fueron pesadas para determinar la diferencia del peso, debido a la cantidad de agua retenida en el composito (Orozco-Guareño *et al.*, 2011).

2.4.5 Cinética de adsorción para la selección del material

Para determinar al material con la mejor capacidad de adsorción se optó por realizar una cinética de adsorción, colocando 0.05 g de cada composito preparado con 15 mL de una solución multicomponente (Pb (II), Cu (II) y Cd (II)) con concentración de 15 mg/L. Se mantuvieron en agitación constante a 200 rpm durante diferentes tiempos de contacto en un intervalo de 0.25 a 6 horas, a 25 °C y a un pH de 5, tomando en consideración los datos recabados en los diagramas de especiación y en lo reportado por Bo *et al.*, 2020, Chen *et al.*, 2020 y Shang-Shang *et al.*, 2020 donde se observó que a un pH 5 se tiene la presencia de los tres iones en disolución y se logra una buena remoción. Se tomaron muestras a 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas. Una vez concluido cada tiempo las muestras se separaron mediante decantación y en las fases líquidas se analizaron las concentraciones de iones metálicos de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) mediante espectrofotometría de absorción atómica a 216.8 nm, 228.8 nm y 346 nm respectivamente. De esta manera se logró elegir al material cuyos resultados de remoción fueran los más altos.

2.5 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

Para determinar la influencia del pH de la solución sobre la capacidad adsorción, se expuso el material adsorbente sintetizado que permitió la mayor remoción en la prueba anterior a seis soluciones con concentración de 15 mg/L multicomponente con Pb (II), Cu (II) y Cd (II), variando el pH a valores de 3, 4, 5, 6 y 7, ajustando con soluciones de NaOH y HNO₃. Este experimento se realizó por triplicado, poniendo en contacto 15 mL de cada una de las soluciones con 0.05 g de perlas secas AL-FP-PANa. Las muestras se mantuvieron en agitación constante a 200 rpm durante una hora a temperatura ambiente (25°C). Para la cuantificación de los iones metálicos se empleó el método de espectrofotometría de absorción atómica (Sheng *et al.*, 2004).

2.6 Cinética de adsorción

Para determinar la capacidad máxima en el equilibrio en el proceso de adsorción se realizaron experimentos de cinética de adsorción, para lo que se pusieron en contacto 0.05 g del material adsorbente con 15 mL de unas soluciones multicomponente: Pb (II), Cu (II) y Cd (II), con concentraciones de 15 mg/L. Se mantuvieron en agitación constante durante diferentes tiempos de contacto (0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas) a 20 °C, 30 °C y 40 °C. Una vez concluido cada tiempo las muestras se separaron mediante decantación y en las fases líquidas se analizaron las concentraciones de iones metálicos mediante espectrofotometría de absorción atómica (Li *et al.*, 2011), este experimento se realizó por triplicado.

2.7 Isoterma de adsorción

Una muestra de 0.05 g del material adsorbente se puso en contacto con 15 mL de solución multicomponente de iones de Cd (II), Cu (II) y Pb (II) con concentraciones de 1 a 200 mg/L. Las mezclas se mantuvieron en agitación constante a 200 rpm hasta alcanzar el tiempo de equilibrio (2 horas) obtenido en el experimento de cinética de adsorción a 30°C, al finalizar el tiempo se separaron las fases sólidas de

las fases líquidas para determinar la concentración de iones metálicos de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) empleando el método de espectrofotometría de absorción atómica, cada prueba se realizó por triplicado, empleando un espectrofotómetro a distintas longitudes de onda (216.8 nm, 228.8 nm y 346 nm). Es importante mencionar que todos los datos obtenidos se trataron con los modelos de Freundlich y Langmuir (Ahamad *et al.*, 2018).

3. RESULTADOS

3.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.1 se presentan los espectros obtenidos para las cuatro configuraciones 2/1/0, 2/0/0.15, 2/1/0.3 y 2/2/0.45 gramos de AL-FP- PANa del material adsorbente sintetizado, en ellos se pueden observar los picos característicos de los estiramientos de los enlaces presentes en las muestras.

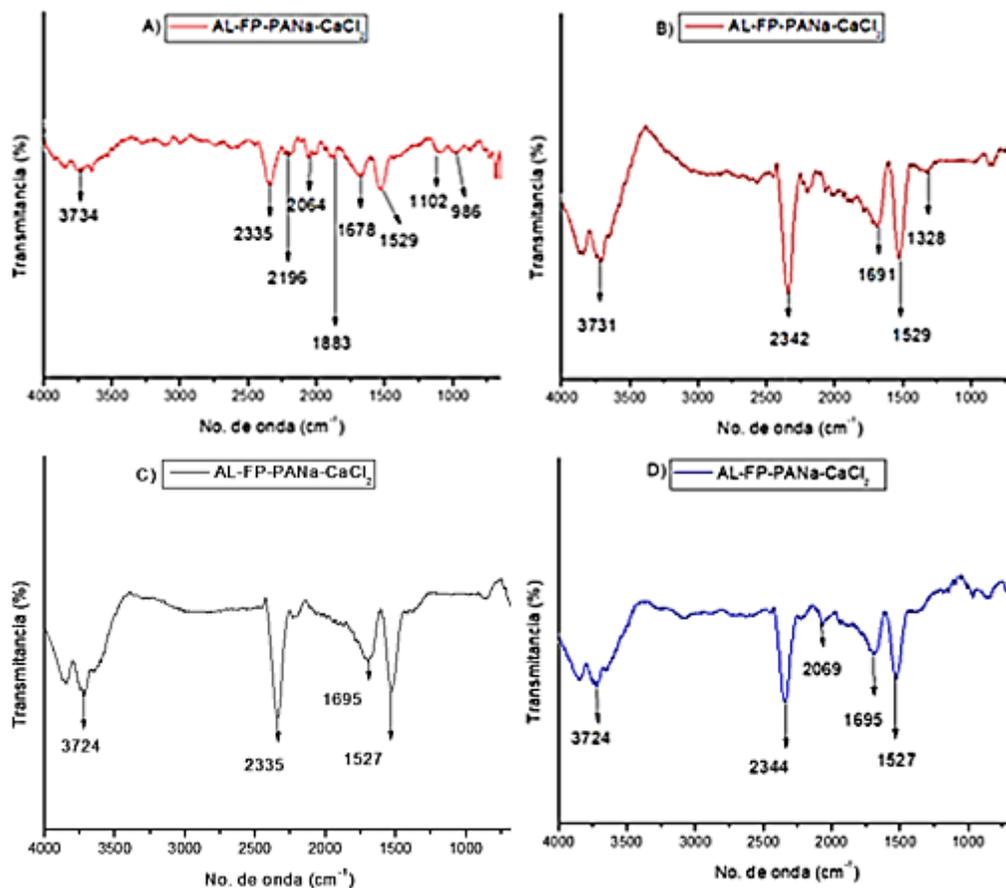


Figura 3.1 Espectros FTIR A) 2/1/0, B) 2/0/0.15, C) 2/1/0.30 y D) 2/2/0.45

En los espectros se pueden observar los diferentes grupos funcionales de cada una de las muestras. En el caso del alginato, se observa dentro de la región de 3400 a 3800 cm^{-1} el grupo funcional -OH, en 1580-1690 el grupo COO- (asimétrico), en 1400-1500 el grupo COO- (simétrico) (Oladipo y Gazi, 2014) y por último el grupo

C-O-C en la región de 1000-1200 atribuida a los enlaces glucosidicos (Puttipatkhachorn *et al.*, 2005).

El empleo de la fibra de piña en la síntesis del material da como resultado la presencia de las vibraciones del estiramiento de C-H (Lu y Hsieh, 2010) y flexión de los grupos CH₂ (glucosa) (Ely *et al.*, 2011) en 2900, 2925, 2515 y 2377 cm⁻¹ (Qazanfarzadeh, 2016). El hidróxido va incrementando su respuesta conforme aumenta la cantidad de fibra de piña y de poliacrilato de sodio en la configuración del material, esto debido a que en materiales sólidos gruesos es más común la presencia de agua dentro del material a pesar de llevarse a cabo un proceso de secado (Contreras *et al.*, 2010).

En el material 2/1/0, se tiene la formación de picos en las regiones de 2196 y 2064 asignados a C-O, =C-H y al C=C. Esta señal también se encuentra en los materiales 2/0/0.15 y 2/2/0.45 pero menos intenso, esto podría deberse a los grupos funcionales del poliacrilato ya que estos interaccionan en mayor medida y tienen una señal más intensa. También se asigna el pico encontrado en 1520-1540 al alargamiento del grupo funcional carbonilo C=O y en 1102 cm⁻¹ al C-H-O (Petrović *et al.*, 2016).

3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la figura 3.2, se presentan las micrografías obtenidas de los materiales sintetizados después de la etapa de entrecruzamiento.

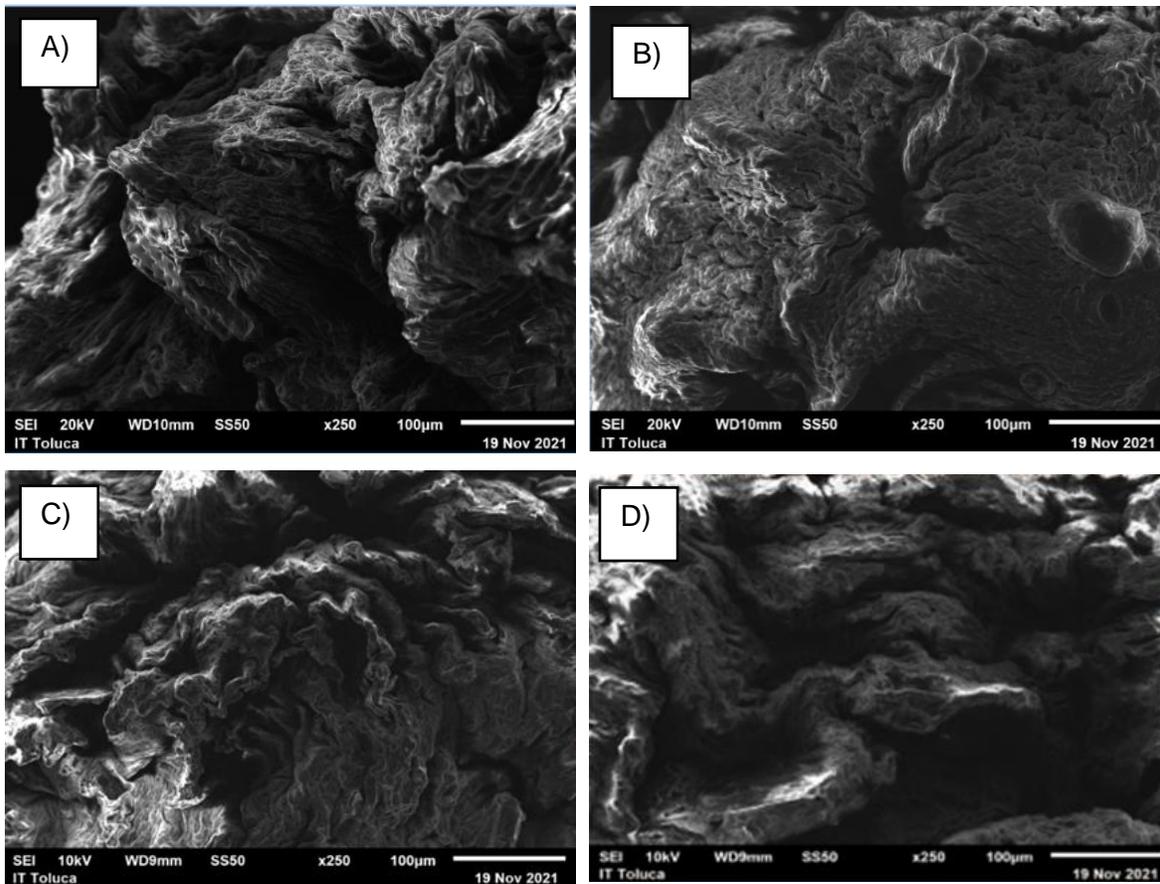


Figura 3.2 Micrografía de los materiales sintetizados A) 2/1/0, B) 2/0/0.15 C) 2/1/0.30 y D) 2/2/0.45

En la figura 3.2 A) se observa la morfología de la muestra 2/1/0 la cual presenta poros en la superficie muy bien definidos, se denota una textura rugosa, además de la formación de pliegues, esto concuerda con lo mostrado por Bo *et al.*, 2020, donde se observa una morfología muy similar. Por otro lado, la figura B) presenta una textura con mayor volumen, con la presencia de poros en la superficie y con una textura aparente mucho más suave como la obtenida por Chen *et al.*, 2020, donde se establece que el uso del poliacrilato de sodio genera una superficie semi-lisa; en la figura C) se observa una textura más rugosa que la mostrada en la muestra 2/0/0.15 pero no tanto como en la muestra 2/1/0, esto debido a la presencia del poliacrilato de sodio y a la fibra de piña; cuenta con la presencia de poros bien definidos en la superficie y entre los pliegues del material, además de mostrar un

comportamiento más arrugado comparado a la muestra 2/0/0.15 y con mayor volumen comparado con la muestra 2/1/0. Por último, la figura D) denota una morfología ligeramente más voluminosa e hinchada con poros bien formados, con un difícil acceso al interior de los pliegues.

En la figura 3.3 se muestran las perlas obtenidas para cada una de las cuatro configuraciones.

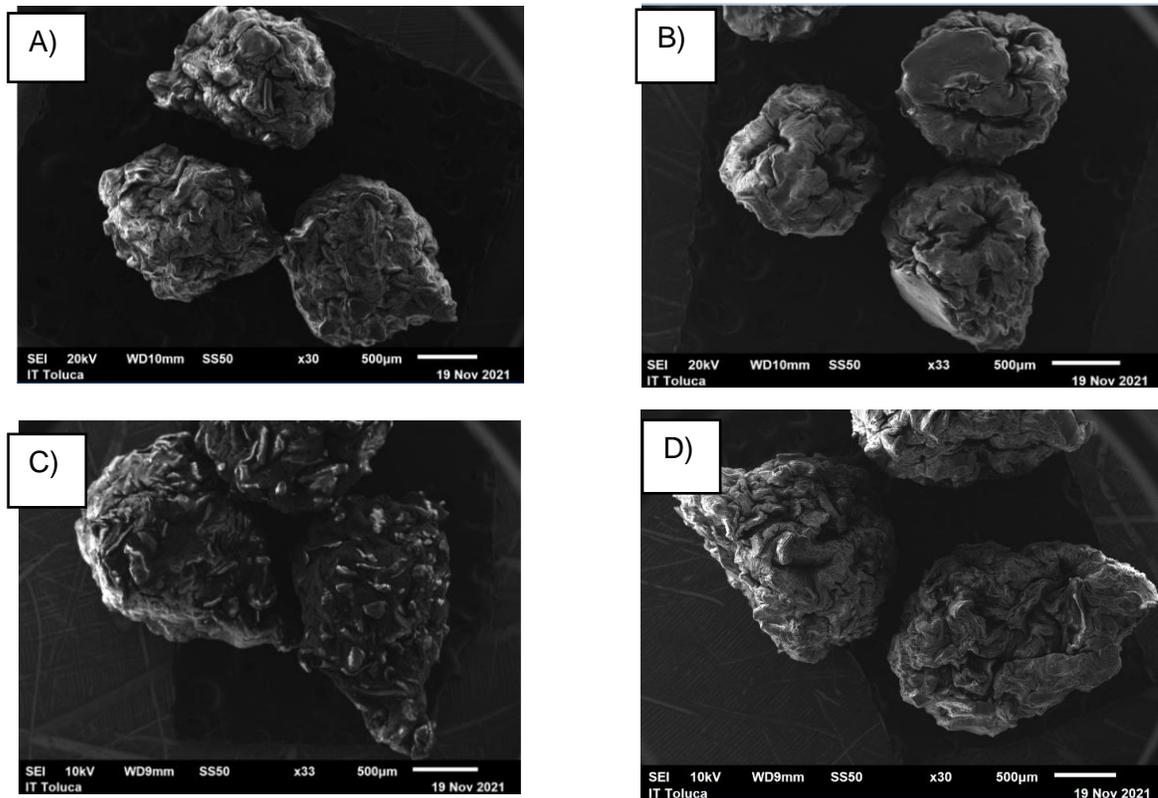


Figura 3.3 Formación de las perlas de los materiales sintetizados A) 2/1/0, B) 2/0/0.15, C) 2/1/0.30 y D) 2/2/0.45

En la muestra 2/1/0, del inciso A) de la figura 3.3, se pueden identificar tres perlas con una forma irregular, dichas perlas tienen un diámetro promedio de 1.3 mm, lo cual es benéfico para la difusión de los iones metálicos en solución como lo menciona Bo *et al.*, 2020, donde al ser un material pequeño las secciones de sitios activos son mayores, en comparación a las películas o esferas más grandes. En la muestra 2/0/0.15 el diámetro de las perlas ronda los 1.26 mm, estas perlas tienen

una formación mucho más esférica a la mostrada debido a la presencia del poliacrilato de sodio. En el caso de la muestra 2/1/0.30 se observa que las perlas tienen una forma menos esférica a las anteriores y esto se debe al espesor de la muestra, ya que no permite una buena formación de las perlas. En comparación a las muestras anteriores estas perlas tienen un diámetro promedio de 1.63 mm. Finalmente, las perlas de la muestra 2/2/0.45 tienen un comportamiento parecido a las de la muestra 2/1/0.30, teniendo el mismo diámetro promedio de 1.63mm.

El análisis EDS se realizó con el objetivo de mostrar la composición de cada una de las cuatro muestras. La tabla 3.1 presenta los resultados del análisis EDS realizado. Gracias al análisis se pudo determinar que el proceso de intercambio catiónico durante la fase de entrecruzamiento fue exitoso en todas las muestras pues no hay sodio en las perlas y se presenta el calcio producto del contacto con la solución de cloruro de calcio, el análisis también reveló que la composición de las muestras es muy similar entre ellas.

Tabla 3.1 Análisis elemental de las muestras sintetizadas

Elemento	2/1/0	2/0/0.15	2/1/0.30	2/2/0.45
	% peso	% peso	% peso	% peso
C	40.31 ± .57	36.96 ± 1.23	40.36 ± 0.17	40.92 ± 0.35
O	56.86 ± .64	57.93 ± 1.34	55.55 ± 0.11	56.07 ± 0.08
Na	0	0	0	0
Ca	2.83 ± .07	5.11 ± 0.34	4.09 ± 0.09	3.01 ± 0.29

Una vez llevado a cabo el proceso de caracterización para la selección del material, se requirió realizar una nueva caracterización por SEM-EDS con el objetivo de afinar los problemas observados en la primera síntesis, como lo fue: la esfericidad y la homogeneización del tamaño del material. A continuación, se presentan las micrografías obtenidas, así como su análisis EDS.

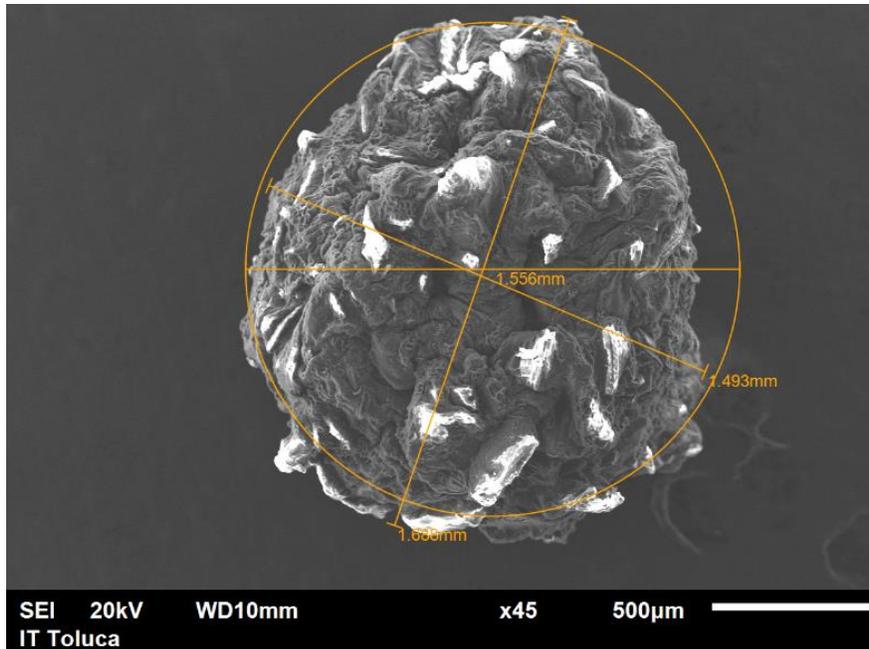


Figura 3.4 Micrografía de la perla del material 2/1/0.30

La figura 3.4 muestra la micrografía de las perlas sintetizadas a partir de los resultados obtenidos una vez finalizada la fase de caracterización y la selección del material. Se observa una mayor esfericidad y un tamaño mucho más homogéneo en el lote fabricado. El diámetro promedio de la perla es de 1.579 ± 0.12 milímetros, esto concuerda con los resultados obtenidos con el material 2/1/0.30. En su capa exterior, la morfología es bastante similar a la mostrada en la figura 3.2 inciso C) teniendo de nuevo la formación de los pliegues por hinchamiento generados gracias a la presencia del poliacrilato de sodio y la morfología rugosa característica del alginato.

Por otra parte, se presenta la figura 3.5 la cual permite ver más de cerca la morfología de la muestra 2/1/0.3.

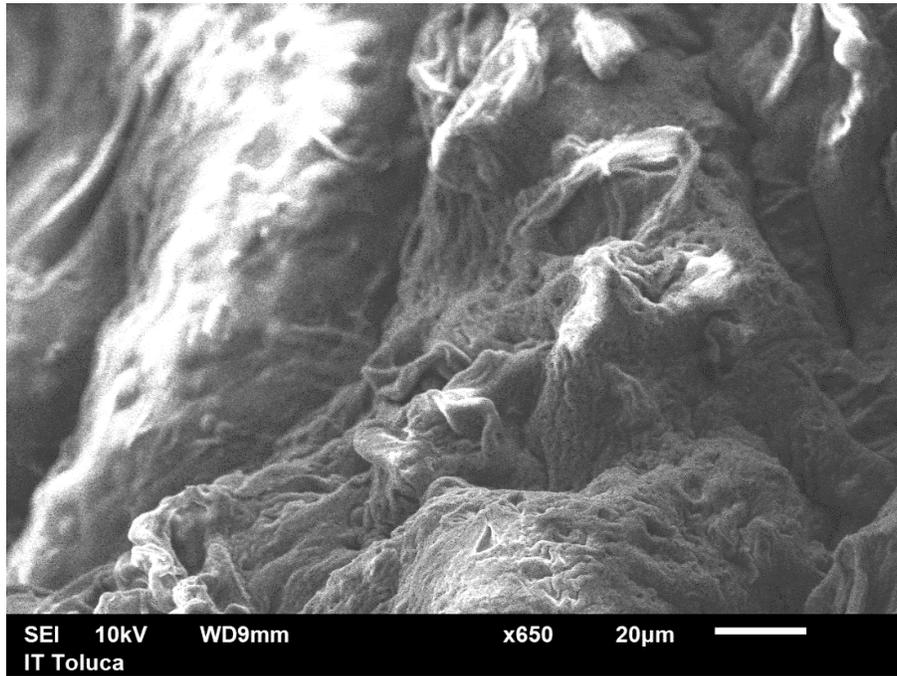


Figura 3.5 Micrografía de la perla, formación de poros

En la figura 3.5 se puede distinguir la formación de poros en la capa superficial del material, los cuales funcionaron como sitios activos donde podrá llevarse a cabo el intercambio catiónico. La formación de los poros, así como su distribución es similar a la presentada en la caracterización anterior dando a entender que ambas muestras tienen comportamientos similares. Por otro lado, se presenta la figura 3.6 la cual tiene por objetivo mostrar el interior de la perla en busca de poros internos.

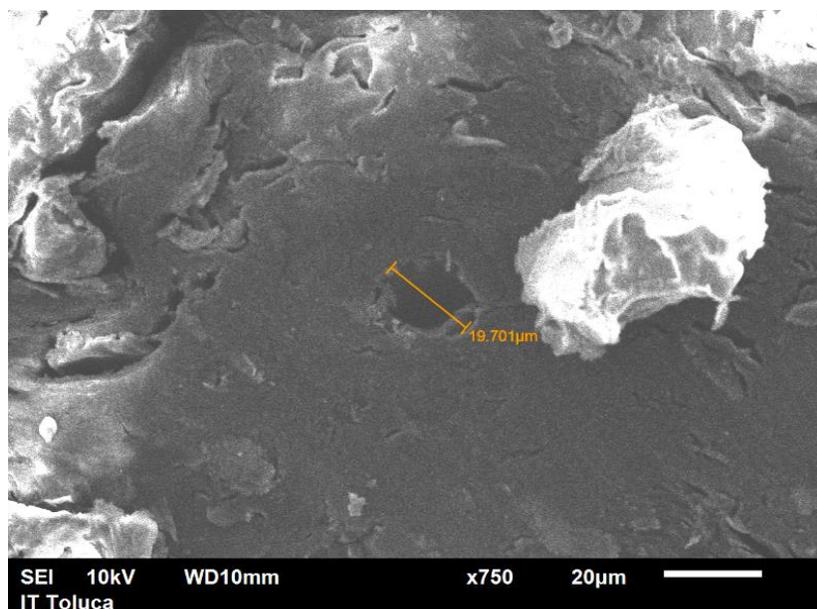


Figura 3.6 Formación de poro interno

En la figura 3.6 se observan poros y grietas en el interior con un diámetro aproximado a 20 micras, estos aumentan el área de contacto y por tanto la capacidad de adsorción.

Tabla 3.2 Análisis elemental de las perlas de la muestra 3

Elemento	AI-FP-PANa-CaCl ₂
	% peso
C	38.72 ± 0.75
O	54.92 ± 0.13
Na	0
Ca	6.36 ± 0.39

El análisis EDS mostró un % de calcio cercano del 6%, lo cual podría favorecer a la cantidad de material disponible para ser intercambiado. Eventualmente la cantidad de carbón reportado en esta ocasión es inferior a la presentada en la tabla 3.1 consecuencia del aumento de la presencia de calcio.

3.3 Cinética de adsorción para la selección del material

Se realizaron experimentos de cinética de adsorción para cada uno de los materiales con el objetivo de identificar al material con la mejor capacidad de remoción para su posterior uso. En la figura 3.7 se observan los resultados obtenidos para la remoción del Cu (II), Cd (II) y Pb (II).

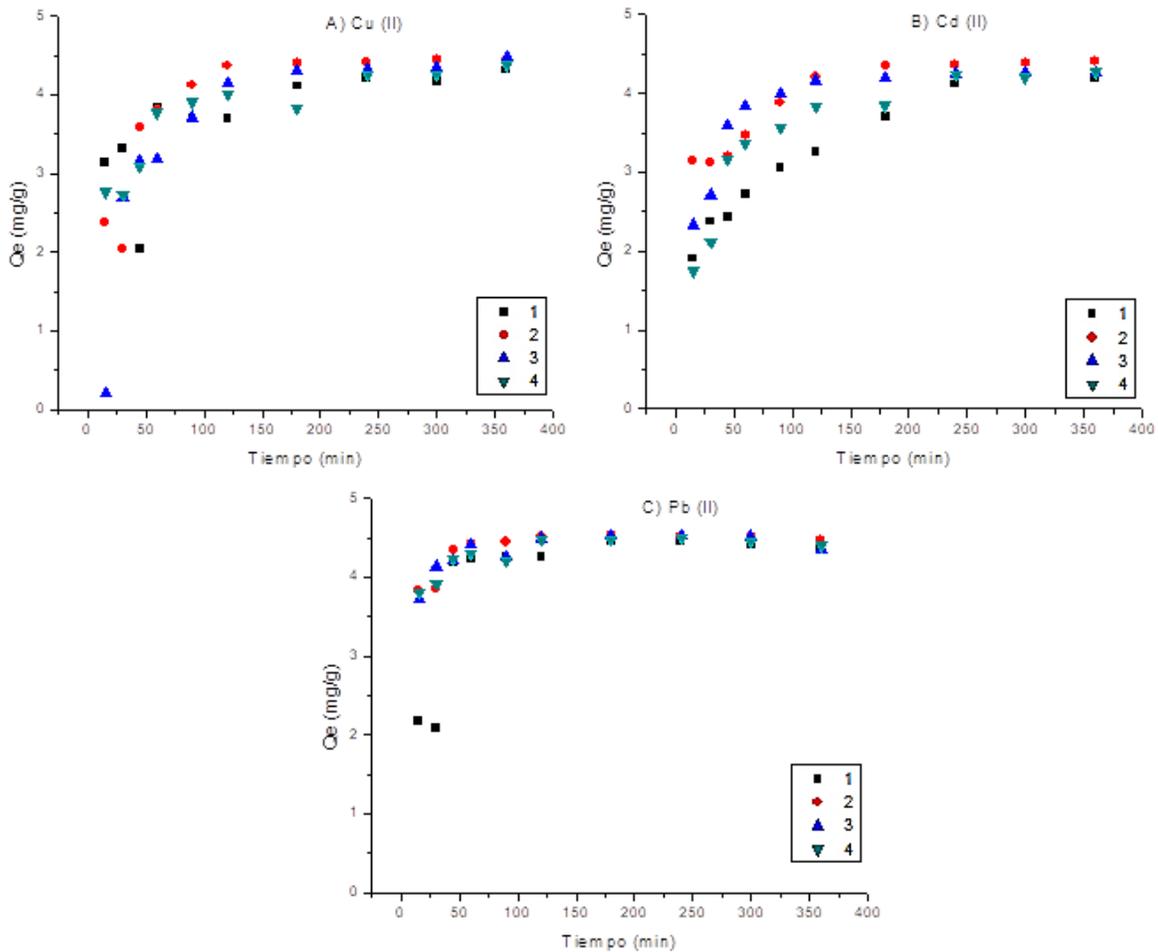


Figura 3.7 Cinéticas de remoción de A) Cu (II), B) Cd (II) y C) Pb (II)

Como se puede observar en la figura 3.7, los materiales presentan una velocidad de remoción semejante entre ellos a pesar de tener diferentes configuraciones. La velocidad de remoción al inicio del experimento es mayor debido a la cantidad de sitios disponibles en el material y por ende al pasar el tiempo la velocidad decrece por la menor disponibilidad de estos sitios. Los mejores resultados fueron los

obtenidos en los materiales 2 y 3 tomando en consideración la velocidad y la capacidad de remoción, llegando a un tiempo de equilibrio cercano a los 200 minutos, dichos materiales tuvieron un grado de correlación mayor a la presentada por los materiales 1 y 2, los cuales al terminar el periodo de agitación presentaron un leve desprendimiento de partículas.

3.4 Punto de carga cero (PCC)

Se determinó el punto de carga cero para conocer la distribución de las cargas en el composito y el valor de pH más adecuado para alcanzar una remoción eficiente de los iones metálicos, véase la figura 3.8.

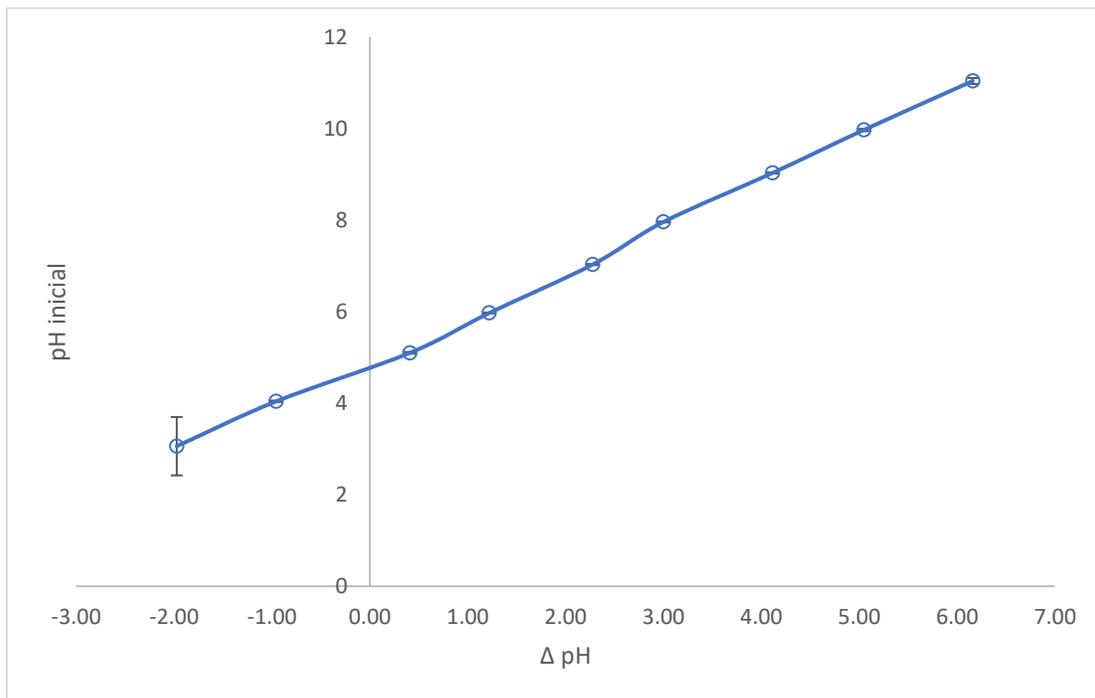


Figura 3.8 Determinación del punto de carga cero

En la figura 3.8 se puede observar que las respuestas obtenidas tienen un comportamiento lineal, esto indica que el comportamiento y la estructura de las perlas no se ven alterados o al menos no tienden a colapsar o generar comportamientos diferentes. El pH de punto de carga cero es 4.7, lo cual implica que se tiene la misma cantidad de sitios activos positivos y negativos (Amaringo &

Hormaza, 2013). Por lo tanto, se entiende que debajo de este valor la carga superficial del material que prevalece es positiva lo cual favorece el proceso de adsorción de especies cargadas negativamente. Por arriba de 4.7 se favorece a la adsorción de especies cargadas positivamente como es el caso de los iones metálicos objeto de estudio. Llevar el pH por debajo de 4.7 no es viable ya que existe una competencia por los sitios activos entre los iones metálicos y el ion H^+ y a valores más altos eventualmente existirá una disminución en la capacidad de adsorción conforme más básico sea el pH.

3.5 Cinética de hinchamiento

La cinética de hinchamiento permitió mediante diferencias de peso determinar la cantidad de agua retenida por el compuesto (figura 3.9).

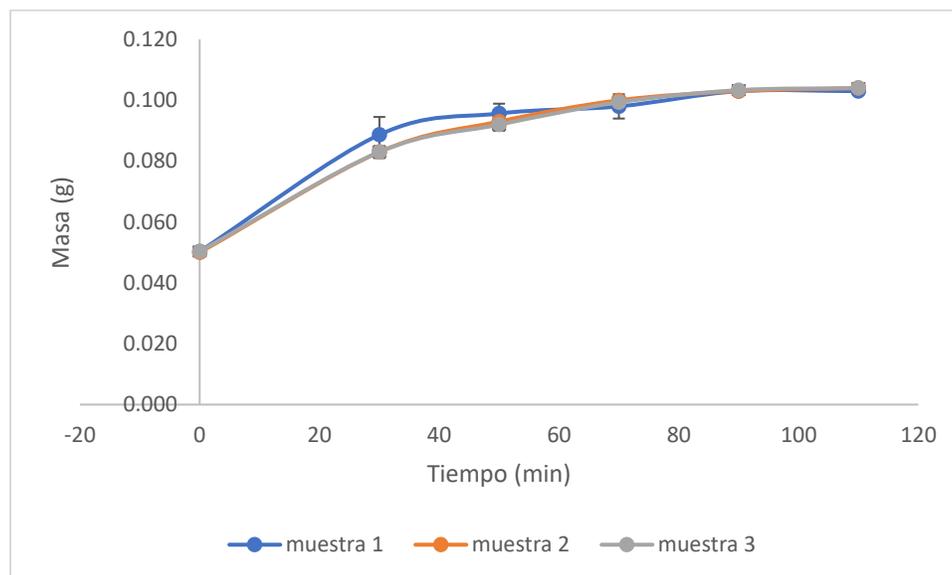


Figura 3.9 Cinética de hinchamiento para determinación de capacidad de retención de agua en el compuesto

En la figura 3.9, se puede ver el comportamiento individual de cada una de las tres muestras, se observó que las muestras detienen su capacidad de hinchamiento llegados los 90 minutos y habiendo llegado a los 0.104 gramos, es decir, duplicando

su peso inicial, por lo que el compuesto es capaz de retener 0.050 gramos lo cual se debe atribuir a la capacidad de hinchamiento del poliacrilato de sodio.

3.6 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

Se realizaron una serie de experimentos para determinar la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción del material 3, empleando soluciones multicomponente de Cu (II), Cd (II) y Pb (II), figura 3.10.

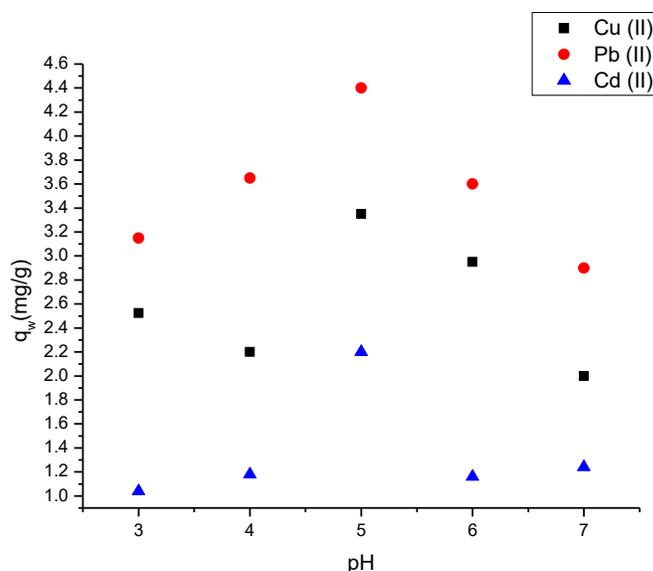


Figura 3.10 Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción

Los datos recogidos de los experimentos de variación de pH muestran que el material 3 a un pH 5 tiene la mayor capacidad de adsorción para cada uno de los tres iones metálicos, estos resultados refuerzan lo observado en los diagramas de especiación y en lo discutido por diferentes autores, donde el pH óptimo de trabajo se encuentra entre 4 y 7. Dado que a pH menores existe una mayor cantidad de iones H^+ el descenso en la capacidad de adsorción obedece a la competencia que existe entre los iones de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) contra los iones H^+ . El aumento en el pH ($pH > 6$) genera la aparición de hidróxidos de plomo, cobre y cadmio, lo cual

también afecta directamente la capacidad de adsorción ya que estas especies tienden a precipitar.

3.7 Cinética de adsorción

Se realizó una serie de experimentos para evaluar la capacidad máxima en el equilibrio en el proceso de adsorción del material 3 a partir de lo observado en la determinación del efecto del pH y siguiendo la metodología empleada por Luo *et al.*, 2019, para lo cual se consideró ajustar los datos obtenidos a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, como se observa en las figuras 3.11, 3.12 y 3.13.

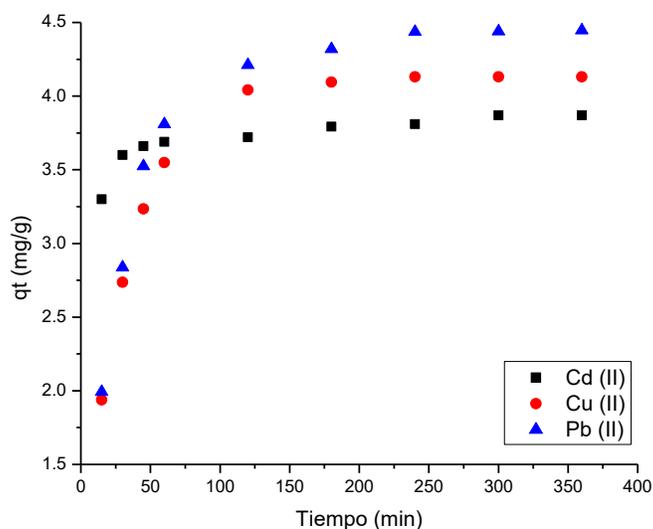


Figura 3.11 Cinéticas de adsorción para Cu (II), Cd (II) y Pb (II) a 20°C

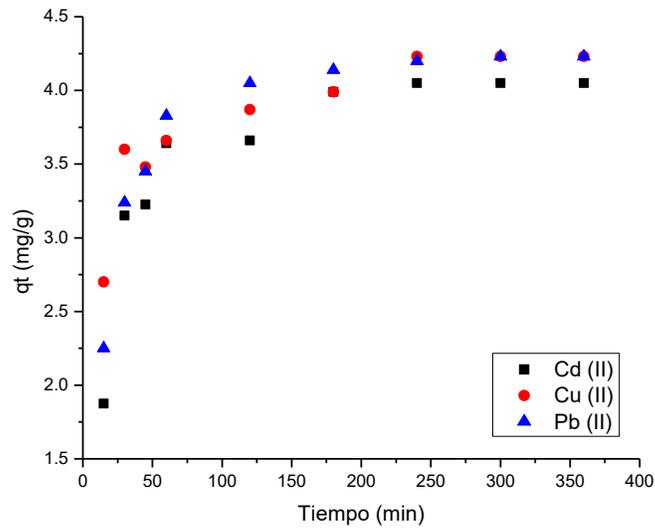


Figura 3.12 Cinéticas de adsorción para Cu (II), Cd (II) y Pb (II) a 30°C

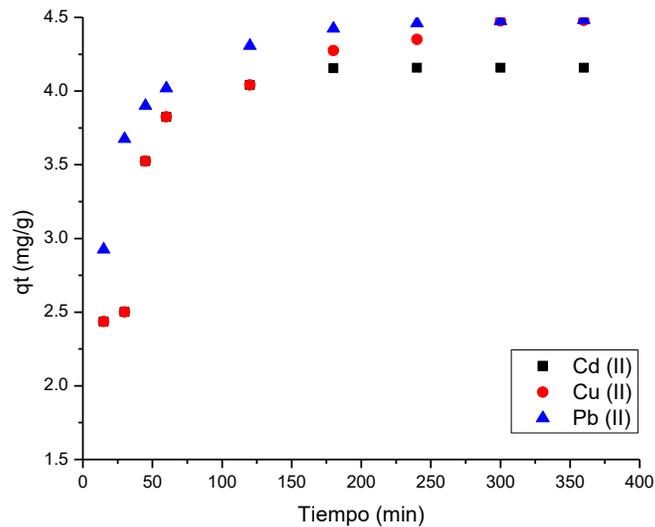


Figura 3.13 Cinéticas de adsorción para Cu (II), Cd (II) y Pb (II) a 40°C

Las figuras 3.11, 3.12 y 3.13 muestran los resultados obtenidos durante el proceso de adsorción competitiva para el Cu (II), Cd (II) y Pb (II) a 20°C, 30°C y 40°C. La velocidad de adsorción en los primeros minutos del experimento es mayor debido a la disponibilidad de los sitios activos, de igual forma al aumentar la temperatura, la

capacidad de adsorción mejoró considerablemente, especialmente para el caso del cadmio, ya que, a 20°C la capacidad de adsorción (4.0 mg/g) no es tan alta en comparación al plomo y al cobre ya que ambas están alrededor de 4.5 mg/g. Por otro lado, la diferencia entre 30°C y 40°C podría considerarse no tan relevante como para justificar un gasto energético mayor al que supondría mantener el agua a 30°C, es debido a esto que la mejor opción es mantener a 30°C la muestra problema. La disminución de la velocidad en los tres experimentos podría obedecer al decrecimiento en la disponibilidad de los sitios activos.

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos mediante el análisis de los datos al ser tratados con los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos de la adsorción de Cu (II), Cd (II) y Pb (II)

		Temperatura								
		20 °C			30°C			40°C		
		Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)
$q_{e \text{ exp}}$	(mg/g)	4.13	3.87	4.44	4.23	4.05	4.29	4.47	4.16	4.48
Pseudo primer orden	K_1	0.03	0.13	0.03	0.06	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06
	(1/h)									
	q_e	4.09	3.76	4.22	4.01	3.97	4.22	4.31	4.12	4.35
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.97	0.98	0.98	0.96	0.96	0.98
Pseudo segundo orden	K_2	0.01	0.10	0.013	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	(mg/g h)									
	q_e	4.46	3.86	4.57	4.27	4.28	4.55	4.60	4.42	4.60
	R^2	0.99	0.90	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.97	0.99

Con base en lo presentado en la tabla 3.3 se pudo establecer que el modelo de pseudo-primero orden generó valores de R^2 menores en comparación con los

obtenidos por el modelo de pseudo-segundo orden para los 3 metales a las tres diferentes temperaturas, con la excepción del Pb (II) y el Cd (II) a 20°C, por lo que el modelo de pseudo segundo orden es el más apropiado para describir de mejor manera el proceso de adsorción, el cual indica que la adsorción es de tipo químico. El proceso de adsorción llega a su equilibrio en un tiempo aproximado a 100 minutos, presentando una primera etapa donde la velocidad del proceso de adsorción aumenta rápidamente dentro de los primeros 60-80 minutos hasta alcanzar su equilibrio, estos resultados se asemejan a lo obtenido por Bo *et al.*, 2020 y Aziz *et al.*, 2020, donde gracias a un análisis mediante el modelo de Elovich se explicó teóricamente que el equilibrio para el caso del plomo y el cadmio se obtuvo en un tiempo cercano a los 60 minutos.

3.8 Isoterma de adsorción

Se realizaron experimentos de isotermas de adsorción para investigar el comportamiento del mecanismo de adsorción. Se emplearon dos modelos de isoterma de adsorción comúnmente utilizados para ajustar los datos experimentales, siguiendo la metodología presentada por Shan-Shan *et al.*, 2020, véase la figura 3.14.

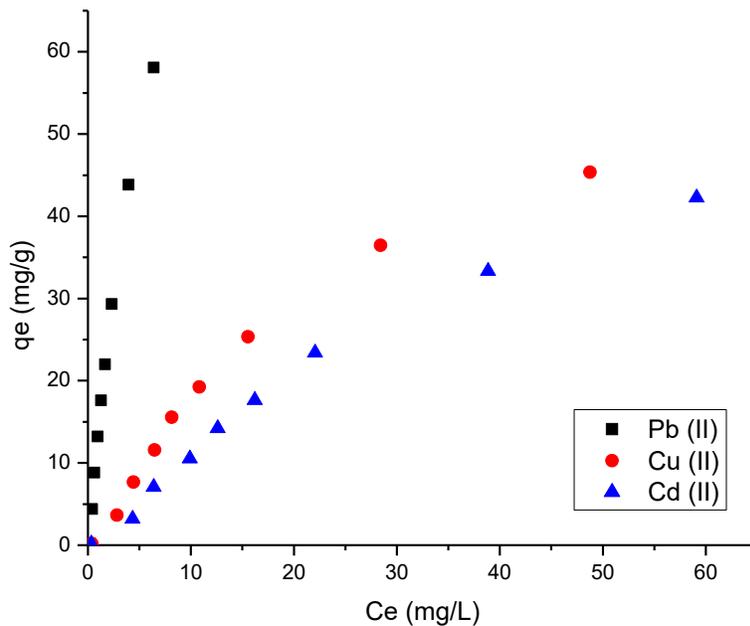


Figura 3.14 Isoterma de Cu (II), Pb (II) y Cd (II) a 30°C

Se observó que a partir de concentraciones bajas de los tres metales la cantidad de iones retenidos aumentó rápidamente debido a que la principal fuerza impulsora es el gradiente de concentración y a la cantidad de sitios disponibles. El coeficiente de correlación obtenido del modelo de Langmuir es mayor para los tres iones de Cu (II), Cd (II) y Pb (II), como se puede observar en la tabla 3.4. La competencia existente entre los tres metales tiene como resultado una mayor adsorción del ion Pb (II), esto se sustenta con lo obtenido en los experimentos de cinética de adsorción y es posible establecer que el material tiene una preferencia a remover este ion por sobre el Cu (II) y el Cd (II) en ese orden.

Tabla 3.4 Parámetros obtenidos en la isoterma de adsorción

Modelo		Parámetro		
		Cu (II)	Pb (II)	Cd (II)
Langmuir	q_m (mg/g)	79.22	144.42	98.85
	B	0.02	0.10	0.01
	R^2	0.99	0.99	0.99
Freundlich	K (mg/g)	3.72	14.13	2.07
	N	1.52	1.27	1.33
	R^2	0.97	0.98	0.98

Los resultados mostrados en la tabla 3.4 indican que el proceso tiende a mantener un valor de correlación más ajustado al modelo de Langmuir, sin embargo, la tendencia de los datos obtenidos se asemeja más al comportamiento del modelo de Freundlich, esto podría sugerir que se trata de un proceso donde se genera una multicapa molecular. Los resultados de las isotermas indican que el material adsorbente remueve el 84.5%, 78% y 97% de la concentración de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) en una solución multicomponente con concentración inicial de 100 mg/L.

CONCLUSIONES

La generación de un nuevo material adsorbente empleando AL-FP-PANa entrecruzado con CaCl_2 al 5% se sintetizó de manera exitosa, esto una vez comprobada su composición gracias a los experimentos de caracterización.

Los experimentos de cinética demostraron que el material 3, cuya composición 2/1/0.3 g por cada 100 mL de agua destilada, con un diámetro promedio de 1.579 ± 0.12 milímetros y con poros internos de 20 micrómetros era el más apropiado para seguir con la experimentación, gracias a su resistencia mecánica y a su capacidad de remoción de iones metálicos.

Se realizaron experimentos donde se varió el pH, la temperatura y la concentración inicial. Los resultados indican que el pH donde se obtiene la máxima capacidad de adsorción es 5. Por otro lado, la velocidad de adsorción más alta se obtuvo a 30°C , llegando al equilibrio aproximadamente a los 100 minutos.

Los resultados muestran que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor describe el proceso de adsorción con un R^2 promedio de 0.976. Los resultados de las isothermas indican que el material adsorbente remueve el 84.5%, 78% y 97% de la concentración de Cu (II), Cd (II) y Pb (II) en una solución multicomponente con concentración inicial de 100 mg/L. Debido a la tendencia de los datos el modelo seleccionado para describir el proceso es Freundlich por lo que la remoción se lleva a cabo mediante una interacción química.

REFERENCIAS

Ahamad, K. U., Singh, R., Baruah, I., Choudhury, H., & Sharma, M. R. (2018). Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. *Groundwater for Sustainable Development*, 7, 452–458. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2018.06.005>

Amaringo F.A. & Hormaza A.A. (2013). Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*.

Anwarul Hasan, G. M. M., Satter, M. A., Das, A. K., & Asif, Md. (2022). Detection of heavy metals in fish muscles of selected local fish varieties of the Shitalakshya River and probabilistic health risk assessment. *Measurement: Food*, 8, 100065. <https://doi.org/10.1016/J.MEAFOO.2022.100065>

Arcos, A. (2012) Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones Cu (II) en solución acuosa. (Tesis de maestría) Instituto Tecnológico de Toluca, México.

Arroyo, L., & Ruíz, D. (2018). Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Tesis de licenciatura, Fundación Universidad de América, Bogotá. Obtenido de <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6840/1/6132135-2018-2-IQ.pdf>

ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (06 de Mayo de 2016). ATSDR. Recuperado el 14 de Diciembre de 2020, de https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.html

Ayarza, J. (2014). Alginatos: 2000 usos de las algas submarinas. *Revista de química PUCP*, 28 (1-2), 19-23.

Ayarza, J. (2015). Extracción y caracterización de alginato de sodio procedente del alga parda *Macrocystis* sp. Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú.

Aziz, F., El Achaby, M., Lissaneddine, A., Aziz, K., Ouazzani, N., Mamouni, R., & Mandi, L. (2020). Composites with alginate beads: A novel design of nano-adsorbents impregnation for large-scale continuous flow wastewater treatment pilots. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27 (10), 2499-2508.

Bernal-Jácome, Luis Armando, Olvera-Izaguirre, Lizeth, Gallegos García, Marisol, Delgado-Delgado, Raúl, & Espinosa Rodríguez, Miguel Ángel. (2020). Adsorption of Lead (II) from Aqueous Solution Using Adsorbents Obtained from Nanche Stone (*Byrsonima Crassifolia*). *Journal of the Mexican Chemical Society*, 64(4), 301-315. Epub 04 de junio de 2021. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i4.1201>

Baird, C. (2018). *Química Ambiental* (Primera ed.). España: Reverte.

Bo, S., Luo, J., An, Q., Xiao, Z., Wang, H., Cai, W., Zhai, S., & Li, Z., (2020). Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119585. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119585.

Brower, J., Ryan, R., & Pazirandeh, M. (1997). Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater. *Environmental Science and Technology*, 31 (10), 2910-2914.

Cavicchiolo, M., Massabni, A., Heinrich, T., Costa-Neto, C., Abrao, E., Fonseca, B., Castellano, E., Corbi, P., Lustrì, W., & Leite, C. (2010). Pt(II) and Ag(I) complexes with acesulfame: Crystal structure and a study of their antitumoral, antimicrobial and antiviral activities. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104 (5) 533-540.

Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 307, 135545. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135545>

Chen, Y., Liao, R., Yu, C., & Yu, X. (2020). Sorption of Pb(II) on sodium polyacrylate modified bentonite. *Advanced Powder Technology*, 31(8), 3274-3286.

- Chen, Y., Qu, J., Sun, S., Shi, Q., Feng, H., Zhang, Y., Cao, S. (2020). Health risk assessment of total exposure from cadmium in South China. *Chemosphere*. 269, 128673.
- Choong, G., & Liu, Y. (2014). Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity. *Chemico-biological interactions*, 211, 54-65.
- Corral, N. (2019). Adsorbentes modificados con óxidos de hierro y aluminio para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Contreras Q., J. H., Trujillo, P., Hugo, A., Arias, O., Pérez, C., José, L., Delgado, F. (2010). Espectroscopía ATR-FTIR de Celulosa: Aspecto Instrumental y Tratamiento Matemático de Espectros. *e- Gnosis*. 8: 1-13.
- Díaz, G. (2017). Estudio de adsorción competitiva de Pb (II), Cu (II), Cr (tot) y Zn (II) en solución acuosa utilizando *lemna gibba*. Tesis profesional, Instituto Tecnológico de Toluca, Estado de México. Recuperado el 14 de Diciembre de 2020
- Eróstegui, C. P. (2009). Contaminación por metales pesados. *Revista científica ciencia médica*, 12, 45-46.
- Ely, A., Baudu, M., Kankou, Basly, J.P. (2011). Copper and nitrophenol removal by low-cost alginate/Mauritanian clay composite beads. *Chem. Eng. J.* 178, 168–174
- Fellenberg, G. (2000). *The chemistry of pollution* (3). New York: Jhon Wiley & Sons.
- Foust, K. Y., Wenzel, L., Clump, L., Maus, L., & Andersen, L. (1987). *Principios de operaciones unitarias* (2). México: Continental S.A.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418.
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 239-259. doi:doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019

González, A., Ingallinella, A., Pacini, V., Fernández, R., Sanguinetti, G., & Quevedo, H. (2014). Remoción de arsenico (As) y fluoruros (F-)en aguas subterráneas mediante coagulación, adsorción y doble filtración. Cuadernos del Curiam, 20.

Hasanpour, M., & Hatami, M. (2006). Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study. *Advances in Colloid and Interface Science*, 102247.

Hernández, H. K., Solache-Ríos, M., & Díaz-Nava, M. C. (2013). Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process, *Water, Air & Soil Pollution*.

Hernández, M., López, G., & García, A. (2005). Evaluación de derivados carboximetilados del alginato de sodio como superabsorbente. *Revista Cubana de Química*, XVII(3), 239-240. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543687096>

Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465. doi: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5

Hua, F., & Qian, M. (2001). Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism. *Journal Of Materials Huascience*, 36(3), 731-738. doi:10.1023/A:1004849210718

International Cadmium Association. (2006). International Cadmium Association. Recuperado en Diciembre de 2020, de <https://www.cadmium.org/cadmium-applications/nickelcadmium-batteries>.

Isawi, H. (2020). Using Zeolite/Polyvinyl alcohol/sodium alginate nanocomposite beads for removal of some heavy metals from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(6), 5691–5716. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2020.04.009>

Jarup, L., & Alfvén, T. (2004). Low level cadmium exposure, renal and bone effects-the OSCAR study. *Netherlands: BioMetals*, 17(5), 505-509. doi:10.1023/b:biom.0000045729.687 74.a1

Katime, I. (2001). Hidrogeles inteligentes. Grupo de nuevos materiales de la Universidad del País Vasco (EHU-UPV), Departamento de Química Física. Campus de Leioa. Obtenido de <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/katime.pdf>

Li, L., Liu, F., Jing, X., Ling, P., & Li, A. (2011). Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. *Water Research*, 45(3), 1177–1188. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.11.009>

Li, S. S., Song, Y. L., Yang, H. R., An, Q. da, Xiao, Z. Y., & Zhai, S. R. (2020). Modifying alginate beads using polycarboxyl component for enhanced metal ions removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 158, 493–501. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.05.038>

Linares, H. (2006). Tratamiento de aguas residuales por medio de un sistema de electrocoagulación-biosorción. Tesis de maestría en ciencias ambientales, Universidad Autónoma del Estado de México.

Liu, X., & Lee, D. (2014). Thermodynamic Parameters for Adsorption Equilibrium of Heavy Metals and Dyes from Wastewaters. *Bioresource Technology*, 160, 24-31 [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053](http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053)

López, A., & Aldana, A. (2019). Edible coatings based on sodium alginate and ascorbic acid for application on fresh-cut pineapple (*Ananas comosus* (L.) Merr).. *Agronomía Colombiana*, 37(3), 317-322. [doi:10.15446/agron.colomb.v37n3.76173](https://doi.org/10.15446/agron.colomb.v37n3.76173)

López, J., García, O., Grima, J., Ballesteros, B., & Pérez, M. (2001). Técnicas de biorrecuperación in situ en acuíferos contaminados por metales pesados. *Investigación, gestión y recuperación de acuíferos contaminados*, 233-243

Lu, P. & Hsieh, Y. L. (2010). Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals: Rod, Spheres, and Network. *Carbohydrate Polymers*. 82: 329-336.

Luo, H. Q, Yongkui Zhang, Yi Xie, Yulin Li, Man Qi, Runze Ma, Shihao Yang, Yabo Wang, Iron-rich microorganism-enabled synthesis of magnetic biocarbon for efficient adsorption of diclofenac from aqueous solution, *Bioresource Technology*, Volume

282, 2019, Pages 310-317, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.028>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241930375X>)

Medina, E. C., Hinojosa, A. M. G., & Rodríguez, A. V. (2011). Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la morinda citrocifolia L. Quivera. *Revista de Estudios Territoriales*, 13(2), 52-62.

Meitei, M. D., & Prasad, M. N. (2013). Lead (II) and calcium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 200-207. doi:doi:10.1016/j.jece.2013.04.016

Muñoz, J. (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada. Tesis , Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Lima.

Najafpour, G., Younesi, H., & Ismail, K. S. K. (2004). Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology*, 92(3), 251-260. doi:10.1016/j.biortech.2003.09.009

Nguyen, T., Ngo, H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., Li, Q., & Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585. doi:http://dx.doi.org/ 10.1016/j.biortech.2013.08.124

NOM-001-SEMARNAT-1996. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, SEMARNAT.

NOM-002-SEMARNAT-1996. (s.f.). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. *Diario Oficial de la Federación*, SEMARNAT.

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. *Secretaría de Salud*. *Diario Oficial de la Federación*, SEMARNAT.

O'Connell, D., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Biosource Technology*, 99 (15), 6709-6724.

Oladipo, A. & Gazi, M., (2014). Enhanced removal of crystal violet by low-cost alginate/acid activated bentonite composite beads: optimization and modelling using non-linear regression technique. *J. Water Process Eng.* 2, 43–52.

Orozco-Guareño, E., Hernández, S. L., Gómez-Salazar, S., Mendizábal, E., & Katime I. (2011). Study of acrylic terpolymeric hydrogels swelling in water and aqueous solutions containing lead (II) ions. *Revista mexicana de Ing. Química*, 10 (3), 465-470

Pamila, I. (2019). Remoción de arsénico y flúor del agua subterránea de Chihuahua mediante hidrogeles de quitosano sintetizados con radiación gamma. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Chihuahua, México.

Peña, D. (2016). Remoción de Cd por *Musa cavendishii*, L. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Planeación Urbana y Regional, Estado de México.

Petrović M., Šoštarić T., Stojanović M., Milojković J., Mihajlović M., Stanojević M., Stanković Slavka. (2016). Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 58, 407-416.

Puttipatkhachorn, S., Pongjanyakul, T., & Priprem, A. (2005). Molecular interaction in alginate beads reinforced with sodium starch glycolate or magnesium aluminum silicate, and their physical characteristic. *International Journal of Pharmaceutics*, 293, 51–62.

Kaiser, S., Saleemi, A. R., & Mahmood Ahmad, M. (2007). Heavy metal uptake by agro based waste materials. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10 (3), 409-416. doi:10.2225/vol10-issue3-fulltext-12

Qazanfarzadeh Zeinab. (2016). Properties of Whey Protein Isolate Nanocomposite Films Reinforced with Nanocellulose Isolated from Oat Husk. S0141-8130 (16)30623-7.

Rauf, M. K., Badshah, A., Gielen, M., Ebihara, M., de Vos, D., & Ahmed, S. (2009). Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity and anti-bacterial activity of some copper (I) complexes with N, N'-disubstituted thioureas. *Journal of inorganic biochemistry*, 103(8), 1135-1144

Reyes, S. (2017). Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita-amarillo 5 en solución acuosa. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México.

Rubio, D. I. C., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R., & Sandoval, J. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*, (13), 73-90.

Ruiz, J. (2018). Propuesta de diseño de un sistema de filtración por membranas para aguas oleosas provenientes de buques en la instalación portuaria puerto PIMSA S.A. Malambo, Atlantico. Tesis de maestría, Universidad El Bosque, Bogotá, Colombia.

Ruiz, L. (2017). Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales. Tesis de maestria, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

Sancha, A. (2002). Presencia de Cobre en Aguas de Consumo Humano: Causas, Efectos y Soluciones. Universidad de Chile, Santiago, Chile.

Sánchez, P. (2004). Estudio de la capacidad de sorción del alginato de calcio en la remoción de Cr (III) en competencia con Fe (III) presentes en soluciones acuosas. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México.

Sandoval, G. M. (2006). Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnica*, 1 (1), 77-99.

Santacruz, I., Nieto, M., & Moreno, R. (2005). Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico . Bol. Soc. Esp. Ceram. V. , 45-52.

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2020). Panorama Agroalimentario. Obtenido de https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2020/Atlas-Agroalimentario-2020

Shaheen, F., Badshah, A., Gielen, M., Dusek, M., Fejfarova, K., de Vos, D., & Mirza, B. (2007). Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic activity of new palladium (II) complexes with dithiocarbamate ligands: X-ray structure of bis (dibenzyl-1-S: S'-dithiocarbamato) Pd (II). Journal of organometallic chemistry, 692 (14), 3019-3026.

Shan-Shan, L., Yi-Li, S., Hua-Rong, Y., Qing-Da, A., & Shang-Ru, Z. (2020). Modifying alginate beads using polycarboxyl component for enhanced metal ions removal. International Journal of Biological Macromolecules. Obtenido de <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>. 493-501

Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P., & Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. Journal of Colloid and Interface Science, 275(1), 131–141. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.01.036>

Spiro, T. G., & Stiglianí, W. M. (2006). Química Medioambiental (2). Pearson Prentice Hall.

Tran, T. van, Nguyen, D. T. C., Nguyen, T. T. T., Nguyen, D. H., Alhassan, M., Jalil, A. A., Nabgan, W., & Lee, T. (2023). A critical review on pineapple (Ananas comosus) wastes for water treatment, challenges and future prospects towards circular economy. Science of The Total Environment, 856, 158817. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.158817>

Taylor, J., & Wiesner, M. (2002). Calidad y tratamiento del agua: Manual de suministros de agua comunitaria. AWWA (American Water Works Association). Mc Graw-Hill.

Valdivia, M. M. (2005). Intoxicación por plomo. *Revista peruana de medicina experimental y salud pública*, 18, 227.

Vena, G., Huayta, L., Delgado, P., Delgado, Y., & Zumarán, R. (2019). Biosorción del metal pesado Cd (II) para el tratamiento de efluentes mineros por medio del alginato de sodio. *Revista Boliviana de Química*, 36 (4), 148-156.

Xiang, H., Min, X., Tang, C. J., Sillanpää, M., & Zhao, F. (2022). Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103023. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.103023>

Yang, Q., Zhang, L., Wang, H., & Martín, J. D. (2022). Bioavailability and health risk of toxic heavy metals (As, Hg, Pb and Cd) in urban soils: A Monte Carlo simulation approach. *Environmental Research*, 214, 113772. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113772>

Yalcinkaya, Y., Arica, Y., Soysal, L., Denizli, A., Genc, O., & Bektas, S. (2002). Cadmium and Mercury Uptake by Immobilized *Pleurotus sapidus*. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(3), 441-452.

Zarazúa, G., Ávila-Pérez, P., Tejeda, S., Valdivia Barrientos, M., Zepeda Gómez, C., & Macedo Miranda, G. (2013). Evaluación de los metales pesados Cr, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb en sombrerillo de agua (*Hydrocotyle ranunculoides*) del curso del Río Lerma, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 17-24.

Zewail, T. M., & Yousef, N. S. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal* 54.1, 83-90.