



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“SÍNTESIS DE PERLAS DE ALGINATO DE SODIO-PVA
ENTRECRUZADAS PARA LA ADSORCIÓN DE CATIONES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

CLAUDIA GABRIELA AGUIRRE MALVAEZ

No. CONTROL:

M15280563

DIRECTORA:

DRA. MARIA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN

CO-DIRECTOR:

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2022



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México., 1/junio/2022
DEPI-3200-MCIAM-22/2022

C. Claudia Gabriela Aguirre Malvaez
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "Síntesis de perlas de alginato de sodio-PVA entrecruzadas para la adsorción de cationes", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Excelencia en educación tecnológica"
"Educación, integridad y ciencia"

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



ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P.52149, Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 72 05,

Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208,
Commut. 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Meteppec, Edo. de México, 27/mayo/2022

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

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Síntesis de perlas de alginato de sodio-PVA entrecruzadas para la adsorción de cationes", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias de la Ingeniería Ambiental presenta la C. Claudia Gabriela Aguirre Malvaez con número de control M15280563, para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Dra. María del Carmen Carreño de León
DIRECTOR DE TESIS

Dr. Marcos José Solache Rios
CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Nicolás Flores Álamo
REVISOR DE TESIS



Dr. Eredy Cuellar Robles
REVISOR DE TESIS

cp. Archivo
JLGR/IMAB



DEDICATORIAS

A **Dios**, por haberme dado la vida, acompañado a lo largo de mi vida, por ser mi luz en mi camino y por darme la sabiduría y fortaleza para alcanzar mis objetivos.

A mis **padres**, por ser los autores principales de mi vida, por sus consejos, su amor, dedicación, cuyo esfuerzo logrado dan resultado a un proyecto más que culmino.

A mi **hermano**, por ser un ejemplo a seguir, por estar a mi lado siempre, sin ti esto no sería posible. Te amo.

Al amor de mi vida **Israel**, por brindarme tu apoyo incondicional durante toda la carrera y en este proyecto, por creer en mí, por motivarme a ser cada día mejor. Te amo.

A mi **abuelita** por su amor inmenso e incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al **Tecnológico Nacional de México** por el apoyo para la realización del presente trabajo a través financiamiento del proyecto.

Al **Instituto Tecnológico de Toluca** por haberme permitido formarme en el y al **Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental** por brindarme áreas de trabajo y herramientas necesarias para desarrollar el trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT** por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

A mi directora de Tesis la **Dra. María del Carmen Carreño de León** por brindarme su apoyo para entrar a la maestría, dedicar tiempo al trabajo, orientarme a lo largo del proceso, aportar sus conocimientos y tener paciencia.

A mi co-director el **Dr. Marcos José Solache Ríos** quien forma parte del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por aportar su conocimiento sugerencias y observaciones al trabajo.

Al **Dr. Nicolas Flores Álamo** y **Dr. Fredy Cuellar Robles** por su aportar conocimiento en el desarrollo del proyecto y su revisión que sin duda mejoraron el trabajo.

Al Instituto de Investigación y Capacitación Agropecuaria, Acuícola y Forestal (ICAMEX) por permitirme realizar análisis de AA.

RESUMEN

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los mayores problemas ambientales, la adsorción es un proceso que ayuda a la eliminación parcial o total de dichos metales en los cuerpos de agua, además de ser económico, de fácil aplicación y puede regenerarse el material adsorbente.

En el presente trabajo se sintetizaron perlas de alginato de sodio y polivinil alcohol (AL/PVA) en 5 proporciones (100/0, 75/25, 50/50, 35/65 y 25/75) con la finalidad de evaluar la capacidad de adsorción de Pb (II), Cu (II) y Zn (II), todas las proporciones fueron caracterizadas mediante cinética de hinchamiento y MEB. Los resultados indicaron que la proporción 3 fue la mejor opción debido a que duplicó su tamaño en menor tiempo conservando su forma, tuvo mayor rugosidad en comparación con todas, además, presentó mayor cantidad de poros, lo cual fue favorable para el proceso de adsorción de los cationes. así mismo dicha proporción fue caracterizada mediante FTIR, TGA, prueba de resistencia a ácidos y pH-pcz que fue de 6.6, para la obtención de resultados de MEB y FTIR después de la adsorción se utilizaron soluciones individuales de los metales.

Se realizaron pruebas de adsorción en sistemas por lotes utilizando una solución multicomponente de Pb (II), Cu (II) y Zn (II), de 10 mg/L, se inició con la determinación de pH óptimo dando como resultado 5.5 donde se obtuvo el mayor % de remoción. Las cinéticas se realizaron a 3 temperaturas: 25°C, 40°C y 50°C, los datos en el caso de los 3 metales se ajustaron mejor al modelo de pseudo primer orden tomando en consideración R^2 con valores mayores a 0.9, el tiempo óptimo fue de 8 horas. Las isothermas se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y Lineal, para Pb (II) el modelo que mejor se ajustó fue el lineal y el modelo de Freundlich fue el modelo que mejor se ajustó para Cu (II) y Zn (II) ya que se presentaron valores máximos de R^2 de 0.98 y 0.92 respectivamente. Los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso predominante fue la fisisorción, los procesos fueron endotérmicos y espontáneos para la adsorción. Los resultados muestran que el material presenta buena capacidad de adsorción para estos metales a partir de soluciones acuosas.

ABSTRACT

Water pollution caused by heavy metals is one of the mayor environmental problems, adsorption is a process is useful to remove heavy metal from the water, it is easy to apply, economical and the adsorbent material can be regenerated.

In the present work pearls of sodium alginate and polyvinyl alcohol (SA/ PVA) were synthetized in 5 ratios (100/0, 75/25, 50/50, 35/65, and 25/75) with the purpose to evaluate the adsorption capacity of Pb (II), Cu (II), and Zn (II), all the ratios were characterized by swelling kinetics and SEM. The results indicated that proportion 3 was the best option because it doubled its size in less time, keeping its shape, it had greater roughness compared with all, in addition, it had many pores, this was favorable for the cation adsorption process. Proportion 3 was characterized by FTIR, TGA, acid resistance test and pH-pzc which was 6.6, to obtain SEM and FTIR results after adsorption, individual solutions of the metals were used.

Batch adsorption tests were performed by using a multicomponent solution of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) of 10 mg/L, the highest removal was at pH of 5.5. Three temperatures were used for kinetics studies: 25, 40 and 50°C, the data were best adjusted to the pseudo first order model, R^2 was higher than 0.9, the optimal time was 8 hours. The isotherms were adjusted to Freundlich, Langmuir and Linear models, for Pb (II) the model that best adjusted was the linear and Freundlich's model was the one that best adjusted the data for Cu (II) and Zn (II), the values of R^2 were 0.98 and 0.92 respectively. Thermodynamic parameters indicated that the predominant process was physisorption, the processes were endothermic and spontaneous for the adsorption. The results show that the material has good adsorption capacity for these metals from aqueous solutions.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 Contaminación del agua por metales pesados.....	3
1.2 Metales pesados.....	3
1.2.1 Plomo	4
1.2.2 Cobre	5
1.2.3 Zinc.....	7
1.2.4 Normatividad.....	8
1.3 Métodos de remoción de metales pesados.....	9
1.4 Adsorción	9
1.4.1 Ventajas y desventajas.....	10
1.4.2 Tipos de adsorción.....	10
1.4.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción.....	11
1.5 Adsorbentes.....	12
1.6 Materiales.....	15
1.6.1 Alginato de sodio.....	15
1.6.2 Polivinil alcohol.....	17
1.7 Proceso de gelificación.....	17
1.8 Métodos de caracterización.....	18
1.8.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	18
1.8.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS)	19
1.8.3 Punto de carga cero (pH-pcz)	19
1.8.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	20
1.9 Cinéticas de sorción.....	20
1.9.1 Modelo cinético de pseudo primer orden.....	21
1.9.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	21
1.10 Isotermas de sorción.....	22
1.10.1 Isotermas de Langmuir.....	22
1.10.2 Isotermas de Freundlich.....	23
2. MÉTODO	24
2.1 Sintetesis del material adsorbente.....	25

2.2 Efecto de la relación AL-PVA en el porcentaje de remoción de cationes	25
2.3 Caracterización del material	26
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	26
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS)	26
2.3.3 Cinética de hinchamiento en agua	27
2.3.4 Punto de carga cero (pH-pcz).....	27
2.3.5 Prueba de resistencia a ácidos y bases	28
2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA).....	28
2.4 Realizar pruebas de adsorción en sistemas por lotes	28
2.4.1 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción	29
2.4.2 Cinéticas de adsorción	29
2.4.3 Isotermas de adsorción	30
2.5 Determinar los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción	30
3. RESULTADOS	32
3.1 Efecto de la relación AL-PVA en el porcentaje de remoción de cationes.....	32
3.2 Caracterización del material.....	33
3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS).....	35
3.2.2.1 Antes de la adsorción.....	35
3.2.2.2 Después de la adsorción.....	38
3.2.3 Cinética de hinchamiento.....	40
3.2.4 Punto de carga cero (pH-pcz).....	41
3.2.5 Prueba de resistencia a ácidos	42
3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA).....	43
3.3 Prueba de adsorción en sistemas por lotes.....	45
3.3.1 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción.....	45
3.3.2 Cinéticas de adsorción.....	46
3.3.3 Isotermas de adsorción.....	49
3.4 Parámetros termodinámicos de adsorción.....	53
CONCLUSIONES	55
REFERENCIAS	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de distribución de especies del plomo	5
Figura 1.2. Diagrama de distribución de especies del cobre.....	6
Figura 1.3. Diagrama de distribución de especies del zinc.....	8
Figura 1.4. Tipos de adsorción.....	11
Figura 1.5. Monómeros del ácido algínico.....	16
Figura 1.6. a) bloques poliméricos de ácido manúronico (M) y ácido gulurónico (G) y b) cadenas de alginato mostrando los bloques de copolímeros.....	16
Figura 1.7. Estructura de gel de alginato de calcio.....	17
Figura 1.8. Gráficas de isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich.....	22
Figura 2.1. Diagrama de bloques de la metodología	24
Figura 3.1. Porcentaje de remoción de a) Pb (II) b) Cu (II) y c) Zn (II) para cada proporción de AL-PVA.....	32
Figura 3.2. Espectros IR para las perlas AL/PVA proporción 3 antes y después de la adsorción de: a) Cu (II), b) Pb (II) y c) Zn (II).....	34
Figura 3.3. Micrografías de la perla de alginato de sodio con magnificación de a) 35 aumentos y b) 700 aumentos.....	35
Figura 3.4. Micrografías de perlas de las proporciones AL/PVA: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 y e) 5.....	37
Figura 3.5. Micrografías de las perlas AL/PVA proporción 3 saturadas de a) Pb (II), b) Cu (II) y c) Zn (II).....	38
Figura 3.6. Porcentaje de hinchamiento de las perlas.....	40
Figura 3.7. Punto de carga cero de la perla de AL/PVA proporción 3.....	41
Figura 3.8. Termograma de la perla de AL-PVA proporción 1 y 3.....	44
Figura 3.9. Efecto de pH sobre el % de remoción de Cu (II), Zn (II) y Pb (II) de la perla de AL/PVA proporción 3.....	45
Figura 3.10. Cinéticas de adsorción para Pb (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.....	46
Figura 3.11. Cinéticas de adsorción para Cu (II) con perlas de AL/PVA a diferentes	

	temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.....	47
Figura 3.12.	Cinéticas de adsorción para Zn (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.....	47
Figura 3.13.	Isoterma de adsorción para Pb (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo Lineal.....	49
Figura 3.14.	Isotermas de adsorción para Cu (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) Freundlich y b) Langmuir....	50
Figura 3.15.	Isotermas de adsorción para Zn (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) Freundlich y b) Langmuir....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Límites permisibles para metales pesados.....	8
Tabla 3.1. Analisis elemental por EDS antes de la adsorción.....	38
Tabla 3.2. Analisis elemental por EDS despues de la adsorción.....	39
Tabla 3.3. Perlas de AL/PVA en soluciones ácidas.....	42
Tabla 3.4. Parámetros cinéticos para la adsorción de Pb (II), Cu (II) y Zn (II).....	48
Tabla 3.5. Parámetros de isothermas para la adsorción de Pb (II).....	50
Tabla 3.6. Parámetros de isothermas para la adsorción de Cu (II) y Zn (II).....	52
Tabla 3.7. Parámetros termodinámicos de Pb (II), Cu (II) y Zn (II).....	53

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una gran preocupación a nivel mundial, debido al considerable incremento en los índices de contaminación de efluentes industriales por metales pesados. Estas sustancias tóxicas tienden a persistir indefinidamente en el medio ambiente, comprometiendo el bienestar y equilibrio no solo de la fauna y la flora existente en dicho ecosistema sino también la salud de las personas residentes en las comunidades aledañas, mediante su acumulación e ingreso a la cadena trófica (Tejada, 2015).

Existen varios métodos de tratamiento para la eliminación de metales pesados en solución acuosa los cuales incluyen: precipitación química, coagulación, ósmosis inversa, intercambio iónico, filtración por membrana, óxido-reducción, evaporación y electrodiálisis. Sin embargo, algunos de estos métodos pueden llegar a ser costosos, implicando altos costos de operación y requerimientos energéticos, además de la formación, la disposición y el almacenamiento de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver (Cosme, 2016).

Sin embargo, la técnica de adsorción resulta eficiente debido a que tiene una alta capacidad de remoción de metales, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo del adsorbente de lo cual también depende su rendimiento.

El objetivo general de este trabajo fue determinar la eficiencia de remoción de Pb (II), Cu (II) y Zn (II) en solución multicomponente utilizando un material sintetizado a partir de alginato de sodio-polivinil alcohol entrecruzado utilizando una solución de CaCl_2 . Además, se realizó la caracterización mediante FTIR, MEB, TGA, pH-pcz, cinética de hinchamiento y prueba de resistencia a ácidos, así mismo se hicieron pruebas de adsorción en sistemas por lotes, estudiando el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de cada ion metálico presente en la solución, cinéticas e isothermas utilizando los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para las cinéticas y, los

modelos de Langmuir, Freundlich y lineal para las isothermas, además de determinar los parámetros termodinámicos de los procesos de adsorción.

El presente trabajo se divide en tres capítulos: en el Capítulo I se presentan los fundamentos teóricos necesarios para la realización de este, en donde se aborda la problemática de contaminación por metales pesados, concepto de adsorción y todo lo que implica, así como información detallada de cada uno de los metales, investigaciones previas, normatividad y modelos matemáticos utilizados. En el Capítulo II se describe cada una de las etapas de la metodología del trabajo en donde se explican las condiciones de operación de los experimentos, así mismo se detallan las características de los equipos utilizados. Finalmente, en el Capítulo III se analizan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización del material, así como de las pruebas de adsorción por lotes y los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Contaminación del agua por metales pesados

Los elementos metálicos, debido a que están presentes en los ecosistemas acuáticos a muy bajas concentraciones, son denominados elementos traza. Algunos son nutrientes esenciales para las plantas y animales, micronutrientes (cobre, cobalto, zinc, escandio y vanadio) mientras que otros elementos (níquel, estaño, y cromo) son esenciales únicamente para los animales, pero cuando estos están presentes en sistemas ambientales a concentraciones superiores a ciertos niveles, debido a desequilibrios naturales por introducción antropogénica, pueden ser tóxicos para los seres vivos (Caviedes *et al.*, 2015).

La implementación de metales en los procesos industriales ha permitido que grandes concentraciones de metales pesados potencialmente tóxicos sean emitidas en la atmósfera y vertidos en los ambientes acuáticos y terrestres; siendo las aguas residuales domésticas, las plantas térmicas, las fundiciones y las acerías las principales fuentes de emisión. La toxicidad de los metales pesados depende de su movilidad en el medio, que, a su vez, depende de su especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación (Caviedes, *et al.*, 2015). Además, tienen efectos adversos importantes sobre la salud de invertebrados, peces y seres humanos (Rajeshkumar *et al.*, 2018).

1.2 Metales pesados

Los metales pesados como plomo, cobre, cadmio, níquel, zinc pueden causar impactos adversos en la salud humana y ecológica, debido a sus características tóxicas y no biodegradables. Cantidades significativas en los efluentes industriales se

vierten en aguas superficiales y, en consecuencia, contaminan el agua subterránea (Ho *et al.*, 2017).

1.2.1 Plomo

Es un metal suave y de color azul-grisáceo, los minerales de los cuales se extrae el plomo son: la galena (sulfuro de plomo), la cerusita (carbonato de plomo), la anglesita (sulfato de plomo), cromatos y arseniatos (Rodríguez *et al.*, 2016). El plomo Pb (II) es uno de los metales pesados más comunes utilizado ampliamente en actividades industriales tales como revestimiento de metales, refinación de petróleo, fabricación de baterías, fundición, minería y pintura (Awual, 2019).

La contaminación del agua se da por los vertimientos de aguas residuales que contienen desechos de plomo derivados de la industria. Asimismo, las cañerías también pueden ser fuentes de plomo y, desde luego, las partículas contaminadas del suelo que son arrastradas hacia las fuentes de agua. La exposición se puede dar al tomar agua o consumir alimentos con plomo, cuando el plomo entra al cuerpo, la sangre lo distribuye a órganos y tejidos (por ejemplo, el hígado, los riñones, los pulmones, el cerebro, el bazo, los músculos y el corazón), después de varias semanas, la mayor parte del plomo se moviliza hacia los huesos y los dientes. El cuerpo no transforma al plomo a ninguna otra forma. Una vez en el cuerpo, el plomo que no se almacena en los huesos abandona el cuerpo en la orina o las heces.

El plomo tiene efectos tóxicos en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos, incluyendo el desarrollo de la línea roja hemática, los riñones, el sistema cardiovascular, el aparato reproductor y, probablemente, el de mayor gravedad, el desarrollo del sistema nervioso central. La naturaleza de las manifestaciones de toxicidad no sólo depende de la magnitud de la exposición, sino también de las características de la persona expuesta; la neurotoxicidad del plomo es más crítica para

el feto en desarrollo y el niño en crecimiento que para los adultos (Piedad *et al.*, 2010). En la Figura 1.1 se observa el diagrama de distribución de especies del plomo en donde se muestra que en soluciones acuosas a pH menor de 7 se encuentra como especie Pb^{2+} y a pH mayor se forma $\text{Pb}(\text{OH})_2$ que es insoluble.

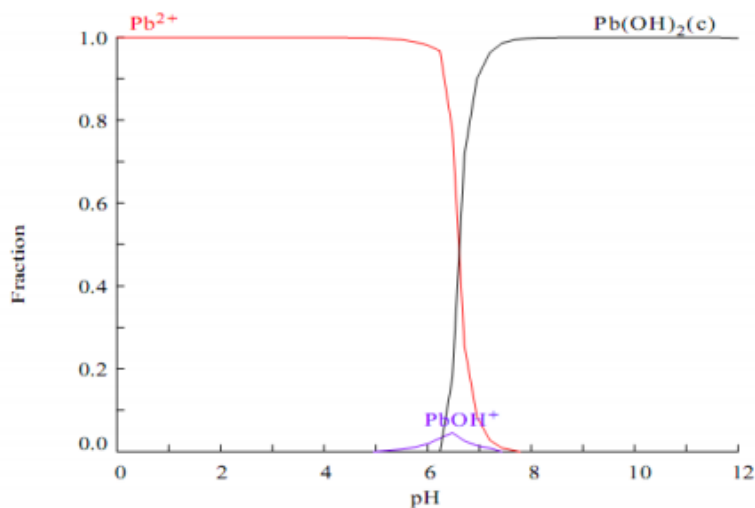


Figura 1.1. Diagrama de distribución de especies del plomo (Isern, 2011)

1.2.2 Cobre

Es un metal de color rojizo, encontrándose tanto en suelos, rocas, aguas, sedimentos y aire como en todos los animales y las plantas, sin embargo, la mayoría de los compuestos y complejos que forma son azules o verdes y habitualmente solubles en agua (Chagua & Tardío, 2015). Los minerales más importantes son calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), tenorita (CuO), malaquita [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$] y azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (Ordoño & Mendoza, 2020).

La contaminación de este metal se debe a la fabricación de placas de circuito impreso, a la industria de acabado de metales, por ejemplo, decapado de cobre y sus

aleaciones, galvanoplastia y pulido eléctrico, fabricación de pintura, conservantes de madera y operaciones de impresión (Nassef & Taweel, 2015).

En los seres humanos, el cobre se incorpora a varias enzimas, un ejemplo es la enzima lisil-oxidasas es una proteína cobre dependiente, fundamental para la interacción del colágeno y la elastina, elementos esenciales en la formación del tejido conectivo. Esta enzima participa en la integridad del tejido conectivo en el corazón y vasos, y en el desarrollo de huesos y músculos (Feoktistova & Clark, 2018). Sin embargo, el exceso de Cu (II) puede causar muchos daños a los ojos e hígado y desequilibrio en los procesos celulares que causan el Menkes, Wilson, Alzheimer, Parkinson y enfermedades priónicas (aquellas enfermedades neurodegenerativas infrecuentes que se producen por la acumulación anómala de proteína priónica) (Hu *et al.*, 2017).

En la Figura 1.2 se observa el diagrama de distribución de especies para el cobre en él se puede ver que a medida que aumenta el pH, la concentración de Cu^{2+} disminuye.

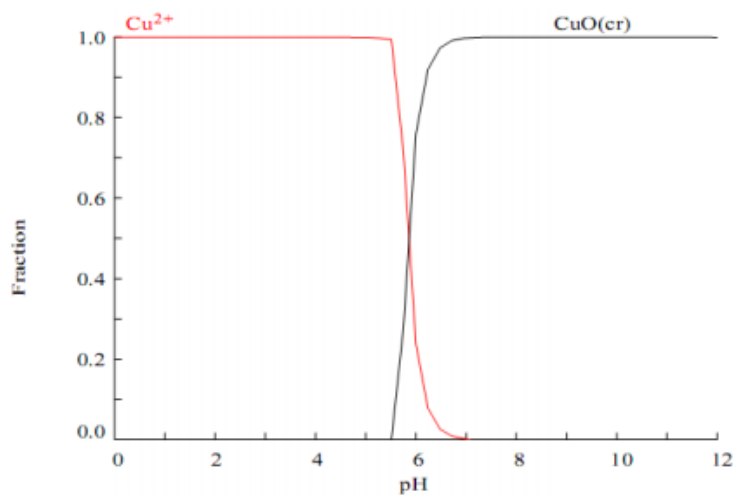


Figura 1.2. Diagrama de distribución de especies del cobre (Isern, 2011)

1.2.3 Zinc

Es un metal de color blanco azulado, encontrándose en suelos, agua, aire, y en la mayoría de los alimentos. Forma una gran cantidad de compuestos estables, entre los que destacan cloruros, óxidos y sulfatos. Se conocen más de 50 minerales distintos, pero los más importantes son: esfalerita, smithsonita y hemimorfita (Chagua & Tardío, 2015). Se considera un elemento esencial al igual que el cobre ya que se conoce que más de 100 enzimas necesitan zinc para su función catalítica. Por ende, el zinc participa en una gama de procesos bioquímicos relacionados con el metabolismo humano y no es extraño que múltiples funciones fisiológicas y metabólicas se vean alteradas cuando ocurre su deficiencia. El zinc se encuentra presente en todos los órganos, tejidos, fluidos y secreciones del cuerpo humano, sin embargo, a dosis elevadas resulta tóxico para el mismo. Entre los síntomas de toxicidad se incluyen vómitos, deshidratación, desequilibrio electrolítico, dolor abdominal, letargo, mareos y pérdida de coordinación muscular. Dosis diarias de 150 mg interfieren con el metabolismo del cobre y del hierro (Prieto *et al.*, 2016).

El zinc se encuentra con mayor frecuencia en placas y operaciones de galvanizado. Además, tienen presencia importante en la industria de textiles (Kyzas *et al.*, 2015). El zinc se puede considerar como materia prima para aleaciones y latón resistentes a la corrosión. El óxido de zinc es un pigmento blanco para caucho y papel (Abdelwahab, 2013).

En la Figura 1.3 se observa el diagrama de especiación del zinc en él se puede ver cómo, a medida que aumenta el pH, la concentración de Zn^{2+} disminuye, pasando a formar otras especies, de las cuáles el ZnO precipita.

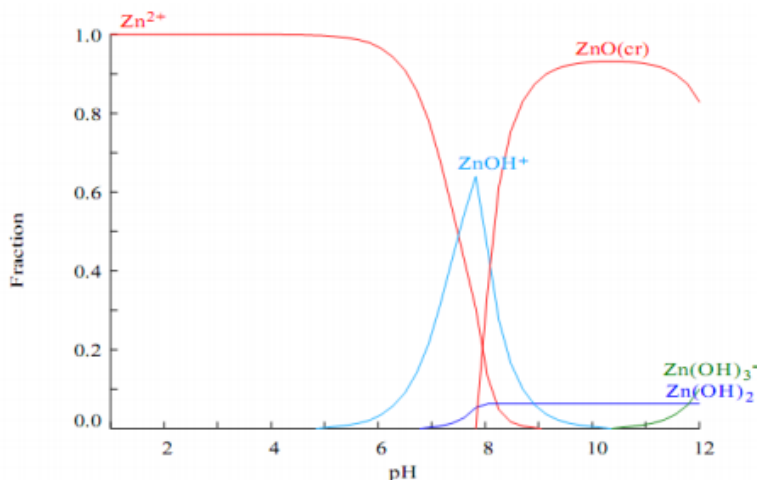


Figura 1.3. Diagrama de distribución de especies del zinc (Isern, 2011)

1.2.4 Normatividad

En México se establecieron límites permisibles para la concentración de metales a través de la NOM-127-SSA1-1994 en agua para uso y consumo humano, en lo que respecta a la descarga de aguas residuales a bienes nacionales la NOM-001-SEMARNAT-1996, mientras que para descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal se encuentra la NOM-002-SEMARNAT-1996. En la Tabla 1.1 se encuentran los límites permisibles para plomo, cobre y zinc.

Tabla 1.1. Límites permisibles para metales pesados

Metal/ Norma	NOM-127-SSA1- 1994	NOM-001- SEMARNAT-1996	NOM-002- SEMARNAT-1996
Plomo	0.025	0.2-0.5	1
Cobre	2	4	10
Zinc	5	10	6

Los límites se expresan en mg/L

1.3 Métodos de remoción de metales pesados

La clasificación de las técnicas de tratamiento de metales pesados en las aguas residuales se divide en convencionales y no convencionales. Las técnicas convencionales son aquellas técnicas que habitualmente se emplean para la remoción de estos contaminantes y son: filtración por membrana, intercambio iónico, adsorción, precipitación química, electrocoagulación, electrofloculación, flotación y fotocatalisis en la degradación de metales (Caviedes *et al.*, 2015) y las técnicas no convencionales son aquellas que corresponden a procesos innovadores para la eliminación de metales en aguas residuales generalmente de origen industrial, dichas técnicas han demostrado ser válidas para la depuración de las aguas residuales (Bracho *et al.*, 2016) y son: adsorbentes de bajo costo y nuevos adsorbentes, adsorción de metales pesados por materiales naturales agrícolas e industriales, fitorremediación, biopolímeros, hidrogeles y ceniza volante (Caviedes *et al.*, 2015)

1.4 Adsorción

La adsorción es uno de los métodos más usados para el control de la contaminación causada por metales pesados debido a su gran versatilidad, bajo costo de operación, buena eficacia incluso a nivel de trazas en comparación con las técnicas mencionadas anteriormente, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los biosorbentes y posibilidad de recuperación de metales (Tejada *et al.*, 2015). Diversos materiales como carbón activado, arcilla, nanotubos de carbono, nano adsorbentes y quitosano han sido utilizados como adsorbentes (Sun, 2017), así como la corteza del árbol del pirul, la cáscara de tamarindo, plátano (*Musa paradisiaca*), limón (*Cítricos limonum*), naranja (*Cítricos sinensis*), la hoja de maíz y los desechos de tallo de uva (Tejada *et al.*, 2015).

1.4.1 Ventajas y Desventajas

Ventajas

- ✓ Flexibilidad y simplicidad de diseño.
- ✓ Es un método prometedor para un tratamiento a largo plazo y económicamente probado.
- ✓ Facilidad de uso (Ariffin *et al.*, 2017).
- ✓ Uso de materiales de origen biológico.
- ✓ Existe una amplia investigación de materiales usados en este proceso (Caviedes *et al.*, 2015).

Desventajas

- ✓ La adsorción depende del pH.
- ✓ Los adsorbentes requieren regeneración (Ariffin *et al.*, 2017).
- ✓ Componentes no deseados pueden ser adsorbidos en la superficie del adsorbente en lugar del adsorbato deseado (Caviedes *et al.*, 2015).

1.4.2 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción (Figura 1.4), la diferencia fundamental entre ambas es que, en el caso de la fisisorción, tanto la especie adsorbida (fisisorbida) como el adsorbente conservan su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, generalmente acompañada de cambio químico del adsorbente, más o menos intenso, para dar lugar a una especie distinta, otra diferencia considerable es que en la fisisorción, la especie se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en

multicapas) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y la especie adsorbida, la adsorción queda restringida a una única monocapa y finalmente el hecho de que en la quimisorción, ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores 40 hasta 800 KJ/mol. Por el contrario, la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto, la energía de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas (de 8 a 20 kJ/mol o menos de sustancia adsorbida) (Sánchez, 2014).

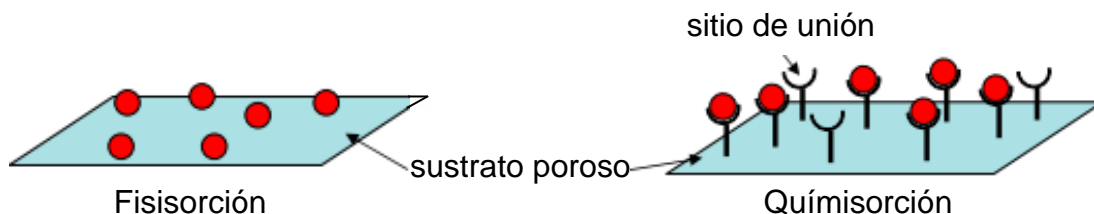


Figura 1.4. Tipos de adsorción (Berger & Bhowan, 2011)

1.4.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos.

- a) Efecto de la temperatura: Un aumento elevado de la temperatura puede causar cambio en la textura del sorbente y deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.
- b) Efecto del pH: El pH de la solución acuosa es importante ya que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, que los

iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende de la naturaleza y superficie adsorbente, así como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos.

c) Efecto del tamaño de partícula: La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en sitios específicos. La cantidad de adsorbato (solute) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen (aunque la adsorción depende también de otros parámetros), y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

d) Presencia de otros iones: La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal de interés por los sitios de sorción (Tejada *et al.*, 2015).

e) Efecto del tiempo de contacto: La interacción del grupo funcional entre la solución y la superficie del adsorbente da como resultado la capacidad de adsorción del adsorbente (Ariffin *et al.*, 2017).

1.5 Adsorbentes

Isaw, 2020 sintetizó perlas mediante alcohol polivinílico (PVA) con alginato de sodio (SA) y el glutaraldehído se utilizó como agente de reticulación, las perlas sintetizadas se caracterizaron mediante FTIR, DRX y MEB. La eficiencia de remoción a pH 6 fue de 99.5, 99.2, 98.8, 97.2, 95.6, 93.1, 92.4 y 74.5% para los cationes Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} y Li^{2+} respectivamente, mientras que a pH 5 para Fe^{3+} y Al^{3+} fue de 96.5 y 94.9% respectivamente. Para el caso de las cinéticas de adsorción de los

cationes Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} los datos se ajustaron al modelo de pseudo primer orden para Pb^{2+} , para Cu^{2+} y Zn^{2+} al modelo de pseudo segundo orden y para las isotermas los datos se ajustaron al modelo de Langmuir para todos los casos.

En un estudio realizado por Gutiérrez, 2019 se preparó un compuesto (perlas) con el *Raquis de Zea mays* soportado en alginato de sodio en proporciones AL-RZM de 1:2, 1:4, 1:6 y 1:8, para evaluar la capacidad de biosorción de Pb (II), después se realizaron estudios en columnas de adsorción variando parámetros como altura del lecho (H) y la concentración inicial de Pb (II) (mg/L) manteniendo el flujo (Q) constante. El material adsorbente se caracterizó por FTIR para identificar los principales grupos funcionales como los $-OH$ y $-COOH$ y se realizó un análisis por MEB para observar la morfología del material. Además, se hicieron pruebas de adsorción para determinar el efecto de pH de la solución sobre la remoción de Pb (II) siendo que a pH 5 se llevó la máxima remoción.

Vena *et al.*, 2019 investigó la adsorción del Cd (II) en efluentes del sector minero en Perú en donde se realizó la caracterización del efluente mediante un espectrofotómetro de absorción atómica dando como resultado 1 ppm de Cd (II).

En las pruebas de biosorción se preparó el alginato de sodio y se trabajó en sistema batch utilizando muestras de 500 mL de Cd (II) con temperatura y agitación constante realizando distintas pruebas en función del tiempo de agitación, pH y gramos de adsorbente, se logró remover el 91.88% del Cd (II) contenido en los efluentes mineros cuyo tiempo de agitación fue 2 horas, a pH 5 y una cantidad de adsorbente de 2 g/L.

De acuerdo con Flores, 2016 se sintetizaron hidrogeles quitosano-poli (vinil alcohol) entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter (Q/EGDE/PVA), en proporciones de Q/PVA de 36/65, 50/50 y 65/35 % en peso y se determinó que la mejor capacidad de adsorción para Cu (II) y Zn (II) se obtuvo con la proporción 35/65 % en peso con valores de 78.35 y 7.98 mg/g respectivamente. Se caracterizó el adsorbente mediante FTIR, MEB-EDS

y DRX. Se determinó que, a pH inicial de 5 en las soluciones, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción.

En el caso de las cinéticas el ajuste de datos fue realizado mediante los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, para el Cu (II) se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden y para el Zn (II) al modelo de pseudo primer orden, por otra parte en el caso de las isotermas el ajuste de los datos de las isotermas se realizó utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raushkevich, en donde para el Cu (II), el proceso se describió mejor con el modelo de Langmuir y para el Zn (II) el modelo de Freundlich. La capacidad de regeneración de los hidrogeles fue realizada en pruebas por lotes, usando como agentes regenerantes HCl, HNO₃ y EDTA. Además, se realizaron 4 ciclos de saturación regeneración que permitieron observar una disminución de la capacidad de adsorción del material.

Carbonel, 2018 estudió la capacidad de adsorción de Pb (II) usando zeolitas tratadas a pH 6, dosis de adsorbente de 2 g/L y una variación de la concentración inicial de Pb (II) de 10 a 150 mg/L; en donde la cantidad de Pb (II) adsorbida aumentó conforme la concentración de Pb (II) se incrementó de 10 a 50 mg/L, sin embargo, la eficiencia de remoción del Pb (II) se redujo conforme la concentración de este metal varió de 50 a 150 mg/L. En ensayos de adsorción de Cu (II) y Pb (II) en bentonita natural y activada se ha observado que con una variación de pH entre 2 y 4 la adsorción incrementó bruscamente. En la mayor parte de casos estudiados más allá de un pH 6 no se observaron incrementos en la adsorción del Pb (II).

En el caso de Díaz *et al.*, 2007 se sintetizaron 4 adsorbentes en base alginato sódico mediante la adición de la solución de alginato sódico, gota o gota, sobre una solución de CaCl₂. Las esferas se dejaron en agitación suave en la solución durante 24 horas y se lavaron con abundante agua destilada. Experimentalmente se ha visto que el pH de adsorción óptimo es ligeramente ácido (4 - 5.5) para todos los cationes metálicos estudiados (Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ y Co²⁺) y que a pH mayores provocaban la precipitación de los mismos.

Las isotermas de adsorción para los cationes estudiados se ajustaron al modelo de Freundlich, además, se realizaron pruebas de regeneración por lotes utilizando como disolución de regeneración HNO₃, HCl y EDTA en el caso de Cu²⁺ y para el caso del Pb²⁺ se utilizó CaCl₂ como entrecruzante.

1.6 Materiales

1.6.1 Alginato de sodio

El alginato es uno de los polímeros naturales más utilizados en la investigación como soporte de materiales, debido a su capacidad como agente estabilizante, gelificante, espesador y formador de películas y ha recibido más atención como adsorbente para la eliminación de metales pesados. El alginato se obtiene de tres tipos de algas marrones, éstas incluyen *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* y *Macrocystis pyrifera*. Los alginatos están constituidos por dos tipos de unidades monoméricas, el ácido 1,4-β-D-manurónico y el ácido α-L-gulurónico (Figura 1.5), lo que permite al alginato formar geles de fuerza y porosidad alta o bien de fuerza media y poros pequeños (Cosme, 2016). Típicamente el ácido algínico está conformado como copolímero en bloques, con secciones de unidades manurónicas alternadas con secciones de unidades gulurónicas (Figura 1.6). La estructura del ácido algínico en particular depende de que especie de alga se utilice como materia prima (González, 2009). Además, la presencia de grupos carboxilato (COOH) proporciona la capacidad de formar complejos con una variedad de iones multivalentes. Sin embargo, ha sido modificado en varias formas para mejorar su capacidad de sorción y resistencia mecánica (Karthik & Meenakshi, 2015).

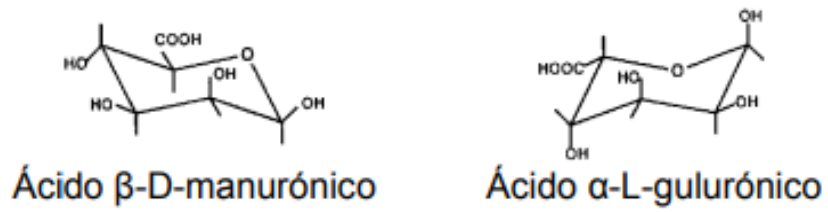


Figura 1.5. Monómeros del ácido algínico (González, 2009)

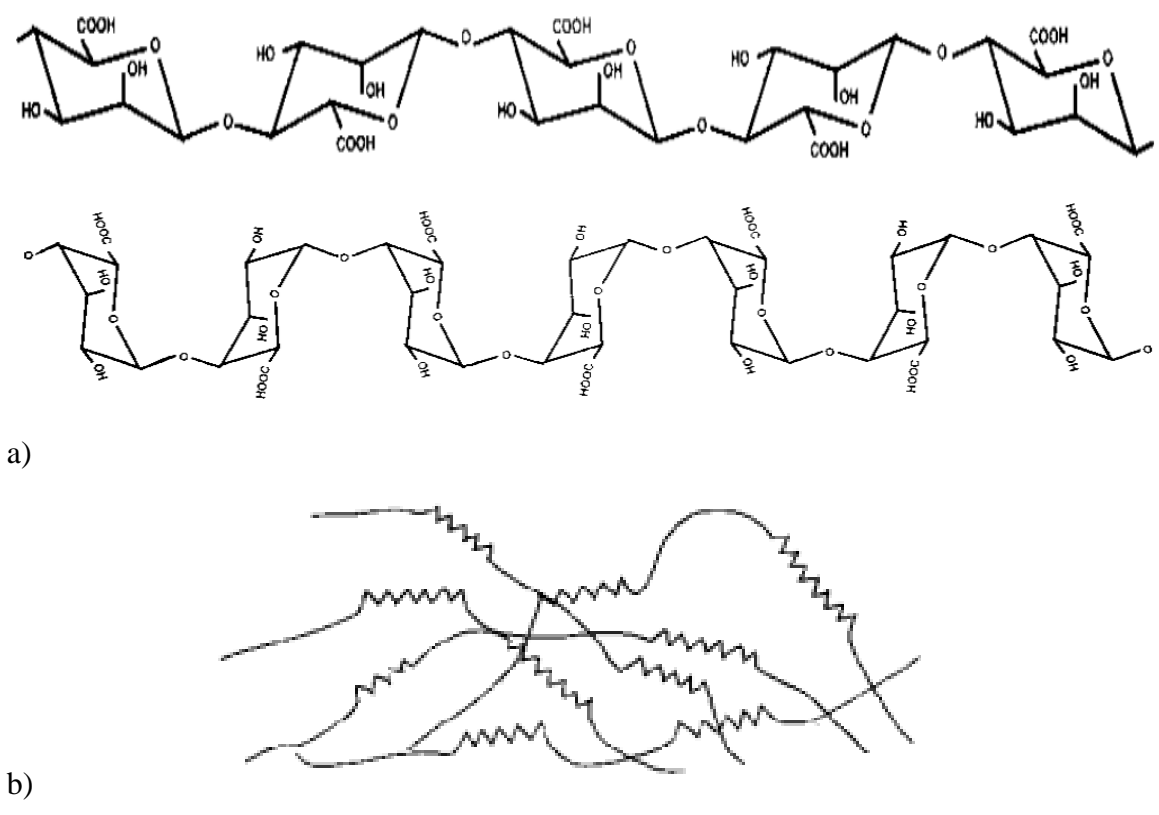


Figura 1.6. a) bloques poliméricos de ácido manurónico (M) y ácido gulurónico (G) y b) cadenas de alginato mostrando los bloques de copolímeros M y G (González, 2009)

1.6.2 Polivinil alcohol

El PVA es obtenido a través de la disolución del acetato del polivinilo en metanol (Mares & Quintero, 2017). Tiene excelentes propiedades para formar películas, como emulsionante y como adhesivo. Sin embargo, el PVA algunas veces requiere de un entrecruzante y de algún tratamiento térmico para aplicaciones prácticas en agua, ya que el PVA es un polímero soluble en agua. Convencionalmente las industrias tratan térmicamente productos de PVA con la finalidad de mejorar su resistencia al agua (Kumeta *et al.*, 2004).

1.7 Proceso de gelificación

El entrecruzamiento es el proceso de unir químicamente dos o más moléculas, generalmente polímeros, por enlaces covalentes o iónicos. Cuando el alginato de sodio es expuesto a iones calcio se forma una red de entrecruzamiento, al entrecruzarse las cadenas del polímero con el CaCl_2 ocurre una reacción de intercambio iónico, en la que el sodio es remplazado por calcio, dando al gel su consistencia sólida característica (González, 2009). Estos geles son usados en procesos de retención de iones de metales pesados de las aguas residuales (Gutiérrez, 2019). Además, los grupos carboxílicos permiten un alto grado de coordinación con los iones calcio (González, 2009). Este modelo es llamado el modelo de la caja de huevos (Figura 1.7).

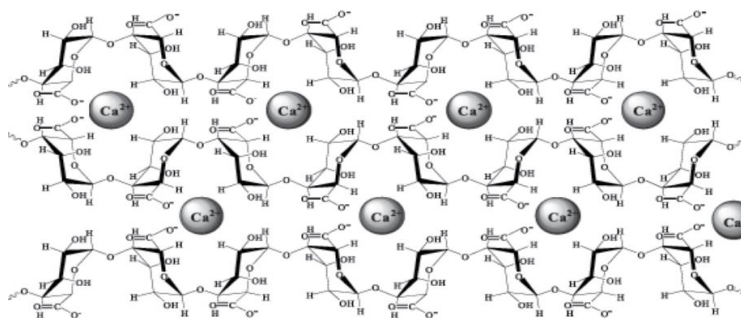


Figura 1.7. Estructura de gel de alginato de calcio (Arias, 2017)

1.8 Métodos de caracterización

Las técnicas de caracterización de materiales, tal como espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB), pruebas de hinchamiento, punto de carga zero (pH-pcz) y análisis termogravimétrico (TGA) son instrumentos valiosos disponibles para el análisis de estructuras y la composición de materiales naturales y artificiales en muchas disciplinas.

1.8.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas analíticas más versátiles no destructiva que permite la identificación y la caracterización química de especies moleculares en función de sus bandas vibratorias infrarrojas (Steinle *et al.*, 2015). Proporciona información a nivel molecular permitiendo la investigación de grupos funcionales, tipos de enlace y conformaciones moleculares. Las bandas espectrales en los espectros vibracionales son específicas de la molécula (Talari *et al.*, 2016). En el análisis, la absorción de la radiación IR ocurre cuando un fotón se transfiere a una molécula y la excita a un estado de mayor energía. Los estados excitados dan como resultado vibraciones de enlaces moleculares (es decir, estiramiento, flexión, torsión, balanceo, meneo y deformación fuera del plano) que se producen en números de onda (o frecuencias) variables en la región de IR del espectro de luz. El número de onda de cada pico de absorbancia de IR está determinado por las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de la molécula correspondiente y, por lo tanto, es diagnóstico, como una huella digital de ese grupo funcional (Chen *et al.*, 2015).

1.8.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS)

Es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a diversidad de muestras. En términos generales, un equipo de MEB es capaz de tomar una “imagen” de la muestra, aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones (electrones llamados primarios) al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Por supuesto, para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada (Clavijo, 2013). Además, cuenta con herramientas auxiliares, como es la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS), que brinda información sobre la composición elemental de la muestra en estudio (Cosme, 2016).

Algunas de las limitaciones son el alto costo de los equipos y la necesidad de que las muestras deben ser conductoras, de no ser así las muestras deben ser recubiertas con oro/paladio con la finalidad de mejorar su conductividad (Hernández *et al.*, 2019).

1.8.3 Punto de carga cero (pH-pcz)

El punto de carga cero, pH-pcz, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total de la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. Así mismo, el punto de carga cero señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica (Amaringo & Hormaza, 2013).

Bajo este pH predominarán las especies protonadas (superficie con carga positiva) si la superficie sólida tiene un potencial electrocinético positivo, acumulará cargas negativas y repelerá los iones positivos y viceversa, si la superficie tiene un potencial negativo, acumulará cargas positivas y repelerá los iones negativos (Cosme, 2016).

1.8.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, se define como una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa, en este la muestra se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica que da como resultado un termograma o curva termogravimétrica, esta representa la variación de masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica y su fracción de componentes volátiles durante el análisis y del residuo que queda al final del mismo (Manals *et al.*, 2011). Este tipo de técnica es utilizada ampliamente en la caracterización cuantitativa y caracterización cinética de polímeros, carbón, arcillas, entre otros materiales (Rodríguez, 2012).

1.9 Cinéticas de sorción

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso. Dentro de los modelos más empleados se encuentra el de pseudo primer y pseudo segundo orden (Pinzón & Vera, 2009).

1.9.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como (Pinzón & Vera, 2009):

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

Donde:

- q_t cantidad adsorbida en el tiempo t (mg/g)
- q_e cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g)
- k_1 constante cinética de primer orden
- t tiempo (min)

1.9.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como (Pinzón & Vera, 2009):

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

Donde:

- q_t cantidad adsorbida en el tiempo t (mg/g)
- q_e cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g)

k_2 constante cinética de pseudo segundo orden
 t tiempo (min)

1.10 Isotermas de sorción

Las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich que se encuentran en la Figura 1.8 son usadas para describir las propiedades superficiales y los mecanismos de adsorción que tienen lugar.

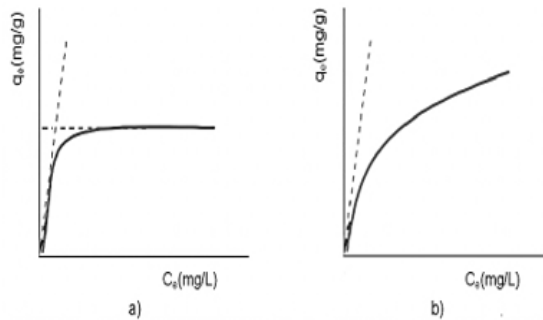


Figura 1.8. Gráficas de isotermas de a) Langmuir y b) Freundlich

1.10.1 Isotermas de Langmuir

El modelo de Langmuir supone que el metal es adsorbido en una superficie homogénea, es decir una adsorción en monocapa sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Además, el modelo asume energías de adsorción uniformes en la superficie y la no migración del adsorbato hacia otros sitios, este puede expresarse como (Tejada *et al.*, 2015):

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Donde:

q_e capacidad de adsorción de equilibrio (mg/g)

C_e concentración de sorbato en el de equilibrio (mg/L)

q_{max} capacidad de adsorción máxima (mg/g)

b constante de afinidad (L/mg)

1.10.2 Isotermas de Freundlich

El modelo de Freundlich, se basa en una adsorción en multicapa en superficies heterogéneas con interacción entre las moléculas adsorbidas, además considera una energía de distribución uniforme, la aplicación de este modelo sugiere que la energía decrece exponencialmente con la finalización de los centros de adsorción del adsorbente, se representa como (Tejada *et al.*, 2015):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Donde:

q_e capacidad de adsorción de equilibrio (mg/g)

C_e concentración de sorbato en el de equilibrio (mg/L)

k_F constante de Freundlich (mg/g)

$1/n$ cociente relacionado a la intensidad de la sorción

2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se describe la metodología para el estudio de adsorción de cationes utilizando perlas de alginato de sodio-polivinil alcohol entrecruzadas.

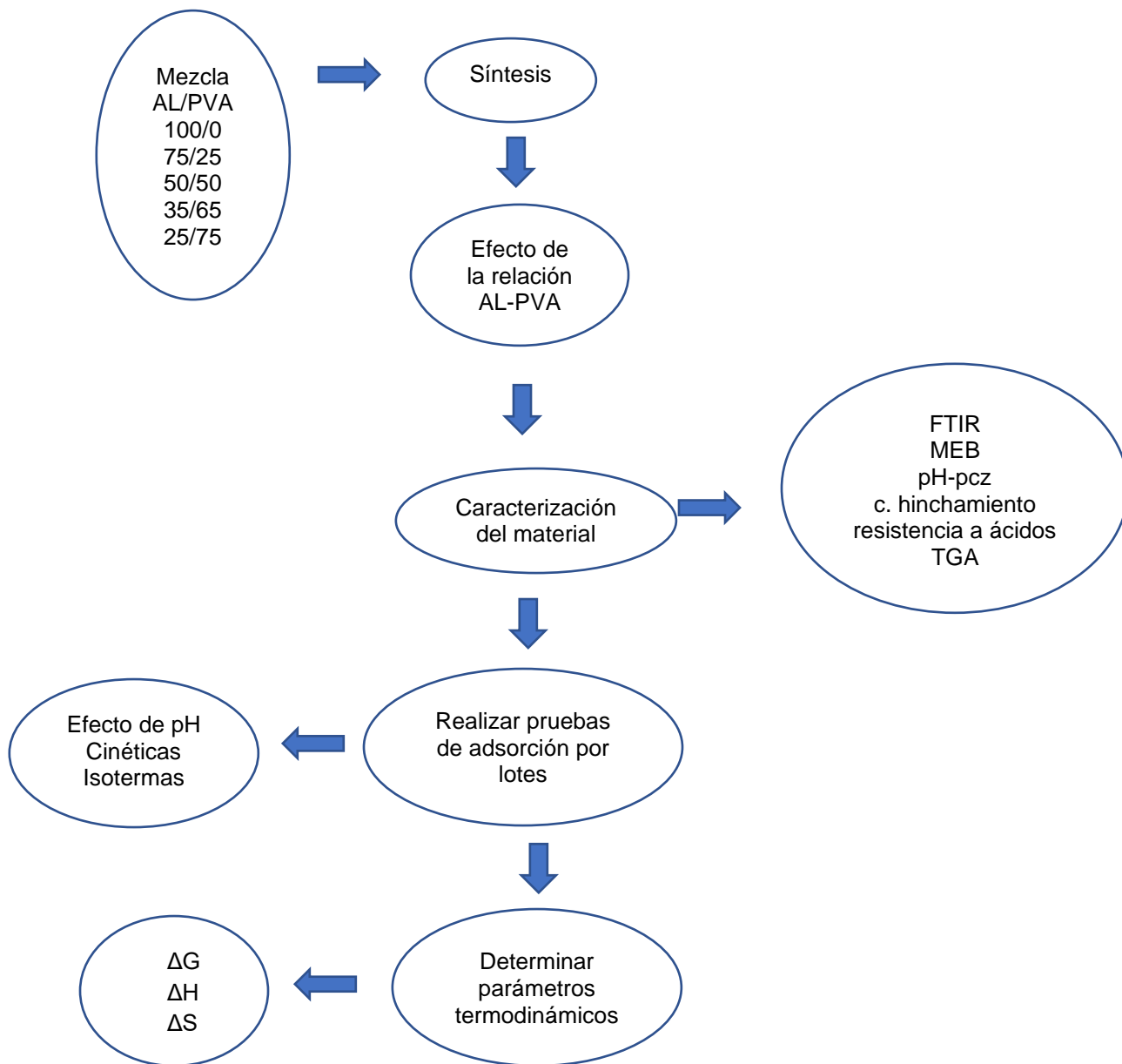


Figura 2.1. Diagrama de bloques de la metodología

2.1 Síntesis del material adsorbente

El material se sintetizó a diferentes proporciones (%w) de soluciones de AL/PVA (100/0 (1), 75/25 (2), 50/50 (3), 35/65 (4) y 25/75 (5)). El PVA se disolvió al 7.7% en peso en agua desionizada con agitación constante a una temperatura de 70°C por un periodo de 2 horas a 500 rpm en reflujo continuo y el AL se disolvió al 1% en peso en agua en agua desionizada, manteniendo agitación constante a 500 rpm y una temperatura de 65°C durante 24 horas.

Las mezclas de soluciones anteriores fueron goteadas utilizando una bomba peristáltica en una solución 0.1 M de CaCl₂, se dejaron madurar las perlas durante 24 horas a 300 rpm, finalmente se realizó un lavado con agua destilada a las perlas para eliminar el exceso de CaCl₂ y se secaron en la estufa a 25°C por 48 horas.

2.2 Efecto de la relación AL-PVA en el porcentaje de remoción de cationes

Para determinar qué material presenta el mejor porcentaje de remoción se prepararon soluciones individuales de cada ion metálico (Pb (II), Cu (II) y Zn (II)) a una concentración de 10 mg/L, las soluciones se ajustaron a pH 5, posteriormente se colocaron 0.5 g de perlas húmedas de diferentes proporciones de AL-PVA en 10 mL de solución del ion metálico, las muestras permanecieron en agitación constante a 25°C durante 24 h. Finalizado el tiempo de agitación, se determinó la concentración de Pb (II), Cu (II) y Zn (II) remanente en la solución mediante absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo Analyst 200 a una longitud de onda (λ) de 216.8 nm, 327.4 nm y 213.9 nm para Pb(II), Cu(II) y Zn(II) respectivamente. El porcentaje de remoción se determina con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (5)$$

Donde

C_o es la concentración inicial antes de la adsorción (mg/L)

C_t es la concentración final después de la adsorción (mg/L) (Karthik & Meenakshi, 2015).

2.3 Caracterización del material

Hace referencia al proceso por el cual la estructura de un material y sus propiedades como composición, morfología y propiedades térmicas son probadas y medidas para posteriormente dar una aplicación específica.

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se trabajó en intervalos de onda de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro de la marca Varían, modelo 640, fue necesario que las perlas de AL/PVA estuvieran completamente secas y molidas, posteriormente la muestra se colocó en el equipo ATR para obtener el espectro de infrarrojo.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS)

Para el análisis se utilizó un microscopio electrónico de la marca JEOL JSM-6610LV a 20 kV utilizando SEI y EDS, fue necesario que la muestra estuviera sólida para ser analizada y se colocó en una cinta de carbono doble cara eléctricamente conductor, además fue bañada en oro durante 30 segundos para mejorar la conductividad de la muestra.

2.3.3 Cinética de hinchamiento

Se colocaron 0.5 g de perlas en agua destilada, manteniendo agitación constante a 200 rpm, por último, a diferentes tiempos (desde 0 hasta 160 min) se removieron las perlas del agua, se secaron con papel absorbente para retirar el exceso de agua en su superficie y posteriormente se pesaron en una balanza analítica para determinar la ganancia en peso, una vez registrado el peso se regresó el material adsorbente al recipiente y se repitió el mismo procedimiento, hasta que el peso de las perlas se mantuviera constante. Se determinó la cantidad de agua absorbida por las perlas, expresada en porcentaje, usando la siguiente ecuación (Orozco *et al.*, 2011):

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W - W_0}{W_0} * 100 \quad (6)$$

Donde:

W es el peso de las perlas a diferentes tiempos (g)

W_0 es el peso inicial de las perlas (g)

2.3.4 Punto de carga cero (pH-pcz)

Se realizaron experimentos en solución acuosa variando el pH inicial (pH_{ini}) entre 3 y 10 (el pH se ajustó con soluciones de NaOH y HNO₃ 0.1M). Para lo anterior se pesaron 0.5 g de perlas que fueron colocadas en 10 mL de solución de NaNO₃ 0.1M, manteniéndose una agitación constante a 200 rpm por una hora a temperatura ambiente (25°C). Finalizado este tiempo se midió el pH final (pH_{fin}) de la solución. Posteriormente se graficó ΔpH ($pH_{ini} - pH_{fin}$) vs pH_{ini} donde el (pH-pcz) está determinado por la intersección de la curva y el eje de las abscisas.

2.3.5 Prueba de resistencia a ácidos

Se colocaron 0.5 g de perlas húmedas con 10 mL de soluciones ácidas de (HCl, HNO₃ y H₂SO₄) a pH de 1, 2 y 4, las muestras se mantuvieron en agitación constante por 48 horas a temperatura ambiente (25°C), después de manera visual, se determinó si las perlas sufrieron algún cambio en alguna de sus propiedades y así descartar su aplicación en ciertos rangos de pH.

2.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la degradación térmica de las perlas se empleó un analizador termogravimétrico. Las evaluaciones se realizaron antes de la adsorción con un rango de temperatura de 20 a 800°C, pesando aproximadamente 5 mg de muestra previamente secada y triturada. La muestra se colocó en un porta muestras de alúmina llevándose a cabo un calentamiento de 10°C/min, para determinar el patrón de degradación térmica de las perlas.

2.4 Realizar pruebas de adsorción en sistemas por lotes

Con las perlas de AL-PVA (proporción 3, 50/50) se evaluó el proceso de adsorción mediante la determinación del efecto de pH sobre la capacidad de adsorción, las cinéticas para determinar la rapidez del proceso y por último las isotermas para determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio, estos estudios se describen a continuación.

2.4.1 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción

Para determinar el pH óptimo al que se obtiene la mejor capacidad de adsorción con el material sintetizado se preparó una solución multicomponente de los iones metálicos a 10 mg/L y se realizaron pruebas de adsorción variando el pH de la solución entre 3 y 8 (con soluciones de NaOH y HNO₃), utilizando 0.5 g de perlas en 15 mL de solución manteniendo agitación constante durante 24 horas a 25°C, finalmente se determinó la concentración remanente de cada ion en la solución utilizando espectrofotometría de absorción atómica a la longitud de onda correspondiente a cada ion y se calculó el porcentaje de remoción mediante la (Ecuación 5) a diferentes valores de pH.

2.4.2 Cinéticas de adsorción

Para los experimentos de cinética de adsorción se colocaron 0.5 g de perlas húmedas en contacto con 15 mL de una solución multicomponente de los iones metálicos a una concentración de 10 mg/L la cual se ajustó al valor de pH óptimo de 5.5, después las muestras se colocaron en agitación a diferentes tiempos (0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 4, 6, 8 y 24 hrs), realizándose 3 corridas a temperaturas de 25, 40 y 50°C, después se determinó la concentración remanente mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Modelo Analyst 200 de cada solución y se calculó la capacidad de adsorción (Ecuación 7), los resultados se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden con ayuda del software Origin.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{w} \quad (7)$$

Donde

C_o es la concentración inicial del ion (mg/L)

C_e es la concentración del ion (mg/L) a diferentes tiempos

V es el volumen de la solución (L)

w es el peso de las perlas en gramos (g).

2.4.3 Isotermas de adsorción

Se colocaron 0.5 g de perlas húmedas en 15 mL de solución multicomponente de Pb (II), Cu (II) y Zn (II) con concentraciones entre 2 y 300 mg/L, las muestras se colocaron en agitación constante durante 8 horas en tres corridas a temperaturas de 25, 40 y 50°C. Al finalizar los experimentos se determinó la concentración remanente de cada ion metálico presente en las soluciones y se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio, los resultados se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich.

2.5 Determinar los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción

Las propiedades termodinámicas como el cambio de energía de Gibbs (ΔG), de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) se estimaron con el fin de comprender la viabilidad y la naturaleza del proceso de adsorción (Gutiérrez, 2019).

A partir de los datos de equilibrio obtenidos de las cinéticas se determinaron los parámetros termodinámicos. El cambio en la energía de Gibbs, ΔG (kJ/mol), para cada una de las temperaturas T (K), se calculará empleando la ecuación 6: (Castellar *et al.*, 2019).

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (8)$$

Donde:

ΔG cambio de energía de Gibbs

R constante universal de los gases (8.314 J/molK)

T temperatura en K

b constante de equilibrio

$$b = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

El cambio en la energía de Gibbs indica el grado de espontaneidad del proceso y su variación puede expresarse en función del cambio en la entalpía ΔH (kJ/mol), en la entropía ΔS (J/molK) y la temperatura, como lo indica la ecuación 10 (Castellar *et al.*, 2019).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Al remplazar la ecuación 8 en la 10 resulta la ecuación de Van't Hoff en donde los valores de ΔH y ΔS podrán ser determinados.

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

3. RESULTADOS

3.1 Efecto de la relación AL-PVA en el porcentaje de remoción de cationes

En la Figura 3.1 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos de cada catión, para el Pb (II) se obtuvo un valor máximo de 98.79% de remoción con la proporción 3, en el caso del Cu (II) la proporción 1 obtuvo mejores resultados de remoción de 79.73% y finalmente para el Zn (II) la proporción 2 obtuvo mejores resultados de 34.08%. Esta disminución en el porcentaje de remoción en el orden: Pb (II)>>Cu (II)>>Zn (II) coincide con Isawi, 2020. Considerando la toxicidad de todos los cationes y teniendo como prioridad la remoción de Pb (II), debido a su toxicidad, se decidió trabajar con la proporción 3 de AL/PVA 50/50 para la realización de otras pruebas.

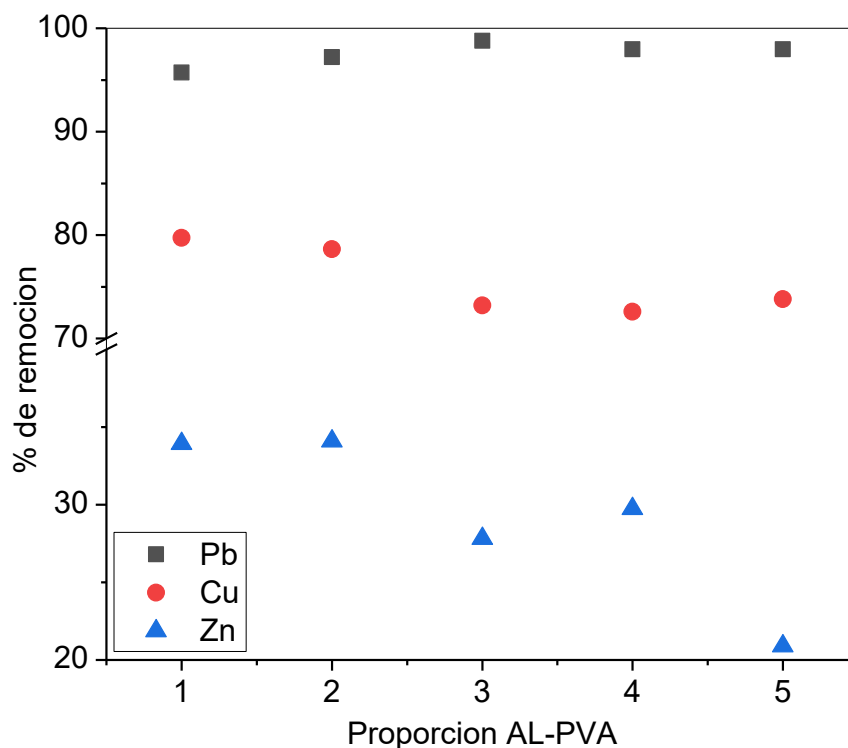


Figura 3.1. Porcentaje de remoción de a) Pb (II) b) Cu (II) y c) Zn (II) para cada proporción de AL-PVA

3.2 Caracterización del material

3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.2 se presentan los espectros de infrarrojo de las perlas de AL/PVA proporción 3 antes y después de la adsorción utilizando soluciones individuales de Pb (II), Cu (II) y Zn (II). El pico 3297 cm^{-1} disminuyó su intensidad después de la adsorción de los 3 iones, este pico corresponde al grupo funcional -OH que se le atribuye la capacidad de formar complejos con iones metálicos, la banda 2921 cm^{-1} corresponde a vibración de estiramiento de enlaces C-H (Fernández *et al.*, 2015). Las bandas de 1606 y 1400 cm^{-1} se deben a la vibración de tensión asimétrica y simétrica COO respectivamente (Xiaofeng *et al.*, 2018) en donde se observa que en ambas bandas para los iones Cu (II) y Zn (II) la intensidad disminuye y lo mismo sucede con la banda 1080 cm^{-1} que corresponde a una vibración de tensión C-O-C (Fernández *et al.*, 2015). Por otra parte, la banda 823 cm^{-1} está asignada a la vibración de estiramiento C-C del polivinil alcohol (Martínez *et al.*, 2017). Finalmente, la presencia de dos bandas alrededor de 1245 y 617 cm^{-1} está relacionado con el enlace de estiramiento C-C y posiblemente a efectos de la banda de vibración del estiramiento de Cu-O que se atribuye a la reacción del Cu (II) con grupos OH superficiales respectivamente (Isawi, 2020). Para los otros cationes de acuerdo con Larkin, 2011 las bandas de óxidos metálicos van de 200 a 800 cm^{-1} y puede ser probable que no se puedan apreciar.

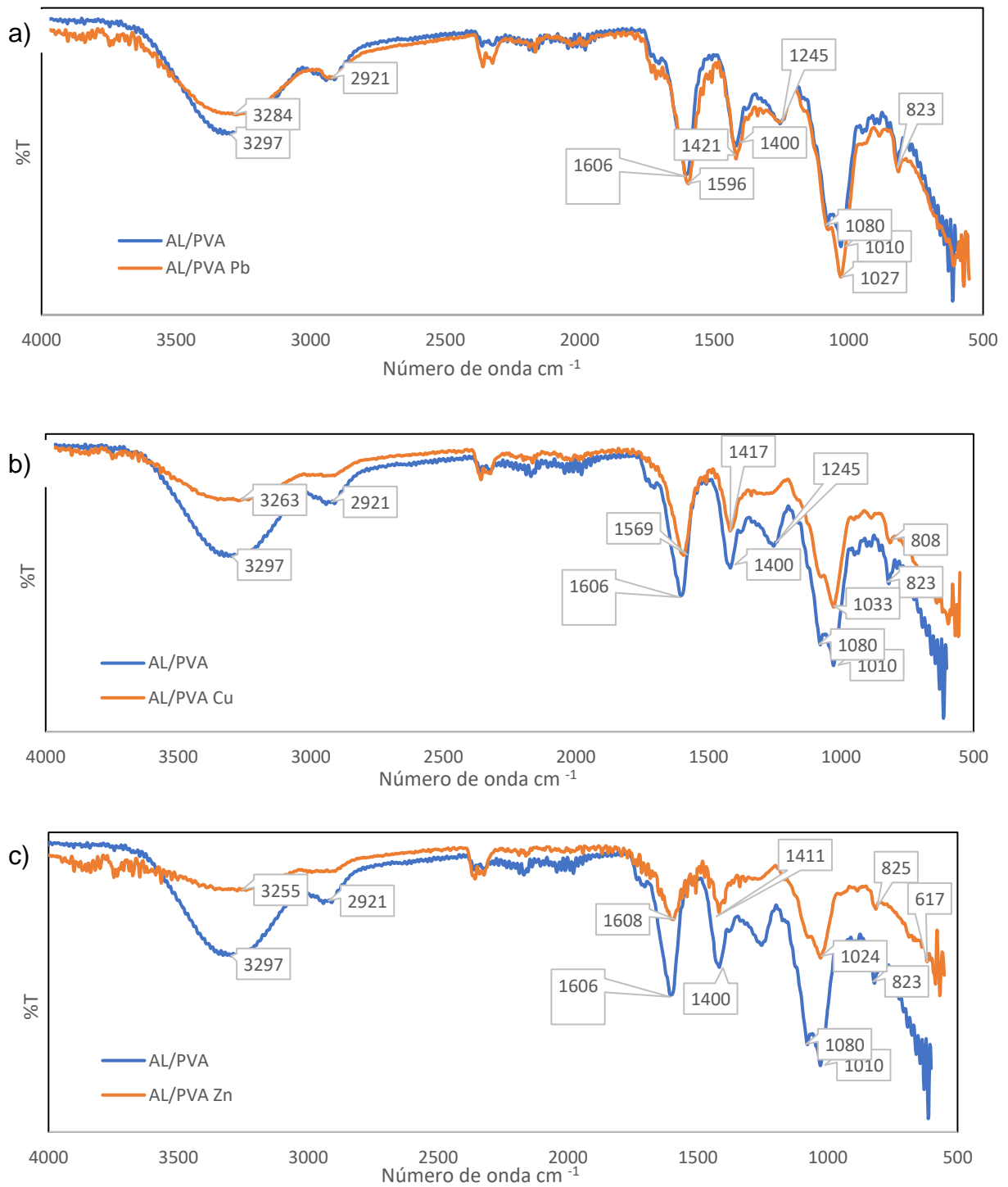


Figura 3.2. Espectros IR para las perlas AL/PVA proporción 3 antes y después de la adsorción de: a) Pb (II), b) Cu (II) y c) Zn (II)

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (MEB-EDS)

La caracterización del material mediante esta técnica se realizó en dos etapas: la primera fue la caracterización de todas las proporciones antes de la adsorción para ayudar a determinar que proporción era la mejor y la segunda fue la caracterización del material de la proporción 3 después de la saturación con las soluciones individuales de los iones metálicos con la finalidad de determinar la presencia de los metales en el material, dichas etapas se presentan a continuación.

3.2.2.1 Antes de la adsorción

Las micrografías muestran una vista general de la perla en donde existe una morfología de superficie lisa y tiene un diámetro promedio de 2 mm (Figura 3.3.a), también se tiene la estructura interna del material formado por fibras correspondientes a los polímeros entrecruzados con CaCl_2 , dichas fibras tienen un diámetro promedio de 30 micras (Figura 3.3.b).

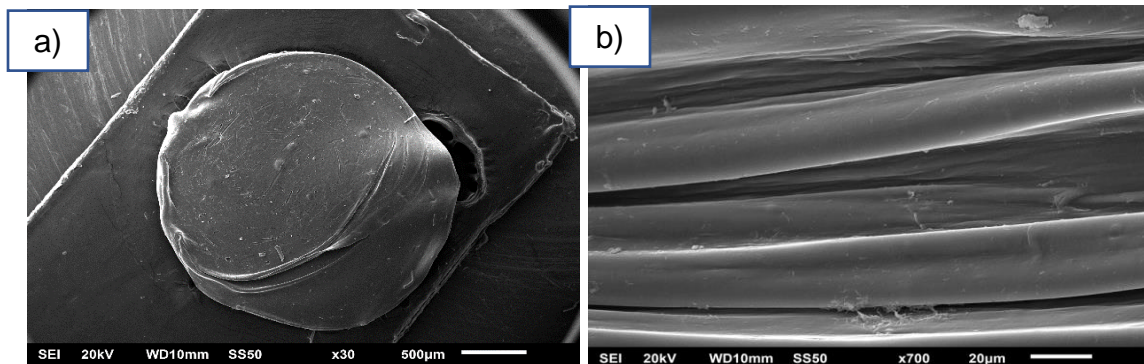
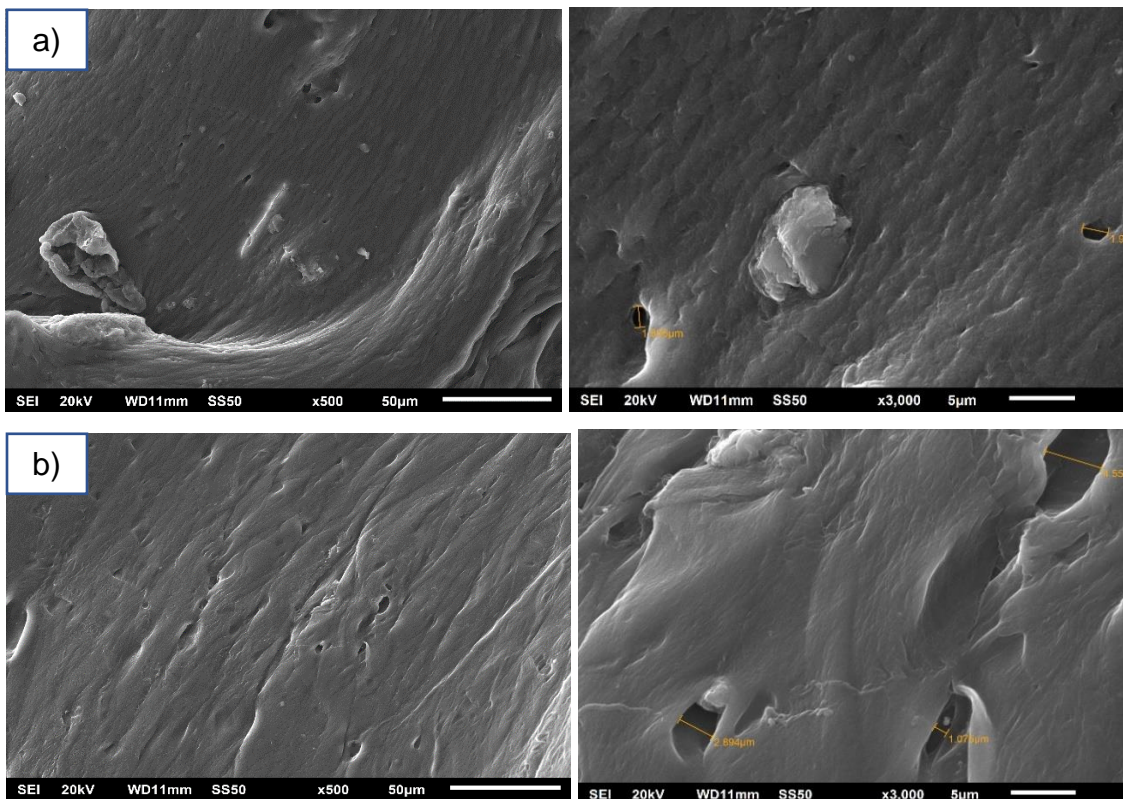


Figura 3.3. Micrografías de la perla de alginato de sodio con magnificación de a)30 aumentos y b)700 aumentos

Las micrografías de la Figura 3.4 tienen una magnificación de 500 observando la rugosidad y porosidad del material y a 3000 aumentos para determinar el tamaño de

algunos de los poros, es importante mencionar que los poros en todos los casos son irregulares. En el caso del inciso (a) se puede ver una superficie rugosa y algunos poros; para el inciso (b) se presenta más rugosidad y cantidad de poros al igual que el tamaño de estos es más grande que el anterior, sin embargo, en el inciso (c) se tiene mayor rugosidad en comparación con todas, además, existe una gran cantidad de poros, esto puede ser favorable para el proceso de adsorción de los cationes. Finalmente, en el caso de los incisos (d) donde una de las micrografías se obtuvo a 10000 aumentos debido a la casi nula cantidad de poros que tenía el material y el inciso (e) se observa una superficie lisa y pequeños poros en menor cantidad que las anteriores por lo que estas dos proporciones tienen desventaja significativa ante las demás.



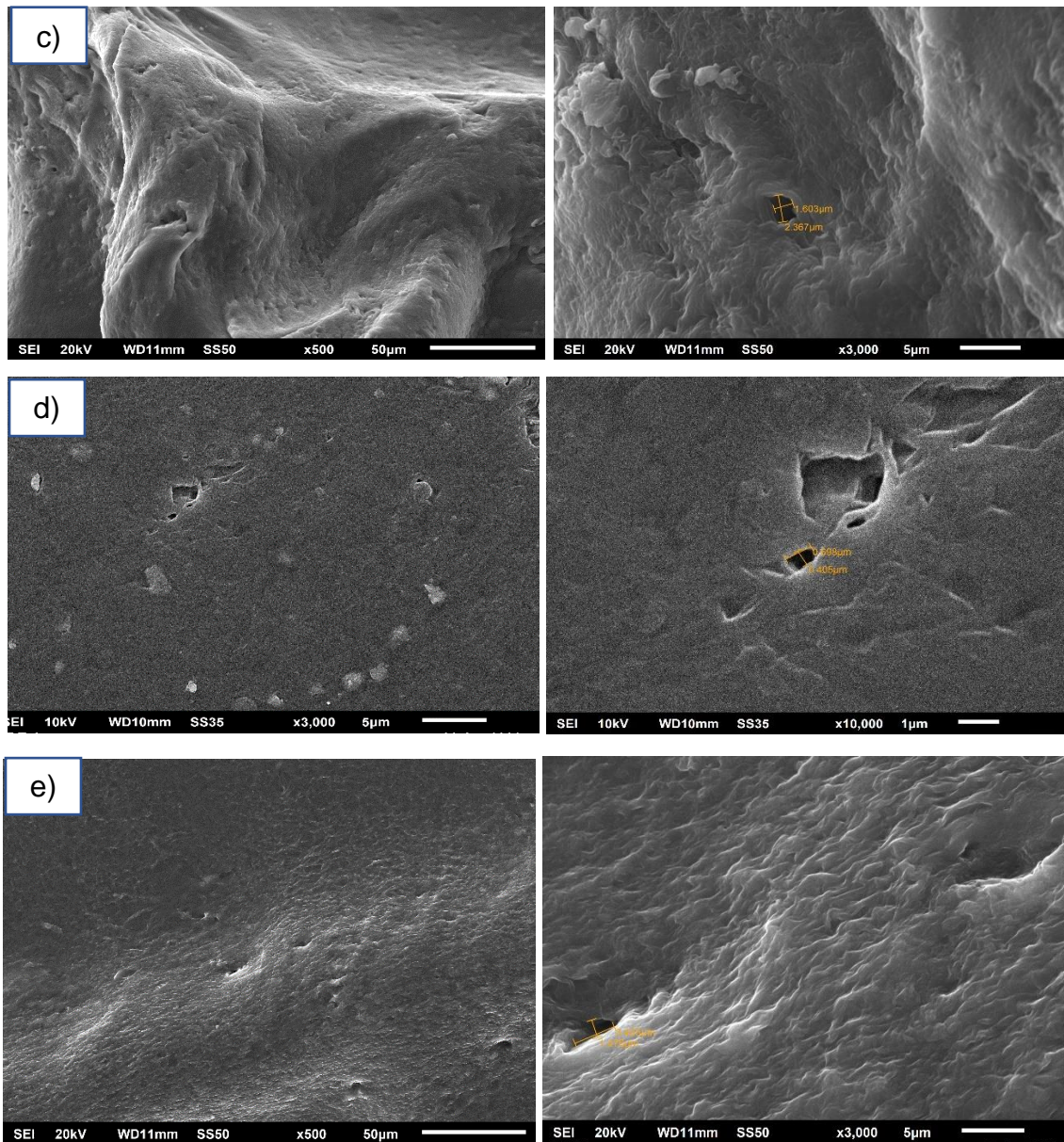


Figura 3.4. Micrografías de perlas de las proporciones AL/PVA: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 y e) 5

Para determinar el porcentaje promedio en peso (%w) de la composición elemental del material se realizó un análisis por EDS (Tabla 3.1). Los resultados muestran que en todos los casos el material se compone principalmente de carbono, oxígeno y calcio, se observa que a medida que disminuye la cantidad de AL el Ca también lo hace, esto se debe a la reacción de entrecruzamiento del AL con el CaCl_2 .

Tabla 3.1. Analisis elemental por EDS antes de la adsorción

Proporción	1	2	3	4	5
Elemento	%w	%w	%w	%w	%w
C	33.25	36.79	41.78	42.31	47.75
O	58.62	57.71	53.03	52.00	49.04
Ca	8.12	5.50	5.19	5.69	3.46

3.2.2.2 Después de la adsorción

Para la realización del análisis, las perlas de la proporción 3 fueron saturadas con soluciones individuales se secaron y se trituraron, obteniendo micrografías a 50 aumentos (Figura 3.5), mismas de las que se obtuvieron análisis EDS (Tabla 3.2) para corroborar que se lleva a cabo el proceso de adsorción de los 3 metales.

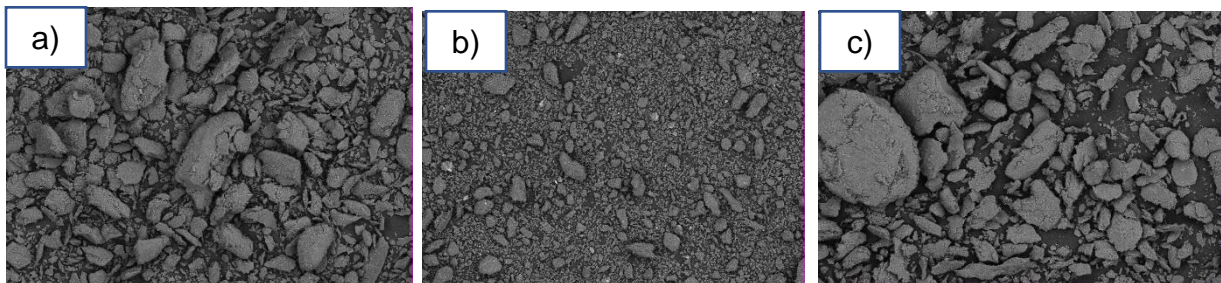


Figura 3.5. Micrografías de las perlas AL/PVA proporción 3 saturadas de a) Pb (II), b) Cu (II) y c) Zn (II).

Tabla 3.2. Analisis elemental por EDS después de la adsorción

Elemento	%w	%w	%w
C	43.16	42.63	44.46
O	52.53	49.91	47.82
Ca	2.28	3.67	4.24
Pb (II)	2.03		
Cu (II)		3.79	
Zn (II)			3.48

En la Tabla se observa la presencia de Pb (II), Cu (II) y Zn (II) lo que indica la interacción entre los sitios activos del material y los iones metálicos.

3.2.3 Cinéticas de hinchamiento

En la Figura 3.6 se presentan los porcentajes de hinchamiento de cada proporción, se observa que a medida que se aumenta la cantidad de PVA como es el caso de la proporción 4 y 5 el porcentaje de hinchamiento también lo hace de manera drástica llegando a alcanzar valores de 400% en un tiempo menor que las demás de hasta 2 horas esto debido a que de acuerdo con Pernía *et al.*, 2014 la capacidad de hinchamiento depende de los grupos presentes en su estructura, tales como -OH, -COOH, -CONH₂, entre otros, así como la hidrofilia de las cadenas poliméricas y el PVA es un polímero sintético que tiene alta capacidad de absorber agua debido a sus propiedades hidrofílicas (Gómez *et al.*, 2018). Así mismo la proporción 1, 2 y 3 siguen la misma tendencia de aumentar el porcentaje de hinchamiento a medida que aumenta la cantidad de PVA y tardan más tiempo en duplicar su tamaño 120, 100 y 40 min respectivamente por lo que las perlas de proporción 3 alcanza ese porcentaje en menor tiempo, además la perla conserva su forma.

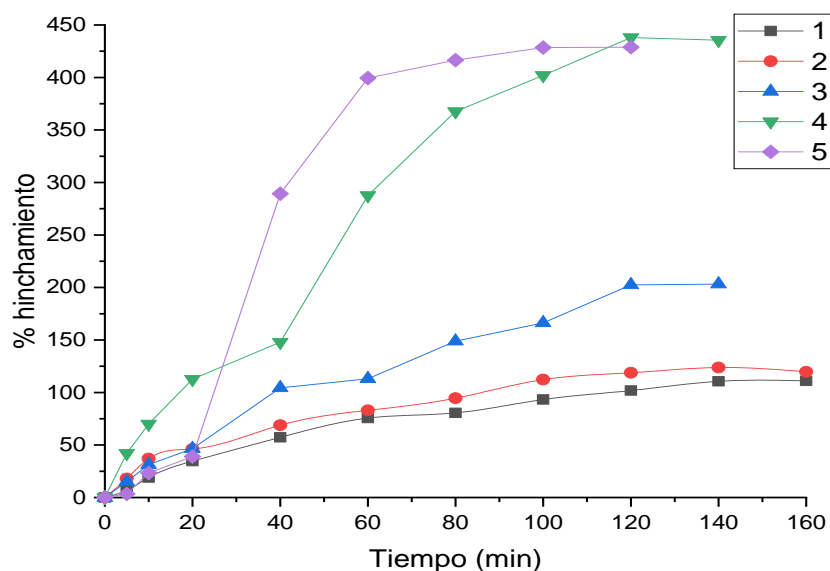


Figura 3.6. Porcentaje de hinchamiento de las perlas

3.2.4 Punto de carga cero (pH-pcz)

En la Figura 3.7 se muestra el comportamiento de la carga superficial del material adsorbente respecto a la variación del pH. Para las perlas AL/PVA utilizadas se encontró un valor de pH para el punto de carga cero de 6.6, este parámetro sirvió adicionalmente para la selección del valor óptimo del pH al cual se realizaron los experimentos de remoción de los iones en disolución. Se observa que a valores de pH superiores a 9 el material adsorbente se disuelve en la disolución, mientras que a valores menores a 5 puede darse una competencia de los iones metálicos con los iones hidronio propios del ácido utilizado.

Se describe la utilidad de la determinación del pcz como un apoyo en selección del valor propicio del pH, al cual debe efectuarse el proceso de remoción del contaminante de estudio para alcanzar un proceso eficiente (Amaringo & Hormaza, 2013).

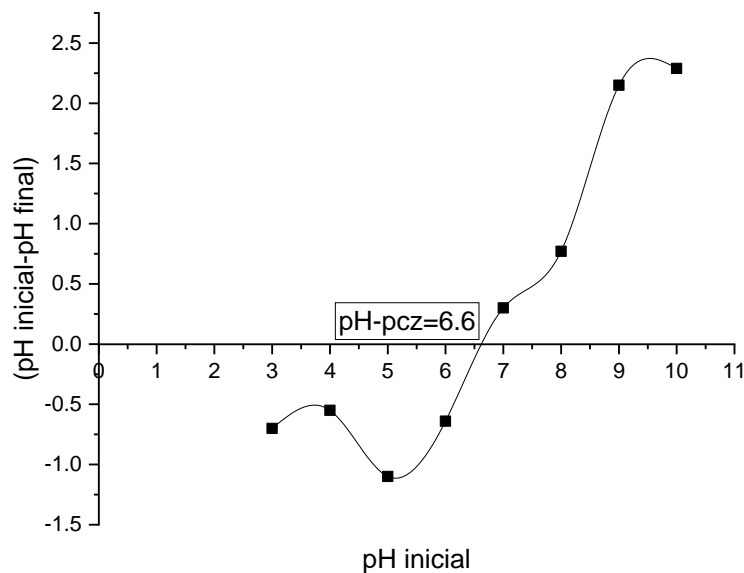


Figura 3.7. Punto de carga cero de la perla de AL/PVA proporción 3

3.2.5 Prueba de resistencia a ácidos

Las perlas de AL/PVA no fueron estables a valores de pH muy bajos de 1 y 2 (Tabla 3.3); a pH de 1 en el caso del HCl y H₂SO₄ existió fragmentación de las perlas, además en el caso de los 3 ácidos hubo una importante pérdida de peso de 44.2 hasta 49.4 % en comparación con los demás pH con los que se trabajó

Tabla 3.3. Perlas de AL/PVA en soluciones ácidas.

Ácido	pH	% pérdida de peso	Fragmentación
HCl	1	44.4	✓
	2	38.4	
	4	0	
HNO ₃	1	49.4	
	2	38.2	
	4	0	
H ₂ SO ₄	1	48	✓
	2	48	✓
	4	0	

El ácido más agresivo fue el H₂SO₄ ya que a pH 1 y 2 las perlas se fragmentaron y el menos agresivo fue el HNO₃ ya que en ningún caso la perla llegó a fragmentarse. A pH 4 las perlas tuvieron una buena estabilidad, además, de no sufrir alguna pérdida de peso.

3.2.6 Análisis termogravimétrico

El termograma (Figura 3.8) de las perlas de AL-PVA proporción 1 (100/0) y 3 (50/50) se realizó en un intervalo de temperatura de 20 a 800°C, el peso de cada muestra fue de 5.291 y 4.985 mg respectivamente, se observa que la primera pérdida de peso de la proporción 1 fue de 19.33% en el rango de 23 a 187.33°C y de la proporción 3 de 14.29% en un rango de 23 a 192.98°C esta pérdida puede atribuirse a que tanto el AL (proporción 1) como el PVA pierden humedad a partir de los 100°C, esto representa una pérdida de peso del 10 al 15% (Hu *et al.*; 2018). La segunda pérdida en la proporción 1 fue de 9.176% en un rango de 187.33 a 233.34°C y de 32.14% en un rango de 233.34°C a 413.32°C, la proporción 3 fue una pérdida considerable de 44.67% en un rango de 192.98 a 380.33 °C, lo que indica que en este rango de temperatura se presenta la mayor degradación del material debido a que comienza la descomposición del AL y la descomposición de las cadenas laterales del PVA (Kumeta *et al.*, 2004) por ello se observa una menor pérdida de peso en la proporción 1 que en la 3 ya que solo tiene AL. Finalmente, la tercera pérdida de peso considerable en la proporción 1 fue de 8.991% en el rango de 413.32 a 598.95°C y en la proporción 3 fue de 12.94% en un rango de 380.33 a 577.96°C debido a que el caso del PVA a partir de los 425°C a 440°C se presenta una descomposición de su columna vertebral y en el AL a partir de los 375°C (Narayanan *et al.*; 2017). A partir de los 600°C en ambos casos se alcanza el punto de cenizas y de ahí en adelante cuando aumenta la temperatura solo se volatilizan las cenizas gradualmente.

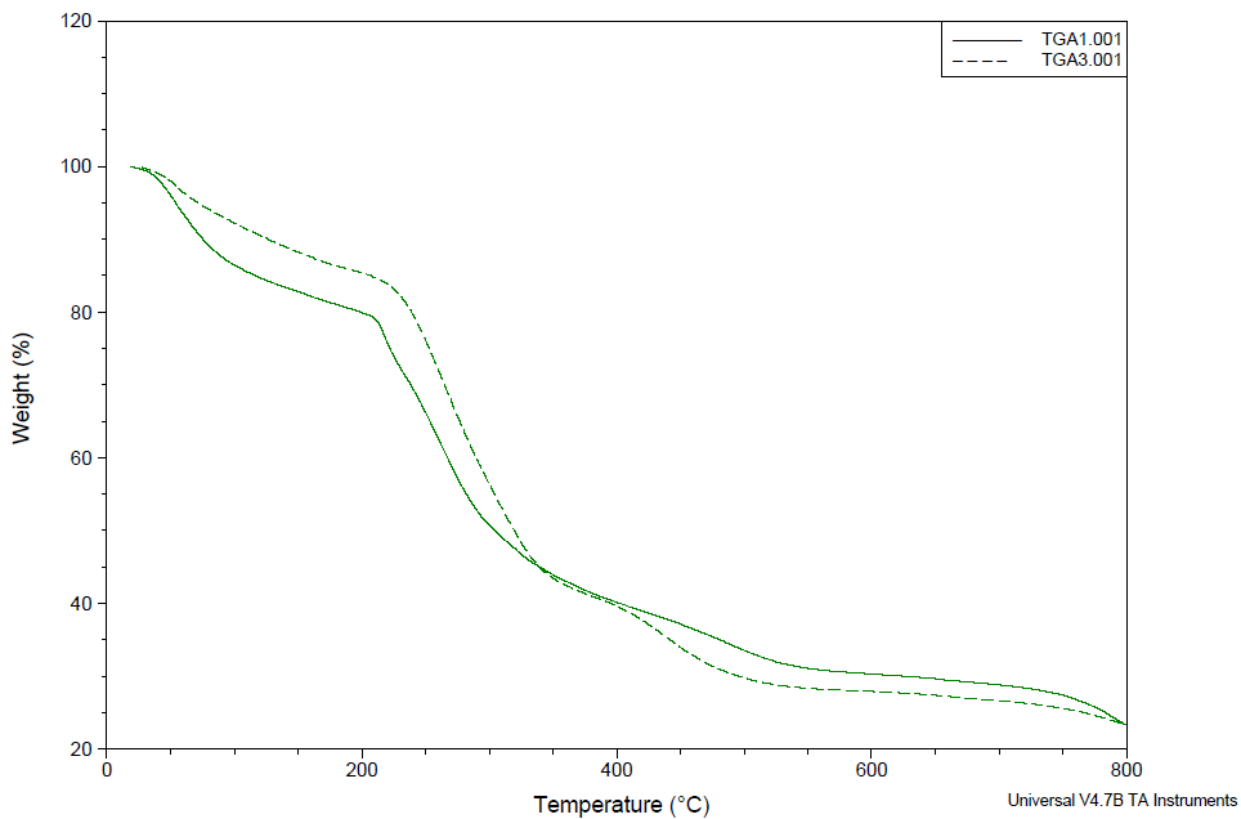


Figura 3.8. Termograma de la perla de AL-PVA proporción 1 y 3

3.3 Prueba de adsorción en sistemas por lotes

3.3.1 Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción

El material mostro una eficiencia de remoción de 100% para el Pb (II) en un rango de pH de 3 a 8, para el Zn (II) el aumento del pH y % de remoción es proporcional, sin embargo, a pH cercanos a 8 puede influir la precipitación de los iones metálicos, y para el Cu (II) el mayor % de remoción se logró a pH de 5 (Figura 3.9). Considerando el punto de carga cero de 6.6 obtenido para el material, se definió un pH óptimo de 5.5 para la realización de los experimentos de cinéticas e isothermas.

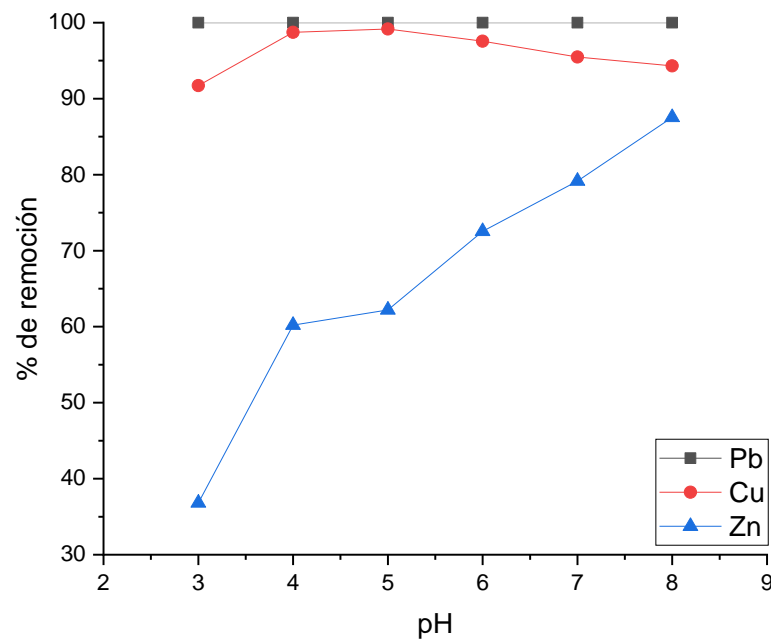


Figura 3.9. Efecto de pH sobre el % de remoción de Cu (II), Zn (II) y Pb (II) de la perla de AL/PVA proporción 3

3.3.2 Cinéticas de adsorción

Los datos de las cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo Para el Pb (II) (Figura 3.10) el tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 1 h aproximadamente sin embargo se llevó a más tiempo el experimento para verificar el equilibrio al igual que para los demás iones presentes. Para el Cu (II) (Figura 3.11) y Zn (II) (Figura 3.12) el proceso fue más lento ya que se logró alrededor de un tiempo de 2.5 h, los resultados muestran que la selectividad del material por el Cu (II) es mayor (3.57 mg/g a 25 °C) que para el Pb (II) (2.59 mg/g) y el Zn (II) (1.85 mg/g), posiblemente debido al radio iónico del Cu (II) de 0.69 Å mientras que para el Pb (II) y el Zn (II) 1.20 Å y 0.74 Å respectivamente, lo cual podría influir en acceder a los sitios activos del material adsorbente de una forma más simple debido al impedimento estérico del que podrían verse afectados los iones más grandes.

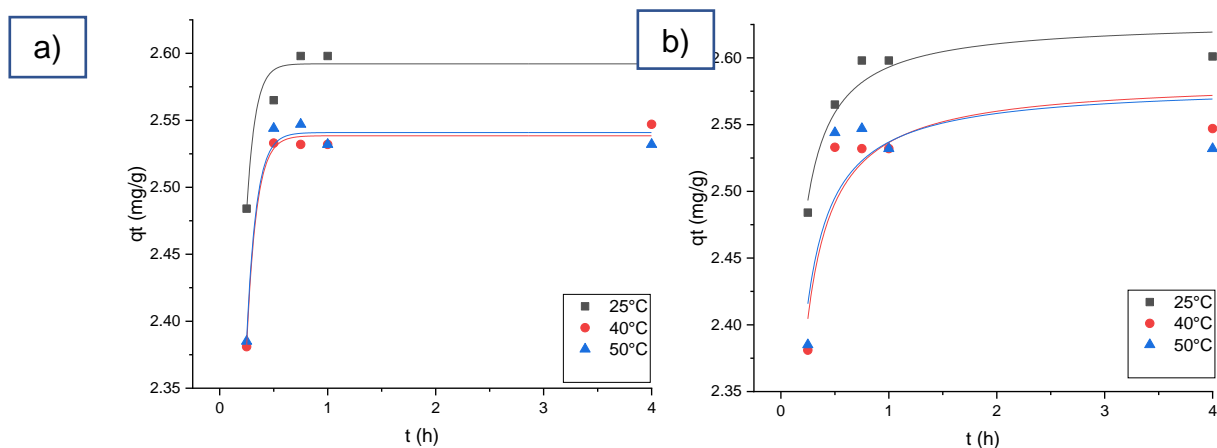


Figura 3.10. Cinéticas de adsorción para Pb (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden

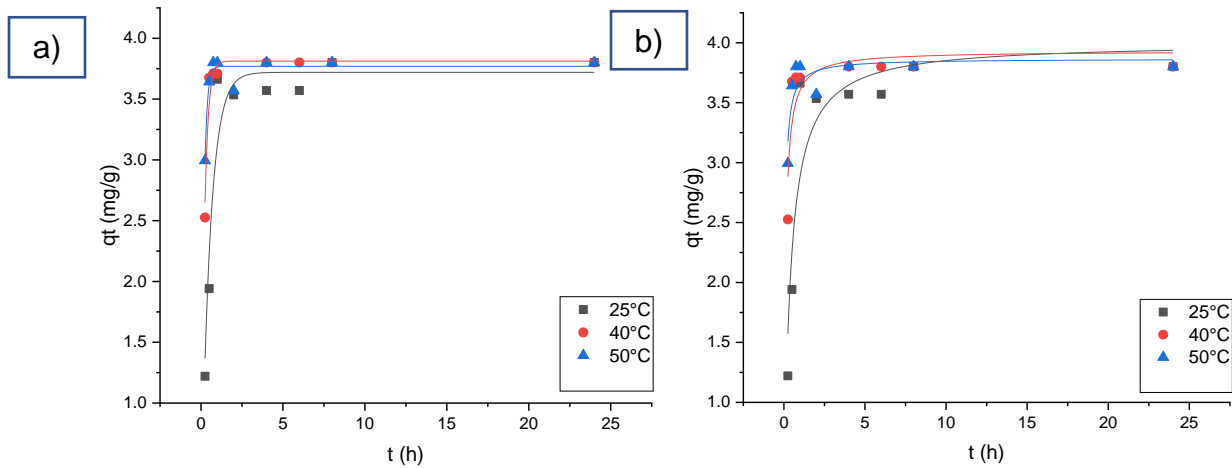


Figura 3.11. Cinéticas de adsorción para Cu (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden

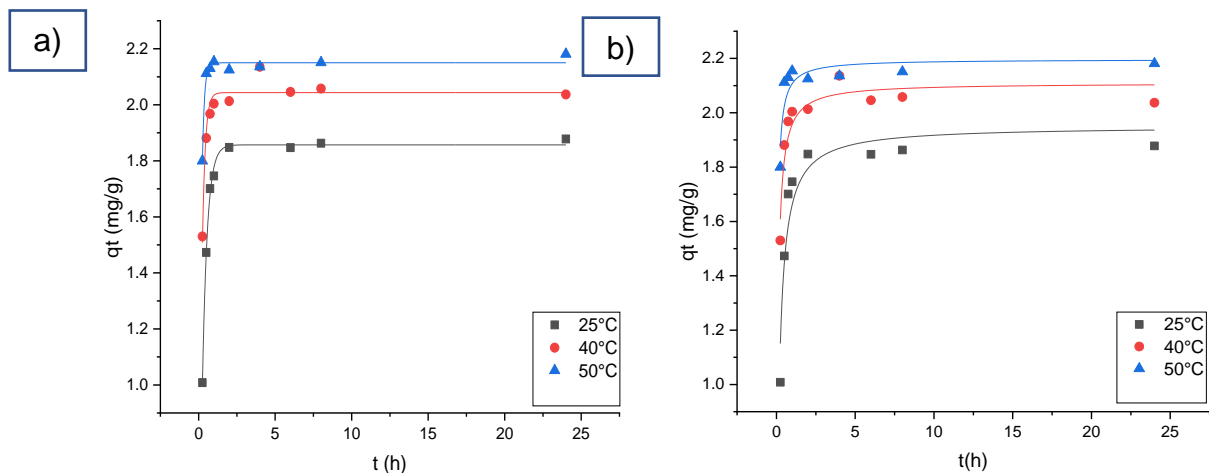


Figura 3.12. Cinéticas de adsorción para Zn (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden

La elección del modelo cinéticos que representa el comportamiento de los datos experimentales se basó en el coeficiente de determinación R^2 y el mejor ajuste entre la capacidad de adsorción calculada de equilibrio (q_e) y experimental (q_{exp}). Para Pb (II), Cu (II) y Zn (II) los datos mostrados en la Tabla 3.4 indican que el modelo que

mejor se ajusta fue el de pseudo primer orden. El comportamiento observado de la capacidad de adsorción (q_{exp}) respecto a la temperatura es a disminuir a medida que esta aumenta para el caso del Pb (II) mientras que para el Cu (II) y el Zn (II) aumenta con el incremento de la temperatura, esto pudiera deberse al radio iónico del Pb (II) que es mayor al de los otros dos iones, además de que a pesar de estar en la misma concentración cada ion metálico en la solución, el número de iones como tal es distinto, siendo menor para el caso del Pb (II) respecto al Cu (II) y el Zn (II), 2.8985×10^{19} , 9.4428×10^{19} y 9.1743×10^{19} iones respectivamente.

Tabla 3.4. Parámetros cinéticos para la adsorción de Pb (II), Cu (II) y Zn (II)

Modelo cinético	T (°C)	Pb (II)			Cu (II)			Zn (II)		
		q_e	R^2	q_{exp}	q_e	R^2	q_{exp}	q_e	R^2	q_{exp}
Pseudo primer orden	25	2.59	0.92	2.59	3.72	0.92	3.57	1.85	0.99	1.85
	40	2.53	0.99	2.53	3.81	0.94	3.80	2.04	0.95	2.04
	50	2.54	0.97	2.53	3.76	0.90	3.80	2.15	0.98	2.13
Pseudo segundo orden	25	2.62	0.90	2.59	4.00	0.84	3.57	1.95	0.90	1.85
	40	2.58	0.78	2.53	3.93	0.71	3.80	2.10	0.88	2.04
	50	2.58	0.63	2.53	3.86	0.67	3.80	2.19	0.76	2.13

3.3.3 Isotermas de adsorción

En la Figura 3.13 se observan los datos experimentales de equilibrio para el Pb (II) ajustados a un modelo Lineal ya no se ajustaron adecuadamente al de Langmuir ni el de Freundlich, se observa que la capacidad de adsorción y la concentración del metal son directamente proporcionales, al aumentar C_e también lo hace q_e .

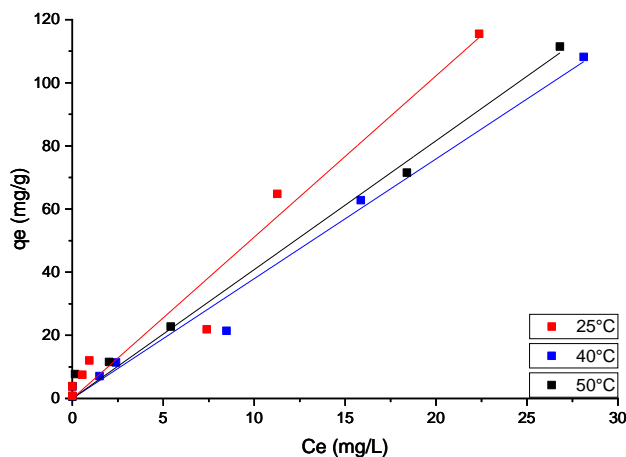


Figura 3.13. Isotherma de adsorción para Pb (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo Lineal

Los parámetros que se encuentran en la Tabla 3.5 corresponden al modelo Lineal, se observa que el coeficiente de correlación es mayor a 0.96 en todas las temperaturas. Además, se observó que a medida que aumenta la temperatura (desde 25°C) la capacidad de adsorción en el equilibrio disminuye (40 °C) y aumenta ligeramente (50 °C) de nuevo esto debido a la competencia que existe con los demás iones presentes en la solución y a las propiedades de cada ion como se explicó en el comportamiento de las cinéticas.

Tabla 3.5. Parámetros de isoterma para la adsorción de Pb (II)

	T	m	R ²
	25°C	5.11	0.96
Lineal	40°C	3.80	0.99
	50°C	4.08	0.99

Para el caso de Cu (II) y Zn (II) el ajuste de los datos a 25°C, 40°C y 50°C a las isotermas de a) Freundlich y b) Langmuir se muestran en la Figura 3.14 y Figura 3.15 respectivamente, se observa que al igual que el Pb (II) la capacidad de adsorción y concentración del metal son directamente proporcionales.

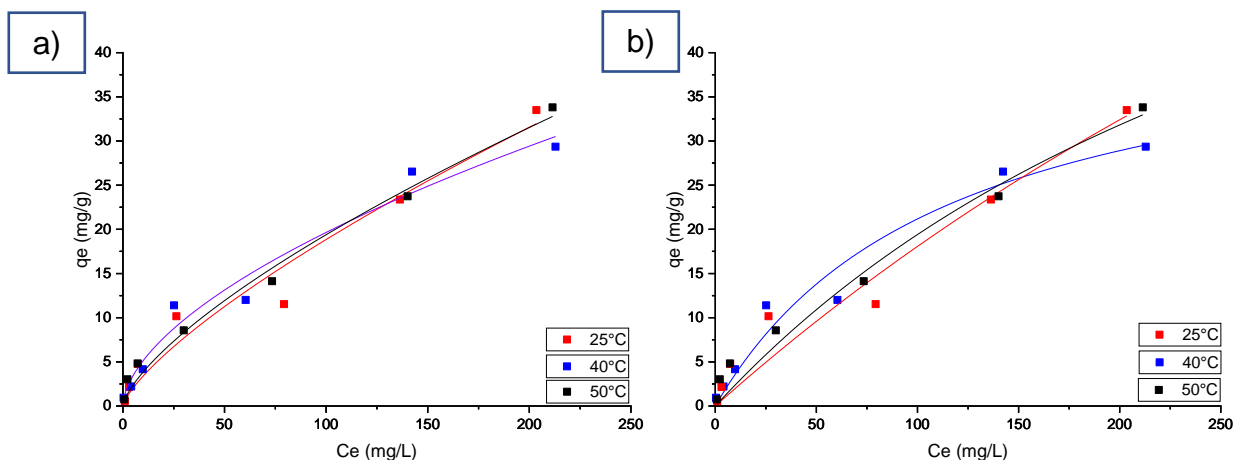


Figura 3.14. Isotermas de adsorción para Cu (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) Freundlich y b) Langmuir

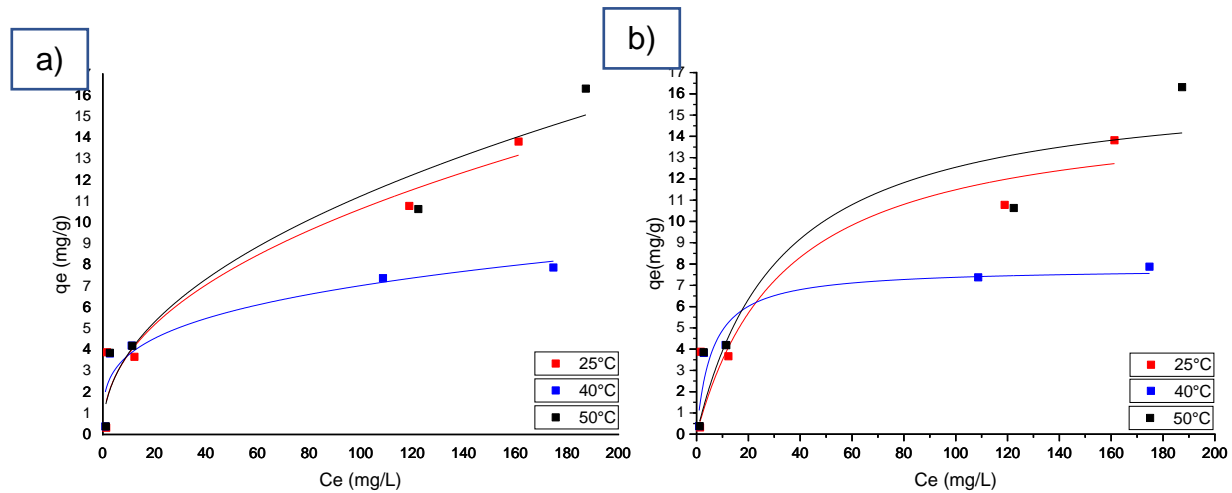


Figura 3.15. Isotermas de adsorción para Zn (II) con perlas de AL/PVA a diferentes temperaturas ajustadas al modelo de a) Freundlich y b) Langmuir

Los parámetros de las isotermas de Freundlich y Langmuir se presentan en la Tabla 3.6. Los coeficientes de correlación en ambos metales son mayores cuando se ajustan al modelo de Freundlich que a la de Langmuir a excepción de Zn (II) a 40°C, sin embargo, la diferencia es mínima.

De acuerdo con (Xiaofeng et al., 2018) k_f y n son constantes de Freundlich que indican la capacidad e intensidad de adsorción, un valor $1/n$ cercano a la unidad indica una intensidad de adsorción favorable, los valores de $1/n$ para el Cu (II) a 25°C, 40°C y 50°C fueron de 0.75, 0.58 y 0.70 respectivamente y para el Zn (II) los valores fueron de 0.44, 0.28 y 0.47 respectivamente por lo que se puede considerar que las interacciones son débiles entre el sorbato y sorbente.

Tabla 3.6. Parámetros de isotermas para la adsorción de Cu (II) y Zn (II)

	Freundlich				Langmuir		
	T	k_F^*	n	R^2	b^{**}	q_{max}	R^2
Cu (II)	25°C	0.61	1.34	0.95	1.3×10^{-3}	156	0.93
	40°C	1.35	1.72	0.97	8.7×10^{-3}	45.5	0.96
	50°C	0.77	1.43	0.98	2.8×10^{-3}	88.1	0.97
Zn (II)	25°C	1.35	2.23	0.92	0.03	15.4	0.86
	40°C	2.00	3.67	0.85	0.17	7.81	0.88
	50°C	1.31	2.14	0.92	0.03	16.6	0.86

* $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$

** (L/mg)

3.4 Parámetros termodinámicos de adsorción

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción del Zn (II), entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG) obtenidos de la cinética de adsorción se muestran en la Tabla 3.7. Para Pb (II) y Cu (II) estos parámetros no se pudieron determinar debido a que la capacidad de adsorción a dos de las tres temperaturas de prueba fue prácticamente la misma, sin embargo, por el tipo de proceso de adsorción (físico o químico) puede ser similar ya que se encuentran en la misma solución.

Tabla 3.7. Parámetros termodinámicos de Pb (II), Cu (II) y Zn (II)

	T	ΔG	ΔH	ΔS
	25°C	1.60		
Zn (II)	40°C	0.54	23.45	0.073
	50°C	-0.24		

De acuerdo con Pérez *et al.*, 2011 si la ΔH presenta valores menores a 40 kJ/mol se sugiere un tipo de adsorción física, un valor positivo indica que se trata de un proceso endotérmico, por otro lado, la tendencia hacia valores negativos de ΔG indican que el proceso es espontáneo (Han *et al.*, 2009) y finalmente el valor relativamente pequeño de ΔS refleja la aleatoriedad durante el proceso de adsorción (Mahmoud *et al.*, 2017).

Para el Zn (II) el valor de ΔH es positivo (23.45 kJ/mol), por lo que se trata de un proceso endotérmico e inferior a 40 kJ/mol, lo que indica que el proceso de adsorción predominante fue la fisisorción, esto concuerda con los resultados cinéticos, aunque podría considerarse que la quimisorción también está presente en base al desplazamiento de algunas bandas mostradas en los espectros IR (Figura 3.2), la tendencia negativa de los valores de ΔG indica que los procesos de adsorción son espontáneos.

CONCLUSIONES

La caracterización de las perlas de AL-PVA por FTIR permitió identificar los principales grupos funcionales, un ejemplo de ello es el grupo hidroxilo que juega un papel importante en la remoción de los iones, el análisis MEB sirvió para saber que la composición de la perla influye significativamente en la rugosidad y porosidad del material y en particular el análisis EDS confirmó la presencia de los cationes a remover, así mismo se confirmó la presencia de calcio que indica que el CaCl_2 fue importante al momento de la formación de la perla.

La cinética de hinchamiento fue de suma importancia para elegir la mejor proporción, así como el análisis MEB y el porcentaje de remoción de los cationes a condiciones establecidas para cada proporción, los resultados indicaron que la mejor proporción fue la 3 (50/50) debido a que duplicó su tamaño en menor tiempo conservando su forma, tuvo mayor rugosidad en comparación con todas y una gran cantidad de poros favorable para el proceso de adsorción y finalmente dicha proporción obtuvo un valor máximo de 98.79% de remoción para el Pb (II), lo cual fue prioridad debido a su toxicidad. La estabilidad a ácidos muestra que las perlas de AL/PVA no son estables a pH de 1 y 2 debido a la pérdida de peso por lo que es recomendable trabajar a pH mayores de 4. El pH-pcz ayudó a determinar el pH óptimo (5.5) para realizar las pruebas de adsorción en lotes. En las pruebas de adsorción en lotes, con las cinéticas se obtuvo el tiempo de adsorción óptimo de 8 horas, además las cinéticas se ajustaron mejor al modelo de pseudo primer orden mostrando una diferencia significativa con los valores del modelo de pseudo segundo orden, las isothermas mostraron que para Pb (II) el modelo que mejor se ajustó fue el lineal y para Cu (II) y Zn (II) el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich. Finalmente, los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso predominante fue la fisisorción, los procesos fueron endotérmicos y espontáneos para la adsorción. Los resultados muestran que el material presenta buena capacidad de adsorción para estos metales a partir de soluciones acuosas.

REFERENCIAS

- Abdelwahab, O., Amin, N., & Ashtoukhy, E. (2013). Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(1), 165–173.
- Amaringo, F., & Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27-36.
- Arias, N. (2017). Microesferas de biopolímeros mediante microfluídica para aplicación biomédica (tesis de licenciatura). Universidad de Chile. Chile.
- Ariffin, N., Abdullah, M., Mohd, M., Murshed, M., Hariz, F., & Bayuaji, R. (2017). Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer. *MATEC Web of Conferences*, 97, 01023.
- Awual, M. (2019). An efficient composite material for selective lead (II) monitoring and removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103087.
- Berger, A. H., & Bhowan, A. S. (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567.
- Bracho, M., Marcos P., Moreno L., & Olivares A., (2016). Tratamiento no convencional de las aguas residuales urbanas de Tucaní (tesis de maestría). Escuela de organización industrial. Venezuela.
- Carbonel, D. (2018). “Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics”. *Ingeniería*, 23(3), 252-273.
- Castellar, G., Mendoza C., Angulo M, Rosso B., & Jaramillo J. (2019). Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca. *Rev MVZ Córdoba*, 24(2), 7231-7238.

- Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., & Sandoval, I., (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales. *Ingeniería y Región*, 13, 73-90.
- Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., & Tao, X. (2015). Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 30223–30250.
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Revista elementos*. 3(3), 133-146.
- Cosme, I. (2016). Biosorción de Pb (II) en muestras acuosas con Raquis de *Zea mays*, soportado en alginato de sodio (tesis de maestría). Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca, México, México.
- Díaz, E., Villarán, C., Río, F., Ramírez, C., & Lorenzo, L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en Quitosano y Alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu, Cr, Pb y Co. *Iberoamericana de Polímeros*, 8(1), 20-37.
- Feoktistova, L., & Clark, Y. (2018). El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la salud humana. *Medisur*, 16(4), 579-587.
- Fernández, B., Castro, C., Eceiza, A. (2015). Obtención de fibras de alginato mediante hilado por coagulación con sulfatos de metales multivalentes. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 35(2).
- Flores, N. (2016). “Estudio de adsorción de Zn (II) y Cu (II) mediante esferas de hidrogel de quitosano – PVA” en sistemas por lote y continuo (tesis de doctorado). Universidad Autónoma del Estado de México. México.
- Gómez, L., Chabala, M., Londoño, C., Echeverri E. (2018). Caracterización de matrices de Polivinil alcohol-Alginato-Quitosano-*Aloe vera*. *Ingeniería Biomédica*, 12(23), 25-30.
- González, G. (2009). Estabilidad e intercambio de iones calcio en geles de alginato. Instituto Tecnológico de Durango. Durango
- Gutiérrez D. (2019). Estudio de adsorción de Pb (II) en solución acuosa utilizando un composito Raquis de *Zea mays*-alginato de sodio en sistemas en continuo

- (tesis de maestría). Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca, México, México.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 496–504.
- Hernández, A., Ventura, J., & Christoph, R. (2019). Aplicaciones de la Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis Elemental de componentes electrónicos y apoyo a la investigación científica en el Salvador. Recuperado de: http://nanotecnia lab.ufg.edu.sv/frm/newsletters/Nanoboletin_Abril2019.pdf.
- Ho, S., Chen, Y., Yang, Z., Nagarajan, D., Chang, J., & Ren, N. (2017). High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. *Bioresource Technology*, 246, 142–149.
- Hu, H., Li, X., Huang, P., Zhang, Q., & Yuan, W. (2017). Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *Journal of Environmental Management*, 203, 1–7.
- Hu, Z.-H., Omer, A. M., Ouyang, X., & Yu, D. (2018). Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 149–157
- Isawi, H. (2020). Using Zeolite/Polyvinyl alcohol/sodium alginate nanocomposite beads for removal of some heavy metals from wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 5691-5716.
- Isern, R. (2011). Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque (tesis de licenciatura). Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Perú.
- Karthik, R., & Meenakshi, S. (2015). Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 711–717.

- Kumeta, K., Nagashima, I., Matsui, S., & Mizoguchi Kensaku. (2004). Crosslinking of Poly (vinyl alcohol) via Bis (Beta-hidroxyethyl) Sulfone. *Polymer Journal*, 36(6), 472-477.
- Kyzas, G. Z., Sifaka, P. I., Pavlidou, E. G., Chrissafis, K. J., & Bikiaris, D. N. (2015). Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 259, 438–448.
- Larkin, P. (2011). IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral interpretation. (1st ed). Elsevier.
- Mahmoud, M., Amira, M., Seleim, S., & Mohamed, A. (2017). Adsorption Isotherm Models, Kinetics Study, and Thermodynamic Parameters of Ni (II) and Zn (II) Removal from Water Using the LbL Technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(2), 839–850.
- Manals, E., Penedo, M., & Giralt G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*, 31(2), 36-43.
- Mares, X., & Quintero, I., (2017). Síntesis y caracterización de esferas poliméricas para la liberación de fármacos. *Jóvenes de la Ciencia*, 3(2), 2696-2699.
- Martínez, F., Guerrero, J., Matsuiro, B., Pavez, J. (2017). In vitro release of metformin hydrochloride from sodium alginate /polyvinyl alcohol hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 155,182-191.
- Martínez, M., & García M. (2012). Aplicaciones ambientales de microorganismos inmovilizados. *Mexicana de Ingeniería Química*, 11(1), 55-73.
- Narayanan, K. B., & Han, S. S. (2017). Dual-crosslinked poly (vinyl alcohol)/sodium alginate/silver nanocomposite beads – A promising antimicrobial material. *Food Chemistry*, 234, 103–110
- Nassef, E., & Taweel, Y. (2015). Removal of Copper from Wastewater by Cementation From Simulated Leach Liquors. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 6(1).

- Ordoño, J., & Mendoza, A. (2020). Remoción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) de aguas residuales de mina, por adsorción con zeolita natural en proceso batch (tesis de licenciatura). Universidad Nacional del Altiplano. Perú.
- Orihuela, E. (2015). Adsorción de disoluciones acuosas: isothermas de absorción y coeficientes de difusión (tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid. España.
- Orozco, E., Hernández, S., S, Gómez., & Mendizábal, E. (2011), Study of acrylic terpolymeric hydrogels swelling in water and aqueous solutions containing lead (II) ions. *Mexicana de Ingeniería Química*, 10(3), 465-470.
- Pérez, N., González., & Delgado, D. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de ni y v por parte de ligninas precipitadas del licor negro Kraft. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 31(2).
- Pernía, K., Urdaneta, J., León, O., Oliva, H., & Soto. (2014). Cinética de hinchamiento de hidrogeles sensibles al pH basados en almidón y ácido itacónico. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 9-11.
- Piedad, N., Aguilar, P., & Cordovez, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular*, 8(1), 77-88.
- Pinzón, M., & Vera, L. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *DYNA*, 76(160), 95-106.
- Prieto, O., Quintana, R., Rodríguez, E., & Mollineda, A. (2016). Ceniza de bagazo de caña de azúcar en la remoción de Zinc en soluciones acuosas. *Centro azúcar*, 43, 78-83.
- Rajeshkumar, S., Liu, Y., Zhang, X., Ravikumar, B., Bai, G., & Li, X. (2018). Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the Meiliang Bay of Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 191, 626–638.
- Rodríguez. A., Cuéllar, L., Maldonado, G., & Suardiaz, María. (2016). Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. *Rev. cuba. invest. Bioméd*, 35(3), 251-271.

- Rodríguez, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos y Materiales*. (2).
- Sánchez, L. (2014). Estudio de procesos de separación de CO_2 Y CH_4 mediante el empleo de zeolitas (tesis de maestría). Instituto de Tecnología Química. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, 1996.
- SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. *Diario Oficial de la Federación*, 1996.
- SEMARNAT. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. *Diario Oficial de la Federación*, 1994.
- Steinle, T., Neubrech, F., Steinmann, A., Yin, X., & Giessen, H. (2015). Mid-infrared Fourier-transform spectroscopy with a high-brilliance tunable laser source: investigating sample areas down to 5 μm diameter. *Optics Express*, 23(9), 11105.
- Sun, M. (2017). Estudio de la adsorción de arsénico presente en soluciones acuosas empleando materiales adsorbentes a base de quitosano modificado. (tesis de maestría). Pontificia Universidad Católica del Perú. Perú.
- Talari, A., Martínez, M., Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. (2016). Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(5), 456–506.
- Tejada, C., Villabona, A., & Garces, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico, *Tecnológicas*, 18(34), 109-123.

- Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz, E. (2015). Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomasas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *rev.ion.* 28(1), 29-41
- Vena, G., Huayta, L., Delgado, P., & Zumarán R. (2019). Biosorción del metal pesado Cd (II) para el tratamiento de efluentes mineros por medio del alginato de sodio. *Bolivian of Chemistry*, 36(4), 148-156.
- Xiaofeng, Y., Fuliang, S., Henhua, H., Fuhao, H, Jiauri, H., Minrui, O. (2018). Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol /sodium alginate hydrogel microspheres for Cu (II) and U (VI) removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158, 309-318.