



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA

TESIS

**“ADSORCIÓN DE Pb⁺² Y As⁺³ PRESENTES EN AGUA UTILIZANDO UN
COMPUESTO ORGANOMETÁLICO Y SU EFECTO EN LODOS
ACTIVADOS DE AGUAS RESIDUALES”**

PARA OPTAR AL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

ING. EVA MARÍA GIL GARCÍA

ASESOR:

**DRA. SUSANA RINCÓN ARRIAGA
DR. ALEJANDRO ZEPEDA PEDREGUERA**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO.

24 DE FEBRERO DE 2017



DEPENDENCIA: DIV. DE EST. DE POSG. E INV.
No. DE OFICIO: X-062/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

MÉRIDA, YUCATÁN A 08 DE FEBRERO DE 2017

C. EVA MARÍA GIL GARCÍA
PASANTE DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LOS
ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

De acuerdo al fallo emitido por su asesor la **Dra. Susana Rincón Arriaga**, su coasesor el Dr. Alejandro Zepeda Pedreguera y la comisión revisora integrada por la Dra. Elizabeth de la Luz Ortiz Vázquez y el Dr. Luis Fernando Cuevas Glory, considerando que cubre los requisitos establecidos en el Reglamento de Titulación de los Institutos Tecnológicos le autorizamos la impresión de su trabajo profesional con la TESIS:

“Adsorción de Pb⁺² y As⁺³ presentes en agua utilizando un compuesto organometálico y su efecto en lodos activados de aguas residuales”

ATENTAMENTE
IN HOC SIGNO VINCES


DR. DANIEL ARCÁNGEL LÓPEZ SAURI
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Archivo
DALS/fjaa.


S. E. P.
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE MÉRIDA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero dar gracias a Dios por guiarme siempre, iluminarme, darme la sabiduría y entendimiento para seguir este camino, por llenarme de fe y esperanza para culminar una meta más en mi vida, por mostrarme su grandeza a través de detalles, personas y experiencias.

Agradezco infinitamente a mis padres, Juan Gil y Eva García, por ser el pilar en mi vida, quienes me apoyan incondicionalmente en todo momento y lugar, porque a pesar de la distancia nunca existieron barreras para expresarme su infinito amor, su apoyo, su motivación, el contar siempre con su respaldo para seguir y cumplir mis metas, es algo invaluable y de lo cual siempre estaré agradecida. Gracias por darme alas y dejarme volar tan alto como pueda. Gracias a su ejemplo de vida y a su educación la cual ha sido fundamental en mi formación porque gracias a ello estoy aquí cumpliendo una meta más, con la mente llena de sueños y hambre de ser cada día mejor. Papás este logro es por ustedes y para ustedes.

Agradezco a mis hermanos, Juan A. Gil, Carlos A. Gil y Emmanuel Gil, por ser mis compañeros en este camino que se llama vida, por compartir experiencias inolvidables desde siempre, por hacerme sentir querida, apoyada y saber que siempre podré contar con ustedes.

Agradezco a mi prometido, Armando González, por su amor, paciencia, ánimo, motivación, por estar siempre al pendiente de mí, por apoyarme incondicionalmente y caminar a mi lado a donde vaya para seguir con mis sueños. Con todo mi amor gracias a ti, mi compañero de vida.

Agradezco a la familia Arcila Serrano, quienes me han hecho parte de ellos en esta ciudad, gracias por hacerme sentir en familia tan lejos de casa, por acogerme, abrirme las puertas de su casa, por brindarme su cariño y apoyo incondicional.

Quiero dar mis más sinceras gracias a mi asesora la Dra. Susana Rincón y a mi coasesor el Dr. Alejandro Zepeda, por ser mis guías en esta etapa de mi vida, por todas las lecciones aprendidas, por sus conocimientos compartidos, por exigirme a dar más. Pero principalmente, por brindarme la confianza y creer en mí para trabajar con ustedes, gracias por ayudarme a crecer profesionalmente.

Gracias también a la Dra. Elizabeth Ortiz, por ser parte de mi comité y por darme la oportunidad de formar parte de esta institución el Instituto Tecnológico de Mérida en un posgrado de calidad, mediante el programa 1000 jóvenes en la ciencia.

Gracias al Dr. Alberto Ordaz y al Dr. Frederic Thalasso, por facilitarme el laboratorio de Biotecnología del CINVESTAV Unidad Zacatenco y compartir sus conocimientos para poder realizar la parte experimental de micro respirometría de este trabajo.

Gracias al Dr. José María Rivera y al M.C. Alfredo Morales, por facilitarme el laboratorio de química en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana y por compartir sus conocimientos para realizar la síntesis del material empleados en este trabajo.

Gracias a los amigos que hice a lo largo de esta maestría, en el laboratorio y fuera de la escuela, por brindarme su amistad, su apoyo, por las vivencias y anécdotas compartidas. Gracias por hacer más amena mi estancia en este lugar.

Gracias también a mi familia y amigos que están en casa, por hacerme saber que siempre aún en la distancia podré contar con su apoyo, por sus palabras que llegaban en momentos precisos cuando las necesitaba y demostrarme que no existe distancia que acabe con el estima y cariño de verdad.

Gracias al Instituto Tecnológico de Mérida, a la Facultad de Ingeniería Química, a la Universidad Veracruzana, al CINVESTAV Unidad Mérida y Unidad Zacatenco, por facilitarme los medios para realizar los diferentes experimentos y estudios necesarios para poder llevar a cabo y culminar este proyecto.

Son tantas personas a las que quisiera nombrar mostrando mi agradecimiento. Sin embargo aunque no lo haga quiero darles las gracias por las aportaciones que han hecho a mi vida tanto profesional como personal porque de una u otra manera me han marcado y me han hecho crecer tanto personal como profesionalmente.

DEDICATORIA

Este trabajo de Tesis está dedicado:

A mis padres Juan Gil y Eva García.

A mis hermanos y sobrino Juan a. Gil, Carlos A. Gil, Emmanuel Gil y Aldo R. Gil.

A mi prometido Armando González.

Las personas que han sido el principal motor e impulso para culminar esta meta.

Con amor

Eva María Gil García

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el *Instituto Tecnológico de Mérida* bajo la dirección de la *Dra. Susana Rincón Arriaga* y con el apoyo del *Dr. Alejandro Zepeda Pedreguera* en las instalaciones del laboratorio de Biotecnología de la *Universidad Autónoma de Yucatán*. Esta investigación fue parte del Proyecto 577.16P financiado por el *Tecnológico Nacional de México (TNM)* con el apoyo de una beca concedida por el *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)* con número de referencia 665318.

Parte de este trabajo se presentó en la ICCPEB 2016: International Conference on Chemistry, Chemical, Process Engineering and Biotechnology, realizada en la ciudad de Miami, Florida, USA, los días 5 y 6 de diciembre de 2016, con el nombre “*Adsorption of Pb(II) with Metal-Organic Framework [Co₂(Btec)(Bipy)(DMF)₂]_n”*”

RESUMEN

El presente trabajo de tesis muestra la síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción de un material metalorgánico (MOF-Co) para la eliminación de Pb (II) y As (III) en medio acuoso. La máxima capacidad de adsorción fue evaluada mediante estudios de cantidad de MOF-Co, cinética de adsorción, efecto del pH e isothermas de adsorción. La cantidad mínima necesaria de MOF-Co para la adsorción de ambos metales fue de 0.0125 g. El estudio cinético mostró que la eliminación de Pb (II) y As (III) se llevó a cabo en un tiempo de 4 y 0.5 h, respectivamente, mostrando un comportamiento de pseudo-segundo-orden para ambos metales. Los datos de las isothermas de Pb (II) y As (III) se ajustaron al modelo de Langmuir obteniendo la máxima capacidad de adsorción de 769.23 mg/g (pH 5, 45 °C) y 120.48 mg/g (pH 10, 25 °C), respectivamente. Los materiales de MOF-Co después del proceso de adsorción presentaron cambios en la morfología detectados mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con un sistema de dispersión de energía de rayos X (EDX). La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) mostraron que el proceso de adsorción podría ser por atracción electrostática entre los sitios activos (oxígeno, amina) del material y los metales. Además del estudio de adsorción se evaluó el efecto inhibitorio del MOF-Co con y sin adsorción de los metales mediante el estudio de micro respirometría *in situ*, siendo de los primeros trabajos en evaluar dicho efecto en materiales tipo MOF con adsorción de metales, con el cual se evidenció que el MOF-Co no presentó efecto inhibitorio, el MOF-Co con adsorción de Pb (II) y As (III) presentó una inhibición de 26.4 y 0%, respectivamente. Los resultados de este trabajo demuestran que el MOF-Co tiene un alto potencial para aplicaciones en la protección del medio ambiente, especialmente con respecto a la eliminación de Pb (II) y As (III) presentes en aguas residuales.

ABSTRACT

The present work shows the synthesis, characterization and evaluation of the adsorption capacity of metalorganic material (MOF-Co) for Pb (II) and As (III) removal in aqueous médium. The maximum adsorption capacity was evaluated through studies of MOF-Co amount, adsorption kinetic, pH efecto and adsorption isotherms. The minimum amount necessary of MOF-Co for both metals adsorption was 0.0125 g. The kinetic study showed that the Pb (II) and As (III) removal was carried out at 4 and 0.5 h, respectively, showed a pseudo-second order for both metals. The isotherms data of Pb (II) and As (III) were fitted to the Langmuir model showing the maximum adsorption capacity of 769.23 mg/g (pH 5, 45 °C) and 120.48 mg/g (pH 10,25 °C), respectively. After adsorption process the MOF-Co material present changes in the morphology were detected using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) system. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that the adsorption process could be by electrostatic attraction between the active sites (oxygen, amine) of material and metals. Also the adsorption study, the inhibitory MOF-Co effect with and without metals adsorption was evaluated by the *in situ* microrespirometry method, this work was one of the first to evaluate this effect in materials like the MOF with metals adsorption, this estudy showed that the MOF-Co did not present an inhibitory effect, the MOF-Co with lead and arsenic adsorption presented an inhibition of 26.4 and 0%, respectively. The results of this work showed that MOF-Co has high potential for to applications in environmental protection, especially for Pb (II) and As (III) removal from wastewater.

ÍNDICE

CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 OBJETIVOS	30
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	30
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
CAPÍTULO II	31
MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1 REACTIVOS	31
2.2 EQUIPOS.....	31
2.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF-Co.....	32
2.4 ADSORCIÓN DE METALES EN MOF	32
2.4.1 Cantidad de MOF.....	32
2.4.2 Cinética de eliminación de adsorción.....	33
2.4.3 Efecto del pH en la eliminación de Pb ⁺² y As ⁺³	35
2.4.4 Isotermas de adsorción.....	35
2.4.4.1 Modelo de Langmuir	36
2.4.4.2 Modelo de BET	37
2.4.4.3 Modelo de Freundlich	38
2.5 EFECTO DEL MOF-Co EN LODOS ACTIVADOS DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA TÉCNICA DE MICRO RESPIROMETRÍA	38
2.5.1 Cultivo mixto heterótrofo	38
2.5.2 Sistema de micro reactor	39
2.5.3 Montaje experimental.....	40
2.5.4. Método de respirometría.....	42
2.5.4.1 Determinación de k _{La}	42
2.5.4.2 Estudios de inhibición mediante la técnica de micro respirometría.....	43

ÍNDICE

2.5.5 Interpretación de datos	43
CAPITULO III	46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
3.1 SÍNTESIS DE MOF-Co	46
3.2 CANTIDAD DE MATERIAL	47
3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	49
3.3.1 Cinética para Pb (II)	49
3.3.2 Cinética para As (III)	50
3.3.3 Modelos cinéticos para Pb (II)	53
3.3.4 Modelos cinéticos para As (III).....	53
3.4 DETERMINACIÓN DEL pH	55
3.4.1 Efecto de pH para Pb (II)	55
3.4.2 Efecto de pH para As (III)	56
3.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	57
3.5.1 Isotermas de Pb (II)	58
3.5.1 Isotermas de As (III).....	61
3.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	64
3.6.2 Análisis XPS	67
3.6.3 Análisis SEM-EDX	69
3.7 EFECTO DEL MOF-Co EN LODOS ACTIVOS DE AGUAS RESIDUALES SINTÉTICAS.....	72
3.7.1 Funcionamiento del sistema de micro reactores con MOF-Co	72
3.7.2 Estudios respirométricos para evaluar el efecto inhibitorio	73
3.8 CONCLUSIONES.....	81
ANEXOS	82
BIBLIOGRAFÍA	91

TABLAS

Tabla 1.1. Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.	4
Tabla 1.2. Límites máximos permisibles de desecho industrial de la NOM-002-SEMARNAT-1996.	13
Tabla 1.3. Materiales utilizados en la adsorción de metales pesados.....	15
Tabla 1.4. Adsorción de metales pesados con MOF.....	22
Tabla 2.1. Condiciones experimentales en el sistema de micro reactores.....	41
Tabla 3.1. Cantidad de materiales para adsorción.	47
Tabla 3.2. Efecto del MOF-Co en el k_{La}	72
Tabla 3.3. Efecto del MOF-Co con Pb (II) y As (III).	76
Tabla 3.4. Datos cinéticos de experimentos micro respirométricos.....	79

FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química de los ligandos: a) TMU-4, b) TMU-5 y c) TMU-6.....	23
Figura 1.2. Representación de los poros de a) TMU-4, b) TMU-5 y c) TMU-6; destacando los grupos azina (en azul). Átomos de hidrógeno (moléculas de DMF se omiten por claridad).....	23
Figura 1.3. Ilustración esquemática de la síntesis del nanocompuesto MOF-DHz....	26
Figura 1.4. MOF-Co; a) Coordinación de btcc, b) Coordinación alrededor de Co (II) (se omiten átomos de hidrógeno).....	28
Figura 2.1. Conjunto de marcha del sistema de micro-reactor. A) Sistema de micro reactores, B) Sensores de lectura, C) PC y D) Incubadora de agitación.....	39
Figura 3.1. a) MOF-Co, b) Cristales de MOF-Co visto a través del microscopio.....	46
Figura 3.2. Evaluación del rendimiento en función de la cantidad de MOF-Co.....	48
Figura 3.3. Tiempo de adsorción de Pb (II) con respecto a la concentración final. ...	49
Figura 3.4. Cinética de adsorción de As (III) rendimiento contra tiempo (6 h).....	51
Figura 3.5. Cinética de adsorción de As (III) rendimiento contra tiempo (0.5 h).....	51
Figura 3.6. Rendimiento de la adsorción de Pb (II) en función del pH.	56
Figura 3.7. Rendimiento de la adsorción de As (III) en función del pH.....	56
Figura 3.8. Isotermas de adsorción de Pb (II).	58
Figura 3.9. Isotherma de Langmuir en adsorción de Pb (II).	59
Figura 3.10. Isotherma de BET en adsorción de Pb (II).	59
Figura 3.11. Isotherma de Freundlich en adsorción de Pb (II).....	60
Figura 3.12. Isotermas de adsorción de As (III).....	61
Figura 3.13. Isotherma de Langmuir en adsorción de As (III).	62
Figura 3.14. Isotherma de Freundlich en adsorción de As (III).....	62
Figura 3.15. Isotherma de BET en adsorción de As (III)	63

Figura 3.16. Espectro FTIR de MOF-Co sin adsorción de metales.	65
Figura 3.17. Espectro FTIR del MOF-Co con adsorción de Pb (II).	65
Figura 3.18. Espectro FTIR del MOF-Co con adsorción de As (III).	66
Figura 3.19. Espectro XPS de MOF-Co sin adsorción de metales.	67
Figura 3.20. Espectro XPS a) MOF-Co con adsorción de Pb (II), b) Pb región 4f.	68
Figura 3.21. Espectro XPS a) MOF-Co con adsorción de As (III), b) As región 3d. ..	68
Figura 3.22. a) Morfología del MOF-Co, b) Análisis elemental EDX.	69
Figura 3.23. a) Morfología del MOF-Co después de la adsorción de Pb (II), b) Análisis elemental EDX.	70
Figura 3.24. a) Morfología del MOF-Co después de la adsorción de As (III), b) Análisis elemental EDX.	70
Figura 3.25. a) MOF-Co, b) MOF-Co con adsorción de Pb (II), c) MOF-Co con adsorción de As (III).	71
Figura 3.26. Respirograma típico de experimentos con biomasa y diferentes pulsos de sustrato.	73
Figura 3.27. Gráfica de OUR'_{exmax} del proceso de lodos activados.	74
Figura 3.28. Gráfica de OUR'_{exmax} contra S_p del control.	75
Figura 3.29. Linealización de Gráfica de Monod mediante Hanes Woolf del proceso de aguas residuales.	75

ANEXOS

Anexo 1. Determinación de la cantidad del MOF-Co para adsorción de Pb (II) y As (III).....	82
Anexo 2. Resultados de la cinética de adsorción para Pb (II).	82
Anexo 3. Cinética de adsorción de Pb (II) rendimiento contra tiempo (6 h).	83
Anexo 4. Resultados de la cinética de adsorción para As (III).	83
Anexo 5. Resultados de la cinética de adsorción para As (III).	84
Anexo 6. Cinética de adsorción de As (III) concentración final contra tiempo (0.5 h).84	
Anexo 7. Resultados de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden para adsorción de Pb (II).....	85
Anexo 8. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primer-orden para adsorción de Pb (II).....	85
Anexo 9. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-segundo-orden para adsorción de Pb (II).....	86
Anexo 10. Resultados de los modelos cinéticos de adsorción de Pb (II).	86
Anexo 11. Resultados de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden para adsorción de As (III).	87
Anexo 12. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primer-orden para adsorción de As (III).....	87
Anexo 13. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-segundo-orden para adsorción de As (III).	88
Anexo 14. Resultados de los modelos cinéticos de adsorción de As (III).	88
Anexo 15. Resultados de pH para adsorción de Pb (II).	89
Anexo 16. Resultados de pH para adsorción de As (III).....	89
Anexo 17. Datos de isothermas de adsorción de Pb (II).	90
Anexo 18. Datos de isothermas de adsorción de As (III).	90

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente las industrias dedicadas a la fabricación de pinturas, plástico, vidrio, baterías, cerámica, metales, productos químicos, entre otras, han contribuido en gran medida a la generación de residuos de las aguas de desecho, estos residuos están conformados por sólidos, grasas, aceites, materia orgánica e inorgánica, metales pesados, entre los que destacan el mercurio, plomo, arsénico, cobre, cadmio, etc.

El agua residual que proviene de la industria es la que genera mayor concentración de metales pesados, entre los que se encuentran el Pb (II) y el As (III) de los cuales se han reportado efluentes con concentraciones de 200 a 500 mg/L de Pb (II) y 100 mg/L de As (III) en las aguas residuales, por lo que se han establecido límites máximo de desecho industrial y límites máximos permisibles para el consumo humano ya que si se llegan a consumir cantidades mayores a estos límites pueden llegar a ser tóxicos causando afecciones en el organismo pues están clasificados como cancerígenos por el Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer (CIIC) adicional a que son causantes de otros efectos negativos en el ser humano.

Además de causar afecciones en el ser humano alteran los procesos biológicos ya que reducen la actividad enzimática generando interacciones entre el metal y la enzima o entre el metal y los grupos funcionales amino y carboxilo causando la disrupción de la estructura por lo tanto la función de las proteínas. Una técnica eficiente para evaluar los efectos inhibitorios de los metales pesados es la respirometría, la cual es fácil, eficiente y de bajo costo, además de presentar resultados en tiempo real.

Debido a la problemática que causan las elevadas concentraciones de los metales pesados se han empleado distintos métodos para su eliminación, de los cuales los métodos comúnmente utilizados son a partir de soluciones acuosas entre los que se incluyen intercambio iónico, electro-flotación, ósmosis inversa, filtración de membrana, tratamiento electroquímico y recuperación por evaporación. Sin embargo estas

técnicas presentan desventajas y limitaciones significativas para su aplicación, como la generación de lodos o residuos que presentan bajos rendimiento y costos elevados. Por lo que la adsorción es uno de los métodos que más se ha empleado en los últimos años debido a su fácil y bajo costo de operación.

El método de la adsorción ha generado una gran variedad de investigaciones empleando diferentes materiales entre los que se encuentran bioadsorbentes, nanotubos de carbono, zeolitas, compuestos modificados, etc. Sin embargo, aún sigue siendo un desafío el desarrollo de materiales eficientes en este ámbito. Por lo que existe la necesidad de buscar un material que sea de costos accesibles, que presente elevada capacidad de adsorción y que sea amigable con el medio ambiente. En base a ello en investigaciones recientes se han empleado nuevos materiales para la adsorción de metales, los Metal Organic Framework (MOF por sus siglas en inglés) los cuales presentan características particulares como su elevada área superficial de (1492.19 m²/g hasta 7,000 m²/g), gran tamaño de poro (1.04 nm, 2.9 nm) y estabilidad térmica. Estos materiales han presentado mejores rendimientos en comparación con los otros materiales empleados, de los cuales existen escasos estudios sobre la aplicación de los MOFs en la adsorción de metales pesados en medio acuoso. Aunado a ello, los estudios realizados hasta el momento únicamente se basan en la eliminación de los metales en el agua, sin considerar los posibles daños inhibitorios o tóxicos que pueda provocar el MOF después de haber sido utilizado como material adsorbente.

Es por ello que en el presente estudio se evaluó la capacidad adsorbente del MOF-Co₂(btec)(bipy)(DMF)₂ (MOF-Co) en la adsorción de Pb (II) y As (III) en medio acuoso además de evaluar el efecto inhibitorio del MOF-Co antes y después del proceso de adsorción a través de estudios de respirometría *in situ* con lodos provenientes de aguas residuales sintéticas.

1.1 ANTECEDENTES

El agua dulce conforma el 2.5% del agua total presente en el planeta tierra, de la cual el 68.7% son glaciares, el 30.1% es agua subterránea, el 0.4% es agua de la superficie y atmosférica, y el 0.8% permafrost. Del agua superficial el 69% se utiliza para la agricultura, el 10% para uso doméstico y el 21% es para uso industrial, por lo que después de su uso se convierte en agua residual.¹

El agua residual es la que resulta después de haber tenido un uso doméstico o industrial haciéndola inservible para uso directo, la principal característica de esta agua es que se torna de un color negro por lo que también se hace referencia a ella como agua negra.

Dentro de los contaminantes que contiene el agua residual se encuentran desechos humanos, restos de comida, aceites, jabones, químicos, sustancias contaminantes que se desprenden de las calles, estacionamientos, materia orgánica, materia inorgánica, metales como el arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), plutonio (Pu), antimonio (Sb), talio (Tl), uranio (U), cobre (Cu), cromo (Cr), platino (Pt), níquel (Ni), entre otros. Se ha informado, que en términos de la cantidad de agua necesaria para diluir dichos residuos, la toxicidad de todos los metales pesados excede la toxicidad total, producto combinado de los residuos radiactivos y orgánicos generados. Los principales contribuyentes a la contaminación ambiental de metales tóxicos se componen de fuentes antropogénicas y de la industria tales como galvanización, metalúrgico, metal brillante, galvanoplastia, minería, las industrias de generación de energía, del petróleo y la curtiduría estos metales provocan efectos tóxicos si se encuentran en altas concentraciones y superan el límite de tolerancia del organismo, sin embargo, si las concentraciones son bajas, no causan desorden de deficiencia.^{2,3} En la Tabla 1.1 se muestran las principales industrias portadoras de estos residuos.⁴

Tabla 1.1. Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.⁴

COMPUESTO	EMISORAS
Arsénico y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%) Producción de cemento y materiales cerámicos (18%) Plantas de procesado de residuos peligrosos (10%)
Cadmio y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)
Cloruros	Plantas de combustión (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%) Industria Química Orgánica de base (20%)
Cromo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)
Cobre y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%) Industria Química Orgánica de base (12%) Plantas de combustión (12%)
Cianuros	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y Sinterización de minerales metálicos (80%) Industria Química Orgánica de base (10%)
Fluoruros	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria Química Orgánica de base (17%)
Plomo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%)

	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%) Industria Química Orgánica de base (12%) Refinerías de petróleo y gas (12%)
Mercurio y sus compuestos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%) Industria Química Orgánica de base (14%)
Níquel y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%) Industria Química Orgánica de base (13%)
Compuestos orgánicos de estaño	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%)
Fósforo	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%) Industria Química Orgánica de base (22%) Industria de la madera y papel (18%) Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)
Zinc y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%) Industria Química Orgánica de base (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%) Industria de la madera y papel (11%)

Entre los metales pesados con mayor grado de toxicidad se encuentran el mercurio, el cadmio, el plomo y el arsénico los cuales causan más daño al organismo del ser humano, debido a que estos son abundantes en la corteza terrestre y pueden ser emitidos en lugares donde las personas tienen contacto con ellos, además de ser empleados en procesos industriales y agrícolas, ya que los metales pueden ser absorbidos por organismos y microorganismos vivos teniendo interacción con componentes celulares vitales como proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e interferir

en su funcionamiento causando efectos severos de salud y fisiológicos. Lo que puede provocar entre otras cosas una inhibición de procesos metabólicos y una disminución de la síntesis del ATP.⁵

Por su parte el plomo y el arsénico son una grave amenaza para la salud del ser humano y el medio ambiente debido a su no biodegradabilidad, toxicidad, la presencia extendida y la tendencia a acumularse en los organismos vivos.⁶

De manera particular el arsénico (As) es un elemento distribuido extensamente por toda la corteza terrestre, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos, se presenta bajo la forma química de As (III) y As (V) fundamentalmente. Los compuestos de arsénico se utilizan comercialmente, así como en la industria, principalmente como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores. La principal fuente de arsénico del agua de consumo es la disolución de minerales y menas de origen natural, excepto en las personas expuestas al arsénico por motivos laborales, la vía de exposición más importante es la vía oral, por el consumo de alimentos y bebidas.

En ciertas regiones, las fuentes de agua de consumo, particularmente las aguas subterráneas, pueden contener concentraciones altas de arsénico, por lo que el consumo de estas altas concentraciones de arsénico afecta significativamente a la salud debido a que estudios toxicológicos del arsénico han demostrado que no es esencial en el ser humano y es una de las pocas sustancias que se ha demostrado que producen cáncer en el ser humano por el consumo de agua potable. Existen estudios epidemiológicos que muestran que el consumo de cantidades de 0.05 mg/L de arsénico en el agua potable está relacionado causalmente con el desarrollo de cáncer en varios órganos, en particular de la piel, la vejiga y los pulmones. Las enfermedades producidas por el arsénico, como el cáncer, constituyen un problema significativo de salud pública en varias partes del mundo. Dado que la reactividad y toxicidad del arsénico inorgánico trivalente es mayor que la del arsénico inorgánico pentavalente, se cree que la forma trivalente es la cancerígena. Sin embargo, aún

existe incertidumbre y controversia sobre el mecanismo de la acción cancerígena y sobre la forma de la curva de dosis respuesta para ingestas bajas. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) clasifica los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo 1 (cancerígenos para el ser humano) basándose en la existencia de pruebas suficientes de su capacidad cancerígena en seres humanos y de pruebas limitadas en animales.⁷

Por otro lado, el plomo se utiliza principalmente en soldaduras, aleaciones y baterías. Debido a la disminución del uso de aditivos con plomo en la gasolina y de soldaduras con plomo en la industria alimentaria sus concentraciones en el aire y los alimentos están disminuyendo y es mayor la proporción de la ingesta por el agua de consumo respecto de la ingesta total. El plomo que se encuentra en el agua de grifo rara vez procede de la disolución de fuentes naturales, sino que proviene principalmente de instalaciones de fontanería domésticas que contienen plomo en las tuberías, las soldaduras, los accesorios o las conexiones de servicio a las casas. La cantidad de plomo que se disuelve de las instalaciones de fontanería depende de varios factores como el pH, la temperatura, la dureza del agua y el tiempo de permanencia del agua en la instalación. El plomo es más soluble en aguas blandas y ácidas ya que en soluciones básicas con un pH mayor a 7 tiende a precipitar.⁸

El plomo en el ser humano, se puede transferir a través de la placenta desde la duodécima semana de gestación y continuar durante todo el desarrollo. Los niños de corta edad absorben 4 o 5 veces más plomo que los adultos y la semivida biológica del plomo puede ser considerablemente más alta en los niños que en los adultos. El plomo es una sustancia tóxica general que se acumula en el esqueleto. Los lactantes, los niños de hasta 6 años y las mujeres embarazadas son las personas más vulnerables a sus efectos adversos para la salud. En niños, con concentraciones sanguíneas de plomo de tan sólo 5 µg/dl, se ha observado inhibición de la actividad de la δ-aminolevulínico-deshidratasa (porfobilinógeno-sintasa, una de las enzimas principales que intervienen en la biosíntesis del grupo hemo), aunque no se ha asociado ningún efecto adverso a su inhibición en estas concentraciones.

El plomo también interfiere con el metabolismo del calcio, tanto directamente como por interferencia con el metabolismo de la vitamina D. Estos efectos se han observado en niños con concentraciones sanguíneas de plomo de 12 a 120 µg/dl y no hay pruebas de que exista un umbral, además es tóxico tanto para el sistema nervioso central como para el periférico e induce efectos neurológicos extraencefálicos y efectos conductuales. Se han comprobado mediante métodos electrofisiológicos efectos sobre el sistema nervioso central en niños con concentraciones sanguíneas de plomo mucho menores que 30 µg/dl. En conjunto, las pruebas obtenidas en estudios indican que hay asociaciones estadísticamente significativas entre concentraciones sanguíneas de plomo de 30 µg/dl o mayores y una disminución de unos cuatro puntos en el coeficiente intelectual de los niños. Otros estudios sugieren que la exposición prenatal al plomo puede tener efectos precoces en el desarrollo mental que no persisten hasta los cuatro años de edad.

Investigaciones realizadas en primates apoyan los resultados de los estudios mencionados anteriormente sobre el plomo, ya que se han observado efectos significativos conductuales y cognitivos tras exposiciones posnatales que ocasionaron concentraciones sanguíneas de plomo de 11 a 33 µg/dl. El CIIC ha clasificado el plomo y los compuestos inorgánicos de plomo en el Grupo 2B (posiblemente cancerígenos para el ser humano). No obstante, hay pruebas de estudios en personas de que pueden producirse efectos neurotóxicos adversos distintos del cáncer con concentraciones de plomo muy bajas y un valor de referencia basado en estos otros efectos también protegerá de los efectos cancerígenos.

El cuerpo humano contiene aproximadamente 120 mg de plomo. Alrededor del 10-20% del plomo es absorbido por los intestinos. Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. Generalmente los efectos del envenenamiento por plomo son neurológicos o teratógenos. El plomo orgánico causa necrosis de neuronas. El plomo inorgánico crea degeneración axónica. Ambas especies de plomo causan edema cerebral y congestión. Los compuestos orgánicos del plomo se absorben rápidamente y por lo tanto suponen un mayor riesgo ya que

pueden ser cancerígenos. Las mujeres son generalmente más susceptibles al envenenamiento que los hombres ya que puede causar alteraciones menstruales, infertilidad y aumenta el riesgo de aborto. Los fetos son más susceptibles al envenenamiento por plomo que las madres, e incluso los fetos protegen a la madre del envenenamiento por plomo.⁷ La toxicidad del plomo tiene lugar cuando los iones de plomo reaccionan con grupos tiol en proteínas como enzimas y éstas se quedan activadas y además de eso también puede interaccionar con otros iones metálicos.⁹

Como se ha descrito anteriormente estos metales pesados además de ser tóxicos para los seres humanos también alteran procesos biológicos microbianos que existen en la naturaleza así como los ciclos biogeoquímicos debido a que se encuentran en el agua como iones o formando compuestos y son solubles en ella, siendo más propensos a ser absorbidos.⁵ Las alteraciones pueden ser tóxicas o inhibitorias, esto ocurre si se presenta un enlace entre el metal y la enzima, ocasionando la disrupción de la estructura y la actividad enzimática, éstas interacciones entre las bacterias y los metales pueden ocurrir a nivel extracelular, en la superficie bacteriana o intracelularmente.¹⁰

El modelo de ion-actividad libre describe que el transporte de los metales a través de las membranas celulares, se produce rápidamente y se establece un pseudo-equilibrio entre especies metálicas en la solución a granel y en las superficies microbianas, también se atribuye a que el modo de acción para los metales es principalmente a través de la interacción intracelular de grupos funcionales que destruye la estructura y función de las proteínas.¹¹

Existen varios métodos para evaluar el efecto de los metales pesados en procesos biológicos como lo son DBO₅ (Demanda Biológica de Oxígeno), Microtox, Zahn-Wellens. La DBO₅ es un método en donde la biomasa procedente de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) se introduce dentro de la muestra contaminada durante 5 días, en el método de Zahn-Wellens también se introduce la biomasa procedente de una PTAR pero con aireación continua durante 28 días, ambas

técnicas con condiciones de temperatura y pH controlados. Sin embargo, las condiciones de prueba de ambos ensayos son claramente diferentes a las de una PTAR debido a que el tiempo de retención hidráulico (TRH) con frecuencia se establece menor a 40 horas, por lo que los resultados de prueba de estos métodos podrían ser sobreestimados especialmente cuando el afluente contiene sustancias tóxicas o inhibitorias, ya que en 5 o 28 días la materia orgánica biodegradable podría ser lentamente asimilada por el lodo activado, mientras que no sería el caso para TRH menor a 40 h, por lo tanto si existe un efecto tóxico o inhibitorio no podría ser visible debido a que la materia sería degradada en el tiempo mayor a 40 h. En el método de Microtox también los resultados se podrían sobreestimar debido a que este método emplea la bacteria *Vibrio fischeri* la cual es de un ambiente marino y altamente sensible a estímulos tóxicos, esta bacteria vive en ambientes marinos que son muy diferentes de los de un sistema biológico de una PTAR.¹²

Debido a estos inconvenientes presentados por los métodos antes mencionados se debe de considerar un método que trabaje con el mismo tipo de bacterias heterogéneas y que opere en condiciones similares a las de las etapas de oxidación de una PTAR, por ello un método con el cual se pueden establecer dichas condiciones es la respirometría, que consiste en la medición de la velocidad de consumo de oxígeno (OUR) en un sistema biológico bajo condiciones bien definidas y precisas, se basa en la medición de la concentración de oxígeno disuelto (OD), mide la tasa de respiración de acuerdo con la pendiente de descenso de la concentración de OD frente al tiempo, por lo que permite una determinación directa de la tasa de respiración en condiciones reales. Se realiza la inyección de pulsos de sustrato y se evalúa el material de interés, si existe una disminución en la velocidad de consumo de oxígeno (OUR), significa que existe una inhibición en el proceso biológico por lo que el material podría ser tóxico.^{13,14}

La técnica de respirometría permite obtener una curva que refleja la cinética se aplica para determinar la constante de afinidad para el oxígeno (K_{O_2}), la constante de descomposición aeróbica endógena (k_m), la velocidad de degradación máxima del

sustrato ($R_{m\acute{a}x}$), la velocidad máxima de crecimiento ($\mu_{m\acute{a}x}$), la constante de afinidad por el sustrato (K_s), el rendimiento de oxidación de sustrato ($Y_{o_2/s}$), el rendimiento celular ($Y_{x/s}$) y los efectos inhibitorios de varios compuestos. La aplicación de este método permite obtener resultados en menor tiempo, ya que los resultados se presentan en tiempo real, además de presentar confiabilidad en su aplicación.¹⁵

Es importante mencionar que no se han encontrado estudios que evalúen el efecto inhibitorio de los MOFs en un proceso biológico. Sin embargo, existen algunas investigaciones relacionadas con el estudio del efecto tóxico o inhibitorio de nanomateriales, una de ellas es la realizada por Siripattanakul *et. al.* (2014) quien investigó los efectos de las nanoprticulas de plata (AgNP) sobre las actividades de nitrificación del lodo activado nitrificante libre y atrapado. Utilizando un ensayo respirométrico, obteniendo resultados que mostraron que las AgNP a una concentración de 0.05-5.00 mg/L disminuyeron la actividad de nitrificación de 2%-98% en comparación con el control (lodo activado libre sin exposición a AgNP). Las células atrapadas en alginato de calcio (CA) y en alcohol polivinílico (PVA) mitigaron la inhibición a una concentración de 0.05-5.00 mg/L de las AgNP con un tamaño de perla de 3 mm, la inhibición fue de 10%-35% y de 89%-95% con CA y PVA, respectivamente. Con un tamaño de perla de 6 mm, la inhibición fue de 6%-19% con CA y de 12%-56% con PVA. Las células atrapadas permitieron que se llevara a cabo mejor la nitrificación. Las nanoprticulas de plata causaron daños a la membrana celular y al citoplasma, lo que probablemente provocó una disminución de la actividad de nitrificación. Las matrices de atrapamiento redujeron con éxito los efectos adversos de las AgNP sobre la actividad de nitrificación.¹⁶

Otro estudio fue el realizado por García *et. al.* (2012) quien estudi el efecto inhibitorio de cuatro compuestos como nanoprticulas de óxido de cerio (CeO_2), xido de titanio (TiO_2), plata (Ag) y oro (Au), el estudio se realizó con organismos heterotróficos ordinarios, bacterias oxidantes de amoniacio y bacterias anaeróbicas termofílicas y mesófilas en presencia y ausencia de las nanoprticulas, en los organismos heterotróficos ordinarios se observó una inhibición con las nanoprticulas de CeO_2 del

100% a 640 mg/L y del 33% con nanopartículas de Ag a 130 mg/L. La inhibición presentada desde una hora de reacción para las nanopartículas de CeO₂ y a las 4 h de reacción para las de Ag. La inhibición se explica que se puede deber a que una pequeña proporción de los iones del compuesto pudo haber sido disuelto en la solución, mientras que para los otros compuestos la inhibición fue insignificante o nula.¹⁷

Por otro lado, algunos metales pesados con excepción del cadmio, mercurio y plomo constituyen micronutrientes necesarios para el funcionamiento de células, por lo tanto, los efectos tóxicos de los metales están dados principalmente en función de la concentración, además de que los límites de concentración y los caudales para ser tóxicos son establecidos para cada metal dependiendo de la química de cada uno de ellos y de los efectos fisiológicos asociados.¹⁸

Por consiguiente es importante saber cuál es el límite máximo permitido de estos metales ya que tienden a persistir en el medio ambiente indefinidamente, por lo que las industrias deben de cumplir parámetros de emisión de los metales con mayor grado de toxicidad, los cuales están regulados por la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, estos parámetros se muestran en la Tabla 1.2.¹⁹

Tabla 1.2. Límites máximos permisibles de desecho industrial de la NOM-002-SEMARNAT-1996.

PARÁMETROS (mg/L, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Sólidos Sedimentables (ml/L)	5	7.5	10
Grasas y aceites	50	75	100
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuros total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Debido a que las aguas deben de cumplir con parámetros de contaminantes son sometidas a tratamientos para su purificación y así poder ser vertidas nuevamente al medio ambiente sin causar mayores alteraciones, por lo que generalmente se emplean tratamientos de aguas residuales, los cuales constan de las siguientes etapas:

Pre-tratamiento: elimina la basura, sólidos gruesos o pesados, como troncos, piedras, plásticos, papeles, etc., comúnmente mediante la retención de los sólidos en rejillas. En esta etapa también se lleva a cabo el desarenado, donde las arenas se depositan en el fondo por la acción de la gravedad y el desengrase donde se concentra en la superficie del agua las partículas en suspensión de baja densidad, especialmente aceites y grasas.

Tratamiento primario: reduce el contenido de sólidos en suspensión del agua residual. Se lleva a cabo la decantación donde partículas de mayor densidad se depositan en el fondo de los decantadores primarios, por la acción de la gravedad, los fangos del fondo se evacúan mediante purgas periódicas. Posteriormente la coagulación de las partículas coloidales se consigue a través de la eliminación de sus cargas eléctricas con un coagulante y la floculación agrupa las partículas descargadas por medio de floculantes. Los flóculos resultantes, según su densidad, son extraídos del agua residual por decantación o por flotación.

Tratamiento biológico o secundario: el agua es sometida a la acción de microorganismos (principalmente bacterias y protozoos), que se alimentan de las sustancias orgánicas en disolución del agua residual, donde los compuestos orgánicos complejos se convierten en compuestos simples y la demanda de oxígeno disminuye. La magnitud de la superficie de contacto entre el agua residual y los microorganismos debe ser lo más extensa posible además de la aportación de oxígeno, con el fin de favorecer el desarrollo de los microorganismos que digieren la materia orgánica. El agua se conduce a otro decantador, esta vez secundario, donde los restos de materia orgánica en suspensión se depositan en el fondo. El agua superficial, más clarificada y depurada, vierte por el borde exterior del decantador, ésta contiene sólo entre el 5 y el 10% de la materia orgánica con la que entró.

Tratamiento terciario: el agua pasa a una cámara de cloración, donde se eliminan los microorganismos. El agua que entra en este último proceso no sirve para el consumo humano, pero sí para riegos.

Después de llevar a cabo este proceso, los metales pesados presentes en el agua residual originados por actividad del hombre no se degradan del todo con estos tratamientos aunque estén presentes en bajas concentraciones, estos suelen estar en forma de partículas y son incorporados a compuestos órgano-metálicos o algunas fases minerales. Posteriormente pasan a formar parte de la materia en suspensión que se transporta en el agua y finalmente de los sedimentos.²⁰

Debido al daño que causan las elevadas concentraciones de los metales pesados se han empleado diferentes métodos para su eliminación, los cuales son métodos tradicionales de tratamiento como la electro-flotación, filtración de membrana, precipitación, ósmosis inversa, intercambio iónico, evaporación. Sin embargo, estos métodos presentan desventajas y limitaciones para su aplicación cuando los efluentes industriales presentan soluciones metálicas diluidas, además de que generan costos en términos energéticos así como de productos químicos, en el caso de la precipitación genera un problema al crear lodos que se tienen que almacenar.^{2,21}

Por lo que el método de la adsorción ha sido ampliamente aplicado, con el cual se han realizado una gran variedad de investigaciones por su fácil y bajo costo de operación ya que este método aprovecha la propiedad que presentan algunos materiales adsorbentes de fijar o adsorber en la superficie determinados compuestos, en donde la capacidad de adsorción o los rendimientos dependen del material a utilizar como adsorbente, los materiales utilizados en los últimos años para la eliminación de metales pesados se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Materiales utilizados en la adsorción de metales pesados.

Material	Metal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
<i>Bacillus sp. PZ-1</i>	Pb ⁺²	9.3	Ren <i>et. al.</i> (2015) ³
Residuos de té	Pb ⁺²	33.49	Wan <i>et. al.</i> (2014) ²²
	Cd ⁺²	16.87	
	Cu ⁺²	21.02	
Pulpa de manzana modificado con azufre	Pb ⁺²	178.57	Chand <i>et. al.</i> (2015) ²³
	Cd ⁺²	112	
	Ni ⁺²	51	
Nanotubos	Pb ⁺²	117.65	Tofighy <i>et. al.</i> (2011) ²⁴
	Cd ⁺²	92.59	
	Co ⁺²	85.74	
	Zn ⁺²	74.63	
	Cu ⁺²	64.93	

Nanopartículas de ZnO	Pb ⁺²	833	Chen <i>et. al.</i> (2016) ²⁵
Óxido de grafeno funcionalizado con ácido triacético etilendiamina (GO-EDTA)	Pb ⁺²	454.6	Carpio <i>et. al.</i> (2014) ²⁶
Resina impregnada con galocianina (EIR)	Pb ⁺²	367.92	Hosseini <i>et. al.</i> (2014) ²⁷
Zeolita con hierro	Pb ⁺² As ⁺³	60.1 71.9	Chung <i>et al.</i> (2014) ²⁸
Zeolita cero-valente de hierro	Pb ⁺²	806	Kim <i>et al.</i> (2013) ²⁹

Entre los materiales presentados se reportan investigaciones de microorganismos que aunque son materiales que representan bajo costo, su capacidad de adsorción no suele ser elevada, como se puede observar en un estudio realizado con *Bacillus sp.* PZ-1, en donde se empleó una concentración que varió de 50 a 500 mg/L de Pb (II), con un pH de 3 a 7, la concentración de biomasa varió de 5 a 50 g/L, en un intervalo de tiempo de contacto de 5 a 40 min. Obteniendo resultados de la capacidad adsorbente de 9.3 mg/g con una concentración de 400 mg/L a un pH de 5. Los datos de equilibrio fueron adaptados al modelo de Langmuir, lo que indica que el proceso de adsorción de Pb (II) se lleva a cabo en monocapa.³

Otros materiales empleados son los bioadsorbentes los cuales también representan un bajo costo, además de ser amigables con el medio ambiente ya que provienen de residuos, materia orgánica, plantas o materia proveniente de la naturaleza. Sin embargo, su capacidad de adsorción es baja en comparación a otros materiales. Entre los estudios que han empleado estos materiales, se encuentran: residuos de té para los iones metálicos de Pb (II), Cd (II) y Cu (II) para los cuales la capacidad de adsorción fue de 33.49, 16.87 y 21.02 mg/g, respectivamente.²²

Otros estudios se han realizado con bioadsorbentes modificados, la finalidad de la modificación de los compuestos es ampliar las propiedades de adsorción de los materiales, como incrementar los sitios activos de adsorción, aumentar el área superficial, mayor área de poro, entre otras, todo ello con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción de los materiales. Un ejemplo de un bioadsorbente modificado es la pulpa de manzana con xantato (CS_2) bajo medio alcalino, modificación que creó nuevos sitios de unión que contienen azufre y una mayor área superficial para la adsorción de los iones metálicos, este material se empleó para la adsorción de Cd (II), Pb (II) y Ni (II). La capacidad máxima de adsorción para estos metales se registró de 112 mg/g para el Cd (II), 51 mg/g para el Ni (II) y 178 mg/g para el Pb(II). También se encontró que la pulpa de manzana modificada era un adsorbente superior en comparación con la pulpa de manzana sin modificar.²³

Otro tipo de adsorbente son los nanomateriales como los nanotubos de carbono (NTC) que son estructuras artificiales uniformes, consisten en una hoja de grafito enrollada en sí misma hasta formar un cilindro, con diámetros exteriores que varían de 0.4 a 5 nm, la estructura de los NTC consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por un enlace covalente híbrido sp^2 , constituidos por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas, son sistemas ligeros, huecos y porosos, los NTC se caracterizan por tener propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, térmicas y electrónicas.^{24,30} Debido a estas propiedades se ha empleado en la adsorción de metales, una de las investigaciones que se realizó fue en la adsorción de Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Co (II), en donde la capacidad de adsorción para cada metal fue de 117.64, 64.93, 92.59, 74.62 y 85.74 mg/g, respectivamente.²⁴ Explicando que la adsorción fue por quimisorción la cual involucra fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. Y que supone que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en la superficie del adsorbente. Aunque existen pros de los NTC, algunas de las síntesis de estos materiales son costosas al emplear grafito de alta pureza, otros requieren de procesos

adicionales de purificación y difícil control de rendimiento, por lo que esto se vuelve una desventaja para estos materiales.³⁰

Otro ejemplo de nanomateriales son los óxidos metálicos nanométricos que pueden ser de hierro, magnesio, aluminio, titanio, zirconia o zinc, algunos de estos materiales mostraron ampliamente un alto rendimiento de adsorción para la eliminación de iones de metales pesados, por ejemplo, las nanopartículas de ZnO exhibieron una alta capacidad de adsorción de hasta 833 mg/g para la eliminación de Pb (II), en agua ácida. Aunque la desventaja que presentan estos nanomateriales es que son difíciles de separar del medio acuoso debido a su tamaño nanométrico.²⁵

También existen adsorbentes funcionalizados con el fin de incrementar su capacidad de adsorción. Un ejemplo de estos adsorbentes son el óxido de grafeno funcionalizado con ácido triacético etilendiamina (GO-EDTA), ya que como se sabe, el EDTA es un agente quelante por lo tanto se inmovilizó en la superficie del óxido de grafeno para mejorar la capacidad de adsorción de los metales Cu (II) y Pb (II) obteniendo una capacidad de adsorción de 108.7 y 454.6 mg/g, respectivamente. Se explica que la mayor capacidad de adsorción se pudo deber a la afinidad del metal con el EDTA ya que se observó que el óxido de grafeno funcionalizado tenía más grupos carboxilos, mostrando que los iones de Cu (II) y Pb (II) se unen principalmente a los grupos carboxilo y carbonilo presentes, por lo que dado que el EDTA contiene mayor número de grupos carboxilo y carbonilo, el GO-EDTA presentó mayores sitios de unión para los cationes del metal, por lo tanto aumentó su capacidad de adsorción.²⁶

Otra investigación con materiales funcionalizados es el de una resina impregnada (EIR) con galocianina para la adsorción de iones de Pb (II), la EIR se preparó haciendo la impregnación de galocianina en perlas de resina de amberlita XAD-16, obteniendo la máxima capacidad de adsorción de EIR para iones de Pb (II) de 367.92 mg/g. Los estudios cinéticos mostraron que la difusión de intrapartículas es la etapa de control de velocidad de adsorción, por lo que el modelo cinético de difusión de intrapartícula es el que explica adecuadamente la adsorción.²⁷

Existen otros materiales que tienen características y propiedades que favorecen la adsorción como las zeolitas, éstas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å. Las zeolitas cuentan con grandes canales centrales de entrada y cavidades, por lo que tienen gran capacidad de adsorción selectiva de iones y moléculas polarizadas. Han sido utilizadas como adsorbentes para varios contaminantes. Las zeolitas tienen una alta capacidad de adsorción de contaminantes inorgánicos, incluidos metales pesados.²⁹

Uno de los ejemplo de los estudios de adsorción realizados con zeolitas es el estudio de la adsorción Cd, Cu, Pb y As utilizando perlas impregnadas de zeolita sintética (SZIB) y perlas compuestas de zeolita sintética/meso-hierro-oxihidróxido (SZMIOIBs) observando que la capacidad e adsorción de SZIB fue de 4.4, 6.9 y 42.9 mg/g para Cd, Cu y Pb, respectivamente. Mientras que para el As fue nula. La capacidad de adsorción de SZMIOIBs fue de 4.9, 7.7, 54 y 5.9 mg/g para Cd, Cu, Pb y As, respectivamente. Observando que la zeolita modificada presentó mayor capacidad de adsorción en comparación a la que no fue modificada.²⁸ Otra investigación fue la realizada con un compuesto de zeolita y hierro a nanoescala cero-valente (nZVI) debido a que la eficacia del hierro a nanoescala cero-valente (nZVI) es muy buena para eliminar los metales pesados del agua pero se reduce por su baja durabilidad, baja resistencia mecánica y tendencia a formar agregados, por ello, se produjo un compuesto con zeolita para eliminar estos problemas, el nZVI quedó bien disperso en la estructura de la zeolita en forma de cadena dentro de la matriz de la zeolita obteniendo una mayor área superficial (80.37 m²/g), mucho mayor a la de la zeolita (1.03 m²/g) y la de nZVI (12.25 m²/g) característica que favorece a la adsorción obteniendo un rendimiento de 806 mg/g para la adsorción de Pb (II).²⁹

Como se ha observado en las investigaciones realizadas la estructura de la superficie, el área superficial, los sitios activos, son un factor importante para la obtención de buenos resultados en la adsorción de metales pesados, en este ámbito se han empleado materiales que destacan debido a que han presentado mayor capacidad de

adsorción, entre ellos se encuentran las zeolitas, los nanotubos de carbono, óxido de grafeno, resinas. Sin embargo, algunos de estos adsorbentes requieren de tratamientos previos a su aplicación para modificar su estructura y obtener mayores rendimientos, por lo que se han funcionalizado químicamente, estos procesos de funcionalización son antieconómicos debido a los métodos complicados ya que consumen mucho tiempo para la unión química de los agentes quelantes u otros compuestos a los soportes poliméricos, es por ello que en el ámbito de la adsorción la búsqueda de materiales eficaces aún sigue siendo un desafío y existe la necesidad de emplear materiales accesibles, que presenten elevadas capacidades de adsorción.²⁷ No obstante, existen materiales con características que favorecen la capacidad de adsorción sin la necesidad de ser funcionalizados, como los MOFs.

Los Metal Organic Framework MOF (por sus siglas en inglés) son materiales que han surgido en los últimos años, son una clase de materiales porosos que se han investigado recientemente y se han comparado con las zeolitas debido a que presentan características similares, con grandes tamaños de poros (1.04-2.9 nm), mayores áreas aparentes de la superficie (7,000 m²/g) comparada con la de las zeolitas que favorecen a la adsorción, tienen la capacidad selectiva de incluir moléculas pequeñas en su estructura además de tener respuesta óptica o magnética a la inclusión de los huéspedes.^{31,32} Su síntesis a partir de bloques de construcción molecular tiene el potencial de adaptación de estas propiedades. Son una nueva clase de materiales en red cristalina 3D compuestos por iones metálicos (clusters) coordinados por enlazadores orgánicos (linkers) para formar marcos tridimensionales con propiedades únicas. Los MOFs son materiales cristalinos en los cuales es importante la elección del metal y el enlazador orgánico, además de la forma de cómo se encuentran unidos ya que como consecuencia de ello se tienen efectos significativos sobre la estructura y propiedades del MOF que son particulares para cada uno de ellos, es por esto que son materiales prometedores en el diseño del avance de materiales multifuncionales y diversidad estructural^{33,34}

Los MOFs son materiales que tienen amplia capacidad de adsorción debido a su área y superficies extremadamente grandes, la flexibilidad con la que sus estructuras pueden variar, son robustas, con resistencia química y altas estabilidades mecánicas y térmicas. Además, los MOFs basados en jaulas de coordinación poliédricas son de intenso interés debido no sólo a su estética atractiva, sino también a cavidades confinadas que pueden actuar como un matraz molecular que encapsula especies huéspedes como iones metálicos. Generalmente, la estructura flexible y altamente porosa de los MOFs permite que las moléculas invitadas y los iones tales como metales difundan en la estructura a granel, y la forma así como el tamaño de los poros conducen a la adsorción selectiva de los iones o moléculas huéspedes. Estas características especiales distinguen los MOFs de otros adsorbentes y los convierten en un material ideal para la adsorción de metales pesados.^{35,36}

Debido a las ventajas que presentan los MOFs las aplicaciones han sido enfocadas en el almacenamiento de gases, separación de productos químicos, catálisis y en los últimos años las investigaciones se han centrado en la adsorción de metales pesados y compuestos orgánicos en medio acuoso aunque las investigaciones son escasas en este ámbito.³¹

En lo que respecta a la adsorción de metales pesados en medio acuoso, algunas investigaciones realizadas recientemente en este ámbito son las presentadas a continuación en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Adsorción de metales pesados con MOF.

MOF	Metal	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
MOF TMU-4	Pb ⁺²	237	Tahmasebi <i>et. al.</i> (2014) ³⁷
	Co ⁺²	55	
	Cr ⁺³	127	
	Cu ⁺²	62	
	Cd ⁺²	48	
MOF TMU-5	Pb ⁺²	251	Tahmasebi <i>et. al.</i> (2014) ³⁷
	Co ⁺²	63	
	Cr ⁺³	123	
	Cu ⁺²	57	
	Cd ⁺²	43	
MOF TMU-6	Pb ⁺²	224	Tahmasebi <i>et. al.</i> (2014) ³⁷
	Co ⁺²	59	
	Cr ⁺³	118	
	Cu ⁺²	60	
	Cd ⁺²	41	
MOF [[Co ₂ (TATAB)(OH)(H ₂ O) ₂]]H ₂ O0.6O] _n	Pb ⁺²	0.7	Abbasi <i>et. al.</i> (2015) ³⁸
	Al ⁺³	0.95	
	Hg ⁺²	0.7	
	Cd ⁺²	0.7	
	Fe ⁺³	1	
MOF- Ag12	Pb ⁺²	120	Salarian <i>et. al.</i> (2014) ³⁶
MOF-5	Pb ⁺²	658.5	Rivera <i>et. al.</i> (2016) ³⁹
MOF ZIF-8	As ⁺³	49.49	Jian <i>et. al.</i> (2014) ³¹
	As ⁺⁵	60.3	
MOF Cu ₃ (BTC) ₂ /partículas Fe ₃ O ₄ -DHZ	Pb ⁺²	213	Taghizadeh <i>et. al.</i> (2013) ⁴⁰
	Cd ⁺²	192	
	Ni ⁺²	178	
	Zn ⁺²	160	
MOF HKUST-1- MW@H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Pb ⁺²	98.18	Zou <i>et. al.</i> (2013) ⁴¹
	Cr ⁺³	38.25	
	Hg ⁺²	0.65	
	Cd ⁺²	32.45	

Un estudio realizado para para la adsorción de diferentes metales pesados con MOFs, es la realizada por Tahmasebi *et. al.* (2014) en donde estudia la adsorción de Pb (II),

Cd (II), Co (II), Cr (III) y Cu (II) con diferentes MOFs los cuales tienen el mismo cluster (Zn) con diferente ligando. Fueron nombrados TMU-4, TMU-5 y TMU-6, la estructura de los ligandos de los MOFs son: 4-bpdh=(1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-butadieno) del TMU-4; 4-bpdh=2,5-bis(4-piridil)-3,4-diaza-2,4-hexadieno del TMU-5 y 4-bpmb= N^1,N^4 -bis((piridina-4-il)metileno)-benceno-1,4-diamina del TMU-6, los cuales se muestran en la Figura 1.1.

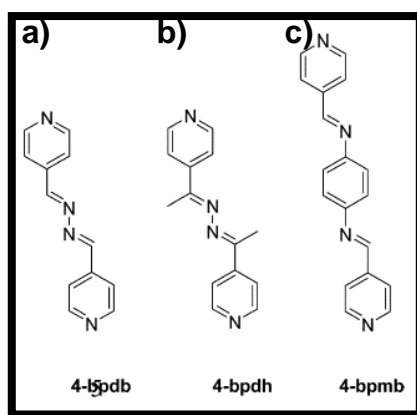


Figura 1.1. Estructura química de los ligandos: a) TMU-4, b) TMU-5 y c) TMU-6.

En la Figura 1.2 se muestran las estructuras de los ligandos, después de ser sintetizados mediante reacción mecano química.

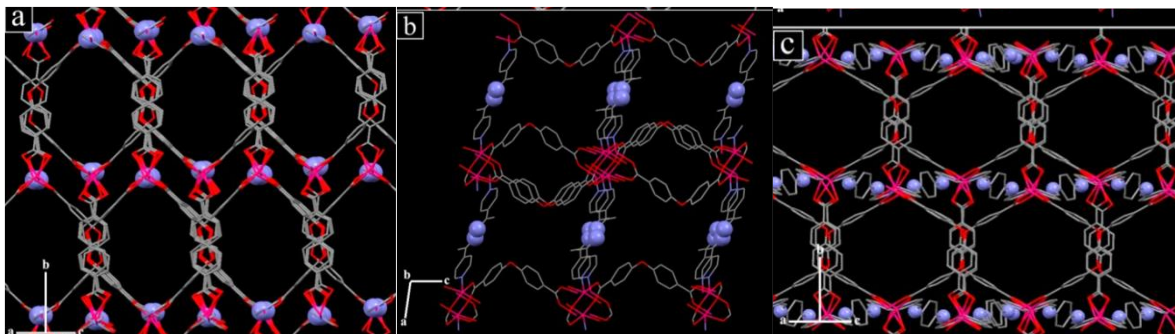


Figura 1.2. Representación de los poros de a) TMU-4, b) TMU-5 y c) TMU-6; destacando los grupos azina (en azul). Átomos de hidrógeno (moléculas de DMF se omiten por claridad).

En donde los estudios llevados a cabo demostraron que la decoración de piridina de acuerdo al ligando de las superficies de poros en TMU-4 y TMU-5 juega un papel significativo en la adsorción debido a la propiedad básica de Lewis de los grupos piridina en la superficie de los poros, aunque la estructura y el tamaño de poro es diferente, tienen sitios libres en el MOF para poder crear interacciones moderadamente fuertes con los iones del metal. Mientras que el TMU-6 tiene la introducción de un anillo fenilo en el ligando pilar creando dos grupos imina en lugar de un grupo piridina, es decir dos átomos de nitrógeno están en resonancia con el anillo de benceno por lo que reduce la densidad de carga por lo tanto también su basicidad. Además de que el espacio entre los dos nitrógenos del TMU-6 es menos accesible para iones metálicos que el nitrógeno de la piridina por la cual están conformados el TMU-4 y TMU-5. Este estudio muestra que la adsorción de iones metálicos se produce sobre la base de interacciones con sitios donantes libres del MOF, donde los cationes metálicos fungen como ácidos creando interacciones con sitios básicos de Lewis con grupos libres de nitrógeno u oxígeno, creando interacciones acido-base, y el MOF que tiene más basicidad muestra más eficiencia de adsorción, mientras que a altas concentraciones de iones metálicos, los espacios vacíos en los MOFs juegan el papel principal en el proceso de adsorción. Los mayores rendimientos obtenidos en este estudio fueron con el TMU-5 siendo de 251, 43, 63, 123 y 57 mg/g para el Pb (II), Cd (II), Co (II), Cr (III) y Cu (II), respectivamente. Los rendimientos de TMU-4 y TMU-6 son mostrados en la Tabla 1.4.³⁷

Otro estudio con MOF que hace mención a los sitios activos es una investigación en la cual se estudia la adsorción de Pb (II), Al (III), Hg (II), Cd (II) y Fe (III) con un MOF con cluster de cobalto, nombrado H3TATAB debido a que está formado por el ligando TATAB el cual en la estructura de los MOFs puede producir estructuras funcionales relativamente grandes con alto área de superficie específica, se encuentra compuesto por amina y ácido carboxílico, este estudio explica que la adsorción de los metales se lleva a cabo mediante la interacción de los grupos amina y los iones metálicos.³⁸

En otro estudio donde se lleva a cabo la adsorción de Pb (II) con MOF-Ag12 también hace referencia a que el mecanismo de reacción es mediante la interacción de los iones de plomo los cuales son coordinados con pares de electrones no enlazantes de nitrógeno de los grupos NH₂ de melanina, que se encuentran cubriendo la superficie del MOF-Ag12, estableciendo interacciones ion-dipolo entre el grupo NH₂ y el Pb (II), desencadenando una alta adsorción del Pb (II) en la superficie del MOF-Ag12 con un rendimiento de 120 mg/g.³⁶

Un estudio más realizado con MOF-5 con cluster de zinc para la adsorción de Pb (II) fue el presentado por Rivera *et. al.* (2016), en el cual la capacidad de adsorción obtenida fue de 658.5 mg/g, elevada en comparación a la de otros MOFs, aunado a la explicación de un mecanismo diferente de adsorción entre el MOF-5 y el Pb (II), se explica que la eliminación de Pb (II) no se lleva a cabo por el intercambio iónico entre el plomo y el zinc, sino que existe una liberación del Zn (II) de la estructura del MOF-5 provocada por el efecto del agua, en su lugar, el Pb (II) se une al grupo carboxilato. Proponiendo un posible mecanismo de adsorción de Pb (II) sobre MOF-5 en medio acuoso, en el cual las moléculas de agua que penetran los poros MOF-5 provocan interacciones (electrostáticas y de Van der Waals) entre los iones Zn (II) y los átomos de oxígeno del agua debido al hecho de que los sustituyentes en los complejos tetraédricos (Zn₄O) son generalmente muy inestables. Este fenómeno provoca a su vez la formación de BDC²⁻, que en interacciona directamente con el Pb (II) formando PbBDC.³⁹

Por otro lado, en lo que respecta a la adsorción de arsénico existen escasas investigaciones en comparación con las del plomo, una de ellas fue la realizada con el MOF (ZIF-8) sintetizado a partir de un método sencillo, con una estructura tetraédrica formado por iones de zinc y como ligando imidazolato, con una elevada área superficial de 1063.5 m²/g y tamaño de partícula de 200-400 nm. Se empleó para la adsorción de As (III) y As (V), ya que presenta características favorables como su alta porosidad, alta estabilidad química y naturaleza hidrófoba, obteniendo un rendimiento de 49.49 y 60.03 mg/g, respectivamente. En esta investigación se explica que la cantidad de los

sitios de adsorción es un factor dominante para que se lleve a cabo la adsorción, y que el posible mecanismo es mediante la protonación del cluster formando complejos de arsénico con zinc, también indica que se encuentran grupos protonados como sitios ácidos de Lewis formando complejos de arsénico, los grupos hidroxilo y la amina están involucrados en la adsorción. Además se observó que el ZIF-8 presentó inestabilidad en medios ácidos.³¹

También se han realizado investigaciones con MOFs funcionalizados, una de ellas es la presentada por Taghizadeh *et. al.* (2013) utilizando MOF-DHz que está conformado por un MOF con cluster de Cu y funcionalizado con nanopartículas de óxido de hierro modificadas con ditizona ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-DHZ}$), mostrado en la Figura 1.3.

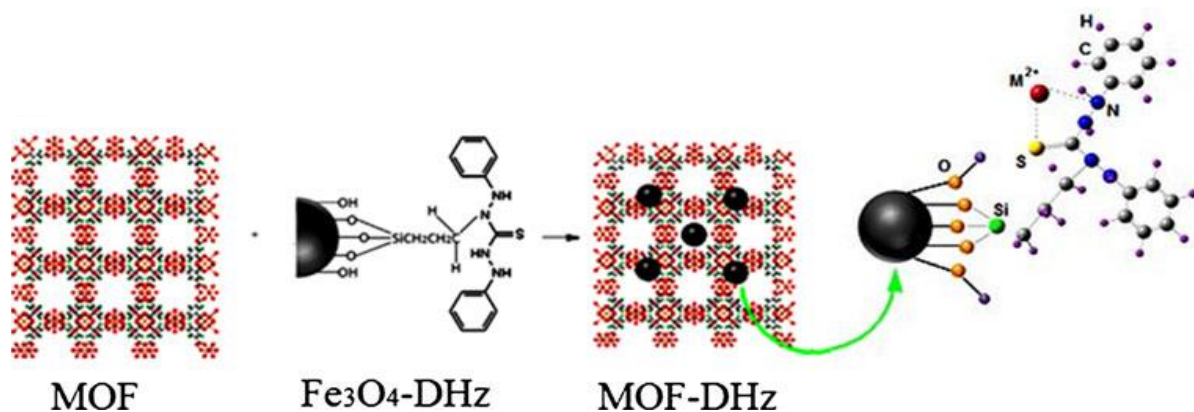


Figura 1.3. Ilustración esquemática de la síntesis del nanocompuesto MOF-DHz.

El MOF-DHz se empleó en la adsorción de Pb (II), Cd (II), Ni (II) y Zn (II). Fue funcionalizado debido a que la propiedad magnética del MOF-DHz como adsorbente provoca una rápida y fácil adsorción, además con la presencia de ditizona en el MOF ayudó a la selectividad hacia los metales pesados, aunado a ello las cavidades del MOF pudieron aumentar el área superficial y la capacidad de adsorción de este nuevo adsorbente, obteniendo un rendimiento de 213 mg/g para la adsorción de Pb (II), los rendimientos para los otros metales son mostrados en la Tabla 1.4.⁴⁰

Otro estudio es el presentado por Zou *et. al.* (2015) en donde funcionaliza un MOF con cluster de Co con la adición de poloximetallatos, el MOF HKUST-1 se funcionalizó con

un polioximetalato de Kegging obteniendo el MOF HKUST1-MW@H₃PW₁₂O₄₀, el motivo de la funcionalización fue porque el MOF HKUST-1 presentó gran área superficial, mostrando un alto rendimiento de selectividad para la adsorción de iones metálicos en solución sin signos de colapso estructural. Sin embargo, también presentó inestabilidad en medio acuoso, por tal motivo fue funcionalizado para mejorar las características del material, mejoró la estabilidad en medio acuoso y disminuyó la capacidad para coordinar las moléculas de agua. Esto fue logrado debido al polioximetalato en el MOF, ya que llena los poros del MOF, proporcionando mayor estabilidad a la estructura, el volumen de poro y el área superficial disminuyeron un poco, sin afectar las propiedades de adsorción. Menciona que la adsorción se lleva a cabo mediante intercambio iónico estableciendo interacciones entre el metal y el adsorbente.⁴¹

A pesar de las investigaciones realizadas, la exploración de los MOFs como adsorbentes eficientes para la adsorción de metales pesados sigue siendo una controversia. Ya que como se mencionó pueden surgir problemas en la aplicación de los MOFs como adsorbentes en medio acuoso o en su exposición a incluso cantidades muy pequeñas de humedad. Debido a que existen MOFs que están ensamblados a través de enlaces débiles de coordinación metal-ligando y son más o menos vulnerables a las moléculas de agua bajo un ambiente atmosférico. Aunado a que la estabilidad en el agua es una propiedad clave de los MOFs para muchas aplicaciones, especialmente en técnicas de preparación de muestras, debido a que la mayoría de las muestras biológicas y ambientales contienen agua. No obstante, se sabe que los esfuerzos realizados en este tema son pocos.³⁷ Además de la importancia de saber cómo se encuentra unido el cluster con el ligando y como consecuencia la geometría, área superficial y tamaño de poro así como la presencia de diferentes sitios activos por lo tanto diferentes capacidades de adsorción. Por ello y debido a las características favorables que presentan los MOFs, aunado a la diversidad de morfologías y composición, es de suma importancia incrementar el número de estudios con otros MOFs para probar su capacidad de adsorción, haciendo el estudio con MOFs que

tengan clusters diferentes en su estructura que les proporcionen estabilidad para poder ser aplicados en la adsorción de metales pesados en medio acuoso. Por ello es interesante el estudio del MOF-Co₂(btec)(bipy)(DMF)₂ (MOF-Co) el cual ya fue sintetizado y reportado por Son *et. al.* (2012) en donde los estudios de Espectroscopia Infrarroja mediante la Transformada de Fourier (FTIR) y la Difracción de Rayos-X (XRD) demuestran que presenta una estructura con armazón tridimensional, conformado por la parte orgánica de bipyridina (bipy) y 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato (BTEC) lo que le permite tener canales ocupados por moléculas coordinadas de N,N-dimetilformamida (DMF), además de tener capas en forma de onda, presentado una geometría octaédrica distorsionada presentada por el cobalto (cluster) que se encuentra coordinado por 4 átomos de oxígeno del carboxilato de dos moléculas BTEC y a la bipy, lo que le permite tener grupos funcionales como amino y carboxilo, que como se ha reportado en otros estudios son sitios favorables para la adsorción de metales pesados, por lo que se propone el estudio de la adsorción de Pb (II) y As (III) con el MOF-Co, del cual se muestra su estructura en la Figura 1.4.^{2,42}

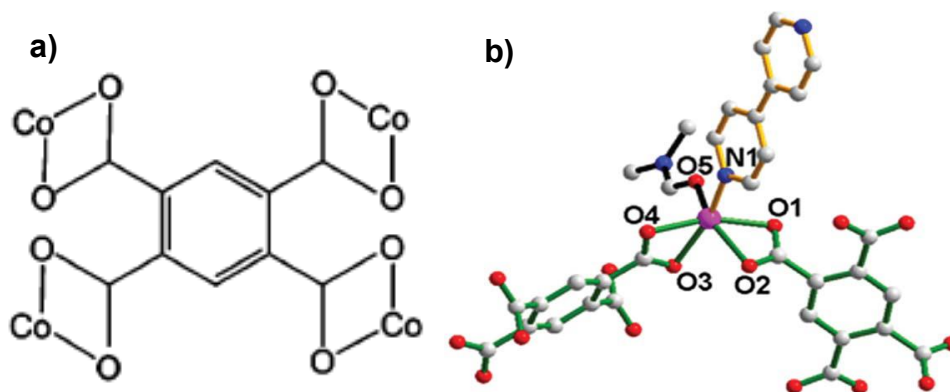


Figura 1.4. MOF-Co; a) Coordinación de btec, b) Coordinación alrededor de Co (II) (se omiten átomos de hidrógeno).

Además con el fin de aplicar los MOFs para la eliminación de metales pesados en aguas residuales y en base a que los estudios en años recientes únicamente se han centrado en evaluar la capacidad adsorbente de los materiales y no se ha hecho

énfasis en determinar el efecto inhibitorio de dichos materiales es interesante estudiar el efecto tóxico o inhibitorio de los MOFs en procesos biológicos. Es por ello que en el presente estudio evaluaremos la capacidad adsorbente del MOF-Co para la adsorción de Pb (II) y As (III) en medio acuoso y la determinación del efecto inhibitorio de dicho material antes y después de la adsorción de dichos metales mediante el método de respirometría en lodos activados de aguas residuales.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la adsorción de Pb (II) y As (III) en un material metal orgánico y su efecto en lodos activados de aguas residuales.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar la capacidad de adsorción del material metal orgánico bajo diferentes cantidades del material en la adsorción de Pb (II) y As (III).
2. Determinar las cinéticas de adsorción de Pb (II) y As (III) presentes en agua.
3. Estudiar el efecto del pH en la adsorción de Pb (II) y As (III) presentes en agua.
4. Estudiar el comportamiento de adsorción del MOF-Co a través de las Isotermas de adsorción para Pb (II) y As (III) presentes en agua.
5. Estudiar los efectos tóxicos del MOF-Co con y sin adsorción del Pb (II) y As (III), en lodos activados de aguas residuales mediante estudios de micro respirometría *in situ*.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos y disolventes se adquirieron a través de Aldrich Chemical Co. El MOF-Co $[\text{Co}_2(\text{btec})(\text{bipy})(\text{DMF})_2]_n$ se utilizó como material adsorbente. Las soluciones madre de Pb (II) y As (III) se prepararon a partir de NaAsO_2 y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, conteniendo 1000 mg de metal /L. Para determinar la capacidad de adsorción de Pb (II) y As (III) bajo diferentes valores de pH, se usaron soluciones acuosas de HCl 0.1 N y 0.1 N NaOH.

2.2 EQUIPOS

Para el análisis de la concentración de metales en las muestras, se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) para el plomo, de acuerdo a la norma NMX-AA-051.¹⁹ Se utilizó un Espectroscopio de Absorción Atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 800, el cual utiliza modo flama, opera con aire como oxidante a un flujo de 10 L/min y acetileno como combustible a un flujo de 2 L/min. Con una longitud de onda para el plomo de 217 nm. Para el arsénico se utilizó la técnica de Espectrometría de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Se utilizó el equipo de emisión atómica 4200-MP-AES con una longitud de onda para el arsénico de 193.7 nm.⁴³

La agitación de las muestras se llevó a cabo en una incubadora de agitación LAB-LINE ORBIT Environ-Shaker.

Para la recuperación del material se empleó una centrifuga Thermo Scientific modelo RC 6+ y membranas de 0.45 μm de tamaño de poro.

En la medición del pH se utilizó un potenciómetro marca Thermo Orion modelo 410.

La caracterización del material MOF-Co se realizó analizando las muestras antes y después de los experimentos, para las imágenes se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual está equipado con un sistema de rayos X de energía

dispersiva (EDX) (Phillips, modelo XL30), esto fue empleado para el análisis elemental del MOF-Co. El microscopio electrónico de ultra alta definición FESEM (Joel modelo 7600F) también se utilizó para las imágenes. Para el análisis de los elementos de la superficie se empleó la espectroscopia de rayos X (XPS), con un espectrómetro (Thermo Scientific, modelo K-Alpha) de radiación Rayos-X $K\alpha$ de aluminio con 40 W (1460 eV). La espectroscopia infrarroja mediante la transformada de Fourier (FT-IR) se realizó con un Espectrofotómetro (Varian, modelo 640 IR) utilizando la técnica ATR 4000-500 cm^{-1} para obtener los espectros de infrarrojo.

2.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF-Co

El MOF-Co se sintetizó a partir de los reactivos 4, 4' dipirydyl (0.094 g), nitrato de cobalto hexahidratado (0.35 g), ácido bencenotetracarboxílico (0.153 g) y 15 mL de N, N dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (DMF), los cuales se pusieron a reaccionar a una temperatura de 90 °C durante 68 h, el producto obtenido se secó en una estufa durante 30 min a 105 °C, se lavó colocando el material en un matraz Erlenmeyer y adicionando 20 mL de cloroformo a una agitación constante durante 2 horas, para continuar con el secado a 105 °C durante 30 min. Como producto final se obtuvo el MOF-Co.⁴² El producto obtenido se caracterizó antes y después del proceso de adsorción a través de las técnicas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) equipada con un Sistema de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X (XPS).

2.4 ADSORCIÓN DE METALES EN MOF

2.4.1 Cantidad de MOF

Los experimentos se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer (250 mL), con cantidades de MOF-Co de 0.0125, 0.025 y 0.05 g. Las soluciones del metal fueron de 100 mL a una concentración de 50 mg/L de cada uno de los metales en estudio de manera individual, el pH inicial a 5 para el plomo y a pH 9 para el arsénico, la

temperatura fue de 25 °C. Las soluciones se colocaron en una incubadora a una velocidad de agitación de 200 rpm durante 6 h.³

Este estudio se realizó para determinar la cantidad de MOF-Co con la que se obtuvo la mejor capacidad de adsorción, la cual se obtiene con el rendimiento, empleando la ecuación 1 y la eficiencia se determinó usando la ecuación 2:

$$\text{Rendimiento} = \frac{(C_0 - C)V}{W} \equiv \left(\frac{\text{mg de metal adsorbido}}{\text{g de MOF utilizado}} \right) \quad \text{Ec. (1)}$$

En donde:

C_0 = Concentración inicial del metal (mg/L)

C = Concentración final del metal (mg/L)

V = Volumen utilizado (L)

W = Peso del material adsorbente (g)

$$\text{Eficiencia} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

2.4.2 Cinética de eliminación de adsorción

Para el estudio de la cinética de la eliminación de los metales se empleó la cantidad con la que se obtuvo la mayor adsorción, a una concentración de 50 mg/L de cada uno de los metales en estudio de manera individual, a pH 5 para el plomo y a pH 9 para el arsénico, a diferentes tiempos de contacto de 0 a 6 h (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h).

Al término de la reacción se obtuvieron los datos y se graficaron los modelos cinéticos de pseudo-primer-orden, tiempo contra $\log(q_e - q_t)$ y pseudo-segundo-orden, t/q_t contra tiempo.^{44,45} A través de la ecuación 3 y 4:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad \text{Ec. (3)}$$

En donde:

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (rendimiento)

C_0 = Concentración inicial del metal (mg/L)

C_e = Concentración en el equilibrio del metal (mg/L)

V = Volumen de la solución (L)

W = Peso del nanomaterial (MOF) (g)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{W} \quad \text{Ec. (4)}$$

En donde:

q_t = capacidad de adsorción en el tiempo t (rendimiento)

C_0 = Concentración inicial del metal (mg/L)

C_t = Concentración del metal en el tiempo t (mg/L)

V = Volumen de la solución (L)

W = Peso del nanomaterial (MOF-Co) (g).

La forma lineal del pseudo-primer-orden está representada por la ecuación 5:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{Ec. (5)}$$

Dónde:

k_1 = constante de pseudo-primer-orden (1/min)

t = tiempo (h)

El análisis de los resultados para el modelo cinético de pseudo-segundo-orden se obtuvo a partir de la forma no lineal que está dada por la siguiente ecuación 6:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. (6)}$$

La ecuación 7 representa la forma linealizada de la ecuación 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_t = Capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g)

k_2 = Constante de velocidad

Para obtener la velocidad inicial del metal en el adsorbente se usó la ecuación 8:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

h = velocidad inicial

q_e = capacidad de adsorción (rendimiento)

2.4.3 Efecto del pH en la eliminación de Pb^{+2} y As^{+3}

Para llevar a cabo el estudio del efecto del pH se empleó la cantidad y el tiempo con los cuales se obtuvo la mayor capacidad de adsorción, la concentración fue de 50 mg/L para cada uno de los metales en estudio de manera individual. La temperatura empleada fue de 25 °C, las soluciones se colocaron en un agitador a 200 rpm. Los valores de pH variaron para plomo de 2 a 6 (2, 3, 4, 5 y 6), debido a que a un pH 7.7 el Pb (II) precipita.^{46,47} Para las pruebas del arsénico se usaron valores de pH de 2 a 12 (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 10, 11 y 12).

2.4.4 Isotermas de adsorción

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del MOF-Co, se utilizó a concentraciones iniciales de 20 a 200 mg/L (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 130, 150, 180, 200 mg/L) de cada uno de los metales, a diferentes temperaturas de 25°, 35° y 45 °C, a una agitación constante de 200 rpm, utilizando, la cantidad, el tiempo de reacción y el valor de pH obtenidos bajo las condiciones antes mencionadas.

Los datos de los resultados obtenidos de las pruebas se analizaron mediante los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y BET.

2.4.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la adsorción se produce en un lugar específico y de forma homogénea el cual fue descrito en muchos estudios como un proceso de adsorción en una sola capa. Langmuir asume que los solutos tienen una superficie extraordinaria que tienen una alta probabilidad de ser adsorbidos y las moléculas alrededor de las moléculas adsorbidas tienen gran probabilidad de ser desorbidas. En el equilibrio el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas al mismo tiempo. La probabilidad de la interacción entre la superficie adsorbente y el soluto adsorbido son relativamente fuertes. En el modelo se supone que el adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie, todos los sitios de la superficie son equivalentes, no hay interacción entre las partículas adsorbidas y las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.⁴⁸

La ecuación 9 corresponde a la forma no lineal del modelo:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad \text{Ec. (9)}$$

La forma linealizada del modelo de la isoterma de Langmuir se representa de acuerdo a la ecuación 10:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right) C_e + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad \text{Ec. (10)}$$

Dónde:

q_{max} = Capacidad máxima adsorbente (mg/g)

q_e = Concentración del metal en equilibrio en el adsorbente (mg/g)

K_L = Constante de adsorción de Langmuir (L/mg)

C_e = Concentración del metal en el equilibrio en la solución (mg/L)

Las constantes del modelo de Langmuir, es decir, q_{max} y K_L , pueden ser evaluados ya sea por ajuste no lineal de la ecuación o mediante el cálculo de la pendiente y la intersección lineal de los datos experimentales en la cual se grafica C_i/q_e contra C_o .

2.4.4.2 Modelo de BET

El modelo de BET es una extensión del modelo de Langmuir, en este modelo se supone que todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes, la capacidad de adsorción de un centro no depende de los centros vecinos y que el proceso de adsorción se lleva a cabo en varias capas (multicapa), es decir, que sobre cada centro donde ya se han adsorbido moléculas pueden adsorberse otras, formando varias capas de moléculas.⁴⁹

La gráfica de este modelo está dada por C_i/C_s contra $\frac{C_f}{(C_s - C_f)q}$. Las ecuaciones 11 corresponden a la forma no lineal:

$$q_e = \frac{q_{max}K_B C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad \text{Ec. (11)}$$

La forma linealizada del modelo de la isoterma BET se representa mediante la ecuación 12:

$$\frac{C_f}{(C_s - C_f)q} = \frac{1}{K_B q_{max}} + \frac{K_B - 1}{K_B q_{max}} * \frac{C_f}{C_s} \quad \text{Ec. (12)}$$

Dónde:

K_B = constante de adsorción de BET (L/mg)

C_s = concentración de saturación del metal (mg / L)

q = Rendimiento

2.4.4.3 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es aplicable a superficies heterogéneas, es decir, en procesos de adsorción de multicapa, las características cualitativas de las isothermas de adsorción de diversos materiales son muy similares. De hecho, los resultados de la adsorción de diversos solutos se ajustan muy bien a la isoterma de Freundlich.⁵⁰

La ecuación 13 corresponde a este modelo, en la cual se obtiene graficando $\text{Log}C_e$ contra $\text{Log}q$:

$$\log q = \log K_f + n \log C_e \quad \text{Ec. (13)}$$

Dónde:

K_f = Constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción.

n = Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción.

2.5 EFECTO DEL MOF-Co EN LODOS ACTIVADOS DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA TÉCNICA DE MICRO RESPIROMETRÍA

2.5.1 Cultivo mixto heterótrofo

Se utilizó un cultivo mixto heterótrofo durante los experimentos micro respirométricos para evaluar el efecto inhibitorio del MOF-Co antes y después del proceso de adsorción de Pb (II) y As (III). El cultivo mixto heterótrofo se obtuvo de un reactor de columna de burbujas que trabajó en régimen continuo desde hace dos años con un caudal constante de 0.125 L/h (tiempo de residencia hidráulico de 48 h), un volumen de trabajo de 6 L con dimensiones de 0.12 m de diámetro y 0.66 m de altura, el cual fue inoculado con lodos procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales industriales (Liconsa, México) y alimentado con aguas residuales sintéticas, contenido en mg/L: peptona (160); extracto de carne (110); urea (30); NaCl (7); $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4); $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2); K_2HPO_4 (21.75). Suministrado por aire continuamente a través de

una placa porosa colocada en la parte inferior del reactor a un caudal de aire de 1 vvm. El pH se mantuvo a 7.0 ± 0.5 utilizando H_3PO_4 1, a temperatura ambiente (21 ± 2 °C)

2.5.2 Sistema de micro reactor

El sistema de micro reactores consistió de dos sistemas sin deflector de 24 micro reactores y 24 canales, con sensor de lectura de oxígeno disuelto (OD) de manera individual (OxoDish, PreSens, México SDR-281, PreSens, México) (Esquivel *et. al.* 2014),¹⁵ los micro reactores con dimensiones de 16 mm de diámetro, 18 mm de profundidad y 3 mL de volumen total (OxoDish24, PreSens, México). La adquisición de los datos se obtuvo mediante el software PreSens (SDR v37). Los dos sistemas de micro reactores se pusieron en un agitador orbital a 150 rpm con control de temperatura a 25 °C. Esto se realizó para proporcionar oxígeno por aireación superficial (intercambio de gas entre el espacio de cabeza y la atmósfera). Con el objetivo de mejorar la transferencia de masas en cada micro reactor se colocó una perla de vidrio (5 mm de diámetro). Todo el sistema se muestra en la Figura 2.1.

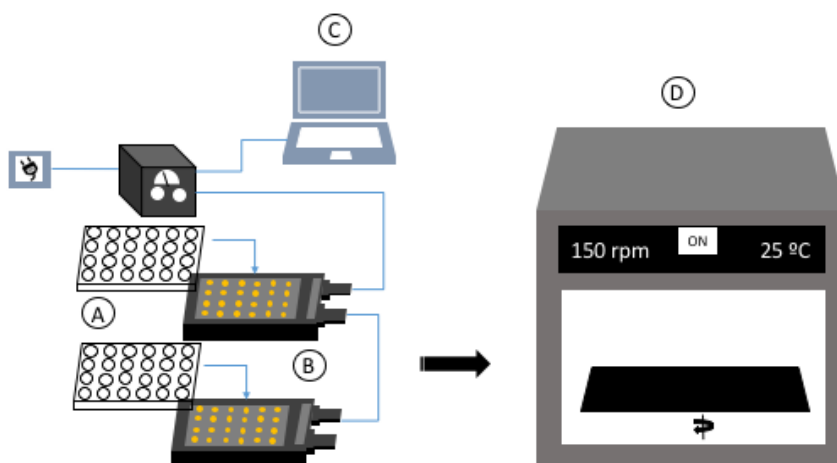


Figura 2.1. Conjunto de marcha del sistema de micro-reactor. A) Sistema de micro reactores, B) Sensores de lectura, C) PC y D) Incubadora de agitación.

En donde: (A) dos sistemas de micro reactores de 24 micro reactores cada uno sin deflectores; (B) dos sensores de lectura de 24 canales cada uno; (C) PC para la adquisición de datos y (D) incubadora orbital de agitación.

2.5.3 Montaje experimental

Los experimentos en el sistema de micro reactores se llevaron a cabo bajo diferentes concentraciones de agua residual sintética (peptona y extracto de carne como sustrato), 100 mg/L de MOF-Co, 100 mg/L de MOF-Co con adsorción de Pb (II) y As (III), 100 mg/L de MOF-Co con 100 mg/L de Pb (II) o con 100 mg/L de As (III) y 100 mg/L de As (III), según la estrategia de trabajo de los experimentos, la cual se muestra en la en la Tabla 2.1, experimentos de los cuales el 1 y el 2 fueron destinados a evaluar el efecto del MOF-Co en el sistema de micro reactores y en los lodos activados, respectivamente. Los experimentos 3 y 4 se realizaron para evaluar la toxicidad del MOF-Co después de haber adsorbido Pb (II) y As (III), respectivamente. El 5 y 6 fueron destinados a evaluar el efecto del MOF-Co y la adsorción de Pb (II) y As (III) en los lodos activados. Finalmente, los experimentos 7 y 8 se realizaron para evaluar la toxicidad del As (III) y del Pb (II) en los lodos activados. El volumen de trabajo de cada micro reactor fue de 1.5 mL y dependiendo de cada experimento el micro reactor se llenó con 1 mL de una solución concentrada de biomasa, 0.40 ml de una solución concentrada de MOF-Co limpio, MOF-Co con Pb (II) o MOF-Co con As (III), según el caso, 0.05 mL de una solución concentrada de aguas residuales (sustrato) y 0.05 mL de agua destilada, Pb (II) o As (III). Cuando alguno de los componentes no se incluyó en el experimento, fue sustituido por agua destilada para mantener constante el volumen de trabajo.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales en el sistema de micro reactores.

Exp.	Biomasa	Pulsos de Sustrato	MOF-Co	MOF-Co con adsorción de Pb (II)	MOF-Co con adsorción de As (III)	Pb (II)	As (III)
		(mg DQO/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
1	No	0	100	0	0	0	0
2	Si	11, 34, 68, 113	100	0	0	0	0
3	Si	11, 34, 68, 113	0	100	0	0	0
4	Si	11, 34, 68, 113	0	0	100	0	0
5	Si	11, 34, 68, 113	100	0	0	100	0
6	Si	11, 34, 68, 113	100	0	0	0	100
7	Si	11, 34, 68, 113	0	0	0	0	100
8	Si	11, 34, 68, 113	0	0	0	100	0

La solución concentrada de la biomasa se preparó con una muestra de 900 mL tomada del efluente del reactor de columna de burbujas, se centrifugó a 7000 rpm y 25 °C durante 15 minutos, el sobrenadante se desechó y la biomasa se suspendió en 100 mL de medio mineral sin fuente de carbono. El medio mineral contenía en mg/L; urea (30); NaCl (7); CaCl₂•H₂O (4); MgSO₄•7H₂O (2); K₂HPO₄ (21.75). La solución de MOF-Co concentrada fue de 375 mg/L. La solución concentrada de MOF-Co con adsorción de Pb (II) y As (III) fue de 375 mg/L. La solución concentrada de sustrato contenía 2,021.05 mg/L de peptona y 1,389.47 mg/L de extracto de carne.

2.5.4. Método de respirometría

2.5.4.1 Determinación de k_{La}

Se utilizó respirometría dinámica de pulsos para evaluar el efecto inhibitorio del MOF-Co antes y después de la adsorción de Pb (II) y As (III). Como esta técnica requiere suministro de O_2 continuo en el sistema biológico, se debe determinar el coeficiente de transferencia de masa de O_2 (k_{La}) del sistema de micro reactores para una correcta interpretación de los datos respirométricos. El k_{La} se determinó con el método dinámico de la siguiente manera; en primer lugar, se roció N_2 en los dos sistemas de los 24 micro reactores que se colocaron previamente en la incubadora; cuando más de 90% de O_2 se eliminó del sistema de micro reactores, se detuvo el flujo de N_2 y el oxígeno disuelto (OD) comenzó a aumentar hasta la saturación. Los datos de OD obtenidos durante la etapa de saturación de O_2 se utilizaron para resolver la ecuación 14 con k_{La} como el parámetro de ajuste en el software ModelMaker® (Cherwell Scientific, Reino Unido), utilizando el método de cuarto orden de Runge-Kutta y la optimización Levenberg-Marquardt.

$$\frac{dO_2}{dt} = k_{La} \cdot (O_2^* - O_2) \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde:

O_2^* = Concentración de equilibrio de O_2 .

La respirometría dinámica de pulsos permitió determinar cuatro importantes parámetros cinéticos y estequiométricos del proceso biológico: la tasa de consumo de oxígeno máximo exógeno (OUR_{exmax}), la constante media de saturación (K_s), el rendimiento de la oxidación ($Y_{O_2/S}$) y el rendimiento del crecimiento ($Y_{X/S}$).

2.5.4.2 Estudios de inhibición mediante la técnica de micro respirometría

La respirometría dinámica de pulsos consiste en la medición en línea de la concentración de oxígeno. El método se describe brevemente de la siguiente manera: (I) cada uno de los micro reactores de cada uno de los dos sistemas de 24 micro reactores sin deflectores se llenó con 1 mL de biomasa y 0.045 mL de diferentes soluciones dependiendo de la estrategia experimental mostrada en la Tabla 2.1, sólo el sustrato no se inyectó en ese momento, se operó hasta que cada micro reactor alcanzó un estado estacionario de la concentración de oxígeno el cual corresponde al estado de respiración endógena; (II) se inyectó un pulso de sustrato de 0.05 mL de una solución concentrada (peptona y extracto de carne) en cada micro reactor; (III) la concentración de OD se midió hasta que regresó al estado estacionario anterior y (IV) se determinó el k_{La} en cada pocillo por duplicado. Se emplearon cuatro concentraciones crecientes de sustrato (11, 34, 68, 113 mg DQO/L) y el control (sin sustrato) las cuales se inyectaron por duplicado en los micro reactores. El mismo método se aplicó a cada una de las condiciones experimentales descritas en la Tabla 2.1.

2.5.5 Interpretación de datos

Después de inyectar un pulso de sustrato, el balance de masa de oxígeno en cada micro reactor de la matriz de micro reactor puede ser descrito por un equilibrio entre la velocidad de captación de oxígeno exógeno (OUR_{ex}) y el O_2 proporcionado por aireación continua según la ecuación 15.

$$\frac{dO_2}{dt} = k_L a \cdot (O_2^* - O_2) - OUR_{ex} \quad \text{Ec. (15)}$$

Cuando una cantidad conocida de sustrato se oxida durante la inyección de pulso, $Y_{O_2/S}$ es dado por la cantidad de oxígeno consumida por unidad de sustrato inyectado (S_P), expresada en unidades de DQO (agua residual sintética). $Y_{O_2/S}$ se determinó mediante la ecuación 16, que es la forma integral de la ecuación 15.¹⁵ Como $Y_{O_2/S}$ y

$Y_{X/S}$, expresada en unidades de DQO, son complementarios, $Y_{X/S}$ se determinó a partir de $1 - Y_{O_2/S}$.

$$Y_{O_2/S} = \frac{\int_0^t OUR_{ex} dt}{S_P} = \frac{k_L a \int_0^t (O_2^* - O_2) dt + (O_{2,0} - O_{2,f})}{S_P} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde:

$O_{2,0}$ = concentración de OD al principio del pulso

$O_{2,f}$ = concentración de OD al final del pulso

La respirometría dinámica de pulsos permitió determinar cuatro importantes parámetros cinéticos y estequiométricos del proceso biológico: la velocidad de consumo de oxígeno exógeno máximo (OUR_{exmax}), la constante media de saturación (K_S), la velocidad máxima de crecimiento ($\mu_{m\acute{a}x}$), el rendimiento de la oxidación ($Y_{O_2/S}$) y el rendimiento del crecimiento ($Y_{X/S}$).

Para la determinación de la K_S y la OUR_{exmax} , se asume que es modelo de Monod. La ecuación 15 se modifica para incluir el modelo de Monod utilizado y expresado como un balance de masas de O_2 del sistema de micro reactor, representado en la ecuación 17.

$$\frac{dO_2}{dt} = k_L a \cdot (O_2^* - O_2) - OUR_{exmax} \cdot \left(\frac{S}{S + K_S} \right) \quad \text{Ec. (17)}$$

K_S y OUR_{exmax} se determinaron después de la inyección de cuatro pulsos en aumento de concentración como se describió anteriormente. La velocidad máxima de oxígeno de absorción observada en cada pulso (OUR'_{exmax}) se representó frente a la concentración de S_P . Los gráficos de tipo Monod se utilizaron para estimar OUR_{exmax} y K_S , después se usó la linealización de Hanes Woolf para K_S y OUR_{exmax} , Hanes Woolf se linealizó como se muestra en la ecuación 18.

$$\frac{S_P}{OUR'_{exmax}} = \frac{S_P}{OUR_{exmax}} + \frac{K_S}{OUR_{exmax}} \quad \text{Ec. (18)}$$

Para obtener el porcentaje de inhibición se obtuvo la OUR_{exmax} con la biomasa y después se obtuvo con la adición de los MOFs, se empleó la ecuación 19:

$$(\%) \text{ Inhibición} = \frac{OUR_1 - OUR_2}{OUR_1} \times 100 \quad \text{Ec. (19)}$$

Dónde:

OUR_1 = Máxima OUR_{exmax} del proceso biológico de lodos activados (control) en $\text{mg O}_2/\text{L} \cdot \text{h}$

OUR_2 = Máxima OUR_{exmax} con la adición de los MOFs y los metales en $\text{mg O}_2/\text{L} \cdot \text{h}$

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE MOF-Co

Con el objetivo de emplear el MOF-Co como material adsorbente para los estudios de adsorción, se sintetizó utilizando la metodología descrita anteriormente obteniendo un polvo morado como se muestra en la Figura 3.1 (a) obteniendo un rendimiento de la síntesis de 63.12%. Este sólido mediante la observación al microscopio (Cole Parmer) con un zoom de 32x, se pudo apreciar con una forma cristalina parecida a la morfología de un cuarzo, alargada y lisa (Figura 3.1 (b)).

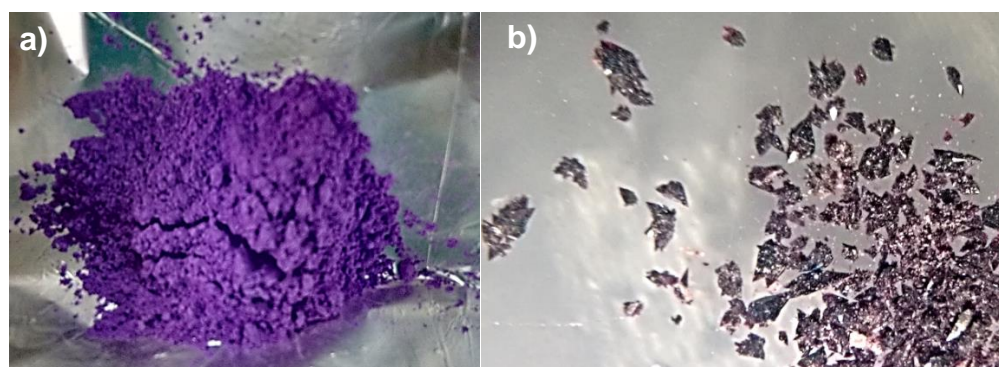


Figura 3.1. a) MOF-Co, b) Cristales de MOF-Co visto a través del microscopio.

El material MOF-Co fue analizado mediante las técnicas de SEM-EDX, XPS y FT-IR, las cuales se describirán en la sección 3.6 (caracterización del material). De estas técnicas el espectro obtenido por IR permitió confirmar que el MOF-Co es el mismo al reportado por Song *et. al.* (2012) de acuerdo a las señales características de 2972 y 3440 cm^{-1} (N-H y C-H), 1557, 1646, 1368 y 1412 cm^{-1} (grupo carboxilato).

Una vez sintetizado, analizado, identificado y caracterizado el MOF-Co se procedió a llevar a cabo los estudios de adsorción que constó de varias pruebas, las cuales se explican cada una a continuación.

3.2 CANTIDAD DE MATERIAL

La cantidad mínima necesaria del MOF-Co en la absorción de Pb (II) y As (III), fue determinada estudiando tres cantidades 0.0125, 0.025 y 0.05 g (cantidades establecidas a partir de estudios previos reportados para la adsorción de metales pesados utilizando materiales porosos como se muestra en la Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Cantidad de materiales para adsorción.

Material	Cantidad (mg)	Metal	Referencia
Resina impregnadas con galocianina (EIR)	60	Pb (II)	Hosseini <i>et. al.</i> (2014) ²⁷
MOF- Ag12	100	Pb (II)	Salarian <i>et. al.</i> (2014) ³⁶
MOF [[Co ₂ (TATAB)(OH)(H ₂ O) ₂]H ₂ O _{0.60}] _n	200	Pb (II) Fe (II) Cd (II) Hg (II) Al (III)	Abbasi <i>et. al.</i> (2015) ³⁸
MOF Cu ₃ (BTC) ₂ /partículas Fe ₃ O ₄ -DHZ	10 20 30	Pb (II) Cd (II) Ni (II) Zn (II)	Taghizadeh <i>et. al.</i> (2013) ⁴⁰
MOF HKUST-1- MW@H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	10 50 100	Pb (II) Cd (II) Hg (II) Cr (III)	Li <i>et. al.</i> (2013) ⁴¹
MOF [Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	10 50	Hg (II)	Qiu <i>et. al.</i> (2011) ⁵¹
MOF Fe ₃ O ₄ , ZnO y Fe ₃ O ₄ -ZnO	5 0.5	Pb (II)	Singh <i>et. al.</i> (2013) ⁵²
MOF [Cu ₄ O(BDC)] _n	10	Pb (II) Hg (II) Cr (VI) Cd (II) Fe (II) Zn (II)	Wu <i>et. al.</i> (2015) ⁵³

Los resultados del estudio de la cantidad del MOF-Co para la adsorción de Pb (II) y As (III) se muestran en el Anexo 1 y de manera gráfica en la Figura 3.2 en donde el comportamiento es el mismo para ambos metales, observando que la tendencia de la

capacidad de adsorción es inversamente proporcional con respecto a la cantidad de MOF-Co, es decir, al aumentar la cantidad de MOF-Co la capacidad de adsorción disminuye, obteniendo el mayor rendimiento para Pb (II) y As (III) de 93.85 y 20.2 mg/g, respectivamente, con 0.0125 g del MOF-Co. Por lo que se establece esta cantidad para los próximos estudios de adsorción. La cantidad empleada es poca comparada con estudios realizados con otros MOFs, ya que es reducida 6 y hasta 18 veces, lo que se podría atribuir a los sitios activos libres de coordinación en el material, aunado a la elevada área superficial y porosidad de los MOFs, como ya se ha reportado anteriormente en este tipo de materiales por Tahmasebi *et. al.* (2014), por lo que se podría atribuir a esta razón que se tiene una elevada capacidad de saturación en el MOF-Co.³⁷

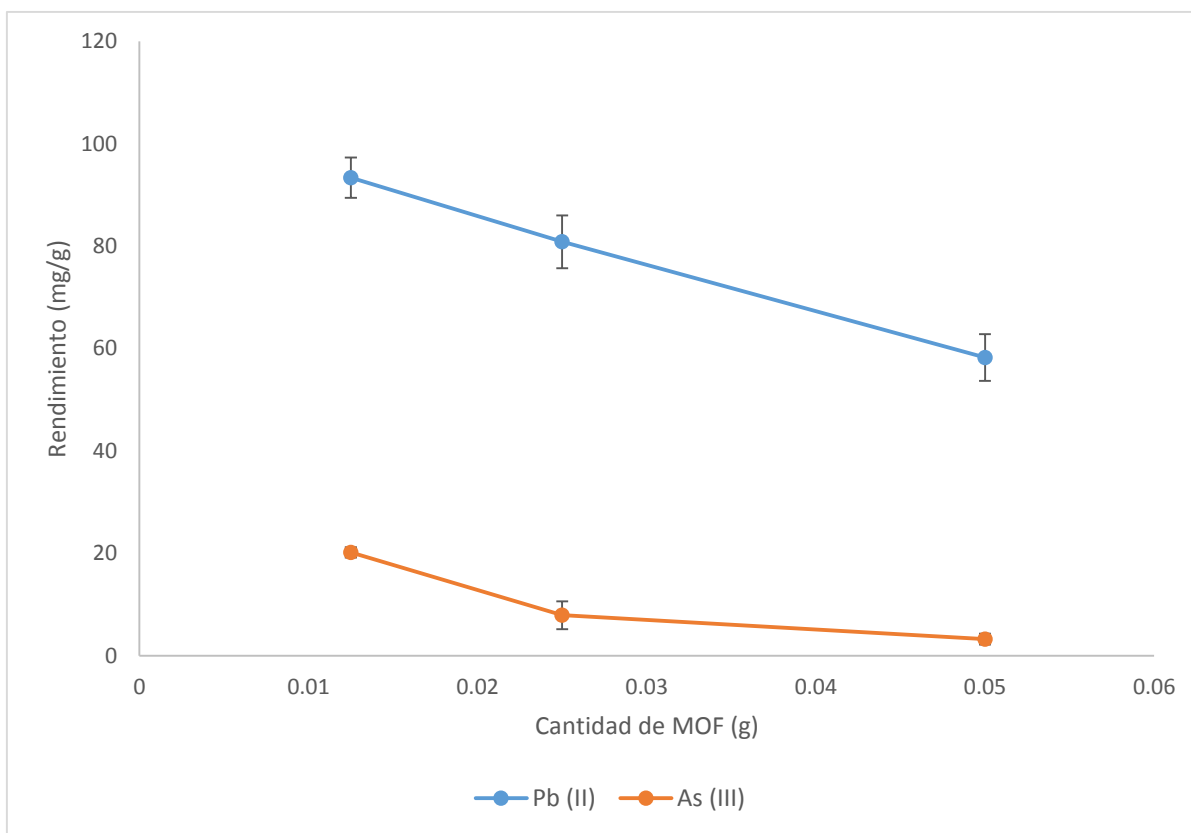


Figura 3.2. Evaluación del rendimiento en función de la cantidad de MOF-Co.

3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar la mayor capacidad de adsorción y para describir la velocidad de adsorción de Pb (II) y As (III) en el MOF-Co se realizó la cinética de adsorción de acuerdo a la metodología anteriormente descrita.

3.3.1 Cinética para Pb (II)

Los resultados de la cinética de adsorción obtenidos para el Pb (II) se muestran en el Anexo 2, de manera gráfica en la Figura 3.3 y el Anexo 3.

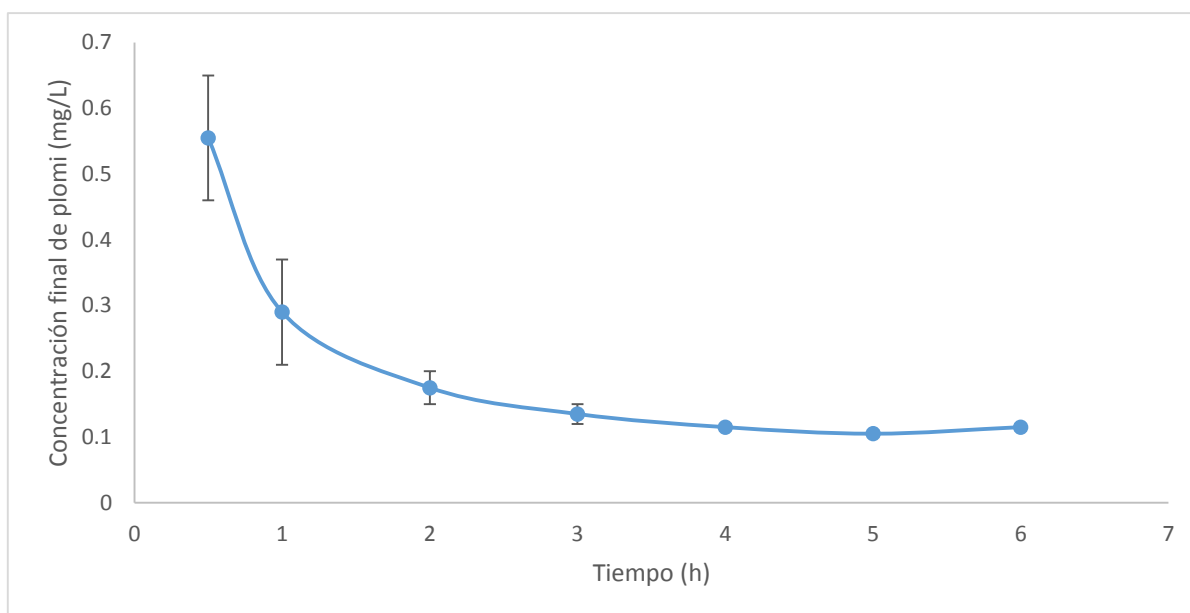


Figura 3.3. Tiempo de adsorción de Pb (II) con respecto a la concentración final.

Como se aprecia en la Figura 3.3 la concentración final tiene una tendencia decreciente y rápida durante los primeros 30 min, posteriormente este descenso es menos drástico volviéndose gradual hasta llegar al tiempo de 4 h que es la etapa de equilibrio en donde se mantiene casi constante la concentración final del metal en el medio acuoso, obteniendo un rendimiento de 362.28 mg/g, esto permitió determinar que el tiempo de equilibrio fue de 4 h, el cual se estableció para realizar las siguientes pruebas de adsorción.

Con esta prueba se puede determinar que el tiempo de reacción de 4 h para la adsorción del Pb (II) con MOF-Co está dentro de un parámetro considerable comparada con el tiempo obtenido en estudios realizados con otros MOFs empleados para la adsorción de plomo en donde los tiempos de adsorción varían de 1 h, 1.66 h y 3 h, obteniendo rendimientos de 0.254 mg/g, 0.7 mg/g y 120 mg/g, respectivamente.^{54,38,36} Aunque también se han reportado tiempos de adsorción de 72 h utilizando materiales diferentes a los MOFs como carbón activado de semillas de guayaba, cáscara de almendras y piedras con rendimientos de 50 , 96 y 112 mg/g, respectivamente.⁴⁶ Sin embargo, aunque en los trabajos antes mencionados realizados con otro tipo de MOF el tiempo de adsorción es corto, la capacidad de adsorción es 3 y hasta 1,426 veces menor comparada a la obtenida en el presente estudio realizado con MOF-Co con un rendimiento de 362.28 mg/g en un tiempo de 4 h.

3.3.2 Cinética para As (III)

Al igual que los estudios de adsorción realizados para el Pb (II) se emplearon los mismos tiempos para la adsorción de As (III). Los resultados de la cinética de adsorción del As (III) se muestran en el Anexo 4 y se representan de manera gráfica el rendimiento contra tiempo en la Figura 3.4. Obteniendo un comportamiento diferente al del Pb (II), observando que la máxima capacidad de adsorción se obtiene a las 0.5 h de reacción. Por lo que debido a este comportamiento se establecieron otros intervalos de tiempo para conocer en qué momento ocurre la mayor capacidad de adsorción, estableciendo tiempos de 0.083, 0.166, 0.25, 0.333, 0.416 y 0.5 h. Los resultados de la cinética de adsorción de estos parámetros son mostrados en el Anexo 5 y graficados en la Figura 3.5 y en el Anexo 6. Este estudio permitió confirmar que la mayor capacidad de adsorción se obtuvo a las 0.5 h con un rendimiento de 29 mg/g. Por lo que se estableció como el tiempo de adsorción para continuar con los próximos estudios.

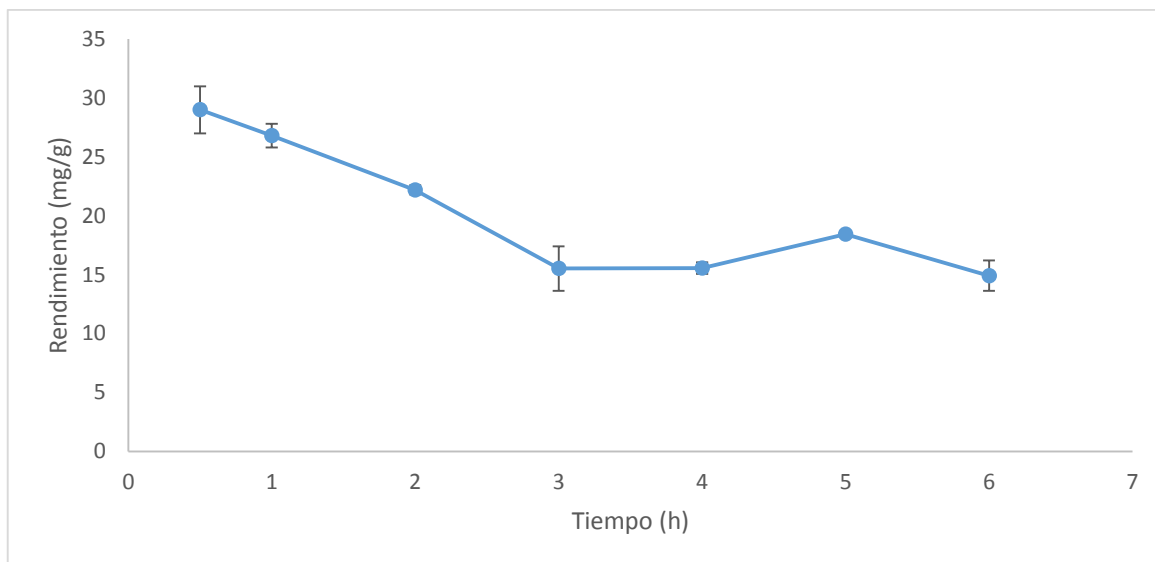


Figura 3.4. Cinética de adsorción de As (III) rendimiento contra tiempo (6 h).

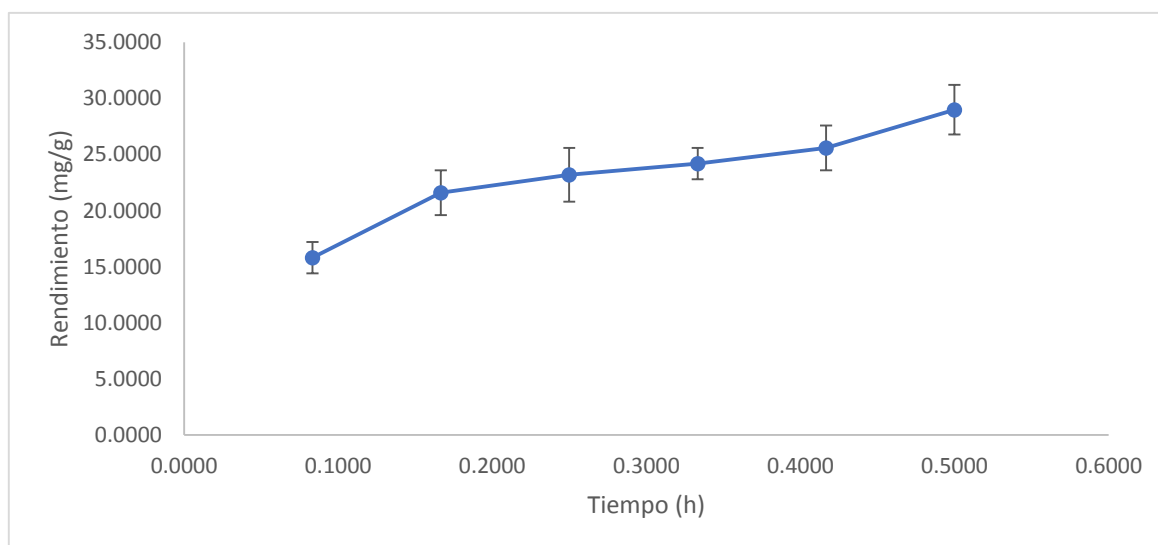


Figura 3.5. Cinética de adsorción de As (III) rendimiento contra tiempo (0.5 h).

Comparando los resultados con estudios realizados para la adsorción de As (III) con materiales diferentes a los MOFs, se puede determinar que el tiempo establecido está por debajo de los parámetros de tiempo de adsorción de As (III) presentados en otros trabajos, en los que utilizan compuesto de manganeso modificado y un polímero macroporoso recubierto con hidróxidos de aluminio de hierro coprecipitado (MHCMP)

obteniendo tiempos de reacción de 18 y 32 h, con rendimientos de 14.36 y 82.3 mg/g, respectivamente.^{56,58} Un estudio donde se emplea hidrogel de sílice poli(acrilamida) funcionalizado con 3-mercaptopropil (MPFS-PAA) el tiempo de reacción es de 0.5 h igual al obtenido en este estudio. Sin embargo, la máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 0.0925 mg/g.⁵⁷ Que es 313 veces menor a la obtenida en el presente trabajo. Comparando con MOFs se presenta el trabajo que realizó Jian *et. al.* (2014) en el que utilizó un MOF ZIF-8 y obtuvo un tiempo de reacción de 13 h.³¹

Como se puede observar el tiempo en el que se lleva a cabo la adsorción de Pb (II) y As (III) es corto en comparación con otros materiales, lo que podría ser atribuido a la alta capacidad de saturación y adsorción del MOF-Co permitiendo una difusión rápida del metal en todo el material resultando tiempos cortos de adsorción como lo ha reportado Tahmasebi *et. al.* (2014) con otros MOFs con los que se han obtenido tiempos cortos de reacción.³⁷

Posteriormente se hace la comparación entre el tiempo de reacción para la adsorción del Pb (II) y la del As (III), se observa que la del Pb (II) es más lenta, lo que se puede explicar mediante el hecho de que la adsorción de un material adsorbente poroso está dictada por la resistencia de unión y la accesibilidad de los sitios de unión permitiendo la saturación de dichos sitios que se encuentran libres en el MOF como lo reporta Tahmasebi *et. al.* (2014) y Abney *et. al.* (2014),^{37,54} ya que la adsorción de iones metálicos se produce sobre la base de las interacciones con los sitios libres donantes del MOF, es decir, los espacios vacíos en los MOFs juegan un papel importante en el proceso de adsorción.³⁷ Observando que el tiempo de reacción del As (III) es 8 veces menor comparado con el del Pb (II) en el MOF-Co, se asume que la saturación de los sitios libres disponibles en el MOF-Co es más rápida con el As (III) debido a que su tamaño es menor que el del Pb (II) por lo que eso facilita la accesibilidad del As (III) a los espacios vacíos del MOF-Co (Radio atómico del As (III)=121 pm, Radio atómico del Pb (II)=175 pm).

3.3.3 Modelos cinéticos para Pb (II)

Una vez determinado el tiempo de adsorción se procedió al análisis de los datos y a su ajuste con los modelos cinéticos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden.

Los resultados del ajuste de los datos cinéticos de adsorción del Pb (II) a los modelos cinéticos se presentan en los Anexos 7, 8, 9 y 10. Resolviendo las ecuaciones descritas en la metodología establecida de cada uno de los modelos con los datos obtenidos, se determinó que la reacción se ajusta al modelo cinético de pseudo-segundo-orden con una $R^2=1$, confirmando el resultado al comparar el rendimiento en el equilibrio obtenido teóricamente de 357.14 mg/g con el obtenido experimentalmente de 362.36 mg/g, siendo estos valores muy similares, confirmando la adaptabilidad de los datos al modelo.

Un estudio realizado por Hosseini *et. al.* (2014) en la adsorción de plomo con una resina, obtuvo una $K=0.000241 \text{ g/mg}^* \text{min}$ y $h = 20.84 \text{ mg/g}^* \text{min}$, con un rendimiento en el equilibrio de 294.12 mg/g.²⁷ Comparando estos resultados con los valores obtenidos en el presente trabajo con un $K=0.784 \text{ g/mg}^* \text{g}$ y $h=100,000 \text{ mg/g}^* \text{min}$, los cuales son notoriamente mayores por lo tanto un rendimiento (368.28 mg/g) 21.47% más elevado que la obtenido con la resina.

3.3.4 Modelos cinéticos para As (III)

Los resultados del ajuste de los datos de la cinética de adsorción del As (III) se presentan en los Anexos 11, 12, 13 y 14, para estos resultados se siguió el mismo procedimiento que para el Pb (II), los cuales mostraron un mejor ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo-orden con una $R^2=0.9831$. La capacidad de adsorción obtenida con el modelo de pseudo-segundo-orden fue de 32.89 mg/g que comparándola con la experimental (29 mg/g) se observa que es muy similar, confirmando la adaptabilidad de los datos al modelo.

Los datos obtenidos se compararon con otras investigaciones realizadas para la adsorción de As (III) con residuos de té modificados con Ca(OH)_2 (MGTW), con una velocidad inicial ($h=0.0277 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$) y un rendimiento en el equilibrio de 0.4212 mg/g ,³³ observando que la $h=333.33 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$ y el rendimiento de 29 mg/g de este trabajo son mucho mayores comparados con los resultados de residuos de té, con una capacidad de adsorción 68 veces mayor, se demuestra que el As (III) es adsorbido más rápidamente por el MOF-Co que por los residuos de té.

Por otro lado la constante de velocidad del As (III) ($K=0.30$) comparándola con la del Pb (II) ($K=0.78$), es casi tres veces menor lo que indica que la adsorción del Pb (II) en el MOF-Co es mayor que la del As (III), la razón de este comportamiento podría ser que la carga de la superficie del MOF-Co podría atraer más fácilmente a las moléculas de Pb (II) que a las del As (III), como lo reporta Jian *et. al.* (2014) en la adsorción de As (III) con MOF ZIF-8.³¹

El resultado del ajuste de los datos de Pb (II) y As (III) demuestra que es mejor para el modelo cinético de pseudo-segundo-orden, éste modelo indica que la adsorción se lleva a cabo mediante quimisorción o adsorción química, la cual menciona que involucra fuerzas de valencia (de atracción) a través del intercambio o el intercambio de electrones entre el adsorbente y sorbato como fuerzas covalentes y el intercambio de iones, en monocapa sobre la superficie del adsorbente (asume que la adsorción sigue la ecuación de Langmuir, (Ho *et. al.* 2000)).^{27,44,45,59,64}

Asumiendo que el modelo de pseudo-segundo-orden sigue la ecuación de Langmuir como lo reporta Ho *et. al.* (2000), significa que: hay una monocapa de iones metálicos sobre la superficie del adsorbente. Que la energía de adsorción para cada ion es la misma e independiente de la cobertura superficial. Que la adsorción ocurre solamente en sitios localizados y no implica ninguna interacción entre los iones adsorbidos. Que la velocidad de adsorción es casi insignificante en comparación a la velocidad inicial de adsorción. Además de que la velocidad de la reacción de pseudo-segundo orden puede depender de la cantidad de ion de metal en la superficie del adsorbente y de la

cantidad de ion de metal absorbido en equilibrio, como se observa en las isotermas de adsorción. Y por último, que el equilibrio de adsorción está en función de, la temperatura, la concentración inicial de iones metálicos, la dosis del adsorbente y la naturaleza de la interacción del adsorbente, como se ha comprobado en los estudios de la cantidad de material, la cinética del MOF-Co.⁶⁴

3.4 DETERMINACIÓN DEL pH

El efecto del pH se evaluó con las mejores condiciones ya determinadas de cantidad de MOF-Co de 0.0125 g y un tiempo de 4 h para el Pb (II) y de 0.5 h para el As(III).

3.4.1 Efecto de pH para Pb (II)

Los resultados obtenidos de las pruebas de pH para el Pb (II) se muestran en el Anexo 15 y de manera gráfica en la Figura 3.6, en donde se puede observar que el comportamiento del rendimiento obtenido tiene una gran variación a diferentes pH, el menor rendimiento se observa a pH bajos. Esto se puede deber a que a bajos valores de pH se reduce el número de sitios activos disponibles en el material, sitios donde se pueden establecer las interacciones con los iones metálicos, lo cual ocurre porque se establece una competencia entre protones H^+ y los cationes metálicos, por tal motivo disminuye la adsorción como efecto de la repulsión electrostática de los sitios activos protonados en el adsorbente los cuales se cargan positivamente, por lo tanto la eliminación del metal disminuye.^{36,38,55,56} Al aumentar el pH la carga de la superficie del material se vuelve negativa, de tal manera que se pueden establecer interacciones electrostáticas favorables para la adsorción de cationes metálicos.^{51,54} Observando que el máximo rendimiento de 362.28 mg/g se obtiene a pH 5 para el Pb(II).

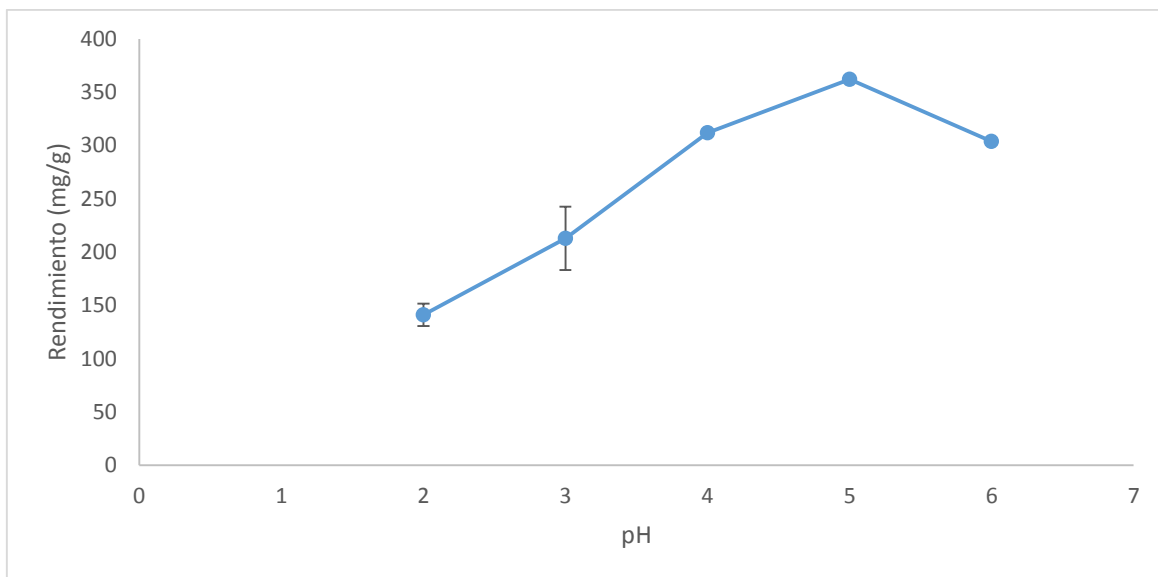


Figura 3.6. Rendimiento de la adsorción de Pb (II) en función del pH.

3.4.2 Efecto de pH para As (III)

Los resultados obtenidos de las pruebas de pH para el As (III) se muestran en el Anexos 16 y la gráfica en la Figura 3.7.

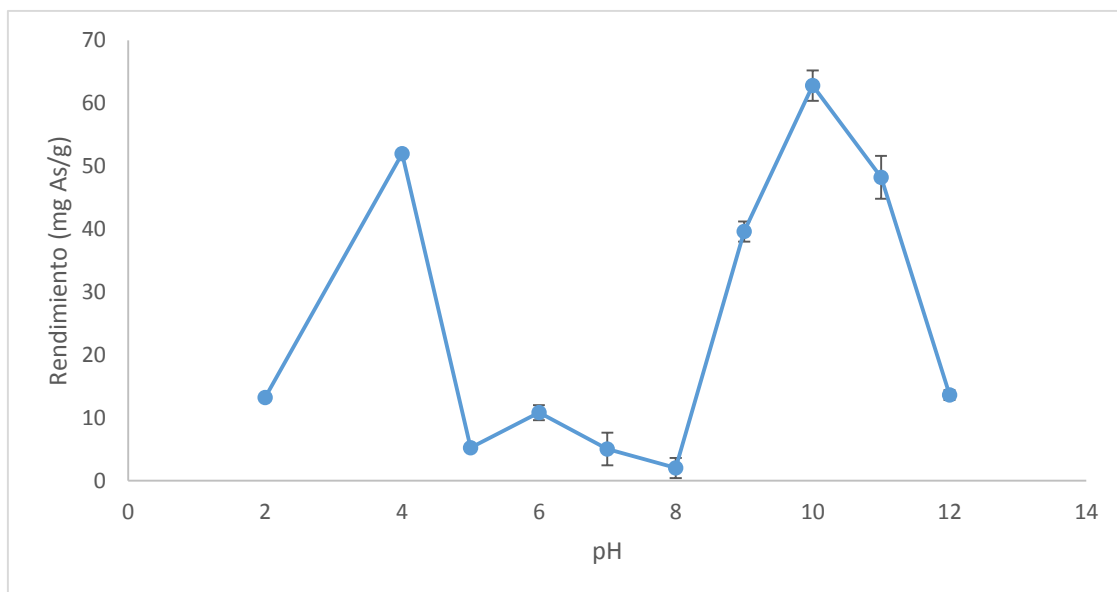


Figura 3.7. Rendimiento de la adsorción de As (III) en función del pH.

En los datos presentados en la Figura 3.7, se puede apreciar que la variación del pH causa un efecto en la capacidad de adsorción obteniendo diferentes rendimientos, se observa que a pH ácidos entre 2 y 4 el rendimiento incrementa, mientras que a pH neutros el rendimiento es casi nulo, el comportamiento a pH neutros se puede deber a que a pH menores de 9 se forma H_3AsO_3 que es un compuesto sin carga, por lo que no existen fuerzas de atracción entre el metal y el adsorbente ya que la carga del compuesto es cero, por lo tanto no hay adsorción.^{60,61} Observando que con el incremento del pH el rendimiento también aumenta lo que se puede explicar con lo antes mencionado en el efecto del pH con el Pb (II), obteniendo la mejor capacidad de adsorción a pH de 10, con un rendimiento de 62.8 mg/g, por lo que se establece como el mejor para realizar las isotermas de adsorción.

El efecto del pH es un factor muy importante para la adsorción de metales, ya que al cambiar el pH cambia la carga superficial del material que es la carga eléctrica presente en una interfaz, cuando se encuentra en dispersión en medios polares como el agua, en donde el MOF experimenta cambios en la red de la superficie de carga, dependiendo del pH del agua. Ya que la carga neta en un MOF puede cambiar con la protonación o desprotonación de los sitios activos.^{40,62}

3.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción se realizaron para estudiar el efecto de la temperatura en la eliminación de los metales, para describir la naturaleza de la interacción entre adsorbato y adsorbente y la máxima capacidad de adsorción del MOF-Co para el Pb (II) y As (III), los estudios se realizaron a 25°, 35° y 45 °C empleando las mejores condiciones obtenidas en las pruebas anteriores, 0.0125 g de MOF-Co, 4 h para el Pb (II) y 0.5 h para el As (III) como tiempos de reacción, pH de 5 y 10, para el Pb (II) y As (III), respectivamente.

3.5.1 Isotermas de Pb (II)

Los resultados de las isotermas en la adsorción de Pb (II) se muestran en la Figura 3.8. Observando que la capacidad de adsorción frente a la concentración inicial de Pb (II) tiene la misma tendencia ascendente en las tres temperaturas, el rendimiento incrementa de manera uniforme y directamente proporcional al incremento de la concentración de Pb (II) hasta llegar a los 90 mg/L y a partir de esta concentración el aumento del rendimiento es mínimo frente a la concentración final, esto se podría atribuir a la saturación de los sitios que se encuentran libres en el MOF como lo menciona Tahmasebi *et. al.* (2014) en este tipo de materiales, ya que la adsorción de iones metálicos se produce sobre la base de las interacciones con los sitios libres donantes del MOF.³⁷ Además se observó que la temperatura no tiene efecto significativo en la capacidad de adsorción obteniendo valores máximos de 712.11, 762.93 y 766.55 mg/g a 25°, 35° y 45 °C, respectivamente, lo que podría atribuirse a que el MOF-Co tiene una estructura muy estable, teniendo un punto de fusión superior a los 380 °C.

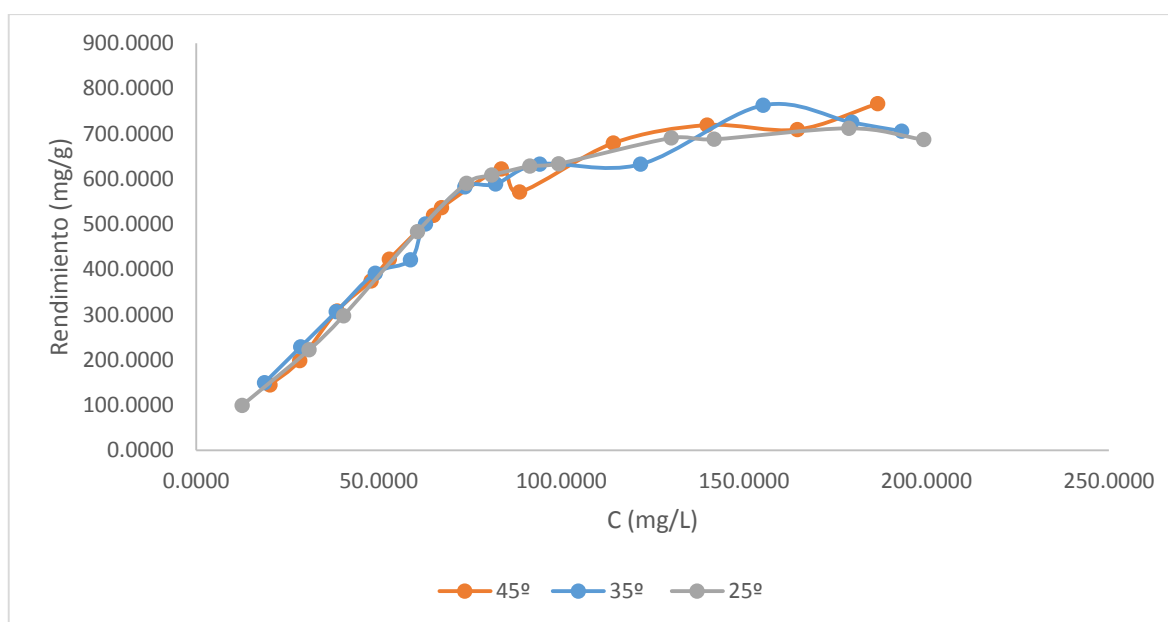


Figura 3.8. Isotermas de adsorción de Pb (II).

Con el fin de optimizar el diseño del sistema de adsorción, es importante establecer la correlación más apropiada para las curvas de equilibrio y así determinar cómo se lleva a cabo la adsorción además de obtener la máxima capacidad de adsorción, por lo que una vez obtenidos los datos de las isothermas de adsorción se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y BET. Los resultados del ajuste se presentan en el Anexo 17 y de manera gráfica en la Figura 3.9, 3.10 y 3.11.

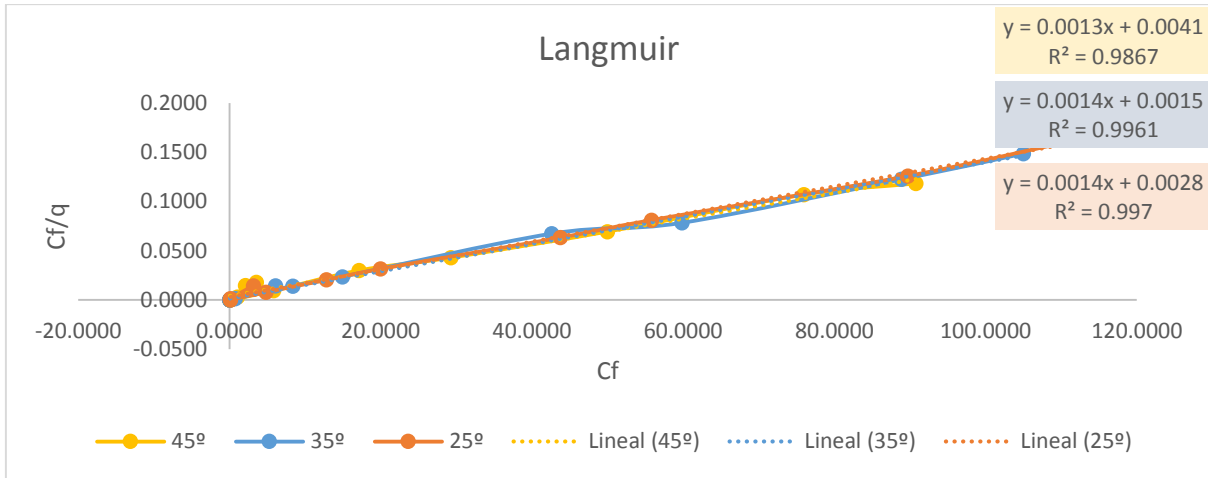


Figura 3.9. Isotherma de Langmuir en adsorción de Pb (II).

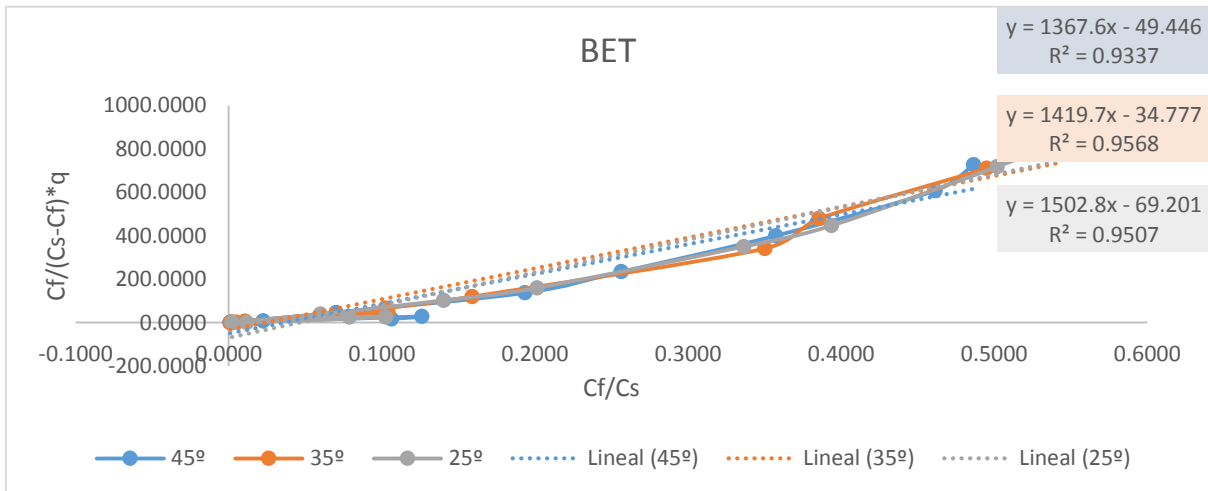


Figura 3.10. Isotherma de BET en adsorción de Pb (II).

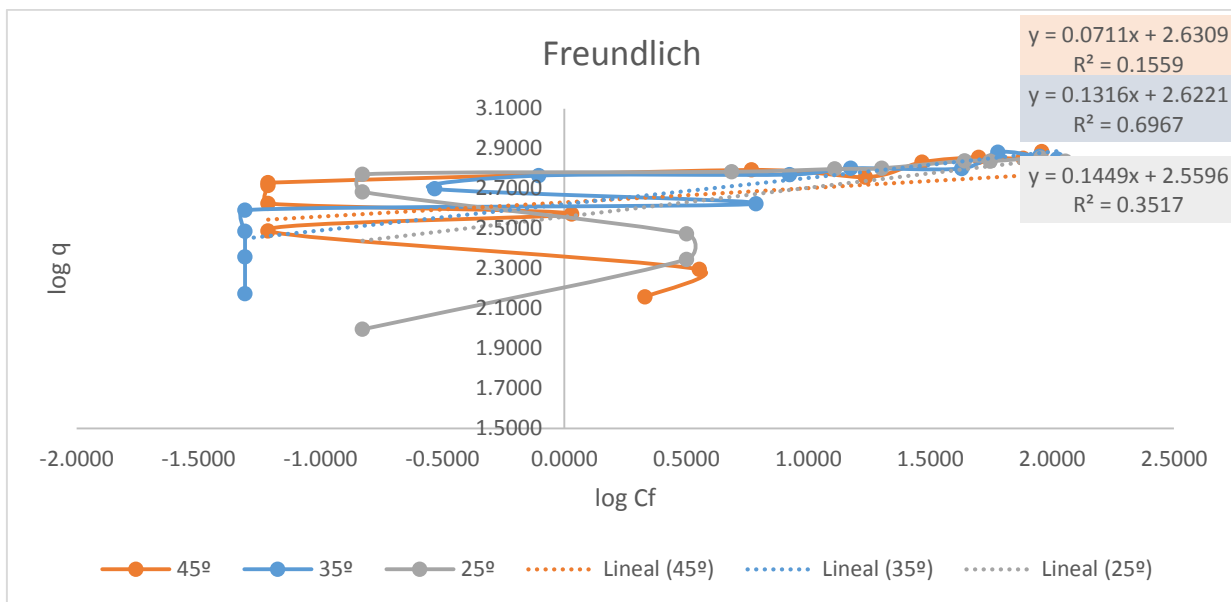


Figura 3.11. Isotherma de Freundlich en adsorción de Pb (II).

Los resultados muestran que los datos se ajustaron mejor al modelo de Langmuir con un R^2 de 0.997, 0.9961 y 0.9867 a 25°, 35° y 45 °C, respectivamente, (Figura 3.9), de acuerdo al modelo se asume que la adsorción ocurre en monocapa, donde se tiene una superficie con un número finito de sitio activos.^{48,63} Obteniendo la máxima capacidad de adsorción para el Pb (II) con el modelo de Langmuir de 769.23 mg/g (45 °C).

La máxima capacidad de adsorción se compara con otros material diferentes a los MOFs como los nanotubos de carbono, *Bacillus sp.* PZ-1, residuos de té y helecho, empleados como materiales adsorbentes y obteniendo su máxima capacidad de adsorción de 2.96, 9.3, 33.49 y 39.8 mg/g, respectivamente.^{55,3,22,65} También se compara con otros compuestos en forma de red como el de grafeno con carbono activado (GAC) y un gel de red doble de alcohol polivinílico/ácido de poliuretano (PVA/PAA gel) con rendimientos de 217.6 y 194.99 mg/g, respectivamente.^{6,66} Todos estos estudios presentaron el mismo comportamiento ajustándose a la isoterma de Langmuir. Sin embargo, el rendimiento obtenido en este trabajo de 769.23 mg/g es 3 y hasta 300 veces mayor comparado al obtenido con los materiales antes

mencionados. Comparando la máxima capacidad de adsorción de este trabajo (769.23 mg/g) con el de un MOF funcionalizado con ditizona (213.78 mg/g),⁴⁰ es 4 veces mayor. La diferencia y ventaja en este caso es que el MOF-Co se empleó sin funcionalizar presentando un mayor rendimiento.

3.5.1 Isotermas de As (III)

Los resultados de las isotermas de adsorción para el As (III) se presentan en la Figura 3.12, en la cual se observa que la capacidad de adsorción frente a la concentración inicial de As (III) tiene una tendencia ascendente en las tres temperaturas. Sin embargo, este comportamiento no es uniforme para los tres casos, es decir, el rendimiento oscila de distinta manera a 35° y 45 °C, mostrando una tendencia de ascenso más estable y uniforme a los 25 °C. Aunque se observó que la temperatura no afecta significativamente el proceso de adsorción obteniendo valores máximos de la capacidad de adsorción de 115.6, 127.98 y 164.9 mg/g a 25°, 35° y 45 °C, respectivamente.

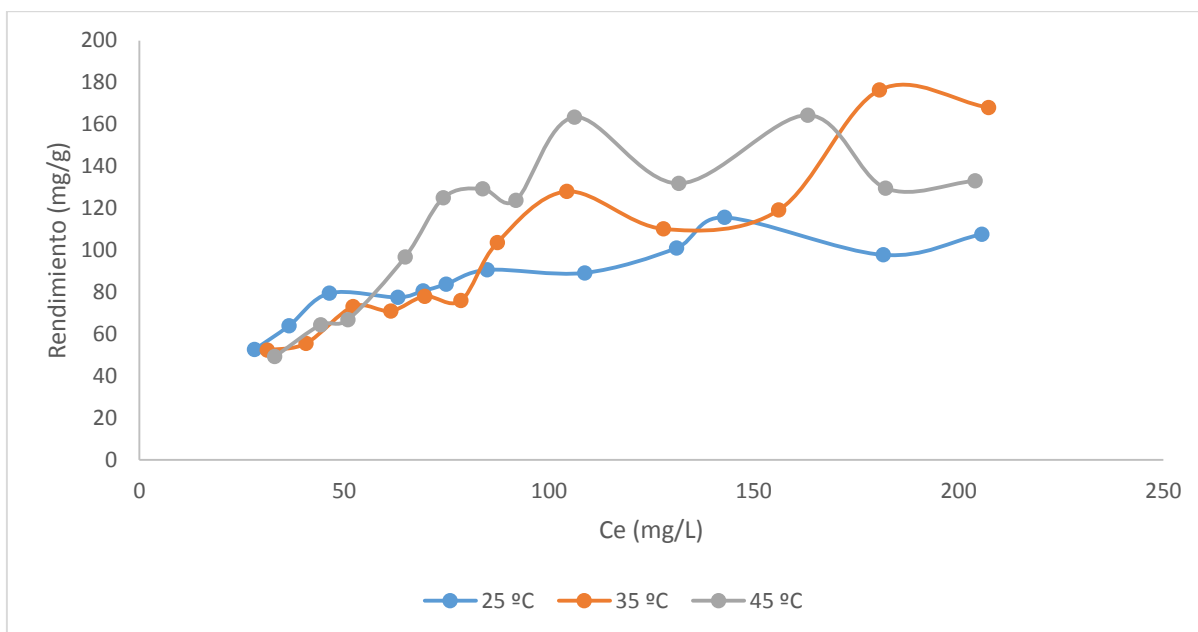


Figura 3.12. Isotermas de adsorción de As (III).

El ajuste de los datos de las isothermas de adsorción de As (III) a los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y BET se presenta en el Anexo 18 y de manera gráfica en la Figura 3.13, 3.14 y 3.15.

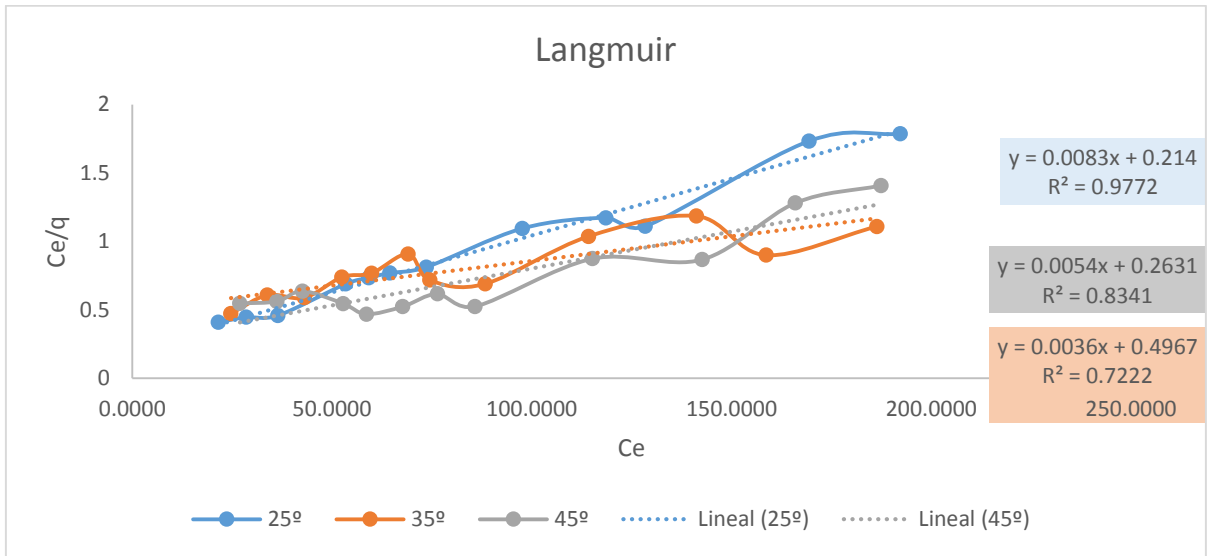


Figura 3.13. Isotherma de Langmuir en adsorción de As (III).

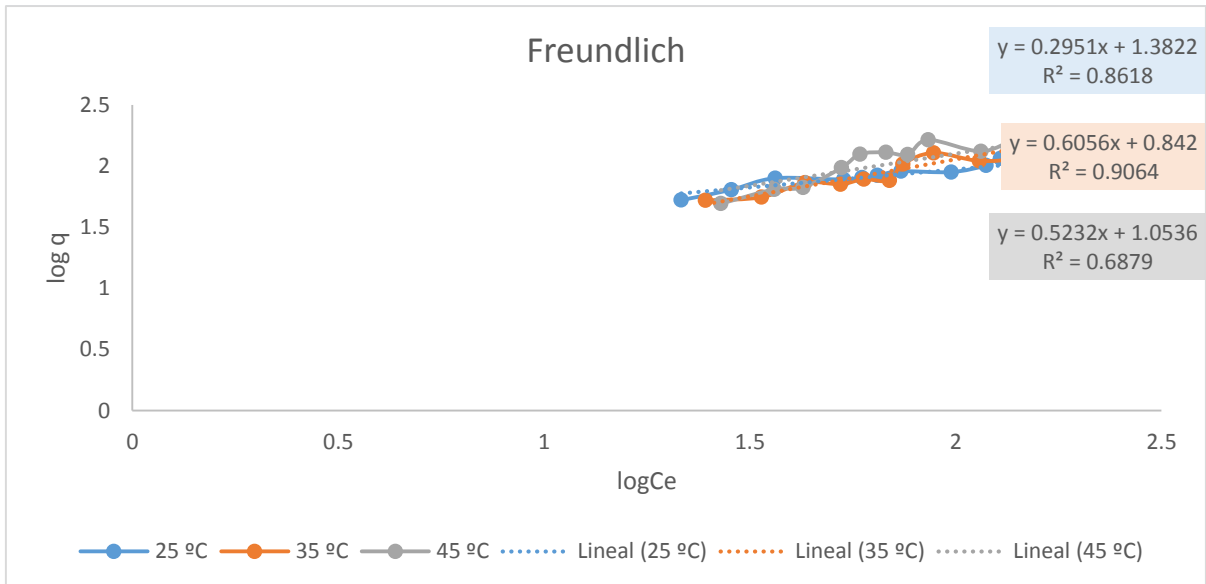


Figura 3.14. Isotherma de Freundlich en adsorción de As (III).

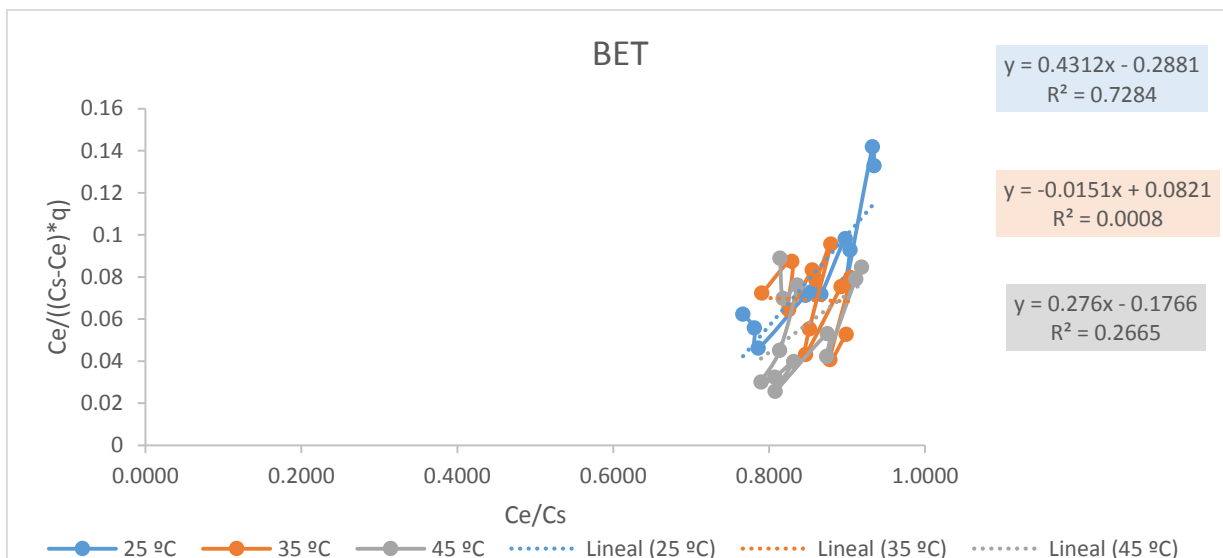


Figura 3.15. Isotherma de BET en adsorción de As (III)

Los resultados muestran que únicamente los datos de la isoterma de 25 °C se ajustaron al modelo de Langmuir con un R^2 de 0.9772 (Figura 3.13) y una máxima capacidad de adsorción de 120.48 mg/g. Por lo que se asume que la adsorción del As (III) también ocurre en monocapa como el Pb (II), donde se tiene una superficie con un número finito de sitio activos.^{48,63}

El rendimiento del As (III) (120.48 mg/g) es comparado con otros estudios realizados para la adsorción de As (III) empleando otros materiales diferentes a los MOFs como residuos de té verde, manganeso modificado, hidrogel de sílice poliacrilamida funcionalizado con 3-mercaptopropil (MPFS-PAA) y un polímero macroporoso recubierto con hidróxidos de aluminio de hierro coprecipitado (MHCMP), con los que se obtuvo una máxima capacidad de adsorción de 0.4212, 14.36, 0.0925 y 82.3 mg/g, respectivamente. Todos ajustados al modelo de la isoterma de Langmuir con valores de R^2 que varían de 0.9523 a 0.98.^{33,56,57,58} Respecto a los trabajos presentados para la adsorción de As (III) con MOF se encuentra el trabajo de Jian *et. al.* (2014) empleando MOF ZIF-8 con un rendimiento de 49.9 mg/g.³¹ Estos estudios se muestran con el fin de comparar la máxima capacidad de adsorción de As (III) en el MOF-Co (120.48 mg/g) siendo 1.5 y hasta 286 veces mayor al de los estudios mostrados.

La capacidad de adsorción de Pb (II) y As (III) en el MOF-Co es mucho mayor a la de los materiales mostrados, lo que se podría atribuir a que los MOFs tienen una estructura flexible y altamente porosa que les permite que las moléculas invitadas y los iones de metales se difundan en la estructura a granel, además de que la forma y tamaño de los poros de los mismos conducen a la adsorción selectiva de los iones o moléculas huéspedes como lo menciona Salarian *et. al.* (2014) para este tipo de materiales.³⁶ Confirmando que el MOF-Co es un buen adsorbente para Pb (II) y As (III) comparado con materiales que ya han sido mencionados.

El posible mecanismo de adsorción de los metales en el MOF-Co se podría atribuir a que como lo menciona Tahmasebi *et. al.* (2014) en los MOFs y otros autores en este y otro tipo de materiales, ocurre sobre la base de interacciones con sitios donantes libres de los MOFs, donde los cationes metálicos funcionan como ácidos creando interacciones con sitios básicos de Lewis en el material, en el MOF-Co estos sitios serían los grupos de nitrógeno (amina) y oxígeno (ácido carboxílico) del MOF-Co, creando interacciones ácido-base con los iones metálicos, se asume que los grupos amina e hidroxilo están involucrados en el proceso de adsorción, también se menciona que a altas concentraciones de iones metálicos, los espacios vacíos en los MOFs juegan el papel principal en el proceso de adsorción.^{32,37,38,71} Por lo que se puede asumir que los iones de Pb (II) y As (III) son coordinados con pares de electrones no enlazantes de nitrógeno y oxígeno, creando interacciones ion-dipolo con cada uno de los metales, además de la posible interacción del Pb (II) con el oxígeno del BTEC.^{31,36,39}

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

La síntesis del MOF-Co y la adsorción de los metales se confirmaron mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) equipada con un Sistema de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X (XPS).

3.6.1 Análisis FTIR

Los espectros de infrarrojo del MOF-Co antes y después del proceso de adsorción se presentan en las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18.

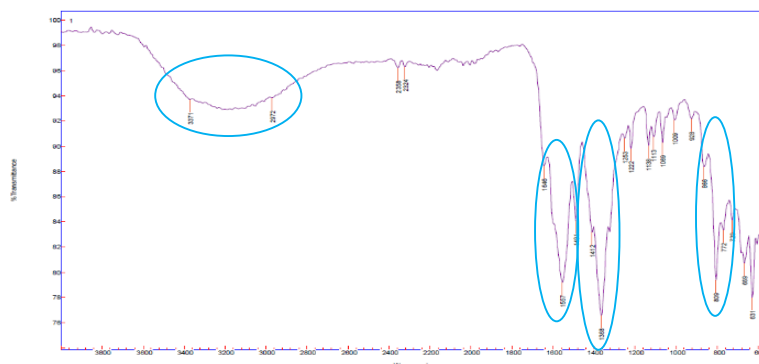


Figura 3.16. Espectro FTIR de MOF-Co sin adsorción de metales.

En la Figura 3.16 se presenta el espectro IR del MOF-Co antes de la adsorción en el cual los picos 2972 y 3371 cm^{-1} representan vibraciones de estiramiento de N-H y C-H además de que no hay moléculas de agua libre ya que se encuentra adsorbida, los picos de 1557 , 1646 , 1368 y 1412 cm^{-1} hacen referencia al grupo carboxilato, todas estas señales confirman que es la misma estructura reportada por Song *et. al.* (2012).⁴² El pico de 806 está relacionado con las vibraciones de estiramiento de los grupos C-C y las vibraciones de deformación fuera del plano de los grupos C-H en el anillo de benceno.⁶⁷ El pico 729 indica la presencia del Co-O.¹²

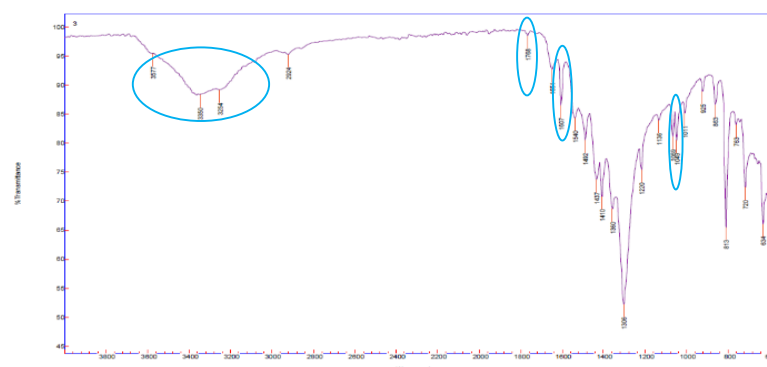


Figura 3.17. Espectro FTIR del MOF-Co con adsorción de Pb (II).

En la Figura 3.17 se presenta el espectro IR después de la adsorción de Pb (II) en donde la banda marcada en 1607 cm^{-1} hace referencia a que el Pb (II) se encuentra unido al grupo COO^- y se muestra la importancia que juega el grupo COO^- en la adsorción, además el pico de 1768 cm^{-1} puede sugerir la protonación de grupos carboxílicos.⁶⁸ Los cambios en 3350 y la señal de 1049 indica la adsorción de Pb (II) que podría ocurrir a través de la interacción entre los iones H^+ de los hidroxilo con iones de metal, donde los iones metálicos adsorbidos se estarían uniendo con átomos de O^- , el cambio evidente de bandas del grupo hidroxilo puede ser atribuido a la formación de complejos entre metales pesados y el MOF, donde se forman enlaces de Pb-O. Este mecanismo de adsorción de Pb (II) fue sugerido por Ni *et. al.* (2011) en nanotubos de Titanio y por Qin *et. al.* (2011) en un MOF.^{70,71}

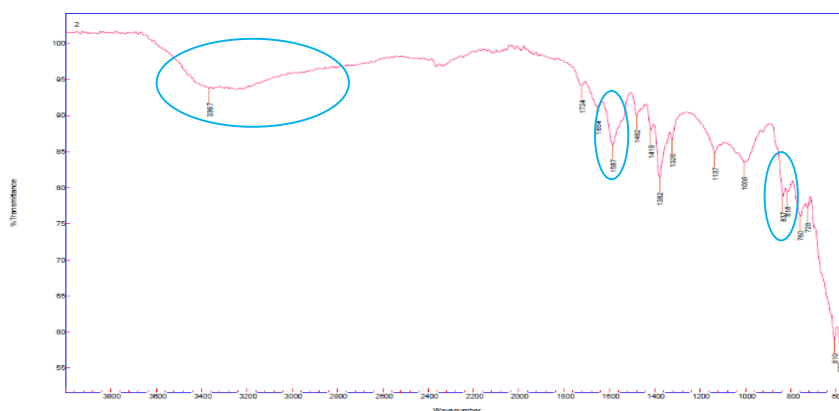


Figura 3.18. Espectro FTIR del MOF-Co con adsorción de As (III).

En la Figura 3.18 se presenta el espectro del MOF-Co después de la adsorción del As (III) en el cual se observa el cambio de la estructura en el pico en 3367 indica que existe un nuevo enlace NH-O, en el tramo de $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ claramente se ve que la señal se ha debilitado por lo que indican que los enlaces en esta región C-H, N-H sufrieron un cambio, lo cual podría atribuirse a que los grupos que actúan en esta región los cuales son protonados como sitios ácidos de Lewis formando complejos de arsénico. Se puede observar también una disminución muy notable en la región del pico de 1587 cm^{-1} , esto podría indicar que los grupos de amina podrían estar implicados en la adsorción. Además, dos nuevos picos son detectados en 818 cm^{-1} y

837 cm^{-1} , respectivamente, que podrían corresponder a la vibración de estiramiento del enlace As-O.³¹ Confirmando el mecanismo de adsorción descrito en las isotermas de adsorción.

3.6.2 Análisis XPS

Para determinar los elementos presentes en el MOF-Co y confirmar la presencia del metal en el material se realizó la técnica XPS (Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X), se evaluó el material antes y después del proceso de adsorción del Pb (II) y As (III). Los resultados obtenidos de la prueba se muestran en las Figuras 3.19, 3.20 y 3.21.

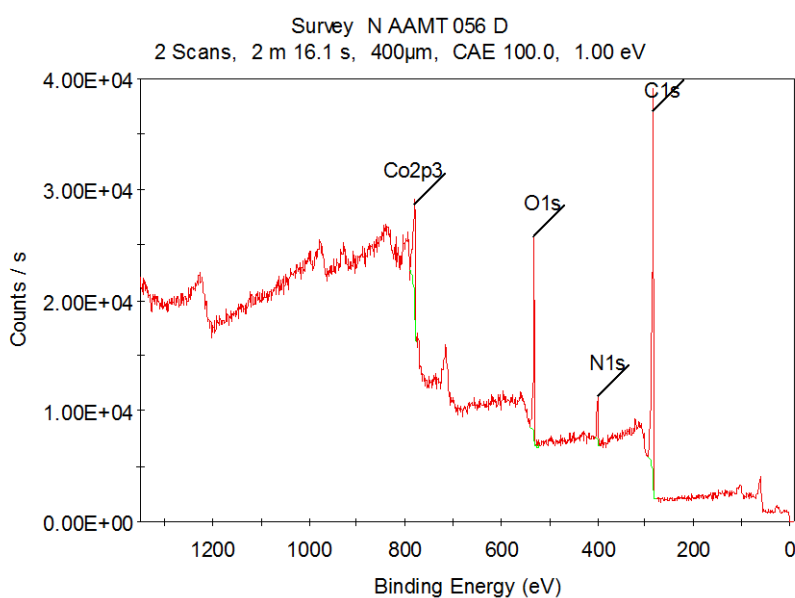


Figura 3.19. Espectro XPS de MOF-Co sin adsorción de metales.

La Figura 3.17 (a) muestra los elementos presentes en el MOF-Co antes de la adsorción C, N, O, y Co los cuales son únicamente los que conforman la estructura del MOF-Co, confirmando los mismos elementos reportados por Song *et. al.* (2012) en la estructura del MOF-Co,⁴² en la cual no está presente el Pb (II) ni el As (III).

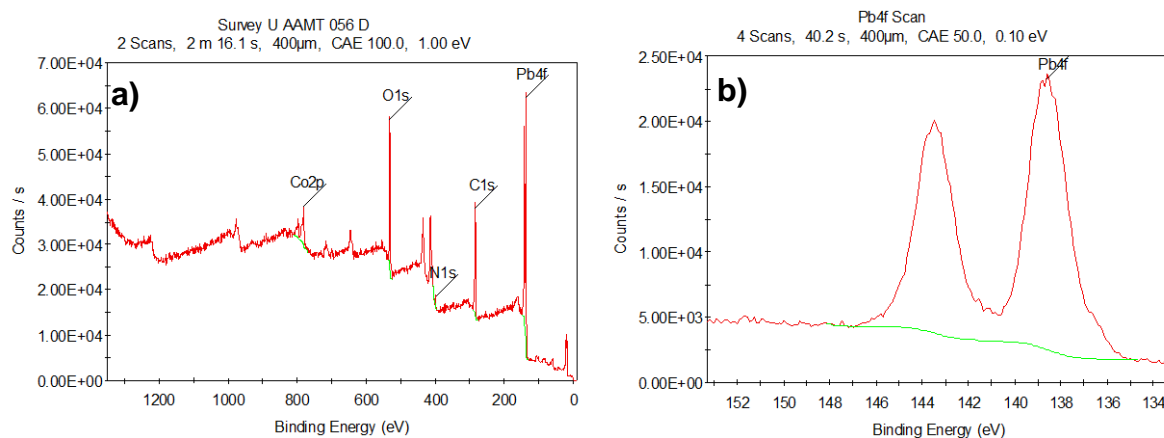


Figura 3.20. Espectro XPS a) MOF-Co con adsorción de Pb (II), b) Pb región 4f.

En la Figura 3.20 (a) Después de haber realizado la adsorción de Pb (II) con MOF-Co se marca una señal a 138.62 eV la cual corresponde al Pb (II), confirmando su presencia en el MOF-Co, además de las señales de los otros elemento C, N, O y Co, por los que está conformado el MOF-Co. En la Figura 3.20 (b) el Pb 4f esta detectado por dos picos de 4f_{7/2} y 4f_{5/2} que hacen referencia al PbO₂.

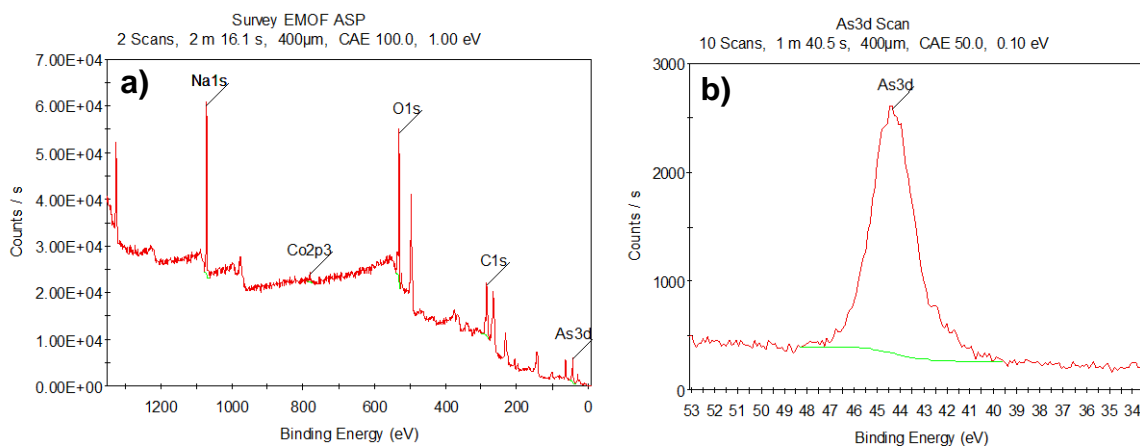


Figura 3.21. Espectro XPS a) MOF-Co con adsorción de As (III), b) As región 3d.

La Figura 3.21 (a) muestra el espectro después de haber realizado la adsorción de arsénico en el cual se marca una señal a $44.35 \pm$ eV que corresponde al As (III), confirmando su presencia en el MOF-Co. Sin embargo, en este espectro no se registró la señal de N, únicamente están presentes las señales de C, O, Co y Na (corresponde al Na de la sal de NaAsO₂), la ausencia de N en la superficie podría deberse a que el

As (III) se une a la amina cubriendo al N y obstaculizando su presencia en la superficie, como se mencionó en el FTIR y en las isotermas, donde la amina está implicada en la adsorción. En la Figura 3.21 (b), el As 3d está detectado por un pico que hace referencia a As_2O_3 .⁷²

3.6.3 Análisis SEM-EDX

Para las imágenes de la morfología del material antes y después de la adsorción del Pb (II) y el As (III) se utilizó ESEM y FESEM con un aumento de 200, 1,000 y 20,000x en donde se observó una forma cristalina como se muestra en la Figura 3.22, 3.23 y 3.24.

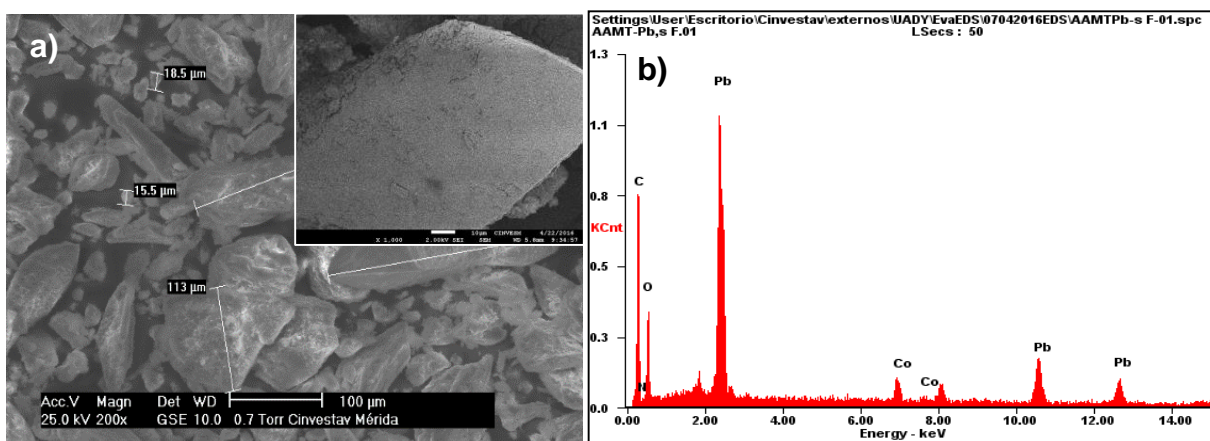


Figura 3.22. a) Morfología del MOF-Co, b) Análisis elemental EDX.

En la Figura 3.22 (a) se observa que el material MOF-Co presenta una estructura cristalina amorfa y plana, con tamaño de cristal que va de los 15-245 μm, se observa que estos cristales muestran una estructura lisa, con un porcentaje en peso de C, 53.8%; N, 5.83%; O, 25.64%, Co, 14.73% (Figura 3.22 (b)). Esta estructura lisa y cristalina también la presenta el MOF Co(BTC) reportado por Yu *et. al* en el 2016, en el cual su estructura está conformada por el cluster también de cobalto, como en el caso del MOF-Co.⁷³

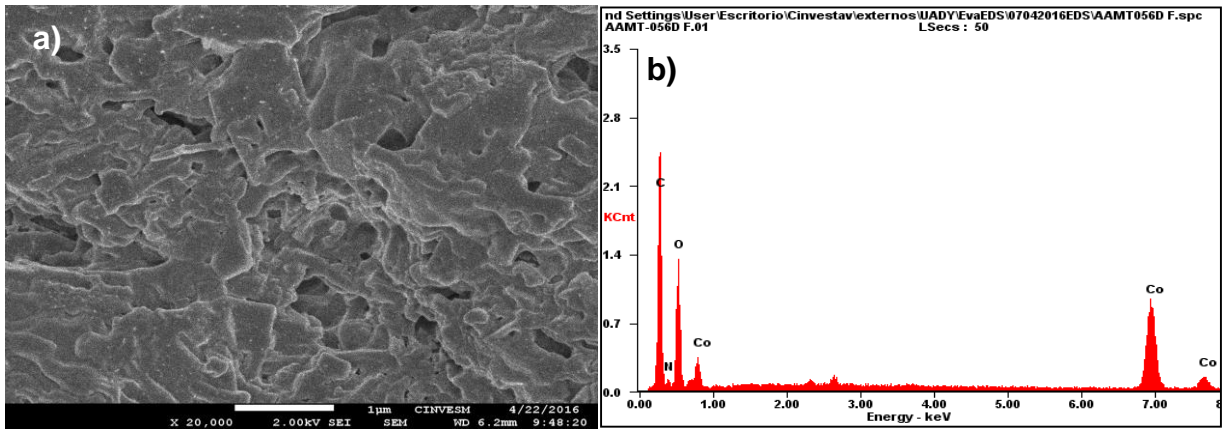


Figura 3.23. a) Morfología del MOF-Co después de la adsorción de Pb (II), b) Análisis elemental EDX.

Como se observa en la Figura 3.23. (a), el MOF-Co presentó un cambio en la morfología después de la adsorción del Pb (II), en el cual la estructura de la superficie cambió de plana y lisa, a una estructura tipo laminar amorfa, corrugada y áspera. Con el análisis elemental se comprueba la presencia del Pb (II) en el MOF-Co, C, 35.16%; N, 1.17%; O, 14.53%; Co, 2.58%; Pb, 46.55% (Figura 3.23 (b)).

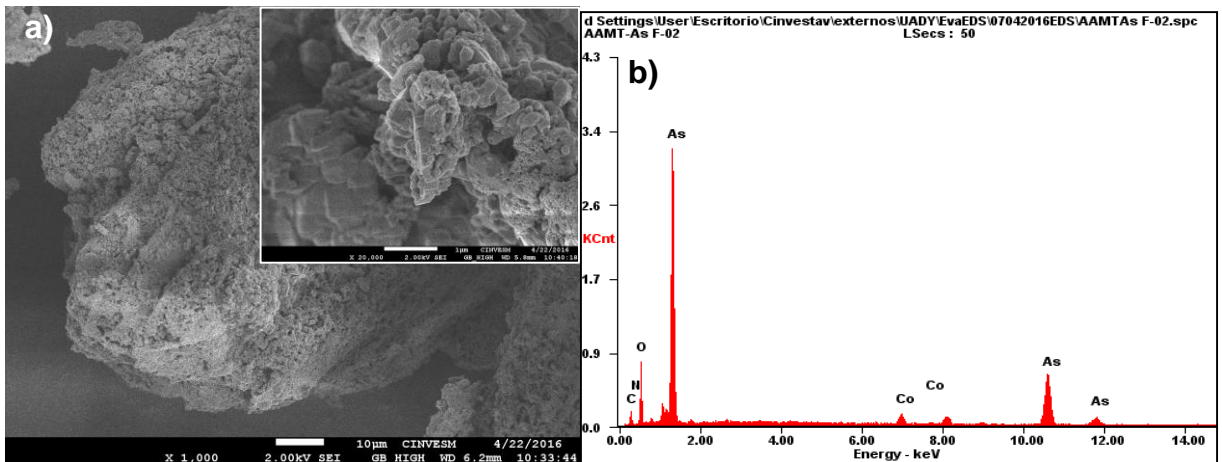


Figura 3.24. a) Morfología del MOF-Co después de la adsorción de As (III), b) Análisis elemental EDX.

Como se puede apreciar en la Figura 3.24 (a) el MOF-Co presentó un cambio en la morfología después de la adsorción del As (III), antes de la adsorción el MOF-Co la superficie es lisa y cristalina, cambiando a una superficie rugosa y granular. Con el análisis elemental se comprueba la presencia de As (III) en el MOF-Co, C, 18.31%; N, 00.36%; O, 21.39%; Co, 3.21%; As, 56.72% (Figura 3.24 (b)).

Los estudios de SEM-EDX confirmaron la presencia del metal en el material como lo muestra el análisis elemental en donde están presentes los metales, además de observar el evidente cambio en la estructura del MOF-Co después de la adsorción de metales, estos cambios pueden ser causados por daños de fuerza mecánica y el movimiento alternativo entre los componentes activos de la superficie del material y los iones metálicos que fueron adsorbidos.

Además después de la adsorción de los metales en el MOF-Co se observó un cambio de color morado a rosa con adsorción de Pb (II) (Figura 3.25 (b)) y a lila con adsorción de As (III) (Figura 3.25 (c)), lo que es una consecuencia de la adsorción.



Figura 3.25. a) MOF-Co, b) MOF-Co con adsorción de Pb (II), c) MOF-Co con adsorción de As (III).

3.7 EFECTO DEL MOF-Co EN LODOS ACTIVOS DE AGUAS RESIDUALES SINTÉTICAS

3.7.1 Funcionamiento del sistema de micro reactores con MOF-Co

Por ser la primera vez que se hacen pruebas del MOF-Co en un sistema de micro reactores, se realizó la evaluación del k_{La} con el objetivo de determinar el efecto del MOF-Co sobre el sensor de oxígeno disuelto (OD) pre-calibrado de los micro reactores, esta evaluación es importante para realizar una interpretación correcta de los datos respirométricos. Con este objetivo se evaluó el k_{La} en el sistema de micro reactores en ausencia (control) y presencia del MOF-Co con agua destilada y biomasa. Obteniendo los valores de la Tabla 3.2. Mostrando en el resultado que los datos del consumo de OD se ajustaron bien a la Ecuación 14, ecuación con la cual se determina el k_{La} , obteniendo un $R^2=0.987$.

Tabla 3.2. Efecto del MOF-Co en el k_{La} .

Características del medio	Valores de k_{La} (1/h)	
	Sin MOF-Co	Con MOF-Co
Agua destilada	6.02 ± 1	6.47 ± 1
Medio de cultivo estéril	8.97 ± 0.9	9.23 ± 1

Como se observa en los resultados existe un incremento en el k_{La} con medios de cultivo estériles, esto se puede deber al cambio en las condiciones fisicoquímicas del medio, lo que provoca una mayor transferencia de masa de O_2 , y se atribuye a que las sales presentes alteran las condiciones fisicoquímicas del agua promoviendo una mayor transferencia de masa.¹⁵

Los resultados obtenidos del k_{La} demostraron que el MOF-Co no generó efectos negativos sobre el sensor de OD del sistema de micro reactores. Además, la presencia de MOF-Co en el medio de cultivo estéril no interfirió con la medición de OD y por lo tanto los valores de k_{La} en ausencia y presencia del MOF-Co fueron muy similares.

Estos valores de k_{La} son parecidos a los reportados por Esquivel *et. al.* (2014) para este mismo sistema de micro reactores, obteniendo un valor de $k_{La}=7.05$ 1/h, en condiciones similares a un volumen de trabajo de 1.5 mL, 100 rpm, con una perla de vidrio como agitador y utilizando el mismo medio de cultivo.¹⁵

3.7.2 Estudios respirométricos para evaluar el efecto inhibitorio

Después de comprobar que el MOF-Co no dañaba al sistema de los micro reactores se realizaron las pruebas para estudiar el efecto del MOF-Co en los lodos activados bajo diferentes condiciones, las cuales fueron mencionadas en la Tabla 2.1 y descritas en la sección de materiales y métodos.

Primero se realizaron experimentos en ausencia de MOF-Co y de los metales, únicamente con la biomasa, con el objetivo de obtener los valores de referencia (control), para observar el comportamiento del proceso sin ninguna alteración. Obteniendo los resultados mostrados en las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28.

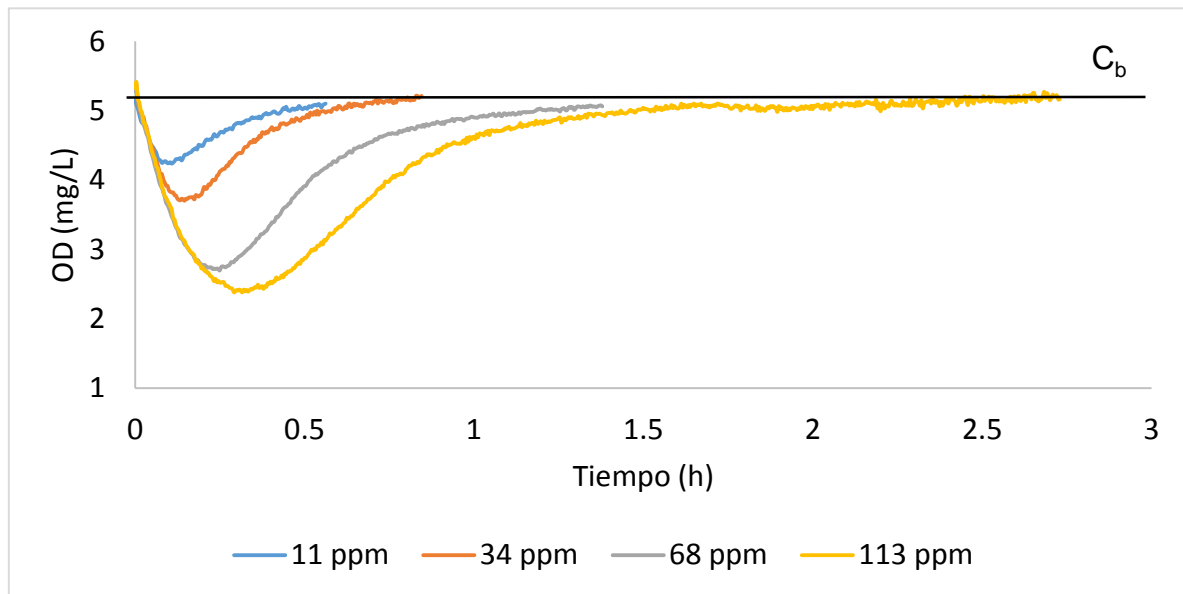


Figura 3.26. Respirograma típico de experimentos con biomasa y diferentes pulsos de sustrato.

Los resultados del respirograma típico del proceso de lodos activados (control) se muestran en la Figura 3.26, en el cual se observa que después de la inyección de cada pulso de sustrato el OD disminuye inmediatamente y progresivamente vuelve a la línea base (C_b), que corresponde a la respiración endógena del proceso (sin sustrato), también se aprecia que la concentración del sustrato inyectada es directamente proporcional al consumo de oxígeno disuelto, es decir, el OD mínimo se alcanza con la concentración máxima de sustrato, todo esto indica el comportamiento ideal de un proceso biológico de lodos activados. Posteriormente esta información se convirtió a velocidades de consumo de oxígeno (OUR_{ex}) como se muestra en la Figura 3.27 en donde se determinó la OUR'_{exmax} correspondiente a cada concentración de pulso de sustrato inyectado, con el objetivo de obtener la OUR'_{exmax} para cada concentración de pulso de sustrato y graficar.

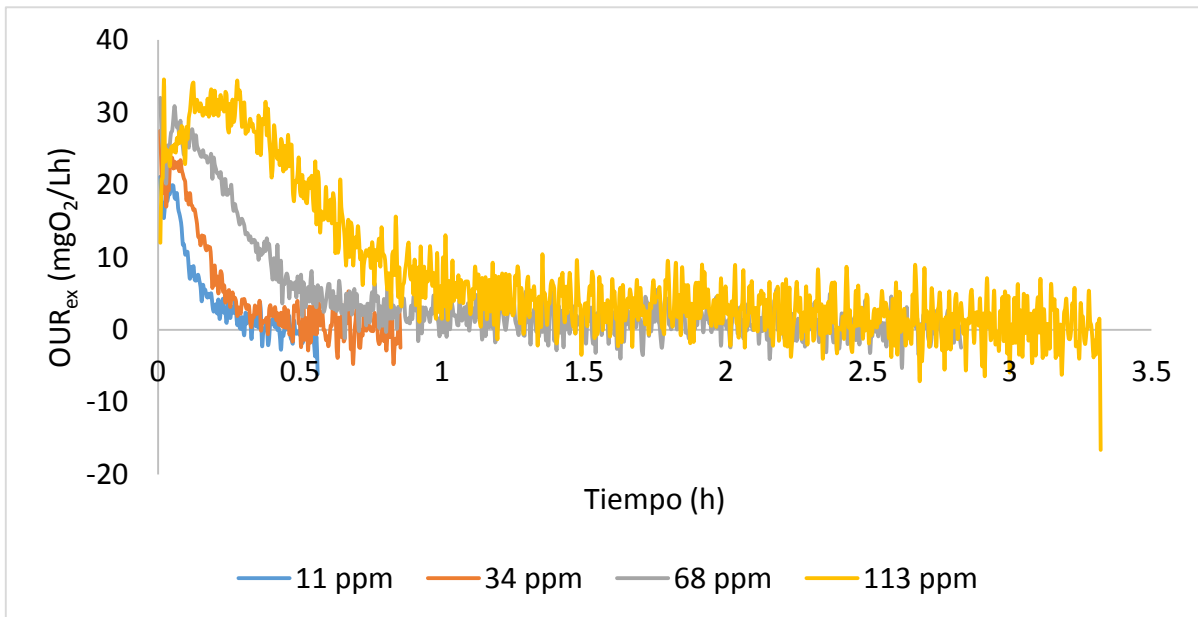


Figura 3.27. Gráfica de OUR'_{exmax} del proceso de lodos activados.

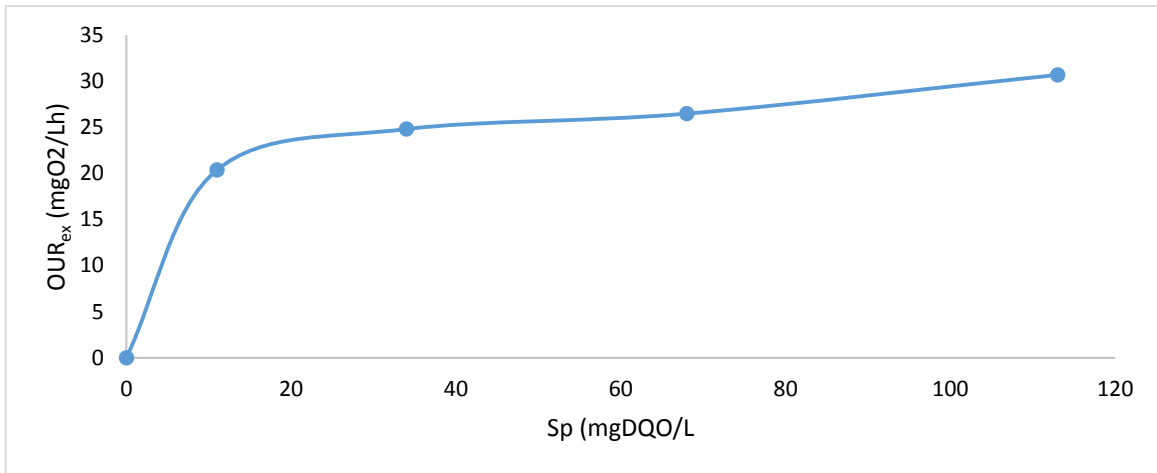


Figura 3.28. Gráfica de OUR'_{exmax} contra S_p del control.

La Figura 3.28 muestra la OUR'_{exmax} contra la concentración de cada pulso de sustrato siguiendo una reacción cinética de tipo Monod que describe el crecimiento de biomasa y el consumo de sustrato en un cultivo microbiano, gráfica que antecede a la linealización de Hanes Woolf la cual se muestra en la Figura 3.29, la cual se graficó con el objetivo de obtener la ecuación que nos permitió calcular la OUR_{exmax} de todo el proceso biológico de lodos activados, valor primordial utilizado como referencia para determinar el efecto inhibitorio del MOF-Co y de los metales en el proceso biológico.

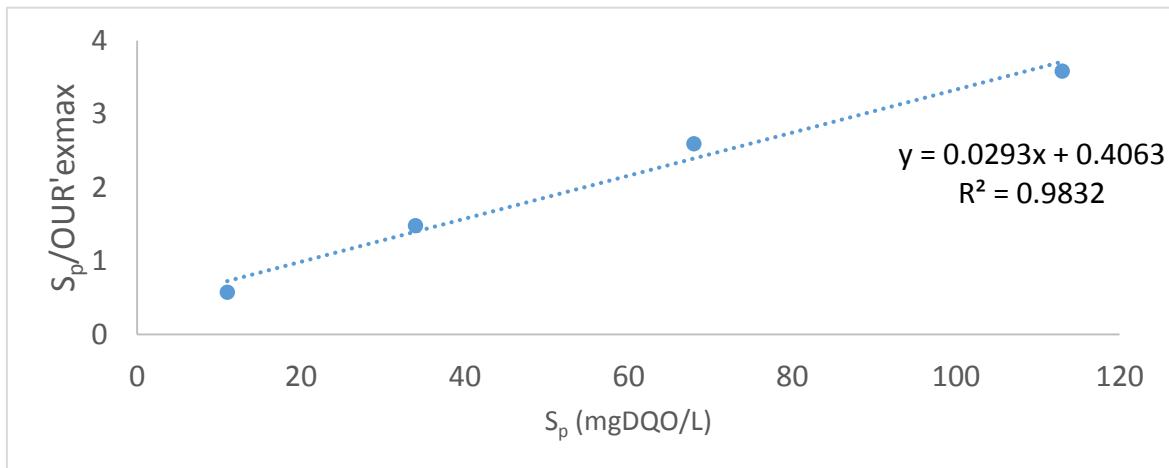


Figura 3.29. Linealización de Gráfica de Monod mediante Hanes Woolf del proceso de aguas residuales.

Resolviendo la ecuación obtenida de la gráfica linealizada se determinó el valor de $OUR_{exmax}=32.83 \pm 9.2$, el cual fue utilizado como referencia para compararlo con el OUR_{exmax} de los siguientes estudios respirométricos. Para el cual se siguió el mismo procedimiento en una nueva serie de experimentos respirométricos en el sistema de micro reactores y así poder evaluar el efecto de los materiales en las muestras de biomasa.

El desarrollo de los experimentos micro respirométricos utilizados en este trabajo permitió determinar al mismo tiempo el efecto de: (1) el MOF-Co libre de metales, experimento que permitió evaluar el efecto del MOF-Co en los lodos activados. (2) MOF-Co con adsorción de Pb (II) y As (III), experimentos para evaluar la toxicidad del MOF-Co después de realizar el proceso de adsorción de Pb (II) y As (III), respectivamente. (3) MOF-Co con Pb (II) y As (III) adicionados por separado, experimentos que permitieron evaluar el efecto del MOF-Co con la adsorción de Pb (II) y As (III) en los lodos activados. (4) As (III) y Pb (II), experimentos que se realizaron para evaluar la toxicidad de As (III) y Pb (II) en los lodos activados. Todos los experimentos se realizaron con su control por triplicado, los resultados de OUR_{exmax} y % de Inhibición obtenidos de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Efecto del MOF-Co con Pb (II) y As (III).

Material	OUR_{exmax} (mg O₂/Lh)	Inhibición (%)
Control (Biomasa)	32.83 ± 9.2	0.00%
MOF-Co (100 mg/L)	37.44 ± 1.57	0.00%
MOF-Co con adsorción Pb (II) (100 mg/L)	24.14 ± 0.66	26.47%
MOF-Co + Pb (II) (100 mg/L)	26.1 ± 2.79	20.50%
MOF-Co con adsorción As (III) (100 mg/L)	39.22 ± 2.4	0.00%
MOF-Co + As (III) (100 mg/L)	16.95 ± 0.51	48.37%
As (III) (100 mg/L)	27.34 ± 2.15	16.72%

Pb (II) (16.9 mg/L)	83.47 ± 3.47	0.00%
--------------------------------------	--------------	-------

Obteniendo los resultados de las OUR_{exmax} para todos los experimentos y convertidos a % Inhibición, mostraron que el MOF-Co no resultó tóxico en el proceso biológico de lodos activados de aguas residuales, contrariamente a lo observado con otros nanomateriales como las nanopartículas de plata (AgNP) con las que se registró una inhibición de hasta un 98%,¹⁶ otro estudio con nanopartículas de CeO_2 y Ag mostraron una inhibición del 100% y 33%, respectivamente.¹⁷ El resultado de la inhibición nula para el MOF-Co es diferente a otros nanomateriales, lo que se podría atribuir a los detalles en la preparación del material, la estabilidad química y coloidal del MOF-Co, además la hipótesis de que la población microbiana tiene la capacidad de adaptación a este material como se ha reportado con otros nanomateriales.¹⁷

La inhibición presentada con el MOF-Co con adsorción de Pb (II) es de 26.47% y el MOF-Co con el Pb (II) agregados por separado en los lodos activados, presenta una inhibición del 20.5%, estos resultados son comparados con un estudio realizado por Madoni *et. al.* (1999) en donde se utilizó también un cultivo heterótrofo con una concentración de 13.1 mg/L a 16.9 mg/L de Pb (II), la toxicidad se cuantificó en términos de la reducción de OUR (actividad de microorganismos heterotrófico), obteniendo una inhibición de 45 a 67% para las concentraciones de Pb (II) evaluadas.⁷⁴ En este caso se hace la comparación de los resultados de inhibición del MOF-Co con el Pb (II) adsorbido (26.47%) con lo reportado por Madoni *et. al.* (1999) (45-67%) siendo menor la obtenida en este trabajo, este hecho se puede atribuir a que el MOF-Co reduce la inhibición del Pb (II) debido a que se encuentra adsorbido en el material por lo tanto su efecto inhibitorio se reduce.⁷⁵ La toxicidad del Pb (II) de acuerdo al efecto inhibitorio se atribuye a que puede inhibir un gran número de enzimas que tienen grupos funcionales de sulfhidrilo, inducir actividad catalítica en ciertas enzimas, afectar a la conformación de ácidos nucleicos e interrumpir la membrana celular, y generalmente se reconoce que sólo los iones metálicos solubles o libres son capaces de causar toxicidad.^{74,76} Por otro lado la inhibición del MOF-Co y Pb (II) agregados por

separado es de 20.5% menor a la obtenida con la del MOF-Co con adsorción de Pb (II) de 26.47%, esta reducción en el porcentaje de inhibición se puede atribuir a que en el primer caso la eliminación del Pb (II) ocurre mediante dos procesos: la adsorción de Pb (II) en el MOF-Co y la precipitación del Pb (II) en el sistema de micro reactores, ya que las pruebas se realizaron a un pH de 7 ± 0.5 , y como se ha demostrado en otras investigaciones, el Pb (II) precipita a pH mayor de 7.0.^{46,47,75}

Con lo que respecta al MOF-Co con As (III), la interpretación de los resultados de OUR_{exmax} mostraron una inhibición del 48.37% para el MOF-Co con As (III) agregados por separado en el sistema y una inhibición nula del MOF-Co con adsorción de As (III). Estos resultados se comparan con el estudio realizado por Thomaidis *et. al.* (2003) quién estudia la inhibición del As (III) reportando que desde 5 mg/L presenta una inhibición del 45%,⁷⁷ mostrando que el MOF-Co con la adsorción del As (III) es 0% por lo que se asume que el metal se encuentra adsorbido por el MOF-Co por lo tanto no tiene efectos en los lodos activados, lo que comprueba que el MOF-Co reduce la inhibición del As (III). La mayor inhibición presentada (48.37%) se podría atribuir a que el As (III) no es adsorbido totalmente por el MOF-Co por lo tanto presenta inhibición ya que la toxicidad microbiana de As (III) se atribuye a diferentes mecanismos. El As (III) se une a los grupos de sulfidrilo de la proteína, por lo que la formación de enlaces de sulfuro de As (III) produce diversos efectos dañinos inhibiendo las actividades de enzimas tales como glutatión reductasa, glutatión peroxidasa, tiorredoxina reductasa y tiorredoxina peroxidasa, ya que en estudio previos se ha reportado que inhibe más de 200 enzimas diferentes.^{78,79}

Además del efecto inhibitorio se determinaron datos cinéticos de cada muestra, lo que nos permite una mejor caracterización de cada una de ellas, mostrando los datos en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Datos cinéticos de experimentos micro respirométricos.

Material	K_s (mg DQO/L)	μ_{\max} (1/h)	$Y_{x/s}$ (mg DQO/mg DQO)
Control (Biomasa)	10.71 \pm 7.4	0.0631 \pm 0.01	0.8371 \pm 0.03
MOF-Co (100 mg/L)	10.85 \pm 4.7	0.0618 \pm 0.01	0.8121 \pm 0.06
MOF-Co con adsorción Pb (II) (100 mg/L)	2.86 \pm 1.6	0.0318 \pm 0.00	0.7813 \pm 0.00
MOF-Co + Pb (II) (100 mg/L)	4.03 \pm 3.0	0.0404 \pm 0.00	0.8198 \pm 0.02
MOF-Co con adsorción As (III) (100 mg/L)	9.1 \pm 2.6	0.0479 \pm 0.01	0.747 \pm 0.08
MOF-Co + As (III) (100 mg/L)	13.69 \pm 0.1	0.0641 \pm 0.00	0.916 \pm 0.00

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 3.4, el K_s nos indica la afinidad del sustrato y μ_{\max} la velocidad máxima de crecimiento, estos valores son menores con los MOFs que contienen metales, esto podría ser causado por la menor disponibilidad del sustrato y/u oxígeno para las células obstaculizadas por el efecto de los metales. Estos valores además son comparados por los reportados por Esquivel *et. al.* (2014) y Vital *et. al.* (2016) quienes utilizaron también lodos activados y los datos son similares para la caracterización del control.^{15,80}

Con los resultados respirométricos obtenidos se demostró que el MOF-Co reduce el efecto inhibitorio de metales como el Pb (II) y As (III), además se observó que el método de la micro respirometría dinámica de pulsos es efectivo para cuantificar el efecto inhibitorio de materiales como el MOF-Co limpio, así como el MOF-Co con los metales de Pb (II) y As (III) adsorbidos y en cuando la adsorción se lleva a cabo en el sistema de micro reactores con lodos activados. Esta técnica tiene ventajas respecto a la respirometría tradicional ya que reduce el esfuerzo experimental y el error utilizando una sola muestra de biomasa para todos los experimentos, además de que el sistema de los micro reactores y el volumen pequeño de los mismos permite evaluar diferentes condiciones en un solo experimento.⁹

La baja toxicidad presentada por los iones de Pb (II) y As (III) en el lodo activado podría ser explicada por la alta diversidad de organismos presentes en los lodos activados heterótrofos y por el hecho de que los microorganismos tienden a crear flóculos que pueden preservar las células.⁷⁷

Los resultados mostrados abren una puerta en la investigación para continuar con el estudio y explicar que es lo que sucede con los metales y el MOF-Co, debido al comportamiento presentado de que el MOF-Co no inhibe el proceso biológico, el As (III) no presenta inhibición cuando es adsorbido en el MOF-Co y cuando se encuentra sólo en el lodo activado presenta inhibición, caso contrario observado con el Pb (II), cuando se encuentra solo en el lodo activado no inhibe y cuando se encuentra adsorbido en el MOF-Co inhibe.

3.8 CONCLUSIONES

Este estudio demostró que el MOF-Co fue empleado satisfactoriamente para la adsorción de Pb (II) y As (III) en medio acuoso, lo cual implicó un cambio en la estructura y morfología del MOF-Co, como lo muestran los resultados de los análisis SEM-EDX, XPS y FTIR.

La cantidad mínima necesaria para la adsorción de cada metal fue de 0.0125 g de MOF-Co, a pH 5 y un tiempo de 4 h para el Pb (II) y a pH 10 y un tiempo de 0.5 h para el As (III). Los datos de la cinética y las isothermas de ambos metales se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo-orden y al modelo de Langmuir, respectivamente, asumiendo el proceso de adsorción en monocapa, con una máxima capacidad de adsorción de Pb (II) y As (III) de 769.23 y 120.48 mg/g, respectivamente. Se concluyó que la capacidad de adsorción de los metales puede mejorar con el cambio del pH de la solución acuosa. Además se demostró que el rendimiento obtenido con el MOF-Co para la adsorción de Pb (II) y As (III) es mayor comparado con otras investigaciones reportadas en la literatura.

El método de micro respirometría *in situ* fue empleado por primera vez para evaluar el efecto inhibitorio del MOF-Co el cual resultó ser eficiente obteniendo como resultado que el MOF-Co no presentó inhibición, el MOF-Co con adsorción de Pb (II) y As (III) presentó una inhibición de 26.4 y 0%, respectivamente.

Por lo que se puede concluir que el MOF-Co podría ser un material adsorbente muy eficaz para la eliminación de Pb (II) y As (III) presentes en aguas residuales y la micro respirometría *in situ* se puede emplear para la caracterización de procesos biológicos, en inhibición y optimización de procesos.

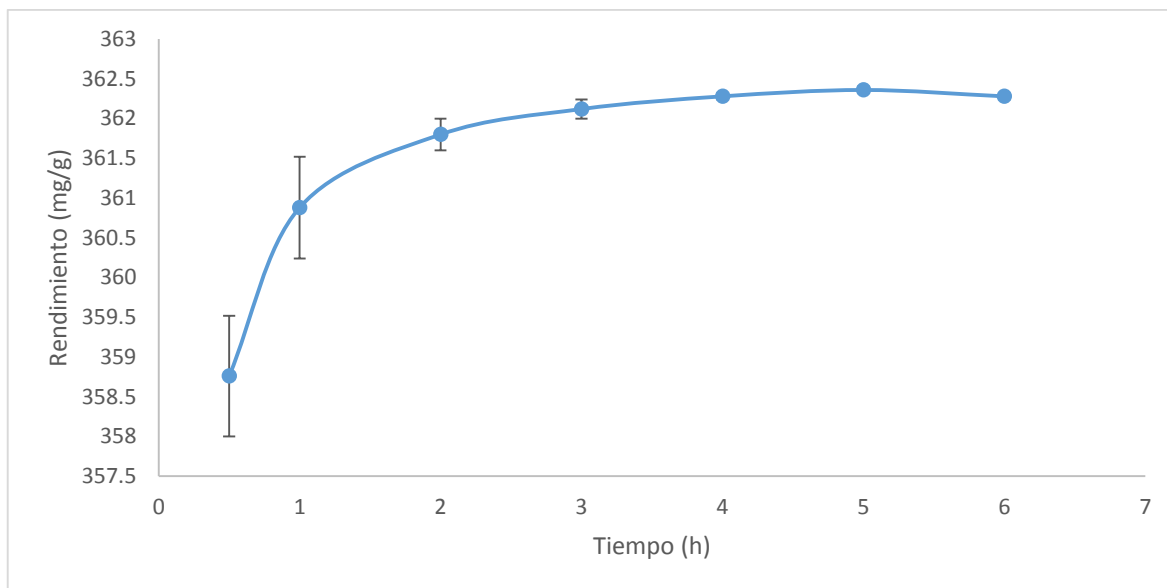
ANEXOS

Anexo 1. Determinación de la cantidad del MOF-Co para adsorción de Pb (II) y As (III).

Muestra	MOF-Co (g)	Rendimiento (mg Pb/g)	Rendimiento (mg As/g)
Control 1	0		
Muestra 1	0.0125	93.3661	20.2000
Muestra 2	0.0250	80.8354	7.9000
Muestra 3	0.0500	58.2358	3.2500

Anexo 2. Resultados de la cinética de adsorción para Pb (II).

Muestra	Tiempo (h)	MOF-Co (g)	Concentración final (mg/g)	Rendimiento (qt) (mg Pb/g)
Control	0	0	45.4	
t 0.5	0.5	0.0125	0.555	358.7600
t 1	1	0.0125	0.29	360.8800
t 2	2	0.0125	0.175	361.8000
t 3	3	0.0125	0.135	362.1200
t 4	4	0.0125	0.115	362.2800
t 5	5	0.0125	0.105	362.3600
t 6	6	0.0125	0.115	362.2800



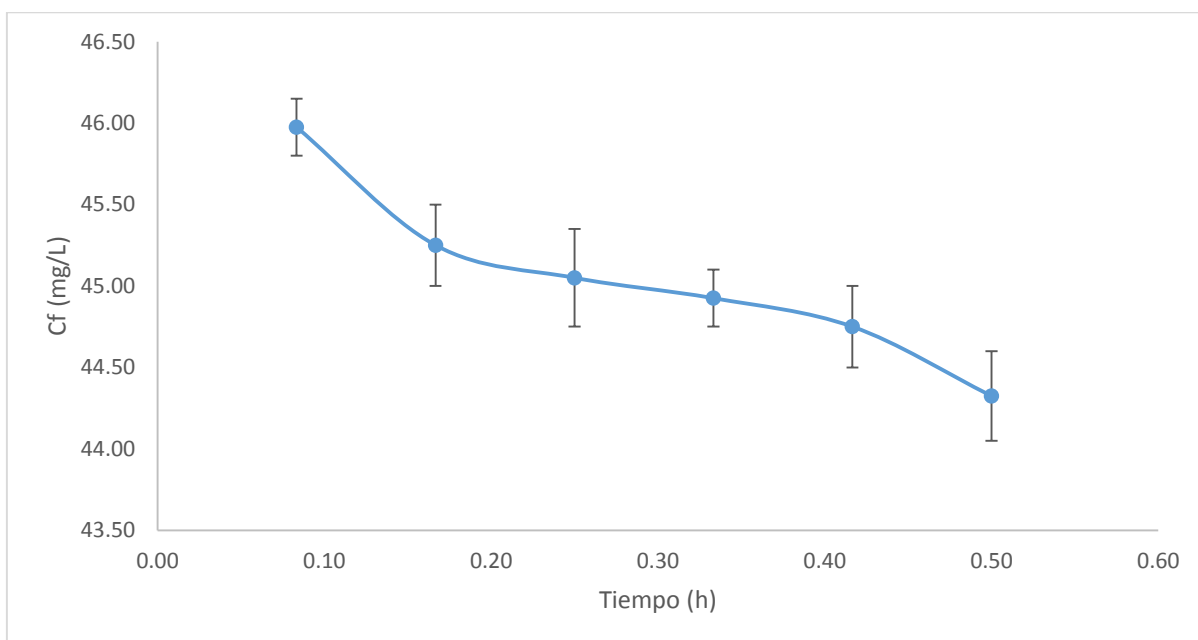
Anexo 3. Cinética de adsorción de Pb (II) rendimiento contra tiempo (6 h).

Anexo 4. Resultados de la cinética de adsorción para As (III).

Muestra	Tiempo (h)	MOF-Co (g)	Concentración final (mg/L)	Rendimiento (mg/g)
t 0.5	0.5	0.0125	51.3000	29.0000
t 1	1	0.0125	51.5750	26.8000
t 2	2	0.0125	52.1500	22.2000
t 3	3	0.0125	52.9750	15.6000
t 4	4	0.0125	52.9750	15.6000
t 5	5	0.0125	52.6000	18.6000
t 6	6	0.0125	53.0500	15.0000

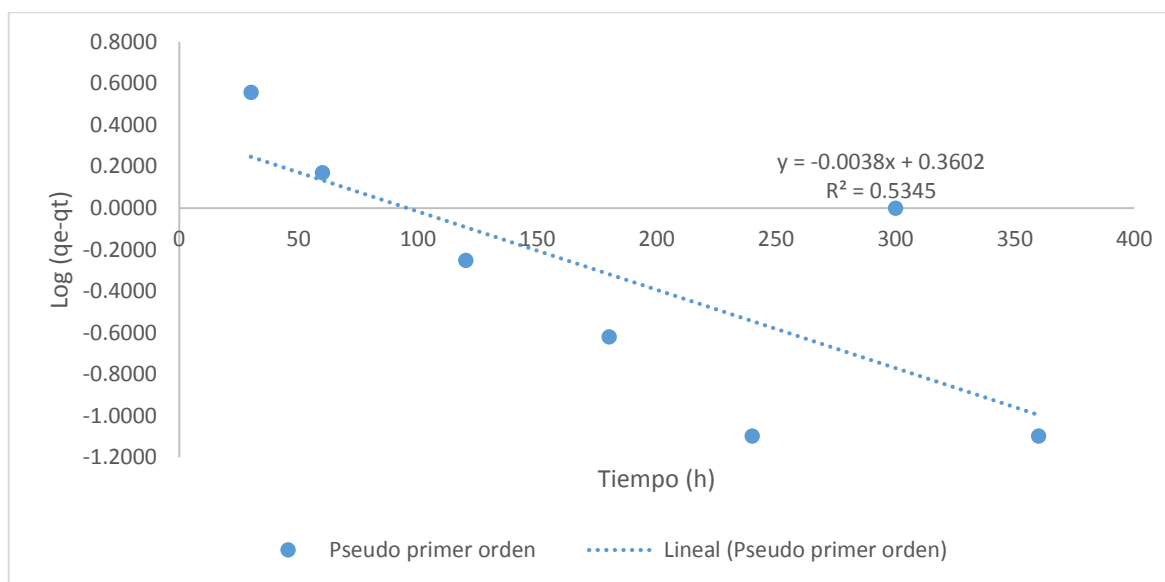
Anexo 5. Resultados de la cinética de adsorción para As (III).

Muestra	Tiempo (min)	MOF-Co (g)	Concentración final (mg/L)	Rendimiento (mg/g)
t 5	5	0.0125	45.9750	15.8000
t 10	10	0.0125	45.2500	21.6000
t 15	15	0.0125	45.0500	23.2000
t 20	20	0.0125	44.9250	24.2000
t 25	25	0.0125	44.7500	25.6000
t 30	30	0.0125	44.3250	29.0000

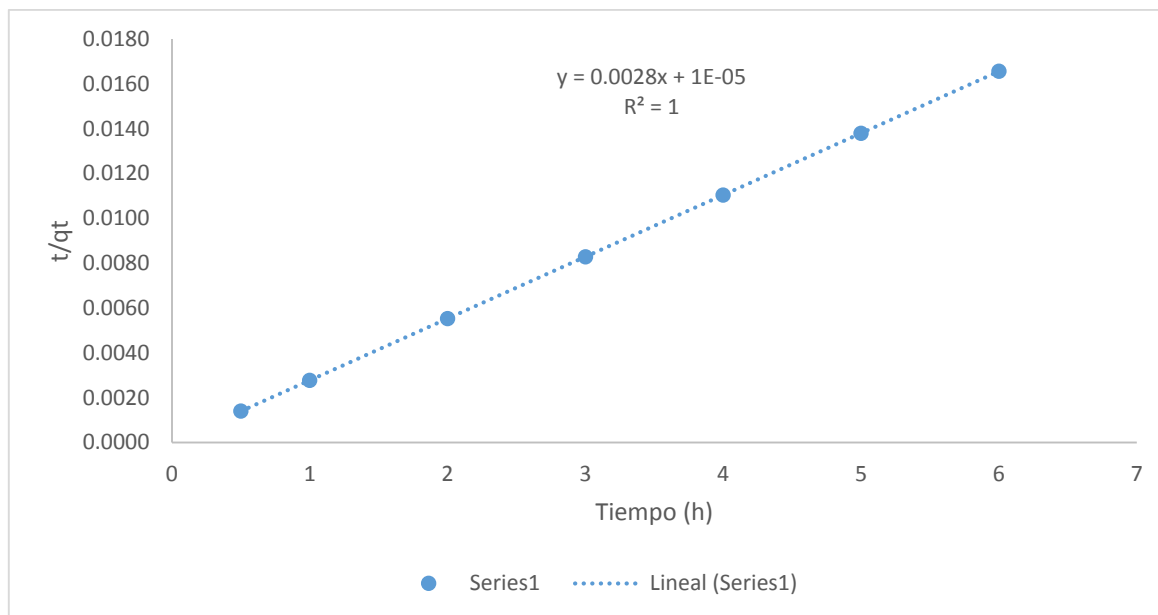
**Anexo 6.** Cinética de adsorción de As (III) concentración final contra tiempo (0.5 h).

Anexo 7. Resultados de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo-orden para adsorción de Pb (II).

Muestra	Tiempo (h)	Rendimiento (qt) (mg Pb/g)	Qe (mg/g)	log(qe-qt)	Logqe	t/qt
Control	0					
t 0.5	0.5	358.76	362.36	0.5563	2.5591	0.0014
t 1	1	360.88	362.36	0.1703	2.5591	0.0028
t 2	2	361.8	362.36	-0.2518	2.5591	0.0055
t 3	3	362.12	362.36	-0.6198	2.5591	0.0083
t 4	4	362.28	362.36	-1.0969	2.5591	0.0110
t 5	5	362.36	362.36	#¡NUM!	2.5591	0.0138
t 6	6	362.28	362.36	-1.0969	2.5591	0.0166



Anexo 8. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primer-orden para adsorción de Pb (II).



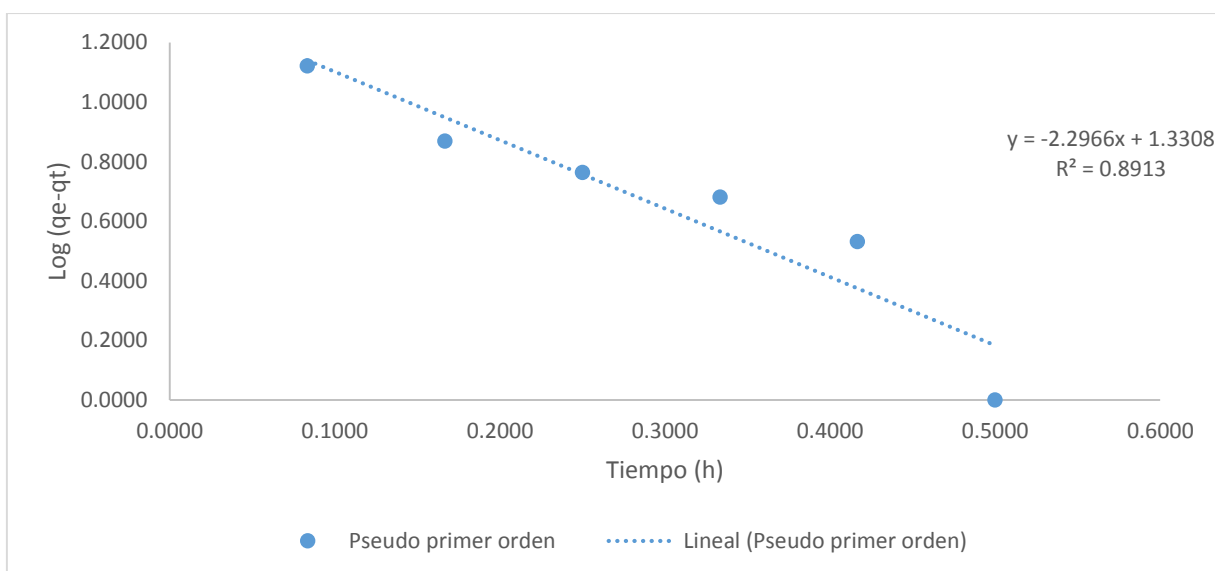
Anexo 9. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-segundo-orden para adsorción de Pb (II).

Anexo 10. Resultados de los modelos cinéticos de adsorción de Pb (II).

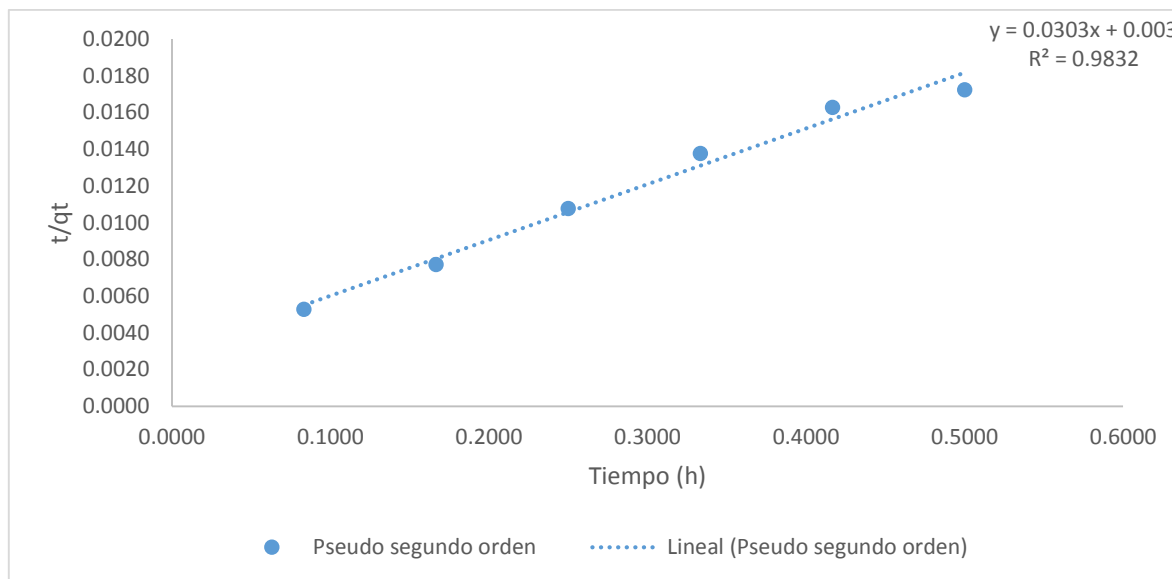
q_{exp} (mg/g)	Pseudo-primer-orden			Pseudo-segundo-orden			
	q_{teo} (mg/g)	K (1/min)	R^2	q_{teo} (mg/g)	K (g/mg*min)	R^2	h (mg/g*min)
362.3600	1.6831	-0.8295	0.5345	357.1429	0.7840	1	100,000

Anexo 11. Resultados de los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo-orden para adsorción de As (III).

Muestra	Tiempo (h)	Rendimiento (qt) (mg As/g)	Qe (mg/g)	log(qe-qt)	Logqe	t/qt
1	0.0833	15.8667	29	1.1184	1.4624	0.0053
2	0.1667	21.6000	29	0.8692	1.4624	0.0077
3	0.2500	23.2000	29	0.7634	1.4624	0.0108
4	0.3333	24.2000	29	0.6812	1.4624	0.0138
5	0.4167	25.6000	29	0.5315	1.4624	0.0163
6	0.5000	29.0000	29	#¡NUM!	1.4624	0.0172



Anexo 12. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-primero-orden para adsorción de As (III).



Anexo 13. Gráfica de la cinética del modelo de pseudo-segundo-orden para adsorción de As (III).

Anexo 14. Resultados de los modelos cinéticos de adsorción de As (III).

q_{exp} (mg/g)	Pseudo-primer-orden			Pseudo-segundo-orden			
	q_{teo} (mg/g)	K (1/min)	R^2	q_{teo} (mg/g)	K (g/mg*min)	R^2	h (mg/g*min)
29.00	21.4190	5.2891	0.8913	33.0033	0.3060	0.9832	333.3333

Anexo 15. Resultados de pH para adsorción de Pb (II).

Muestra	pH	Rendimiento (mg Pb/g)
pH 2	2	141.2000
pH 3	3	213.0000
pH 4	4	312.0000
pH 5	5	362.2800
pH 6	6	304.0000

Anexo 16. Resultados de pH para adsorción de As (III).

Muestra	pH	Rendimiento (mg As/g)
pH 2	2	13.2000
pH 4	4	52.0000
pH 5	5	5.2000
pH 6	6	10.8000
pH 7	7	5.0000
pH 8	8	0.2000
pH 9	9	39.6000
pH 10	10	62.8000
pH 11	11	48.2000
pH 12	12	13.6000

Anexo 17. Datos de isotermas de adsorción de Pb (II).

T (°C)	Langmuir			Freundlich			BET	
	Qm (mg/g)	K (L/mg)	R ²	n	K	R ²	K	R ²
25°	714.2857	0.5000	0.997	6.9013	363	0.3517	-20.7164	0.951
35°	714.2857	0.9333	0.9961	7.5987	419	0.6967	-39.823	0.967
45°	769.2308	0.3171	0.9867	14.0646	427	0.1559	-26.6585	0.934

Anexo 18. Datos de isotermas de adsorción de As (III).

T (°C)	Langmuir			Freundlich			BET	
	Qm (mg/g)	K (L/mg)	R ²	n	K	R ²	K	R ²
25°	120.4819	0.0388	0.9772	3.6536	26.7547	0.7495	-0.4964	0.7581
35°	277.7778	0.0072	0.7222	1.0941	6.9502	0.9064	0.8161	0.0008
45°	185.1852	0.0205	0.8341	1.9113	11.3136	0.6879	-0.5629	0.2665

BIBLIOGRAFÍA

1. Gil, M. (2006). *Depuración de aguas residuales: modelización de procesos de lodos activos*. Madrid España: Gamonal.
2. Guo, S.; Peng, J.; Li, W.; Zhang, L.; Xia, H.; Zhang, S. (2009). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent—Eupatorium adenophorum spreng. *Process Safety and Environmental Protection*, 87, 343–351.
3. Ren, G.; Jin, Y.; Zhang, Ch.; Gu, H.; Qu, J. (2015). Characteristics of Bacillus sp. PZ-1 and its biosorption to Pb(II). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 117, 141–148.
4. Rodríguez, A.; Letón, P.; Rosal, R.; Dorado, M.; Villar, S.; Sanz, J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Madrid: Elecé Industria Gráfica.
5. Wang, F.; Yao, J.; Si, Y.; Chen, H.; Russel, M.; Chen, K.; Qian, Y.; Zaray, G.; Bramanti, E. (2010). Short-time effect of heavy metals upon microbial community activity. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 510–516.
6. Saeidi, N.; Parvini, M.; Niavarani, Z. (2015). High surface area and mesoporous graphene/activated carbon composite for adsorption of Pb(II) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 785, 1-10.
7. OMS, 2006. *Guías para la calidad del agua potable*. Vol. 1, Tercera edición. Ginebra (Suiza).
8. Rodríguez, M.; Miranda, C.; Olivas, R.; Sosa, C. (2008). Efectos de las Condiciones de Operación Sobre la Biosorción de Pb²⁺, Cd²⁺ y Cr³⁺ en Solución por Saccharomyces cerevisiae Residual. *Información Tecnológica*, 19(6), 47-55.
9. Santiago, S. (2007). *Contribución a la determinación de la fracción de metales traza ligados a las proteínas similares a las metalotioneínas en muestras de mejillón*. Universidad Santiago de Compostela, 1,12.

10. Moreno, J.; Moral, R.; García, J.; Pascual, J.; Bernal, M. (2014). *Procesos de biotransformación de la materia orgánica, aspectos bilógicos de la digestión anaeróbica*. México, Mundi-Prensa.
11. Hua, Z.; Chandrana, K.; Grassob, D.; Smetsa, F. (2004). Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors. *Water Research*, 38, 3949–3959.
12. Peral, J.; Serraa, A.; Brillas, E.; Domènecha, X. (2011). Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. *Chemical Engineering Journal*. 172, 654–664.
13. Ramirez. R.; Ordaz, A.; Carrión, M.; Hernández, I.; Thalasso, F. (2013). Comparison of static and dynamic respirometry for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of a nitrifying process. *Biodegradation*, 24, 675–684.
14. Ordaz, A.; Oliveira, C.; Quijanoa, G.; Ferreira, E.; Alves, M.; Thalasso, F. (2010). Kinetic and stoichiometric characterization of a fixed biofilm reactor by pulse respirometry. *Journal of Biotechnology*, 157, 173–179.
15. Esquivel, I.; Thalasso. F.; Ramirez, R.; Hernandez, G.; Vital, M.; Ordaz, A. F. (2014). A microrespirometric method for the determination of stoichiometric and kinetic parameters of heterotrophic and autotrophic cultures. *Biochemical Engineering Journal*, 83, 70–78.
16. Siripattanakul, S.; Ploychankul, C.; Limpiyakorn, T.; Vangnai, A.; Rongsayamanont, C.; Khan, E. (2014). Mitigation of nitrification inhibition by silver nanoparticles using cell entrapment technique. *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2218-2228.
17. García, A.; Delgado, L.; Torà, J.; Casals, E.; González, E.; Puntos, V.; Font, X.; Carrera, J.; Sánchez, A. (2012). Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 64–72.

18. Sanchez, O. Peters, E.; Marquez, R.; Vega, E.; Portales, G. (2005). *Temas sobre restauración ecológica. Los efectos de la contaminación: el caso de las sustancias tóxicas permanentes*. México: INE-SEMARNAT
19. Norma Oficial Mexicana. (1996) NOM-CCA-031-ECOL/1996.
20. Delgadillo, O.; Camacho, A.; Pérez, L.; Andrade, M. (2010). *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Bolivia: Centro Andino para la gestión y uso del agua.
21. Reyes, E.; Cerino, F.; Suárez, M. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, 9.
22. Wan, S.; Ma, Z.; Xue, Y.; Ma, M.; Xu, S.; Qian, L.; Zhang, Q. (2014). Sorption of Lead(II), Cadmium(II), and Copper(II) Ions from Aqueous Solutions Using Tea Waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 3629–3635.
23. Chand, P.; Pakade, Y.; Bafana, A. (2015). Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd (II), Ni (II) and Pb (II), and its application to real industrial wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 97, 60–66.
24. Tofighy, M.; Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials* 185, 140–147.
25. Chen, D.; Shen, W.; Wu, S.; Chen, C.; Luo, X.; Guo, L. (2016). Ion exchange induced removal of Pb(II) by MOF-derived magnetic inorganic sorbents. *Nanoscale*, 8, 7172–7179.
26. Carpio, I.; Rodrigues, D.; Mangadlao, J.; Advincula, R. (2014). Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications. *Carbon*, 77, 289–301.
27. Hosseini, A.; Karimzadeh, M.; Sarwghadi, M.; Heydarbeigi, A.; Hossein, S.; Nedaie M.; Shoghi, H. (2014). Use of a selective extractant-impregnated resin for removal of Pb(II) ion from waters and wastewaters: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 581–591.

28. Chung, S.; Choi, J.; Ryub, J.; Song, M.; Ana, B.; Kimc, S.; Lee, S. (2014). Modified composites based on mesostructured iron oxyhydroxide and synthetic minerals: A potential material for the treatment of various toxic heavy metals and its toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 161–168.
29. Kim, S.; Kamala-Kannan, S.; Lee, K.; Park, Y.; Shea, S.; Lee, W.; Kim, H.; Oh, B. (2013). Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite–nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*, 217, 54–60.
30. Balandrán, R.; Romero, G.; Mendoza, A.; Sotelo, R. (2008). Nanotubos de carbono e bionanotecnología. *Revista de Ciencia e Tecnología Das Américas*, 33, 331-336.
31. Jian, M.; Liu, B.; Zhang, G.; Liu, R. (2014). Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 14, 757-793.
32. Vu, T.; Le, G.; Dao, C.; Dang, L.; Nguyen, K.; Dang, P.; Tran, H.; Duong, T.; Nguyena, T.; Leed, G. (2015) Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent. *Royal Society of Chemistry*. 5, 5261.
33. Wu, Y.; Yang, S.; Aierken, A.; Zhang, M.; Fang, P.; Fan, Y.; Ming, Z. (2015). Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Nickel (II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–9.
34. Azizian, S.; Bakhtiari, N. (2015). Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids*.
35. Rowsell, J. and Yaghi, O. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3–14.
36. Salarian, M.; Ghanbarpour, A.; Behbahani, M.; Bagheri, S.; Bagheri, A. (2014). A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag₁₂ cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead (II) ions. *Microchim Acta. Online*

37. Tahmasebi, E.; Morsali, A.; Yaser, M.; Yamini, Y. (2014). Application of Mechano synthesized Azine-Decorated Zinc(II) Metal–Organic Frameworks for Highly Efficient Removal and Extraction of Some Heavy-Metal Ions from Aqueous Samples: A Comparative Study. *Inorganic Chemical*, 21, 501-510.
38. Abbasi, A.; Moradpour, T.; Van, K. (2015). A new 3D cobalt (II) metal–organic framework nanostructure for heavy metal adsorption. *Inorganica Chimica Acta*, 430, 261–267.
39. Rivera, J.; Rincón, S.; Ben, C.; Zepeda, A. (2016). Highly Efficient Adsorption of Aqueous Pb(II) with Mesoporous Metal-Organic Framework-5: An Equilibrium and Kinetic Study. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
40. Taghizadeh, M.; Asgharinezhad, A.; Pooladi, M.; Barzin, M.; Abbaszadeh, A.; Tadjarodi, A. (2013). A novel magnetic metal organic framework nanocomposite for extraction and preconcentration of heavy metal ions, and its optimization via experimental design methodology. *Microchim Acta*, 180, 1073–1084.
41. Zou, F.; Li, W.; Yu, R.; Li, R. (2013). Microwave-Assisted Synthesis of HKUST-1 and Functionalized HKUST-1-@H₃PW₁₂O₄₀ : Selective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water Analyzed with Synchrotron Radiation**. *ChemPhysChem*, 14, 2825 – 2832.
42. Song, P.; Li, X.; Liu, B.; Li, Y.; Yang, J.; Wang, Z. (2012). Two pillared-layer metal–organic frameworks constructed with Co(II), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, and 4,40-bipyridine: syntheses, cristal structures, and gas adsorption properties. *The Royal Society of Chemistry*, 14, 2296.
43. Norma Oficial Mexicana. (2004) NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.
44. Murillo, y.; Giraldo, L.; Moreno, J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91-103.
45. Ho, Y. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681–689.
46. Largitte, L.; Brudey, T.; Tant, T.; Couespel, P.; Lodewyckx, P. (2016). Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three

- lignocellulosic precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 265–275.
47. Chen, J.; Lim, S.; Zheng, Y.; Zou, S. (2008). Characterization of Copper Adsorption onto an Alginate Encapsulated Magnetic Sorbent by a Combined FT-IR, XPS, and Mathematical Modeling Study. *Environmental Science Technology*, 42, 2551–2556
48. Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *J. American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
49. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
50. Freundlich, H., & Neumann, W. (1909). On the adsorption of dyeing materials. *Z. Physics Chemical Stochastic*, 67, 538-550.
51. Qiu, L.; Ke, F.; Yuan, Y.; Peng, F.; Jiang, X.; Xie, A.; Shen, Y.; Zhu, Y. (2011). Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg^{2+} from water. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 36– 43.
52. Singh, S.; Barickb, K.; Bahadur, D. (2013). Fe_3O_4 embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3325–3333.
53. Hu, Q.; Wu, Y.; Xu, G.; Liu, W.; Yang, J.; Wei, F.; Li, L.; Zhang, W. (2015). Postsynthetic modification of copper terephthalate metal-organic frameworks and their new application in preparation of samples containing heavy metal ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 110-115.
54. Abney, C; Lin, W.; Gilhula, J; Lu, K. (2014). Metal-Organic Framework Templated Inorganic Sorbents for Rapid and Efficient Extraction of Heavy Metals. *Advanced Materials. Online*.
55. Pyrzynska, K. & Stafiej, A. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58, 49–52.

56. Yu, Z.; Zhou, L.; Huang, Y.; Song, Z.; Qiu, W. (2015). Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil. *Journal of Environmental Management* 163, 155-162.
57. Kumar, R.; Jain, S.; Verma, S.; Malodia, P. (2015). Mercapto functionalized silica entrapped polyacrylamide hydrogel: Arsenic adsorption behaviour from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 241–245.
58. Onnby, L.; Suresh, P.; Quiroga, R.; Sjöstedt, C. (2015). Arsenic adsorption by iron-aluminium hydroxide coated onto macroporous supports: Insights from X-ray absorption spectroscopy and comparison with granular ferric hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*.
59. Zhang, Z.; Zeng, H.; Liu, X.; Xu, S.; Chen, Ch.; Du, J. (2015). Modification of MgAl hydrotalcite by ammonium sulfate for enhancement of lead adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1–8.
60. Pena, M.; Meng, X.; Korfiatis, G.; Jing, C. (2006). Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide. *Environmental Science & Technology*, 40, 1257-1262.
61. Tokunaga, S.; Wasay, S.; Haron, J.; Uchiumi, A. (1996). Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basic yttrium carbonate. *Elsevier Science*, 30, 1143-1148.
62. Hasan, Z.; Hwa, S. (2014). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329-339.
63. Berhe, M. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (Eragrostis tef) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013, 6.
64. Ho & McKay. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735-742.
65. Ho, Y.; Huang, C.; Huang, H. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ion on tree fern. *Process Biochemistry*, 37, 1421-1430.

66. Chu, L.; Luo, S.; Liu, Ch.; Zhou, G.; Xu, R.; Tang, Y.; Zeng, Z. (2015). A double network gel as low cost and easy recycle adsorbent: Highly efficient removal of Cd(II) and Pb(II) pollutants from wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 300, 153–160.
67. Lin, J.; Fu, Y.; Su, J.; Yang, S.; Li, G.; Liao, F.; Xiong, M. (2010). Syntheses, structures and magnetic properties of Mn(II), Co(II) and Ni(II) metal–organic frameworks constructed from 1,3,5-benzenetricarboxylate and formate ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 645–652.
68. Wang, F.; Li, X.; Lu, X. (2016). Selective removals of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 75–83.
69. Papageorgiou, S.; Kouvelos, E.; Favvas, E.; Sapalidis, A.; Romanos, G.; Katsaros, F. (2010). Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 345, 469–473.
70. Ni, J.; Xiong, L.; Chen, Ch.; Chen, Q. (2011). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 741–748
71. Qin, Q.; Wang, Q.; Fua, D.; Mab, J. (2011). An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed in situ. *Chemical Engineering Journal*, 172, 68–74
72. Bartolo, P.; Peña, J. (1998). El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X., *Revista Mexicana De Física*, 44, 9-2.
73. Yu, J.; He, J.; Lu, X.; Wang, L.; Song, Y. (2016). Hierarchical $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanostructures/glassy carbón electrode derived from Co(BTC) metal–organic frameworks for glucose sensing. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 184-199.
74. Madoni, P.; Davoli, D.; Guglielmi, L. (1999). Response of sour and aur to heavy metal contamination in activated sludge. *Elsevier Science*, 33, 2459-2464.

-
75. Malamis, S.; Katsou, E.; Loizidou, M. (2011). Performance of a membrane bioreactor used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. *Bioresource Technology*, 102, 4325–4332.
76. Yuan, L.; Zhi, W.; Liu, Y.; Karyala, S.; Vikesland, P.; Chen, X.; Zhang, H. (2015). Lead Toxicity to the Performance, Viability, And Community Composition of Activated Sludge Microorganisms. *Environmental Science & Technology*, 49, 824–830.
77. Stasinakis, A.; Thomaidis, N.; Giannes, A.; Lekkas, T. (2003). Effect of Arsenic and Mercury Speciation on Inhibition of Respiration Rate in Activated Sludge Systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 10 (3), 177-182.
78. Sharma, V. & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35, 743–759.
79. Sierra, R.; Cortinas, Y.; Yenal, U.; Field, J. 2004. Methanogenic Inhibition by Arsenic Compounds. *Applied and Environmental Microbiology*, 7, 5688–5691.
80. Vital, M.; Buitron, G.; Moreno, I.; Garcia, V.; Thalasso, F. (2016). Microrespirometric determination of the effectiveness factor and biodegradation kinetics of aerobic granules degrading 4-chlorophenol as the sole carbon source. *Journal of Hazardous Materials*.