

Universidad Católica de Santa María

Escuela de Postgrado

Maestría en Química del Medio Ambiente



**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Pb (II)
Y Cd (II) EN AGUA UTILIZANDO EL RESIDUO
AGRÍCOLA DE *Phaseolus vulgaris* L. (FREJOL).**

Tesis presentada por la Bachiller:

Salazar Pinto, Betty Marilia

Para optar el grado académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente.

Asesor:

José Villanueva Salas, PhD

Arequipa – Perú

2017

DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA EL GRADO DE MAESTRO

Expediente No. 20160000046596

Graduando: SALAZAR PINTO, BETTY MARILIA

Título de la tesis: EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE Pb(II) Y Cd(II) EN AGUA UTILIZANDO EL RESIDUO AGRICOLA DE Phaseolus vulgaris L. (FREJOL)

Dictamen:

1. Se debe de revisar la redacción del resumen. Parece indicar que el frejol es un residuo agrícola, o ¿es cierto este planteamiento?
2. Revisar la redacción del resumen y tomar en cuenta que parte del frejol es el residuo agrícola.
3. El índice debe ser más explícito que incluya los puntos más relevantes en la redacción de la tesis. El índice, tal como está planteado, está muy resumido.
4. Pág. 20: Incluir 2.1.1, etc a los subtítulos correspondientes.
5. Pág. 35: Primer párrafo, "Ozcan et. Al 17..." Revisar este término.
6. Las figuras que contienen gráficos y que poseen, por ejemplo, puntos experimentales y luego se ha colocado una línea de tendencia, esta debe ser "suavizada". Por ejemplo en la pág. 79, fig. 41. La tendencia esta como línea quebrada.
7. Resisar y reforzar lo concerniente a espectroscopia IR
8. Las conclusiones deben ser escritas de manera literal (primera, segunda, tercera, etc) y ser secuenciales de acuerdo al desarrollo de los experimentos. Por ejemplo, se menciona que han logrado evaluar por procesos de biosorción sin antes indicar que se ha obtenido el residuo. Considero, que esta conclusión es la primera y así sucesivamente.
9. ¿Cómo se explica que el Plomo sea mejor adsorbido que el cadmio?
10. Para una mejor visualización de los resultados que conforman las isotermas deben de incluirse: Los resultados experimentales y sobreponer los resultados calculados con las ecuaciones que se plantean. Esto da una mejor representación entre lo experimental y lo calculado y podría ayudar a obtener conclusiones adicionales.

Hechas las correcciones requeridas, el presente trabajo está APTO para su sustentación.

Arequipa 20 de noviembre del 2018



Jaime Cárdenas García, PhD
Cod 0838

INFORME

A: Dr. Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Post Grado, UCSM.

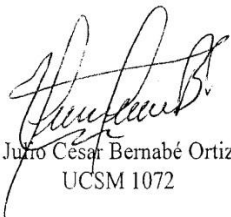
DE: Dr. Julio Cesar Bernabé Ortiz
Docente de la Escuela de Post Grado

ASUNTO: Dictamen para el Borrador de Tesis titulado: "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Pb (II) Y Cd (II) EN AGUA UTILIZANDO EL RESIDUO AGRÍCOLA DE *Phaseolus vulgaris* L. (FREJOL)" con el que pretende optar el grado Académico de MAESTRO EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE.

MAESTRISTA: SALAZAR PINTO, Betty Marilía

FECHA: 16-10-2017

Visto el Borrador de Tesis en mención y superada las observaciones realizadas, procede a su aprobación y consecuente dictamen aprobatorio.
Sin otro particular, quedo de usted.
Atentamente.



Julio César Bernabé Ortiz
UCSM 1072

DICTAMEN BORRADOR DE TESIS

Arequipa, 27 de octubre del 2017

Sr. Dr.

HUGO TEJADA PRADELL

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM

Presente.-

Tengo el agrado de dirigirme a usted para saludarlo y a su vez poner en conocimiento que la maestría SALAZAR PINTO BETTY MARILIA ha presentado su proyecto de tesis titulado **EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE Pb (II) Y Cd (II) EN AGUA UTILIZANDO EL RESIDUO AGRICOLA DEL Phaseolus vulgaris L. (FREJOL)**” el cual soy de la opinión debe pasar a exposición.

Sin otro particular, aprovecho la oportunidad para reiterar los sentimientos de mi mayor consideración.

Atentamente,



Dr. Edwin Bocardo Delgado

PRESENTACIÓN

El proceso de biosorción se muestra como una eficiente alternativa para eliminar contaminantes tóxicos del medio ambiente, específicamente del agua que es un recurso vital para los seres vivos y su buena calidad es nuestro derecho.

Diversas industrias generan efluentes residuales cargados de contaminantes, incluyendo metales pesados como cadmio y plomo. Estos metales representan un gran riesgo por dos de sus características como ser no biodegradables y bioacumulables, además de sus efectos adversos en la salud.

Este tipo de investigación pretende resaltar la gran capacidad adsorbente de los residuos agrícolas para contrarrestar la contaminación ambiental de una manera sencilla y eficaz, mas no definitiva. Es probable que su aplicación industrial no sea prometedora en la actualidad; no obstante, el empleo de este tipo de procesos para el tratamiento de efluente es realmente fácil y económico para minimizar en un gran porcentaje la carga contaminante, aunque muchas veces no por debajo de los límites máximos permisibles o los estándares de calidad ambiental.

Sin embargo, la generación de residuos también podría convertirse en una opción viable para combatir la contaminación. Por tal motivo, el conocimiento y entendimiento de este tipo de procesos e investigaciones podrían ser el inicio para una aplicación real y exitosa en un futuro próximo, además de ser una solución ecoamigable.

DEDICATORIA

A Dios y a mis padres.



AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a quienes colaboraron de una u otra manera
en el desarrollo de esta tesis.

A Dios, por permitirme vivir y cumplir mis metas y sueños.

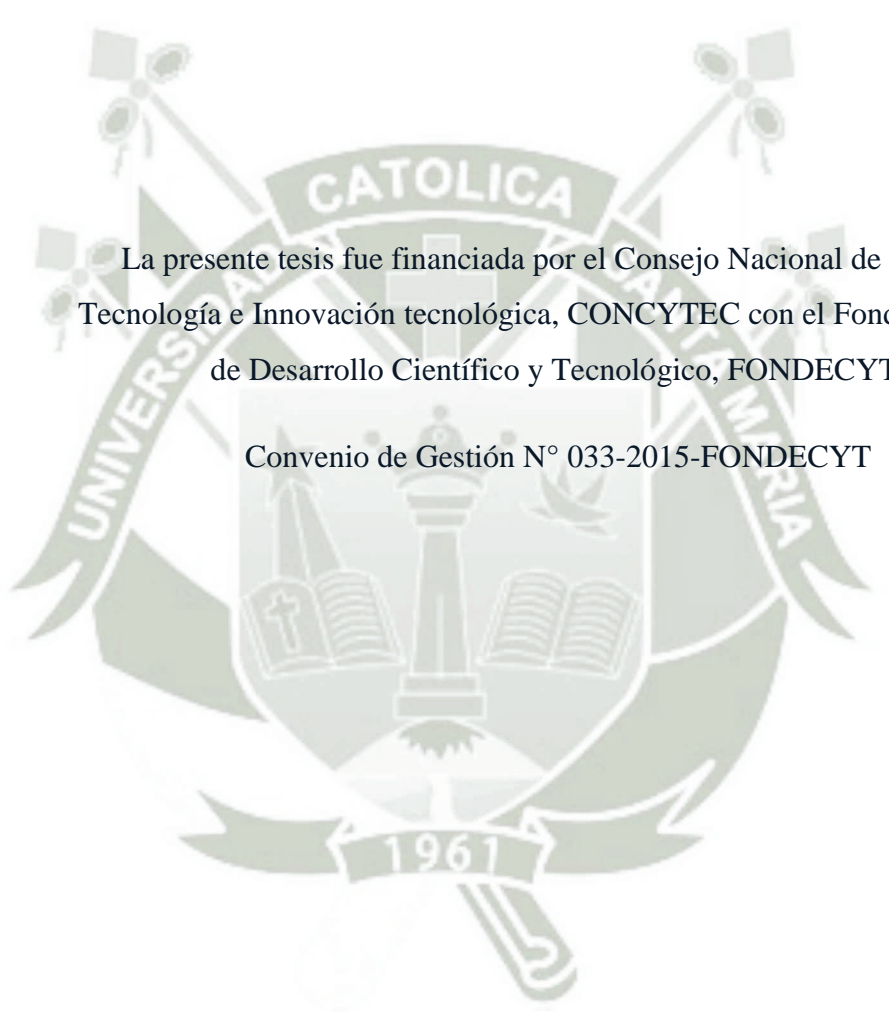
A mis padres y hermanas, por ser mi impulso y parte de mi vida.

Al Dr. José Villanueva Salas, por su asesoramiento, paciencia y ayuda
incondicional.

Al Laboratorio Proyecto Mercurio y encargados, por sus consejos y
cooperación.

A la Ing. Pamela Manrique, por su apoyo en el manejo del programa
estadístico.

A mis compañeros de la maestría, por su apoyo, sugerencias y sobre todo
por las experiencias vividas y su amistad.



La presente tesis fue financiada por el Consejo Nacional de Ciencia,
Tecnología e Innovación tecnológica, CONCYTEC con el Fondo Nacional
de Desarrollo Científico y Tecnológico, FONDECYT.

Convenio de Gestión N° 033-2015-FONDECYT

El mayor enemigo del conocimiento no es la ignorancia,

... es la ilusión del conocimiento.

Stephen Hawking



INTRODUCCIÓN

Los efluentes residuales de procesos relacionados con la industria del papel, textil, plástico, cemento, minería, manufactura de pigmentos,¹ dispositivos electrónicos y curtiembres,² representan una de las principales fuentes de contaminación ambiental, sobre todo de metales pesados que son finalmente descargados al medio acuático³ en concentraciones que probablemente pueden exceder los límites máximos permisibles. Estos efluentes, además de una serie de compuestos contaminantes, contienen iones metálicos que resultan ser tóxicos para el ser humano y el medio ambiente; tales como el Cd (II) que está asociado a enfermedades como insuficiencia renal, anemia e hipertensión; y el Pb (II), asociado a daños cerebrales, deficiencia mental y problemas de comportamiento en humanos (comportamiento antisocial y delincuencia).⁴ Por tal motivo, estos efluentes deberían ser tratados eficientemente antes de su descarga al medio ambiente.⁵

Los métodos comúnmente empleados en el tratamiento y eliminación de metales pesados de efluentes son coagulación-floculación, precipitación química, adsorción, electrodiálisis, intercambio iónico, ósmosis inversa, entre otros;⁶ sin embargo, éstos no son muy eficientes en efluentes industriales, debido a que por sí solos no consiguen reducir las concentraciones de estos metales por debajo de los límites permitidos por la legislación; y porque no alcanzan una diferenciación clara en su composición, dificultando el reciclaje o reutilización de sus subproductos;^{7,8} creando además, problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar y costes prohibitivos. Por lo tanto, es de gran significancia

la existencia de procesos que permitan la biosorción de estos metales de aguas residuales; ya que estos podrían convertirse en agentes potencialmente perjudiciales para la salud humana y para el medio ambiente.⁹

Dentro de los procesos o técnicas de eliminación de metales, más eficientes y amigables con el medio ambiente, se encuentra la biosorción (proceso definido como una adsorción en la superficie de un compuesto de origen biológico);¹⁰ que además de ser una opción viable y muy económica, puede remover metales pesados y luego recuperarlos y reciclarlos en procesos industriales.¹¹ Tal es el caso del uso de residuos agrícolas o industriales para este fin que depende de su disponibilidad local, lo que ha atraído la atención de investigadores a nivel mundial.¹⁰ Los componentes básicos de los residuos agrícolas incluyen celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidón, conteniendo una variedad de grupos funcionales,¹² responsables de su potente capacidad de biosorción para varios contaminantes como Cd (II);^{13,14} Pb (II);¹⁵⁻¹⁷ y ambos iones metálicos.¹⁸

Los tipos de residuos mayormente utilizados en biosorción son la cascarilla de arroz,¹⁴ residuos de café,¹⁸ té,¹⁹ nueces,²⁰ caña de azúcar,²¹ coco,¹⁵ cáscara de naranja,²² banana,²³ uva,²⁴ pomelo²⁵ y muchos más. También se utilizan nanopartículas modificadas con muchos subproductos biológicos como cáscara de naranja en polvo, carbón activado, entre otros.²⁶ Además, se ha reportado el uso del residuo de *Phaseolus vulgaris* L. (frejol) para remover metales como Pb (II),¹⁷ Cr (VI)²⁶ y colorantes de soluciones acuosas como Rojo Congo,²⁷ AR57²⁸ y AO7.²⁹

En el presente estudio, el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) de soluciones preparadas sintéticamente fue evaluado utilizando el residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris* L. (frejol).

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en el residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris L.* (frejol) que constó de tallos, hojas y vainas. Se evaluó la influencia del pH, concentración inicial del ion metálico, concentración de biosorbente y temperatura en un sistema batch empleando un diseño experimental. Se utilizó pH de 3.5 a 5, concentración inicial de 1 a 10 mg/L, 5 a 10 g/L de biosorbente y temperaturas de 20, 30 y 40 °C. Se obtuvo el máximo porcentaje de biosorción de 87.70 y 95.58 % para Cd (II) y Pb (II), respectivamente a un pH de 4.3, 9.14 mg/L de concentración inicial y 7.4 g/L de biosorbente. La caracterización por FTIR mostró que los grupos funcionales involucrados en el proceso de biosorción fueron principalmente -OH, -CN y C-O-C. La cinética de biosorción fue descrita por el modelo de pseudo segundo orden y los datos en equilibrio se ajustaron a la isoterma de Freundlich. El residuo de *Phaseolus vulgaris L.* mostró gran capacidad de biosorción para estos iones metálicos por lo que podría ser destinado para el tratamiento de aguas residuales o efluentes industriales.

Palabras clave: Biosorción, Isoterma, Freundlich.

ABSTRACT

In the present work the biosorption process of Cd (II) and Pb (II) in the agricultural waste of *Phaseolus vulgaris* L. (bean) that consisted of stems, leaves and pods, was investigated. The influence of pH, initial concentration of metal ion, concentration of biosorbent and temperature in a batch system was evaluated using an experimental design. pH of 3.5 to 5, initial concentration of 1 to 10 mg/L, 5 to 10 g/L of biosorbent and temperatures of 20, 30 and 40 ° C were used. The maximum absorption percentage was 87.70 and 95.58% for Cd (II) and Pb (II), respectively, at a pH of 4.3, 9.14 mg/L of initial concentration and 7.4 g/L of biosorbent. The FTIR characterization showed that the functional groups involved in the biosorption process were -OH, -CN and C-O-C, mainly. The kinetics of biosorption was described by the pseudo second order model and the equilibrium data were fitted to the Freundlich isotherm. The waste of *Phaseolus vulgaris* L. showed high biosorption capacity for these metal ions so it could be used for wastewater treatment or industrial effluents.

Keywords: Biosorption, Isotherm, Freundlich.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	
DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTOS	
INTRODUCCIÓN	
RESUMEN	
ABSTRACT	
HIPÓTESIS	
OBJETIVOS	
CAPÍTULO I.....	1
MARCO CONCEPTUAL	1
1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	1
1.2. SITUACIÓN DEL AGUA	3
1.3. METALES PESADOS.....	4
1.4. BIOSORCIÓN.....	10
1.5. RESIDUOS AGRÍCOLAS COMO BIOSORBENTES	13
1.6. RESIDUO DE <i>Phaseolus vulgaris</i> L. (FREJOL)	15
CAPÍTULO II	16
MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
2.1. CAMPO DE INVESTIGACIÓN	16
2.2. MATERIALES.....	17

2.3. METODOLOGÍA	17
CAPÍTULO III.....	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3.1. Recolección y procesamiento del residuo agrícola de <i>Phaseolus vulgaris L.</i> (frejol).....	26
3.2. Caracterización del residuo agrícola de <i>Phaseolus vulgaris L.</i>	27
3.3. Evaluación de la capacidad de biosorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando el residuo de <i>Phaseolus vulgaris L.</i>	28
3.4. Determinación de los valores óptimos para los principales factores involucrados en el proceso de biosorción.	35
3.5. Estudio de la cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.....	62
3.6. Estudio de isotermas de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.....	68
3.7. Desorción.....	78
CONCLUSIONES.....	80
RECOMENDACIONES.....	81
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ABREVIATURA

Cd (II): Cadmio (+2)

Pb (II): Plomo (+2)

AR57: Colorante rojo 57

AO7: Colorante naranja 7

Cr (VI): Cromo (+6)

IARC: Agencia Internacional de investigación sobre el cáncer.

EPA: Agencia de Protección Ambiental.

ROS: Especies reactivas de oxígeno.

GSH: Hormona de crecimiento.

GABA: Ácido gamma-aminobutírico.

HMDE: Electrodo de gota colgante de mercurio.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Distribución de las especie de cadmio en sistema acuoso en función del pH. ⁴⁷	6
Fig. 2. Distribución de las especies de plomo en un sistema acuoso en función del pH. ²⁰	8
Fig. 3. Mecanismos de biosorción ⁵¹	11
Fig. 4. Estructura química de la lignina	14
Fig. 5. Estructura química de la celulosa	15
Fig. 6. Residuo de frejol sin procesar (A) y procesado (B).	26
Fig. 7. Espectro FTIR del residuo de <i>Phaseolus vulgaris L.</i> no cargado (A) y cargado con Cd (II) y Pb (II) (B).	28
Fig. 8. Biosorción de Cd (II) con respecto al tiempo	32
Fig. 9. Biosorción de Pb (II) con respecto al tiempo.....	33
Fig. 10. Diagrama de Pareto estandarizado para la biosorción de Cd (II)	38
Fig. 11. Efectos principales para la biosorción de Cd (II).....	39
Fig. 12. Gráfica de interacción para la biosorción de Cd (II).....	40
Fig. 13. Gráfica de residuos para la biosorción de Pb (II).....	43
Fig. 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la biosorción de Pb (II)	43
Fig. 15. Gráfica de efectos principales para la biosorción de Pb (II)	44
Fig. 16. Gráfica de interacciones para la biosorción de Pb (II).....	45
Fig. 17. Diagrama de Pareto estandarizada para Cd (II)	49
Fig. 18. Gráfica de efectos principales para Cd (II)	50
Fig. 19. Superficie de respuesta para Cd (II).....	51
Fig. 20. Diagrama de Pareto para Pb (II)	55
Fig. 21. Gráfica de efectos principales para Pb (II)	56

Fig. 22. Superficie de respuesta para Pb (II)	57
Fig. 23. Competición de los iones metálicos.....	59
Fig. 24. Contornos superpuestos para Cd (II) y Pb (II), simultáneamente.....	60
Fig. 25. Contornos de la Superficie de respuesta para Cd (II) y Pb (II) simultáneamente.....	60
Fig. 26. Superficie de respuesta para Cd (II) y Pb (II) simultáneamente	61
Fig. 27. Capacidad de biosorción para Cd (II)	63
Fig. 28. Cinética de biosorción para Cd (II).....	64
Fig. 29. Capacidad de biosorción para Pb (II).....	66
Fig. 30. Cinética de biosorción para Pb (II)	67
Fig. 31. Influencia de la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Cd (II)	69
Fig. 32. Influencia de la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Pb (II).....	69
Fig. 33. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Cd (II)	70
Fig. 34. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Pb (II)	71
Fig. 35. Isotermas de biosorción para Cd (II) a 20 °C	73
Fig. 36. Isotermas de Biosorción para Cd (II) a 30 °C.....	73
Fig. 37. Isotermas de Biosorción para Cd (II) a 40 °C.....	74
Fig. 38. Isotermas de Biosorción para Pb (II) a 20 °C	74
Fig. 39. Isotermas de Biosorción para Pb (II) a 30 °C	75
Fig. 40. Isotermas de Biosorción para Pb (II) a 40 °C	75
Fig. 41. Efecto de la concentración de HNO ₃ en la desorción de Cd (II) y Pb (II)	78
Fig. 42. Porcentaje de desorción de Cd (II) y Pb (II) en función del tiempo	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variables del diseño experimental de cribado.....	20
Tabla 2. Matriz del diseño de cribado con variables codificadas.....	21
Tabla 3. Matriz del diseño de optimización	22
Tabla 4. Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto para Cd (II).....	31
Tabla 5. Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto para Pb (II).....	31
Tabla 6. Comparación del proceso de biosorción de Cd (II) utilizando buffer acetato y agua tamponada.....	34
Tabla 7. Comparación del proceso de biosorción de Pb (II) utilizando buffer acetato y agua tamponada.....	35
Tabla 8. Resultados experimentales del cribado para Cd (II).....	36
Tabla 9. Análisis de varianza para la biosorción de Cd (II)	37
Tabla 10. Resultados experimentales del cribado para Pb (II)	41
Tabla 11. Análisis de varianza para la biosorción de Pb (II).....	42
Tabla 12. Resultados del diseño de optimización para Cd (II).....	47
Tabla 13. Análisis de varianza para Cd (II).....	48
Tabla 14. Resultados del diseño de optimización para Pb (II)	52
Tabla 15. Análisis de varianza para Pb (II)	54
Tabla 16. Valores óptimos de biosorción simultánea para Cd (II) y Pb (II) con residuo de frejol	58
Tabla 17. Datos experimentales de la cinética de biosorción para Cd (II) ..	62
Tabla 18. Datos experimentales de la cinética de biosorción para Pb (II) ..	66

Tabla 19. Parámetros de los modelos cinéticos para cada ion metálico.....	68
Tabla 20. Datos experimentales para las isotermas de Cd (II)	72
Tabla 21. Datos experimentales para las isotermas de Pb (II).....	72
Tabla 22. Parámetros de las isotermas para Cd (II) y Pb (II) a diferentes temperaturas.....	76



HIPÓTESIS

Debido a que algunas investigaciones han comprobado la capacidad biosorbente del residuo de *Phaseolus vulgaris L.* (frejol) para algunos colorantes y metales pesados; es probable que éste sea un buen biosorbente para remover Pb (II) y Cd (II) de aguas, simultáneamente.



OBJETIVOS

Objetivo principal

Evaluar el proceso de biosorción de Pb (II) y Cd (II) en aguas utilizando el residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris L.* (frejol).

Objetivos específicos

- Caracterizar el residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris L.* (frejol).
- Evaluar la capacidad de biosorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando el residuo de frejol.
- Determinar los valores óptimos para los principales factores involucrados en el proceso de biosorción.
- Evaluar la cinética e isotermas de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.

CAPÍTULO I

MARCO CONCEPTUAL

1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

La globalización y el notable crecimiento económico han sido origen de grandes beneficios pero a la vez han provocado la aparición de nuevos riesgos. La identificación con exactitud de la relación causal entre el medio ambiente y la salud muestra dificultades e incertidumbres. Por otro lado, la medición de la exposición a numerosos factores ambientales tiende a ser compleja porque no disponemos de sistemas de información y vigilancia sanitaria adecuados que permitan valorar la magnitud y gravedad de los riesgos. La información disponible sobre las enfermedades relacionadas con el medio ambiente procede de la experimentación en animales, estudios de laboratorio, estudios epidemiológicos y toxicológicos; y los resultados de estos, permiten extrapolar y estimar posibles riesgos para la salud pública. Además, es de conocimiento que algunas sustancias ambientales por debajo de ciertos niveles no son peligrosas y no representa un riesgo. Sin embargo, otros agentes, tales como alérgenos, radiaciones ionizantes, contaminantes del aire, agua y suelo (metales pesados) y preparados químicos carcinógenos, podrían suponer un peligro a niveles más bajos de los observados. A pesar de ello existen algunos trabajos que han logrado identificar la relación entre determinados agentes ambientales y la salud humana.³⁰

Por otro lado, el conocimiento y manejo adecuado de las interrelaciones entre el hombre, la sociedad y el ambiente (otros seres vivos) es crucial para

hacer frente a la contaminación ambiental. Estos aspectos deben adoptar un enfoque más amplio, menos antropocentrista, sin descuidar la importancia del individuo y lo social, pero teniendo en cuenta que integramos un sistema mayor en el que todas las acciones tienen una causa y un efecto a veces perdurable, a veces difícil de medir en nuestro ciclo vital y que sin necesidad de percatarnos influye en muchas generaciones posteriores. La metáfora del proverbio oriental explica que el efecto del aleteo de una mariposa en una parte del mundo repercute cientos de años después en otra parte, resulta veraz a la luz de los nuevos conocimientos de las nano ciencias, la biología extrema, los mecanismos cuánticos subatómicos y hasta la teoría de las supercuerdas sobre la integración de las cuatro fuerzas físicas y las nuevas dimensiones del universo cada día en aumento.³¹

Todo esto, que al parecer resulta alejado de nuestra inmediatez, es sin embargo, necesario para comprender los problemas o necesidades que impiden que alcancemos un nivel de salud adecuado. Ya que el estado de salud de una sociedad nos indica la calidad de las relaciones con su medio ambiente.³¹

En general, se denomina contaminación ambiental a la presencia de cualquier agente (físico, químico o biológico) o una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean nocivos para la salud, seguridad y bienestar de la población, o que puedan ser perjudiciales para los seres vivos. La contaminación ambiental es también la incorporación a los cuerpos receptores de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas o la combinación de ellas, siempre que alteren desfavorablemente las condiciones naturales de estos o puedan afectar la salud, la higiene y el bienestar de la población.³²

Además, es definida como todo cambio indeseable causado por el hombre en las características del aire, agua o suelo que afectan negativamente a los seres vivos y en general al ecosistema. Por otra parte, es considerada como un fenómeno por el cual la tierra está sufriendo deterioro progresivo, se inicia prácticamente con la era industrial y se agrava luego de la segunda guerra mundial con el auge de la tecnología. Recién a partir de la década de

los 70s el hombre comienza a tomar conciencia de la gravedad de este progresivo e irreparable daño. La ecología y ciencias afines se desarrollan y por doquier se implementa acciones para manejar, paliar el daño o contrarrestar los efectos en los ecosistemas, ser humano, animales, plantas, tierra, aire o agua. La contaminación puede alterar directamente los componentes de un ecosistema, agua, aire o suelos, pero también puede darse por presencia de fenómenos físicos o físico químicos inusuales, como calor o radiación ionizante.³²

1.2. SITUACIÓN DEL AGUA

El agua es considerada como una sustancia líquida esencial para la vida, formada básicamente por la combinación de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Además, es el principal componente del cuerpo humano (aproximadamente un 70 %), dentro de otras definiciones. Según la Ley de Recursos Hídricos (N° 29338) del Perú define al agua como parte integrante de los ecosistemas que puede renovarse a través del ciclo hidrológico e indica que tiene un valor sociocultural, valor económico y valor ambiental, por lo que su uso debe basarse en la gestión integrada y en el equilibrio entre estos; y que su acceso para la satisfacción de las necesidades primarias de la persona humana es prioritario por ser un derecho fundamental sobre cualquier uso, inclusive en épocas de escasez.

La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más serios a nivel mundial. El incremento de las actividades humanas e industrialización han introducido elevadas cantidades de agentes contaminantes y tóxicos en el ambiente, los cuales indudablemente contaminan cuerpos de agua natural y ponen la salud humana en constante riesgo.³³

En el país, las principales industrias son pesqueras, de alimentos, química textil, curtiembres, minería y metalurgia y se concentran por lo general en la vertiente del Pacífico (los ríos Camaná, Chira y Santa son los más grandes), especialmente en las áreas de Lima y Callao. La mayor parte de sus efluentes son descargados a los ríos.³⁴

La notable actividad minera del Perú se lleva a cabo generalmente en los yacimientos ubicados en la región de la Sierra. Como consecuencia del relave minero, el drenaje ácido y el aporte de sólidos totales la mayoría de los recursos acuáticos se ven enormemente afectados. Evaluaciones realizadas por *Valcárcel*³⁵ demuestran que casi todos los ríos de la vertiente del Pacífico presentan concentraciones de metales pesados, algunos con niveles superiores a los límites internacionales para consumo humano. Así los relaves que contienen cobre (Cu), hierro (Fe), cadmio (Cd), plomo (Pb), mercurio (Hg) y oro (Au) han modificado notablemente el ambiente acuático.³⁴

Por lo tanto, La actividad minera, es una preocupación constante de la población, debido a la posible contaminación de aguas superficiales, que son utilizadas en la agricultura y ganadería, ya que se ha encontrado altas concentraciones de oro (Au), arsénico (As), mercurio (Hg), zinc (Zn), cromo (Cr), níquel (Ni) y hierro (Fe) en cuerpos de agua. Las concentraciones de estos metales disminuyen a medida que se muestrea aguas abajo.³⁶

Finalmente, se ha indicado que en los últimos años la contaminación de las aguas naturales por metales pesados en el Perú es un fuerte problema debido al incremento de la industrialización y urbanización. Entre los metales de mayor importancia toxicológica y ecotoxicológica en ambientes acuáticos figuran el mercurio (Hg), arsénico (As), cromo (Cr), plomo (Pb), cadmio (Cd), níquel (Ni) y zinc (Zn), pues para la mayoría de los organismos la exposición por encima de una concentración umbral puede ser extremadamente tóxica.³⁷

1.3. METALES PESADOS

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes ambientales más tóxicos de los últimos tiempos, debido a su permanencia y tendencia a acumularse en los organismos acuáticos.³⁸

Se definen como contaminantes tóxicos aquellos que son descargados en efluentes como resultados de diferentes actividades como industrias,

minería y agricultura, las cuales son un importante problema medioambiental asociado negativamente con la salud y la economía.³⁹

La contaminación por metales pesados es una de las formas más peligrosas de contaminación del medio ambiente, ya que no son biodegradables (química o biológicamente), contrariamente a la gran mayoría de los contaminantes de tipo orgánico.³⁶ Los metales pesados pueden provenir de fuentes naturales o antropogénicas, y se destacan por sus efectos tóxicos sobre los organismos acuáticos. Los compuestos que contienen metales pesados se pueden alterar pero los elementos metálicos permanecen en el ambiente, pudiendo ser acumulados como iones o como integrantes de compuestos orgánicos en los organismos por extensos períodos de tiempo.⁴⁰

Los metales tienden a acumularse en la superficie del suelo quedando accesibles al consumo de las raíces de los cultivos; y estos se reducen lentamente mediante la lixiviación, el consumo por las plantas, la erosión y la deflación.⁴¹

Hoy en día, los iones metálicos como Pb (II) y Cd (II), especialmente en agua, son un serio problema para la salud pública y los sistemas ecológicos debido a su elevada toxicidad, no biodegradación y gran daño por su acumulación. Además, son considerados los dos metales pesados tóxicos más abundantes en el medio ambiente, reportados en la Lista Prioritaria de Sustancias Peligrosas, en el segundo y el séptimo lugar, respectivamente.⁴² Por eso, la eficiente biosorción de iones de metales pesados de sistemas acuosos tiene extrema relevancia en la protección de los ecosistemas terrestres y acuáticos.⁴³

1.3.1. CADMIO

El cadmio es un metal que forma parte del grupo IIB de la tabla periódica, con un peso atómico de 112.⁴¹ La forma iónica del cadmio (Cd^{2+} o Cd (II)) está usualmente combinada con formas iónicas del oxígeno (óxido de cadmio, CdO_2), cloruro (cloruro de cadmio, CdCl_2) o sulfuros (sulfato de cadmio, CdSO_4). Las vías naturales y antropogénicas de cadmio incluyen las emisiones industriales; así como, la aplicación de fertilizantes, aguas

negras en sembradíos,⁴⁴ pigmentos, baterías de níquel-cadmio, cigarrillos,⁴⁵ y estabilizador en el cloruro de polivinilo (PVC).⁴⁶

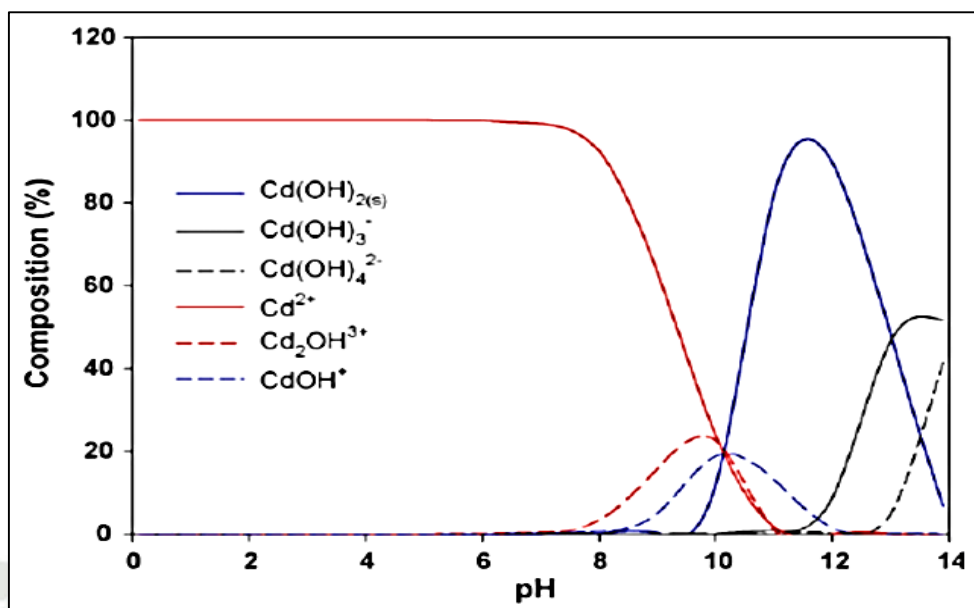


Fig. 1. Distribución de las especie de cadmio en sistema acuoso en función del pH.⁴⁷

La distribución de especies de cadmio (Fig.1) en medio alcalino (OH^-) nos indica que este metal se encuentra en estado divalente (+2) en soluciones con pH menores a 8 y por encima de éste ($\text{pH} \geq 9$) se forma un precipitado hidratado de cadmio, $\text{Cd(OH)}_2(\text{s})$. Otros estudios indican que los iones Cd (II) conservan su especie predominante de Cd (II) por debajo de pH 5.5 y presentan como iones emergentes al Cd(OH)^+ a valores de pH superiores a éste.⁴⁷

1.3.1.1. Toxicidad

En general, la población está expuesta al cadmio principalmente por dos vías: la oral a través del agua e ingesta de comida contaminada con cadmio (hojas de vegetales, granos, cereales, frutas, vísceras animales y pescado); y la segunda vía es a través de la inhalación de partículas de cadmio durante las actividades industriales en personas laboralmente expuestas en bajo porcentaje en la población en general. La inhalación es principalmente debida al humo de cigarro que contiene cadmio; la exposición e inhalación del humo de cigarro en fumadores activos y pasivos es considerado

altamente peligroso ya que el cadmio se absorbe fácilmente por los pulmones. El cadmio afecta diversos órganos y tejidos como son: riñón (produciendo disfunción renal tubular, proteinuria e insuficiencia renal crónica), corazón (produciendo arterosclerosis aórtica y coronaria, incremento en colesterol y ácidos grasos); huesos, testículos, placenta, y sistema nervioso central y periférico. El pulmón es un órgano muy susceptible a la exposición al cadmio; la inhalación crónica subaguda, puede producir bronquitis con daño progresivo alveolar, fibrosis secundaria y enfisema.⁴⁴ Además, el cadmio está catalogado como un carcinógeno de categoría I por la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) y clasificado como un carcinógeno del grupo B1 por la Agencia de Protección Ambiental (EPA); lo que significa que si se ha demostrado que este compuesto es cancerígeno para los seres humanos.⁴⁸

La toxicidad del cadmio está relacionada con su capacidad de generar especies reactivas de oxígeno (ROS) por medio de mecanismos que no son muy conocidos. Está bien establecido que los iones de Cd (II) intracelular provocan la activación de los sistemas antioxidantes, como la inducción de la expresión de GSH, consecuentemente con la interrupción de la homeostasis y alterando el metabolismo del metal en las células. También ha sido reportado su efecto genotóxico. La interacción débil entre el Cd (II) y el ADN es toxicológicamente irrelevante, pero su interacción con proteínas reparadoras de ADN, es el principal mecanismo de genotoxicidad indirecta del cadmio.⁴⁵

1.3.2. PLOMO

El plomo es uno de los contaminantes y metal pesado más tóxico, puede acumularse en el cuerpo por el consumo de alimentos o bebidas contaminadas.⁴⁹ El plomo es un metal pesado, cristalino, de sabor ligeramente dulce, soluble en agua y extremadamente tóxico, que desde comienzos de la civilización ha sido un aditivo en la manufactura de numerosos productos comerciales como pinturas, tintes, soldaduras para envases metálicos de comestibles, como estabilizante en la fabricación de algunos tipos de plástico, en algunos tipos de gasolina, pero principalmente

en la formación de la capa vidriosa de ciertos objetos de loza de barro, piezas de alfarería y cerámica. Las evidencias de los estudios toxicológicos, epidemiológicos, bioquímicos y fisiológicos, demuestran que el plomo tiene efectos adversos en la salud humana, en especial en trabajadores que por razones de su ocupación se exponen a diversas concentraciones del tóxico. En el ámbito ocupacional la exposición llega a ser excesiva, ocasionando diversas enfermedades, por tanto, se debe reducir o, en lo posible, eliminar tal riesgo.⁵⁰

El plomo, según la distribución de especies según el pH (Fig.2), se encuentra disponible y en estado divalente a un pH menor a 6; por encima de este valor, el cadmio precipita con la formación de $Pb(OH)_2$.²⁰ Sin embargo, otros estudios basados en especiación química en sistemas acuosos han demostrado que el ion $Pb(II)$ se mantiene en su forma $Pb(II)$ como especie predominante hasta pH 4, porque es a este pH donde la especie $Pb(OH)^+$ aparece como nueva especie emergente.⁴⁷

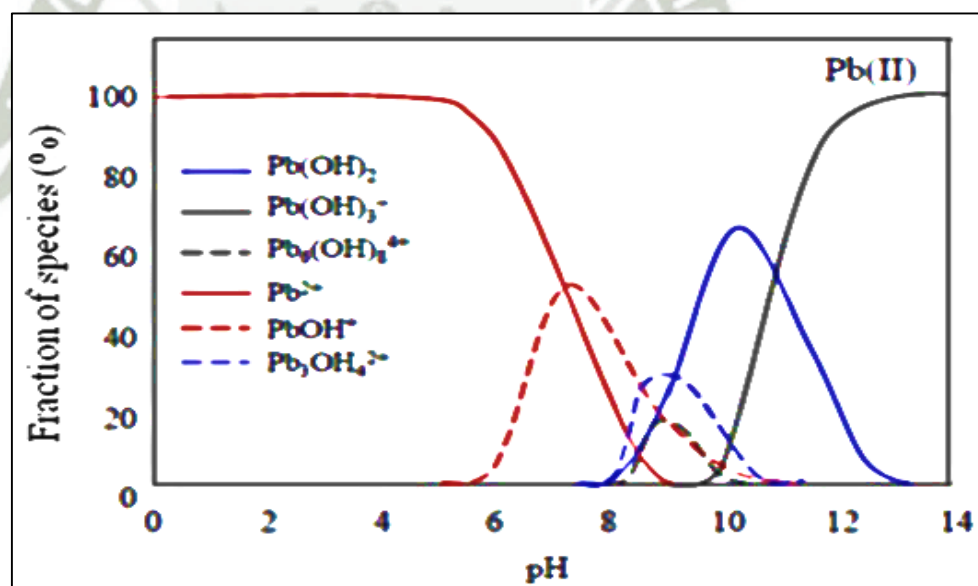


Fig. 2. Distribución de las especies de plomo en un sistema acuoso en función del pH.²⁰

1.3.2.1. Toxicidad

La principal causa de la toxicidad del plomo es su preferencia por los grupos sulfhidrilo de las proteínas. Esto hace que el metal sea capaz de

interactuar con diversos tipos de enzimas que contienen metales y origine el desplazamiento de los correspondientes iones metálicos, reduciendo o bloqueado su efecto catalítico. Una de las principales causas de la patología del plomo es su interferencia con la actividad de la ácido δ -aminolevulínico deshidratasa (ALAD), una importante enzima relacionada con la biosíntesis de hemo, el cofactor encontrado en la hemoglobina. El Pb (II) desplaza al zinc (II) en ALAD y esto conlleva a la acumulación del ácido δ -aminolevulínico (ALA). La acumulación de ALA promueve la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), causando el estrés oxidativo al interior de las células. En el sistema nervioso central, el plomo interfiere con la liberación de neurotransmisores, especialmente el glutamato, por bloqueo de receptores específicos. También, el plomo interfiere en el metabolismo del hierro mediante la inactivación de la ferritina, ferroquelatasa y otras ferroenzimas cuando se unen a él, probablemente por interferencia con las rutas intracelulares del hierro.⁴⁵

Los efectos neurotóxicos son complejos, en los últimos años se ha reportado que el plomo interfiere con receptores acoplados a segundos mensajeros como la proteína cinasa C, que interfiere también con la liberación de neurotransmisores tales como acetilcolina, dopamina, noradrenalina y GABA.⁴⁴

Clínicamente los síntomas más importantes que se observan en la intoxicación por plomo son: dolor de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal y otros relacionados con el sistema nervioso central en intoxicaciones agudas. Mientras que en la intoxicación crónica por plomo en humanos con frecuencia desarrolla torpeza, irritabilidad, falta de atención, constipación epigástrica, vómito y convulsiones, en ocasiones muerte; asimismo, una de las manifestaciones clásicas de esta intoxicación, es la neuropatía periférica observada principalmente en adultos laboralmente expuestos al plomo. Por otro lado, los niños expuestos a plomo que son afectados por encefalopatía presentan letargo, torpeza, vómito, irritabilidad y anorexia, en casos graves la prolongada exposición puede ocasionar disminución en la función cognitiva, memoria y aprendizaje disminuido, con un incremento en los

desórdenes de desarrollo, en especial agresividad, psicosis, confusión y déficit mental.⁴⁴

1.4. BIOSORCIÓN

Actualmente, varios métodos o técnicas como precipitación química, biosorción, evaporación, intercambio iónico, filtración por membranas, electrodiálisis y ósmosis reversa, han sido desarrollados para tratar el agua que contiene metales pesados. Sin embargo, la biosorción ha sido universalmente aceptada como una de las técnicas más practicadas comúnmente para la eliminación de iones de metales pesados por su proceso simple y manejable, alta eficiencia en el tratamiento de aguas residuales, ausencia de contaminantes secundarios y bajo costo de operación.⁴³ Básicamente, es un proceso que involucra dos fases, una sólida (sorbente) y otra líquida (solvente) que contiene la especie que a ser sorbida. debido a la gran afinidad del sorbente por los iones metálicos, estos últimos son atraídos y unidos por procesos complejos que son afectados por mecanismos como quimiosorción, complejación, adsorción en la superficie y poros, intercambio iónico, quelación, adsorción por fuerzas físicas, difusión y otros (Fig.3).⁵¹

Además de esas ventajas, se encuentra su capacidad de remover bajas concentraciones de metales pesados, lo que es una limitación para varias de las técnicas ya mencionadas. La efectividad de varios adsorbentes o biosorbentes como el carbón activado, biosorbentes poliméricos, zeolita, óxidos de metales y algunos tipos de arcilla, por ejemplo, ha sido demostrada hace muchos años en diferentes aguas y aguas residuales.³⁹

La biosorción se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción físico química del metal con ligandos presentes en la superficie celular, la cual se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo, carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en

detalle mediante la construcción de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.⁴⁷

En general, La biosorción como proceso fisicoquímico consiste en la retención por parte de un sólido biosorbente de origen biológico, llamado adsorbente o biosorbente de especies químicas contaminantes llamadas adsorbatos o solutos contenidos inicialmente en una fase líquida acuosa; son importantes para ello la química en medio acuoso del soluto y del biosorbente, sus grupos funcionales, la solubilidad, tamaño y porosidad de la partícula. Si se mantiene en contacto a ambos en determinadas condiciones de concentración, pH, temperatura, agitación y tiempo, se desarrollará un proceso que puede ser descrito por parámetros y modelos matemáticos adecuados. La biosorción logra el equilibrio cuando la concentración del soluto retenido por el biosorbente y la del soluto en solución no sufren mayores variaciones en el tiempo para las condiciones del proceso (equilibrio químico).⁵²

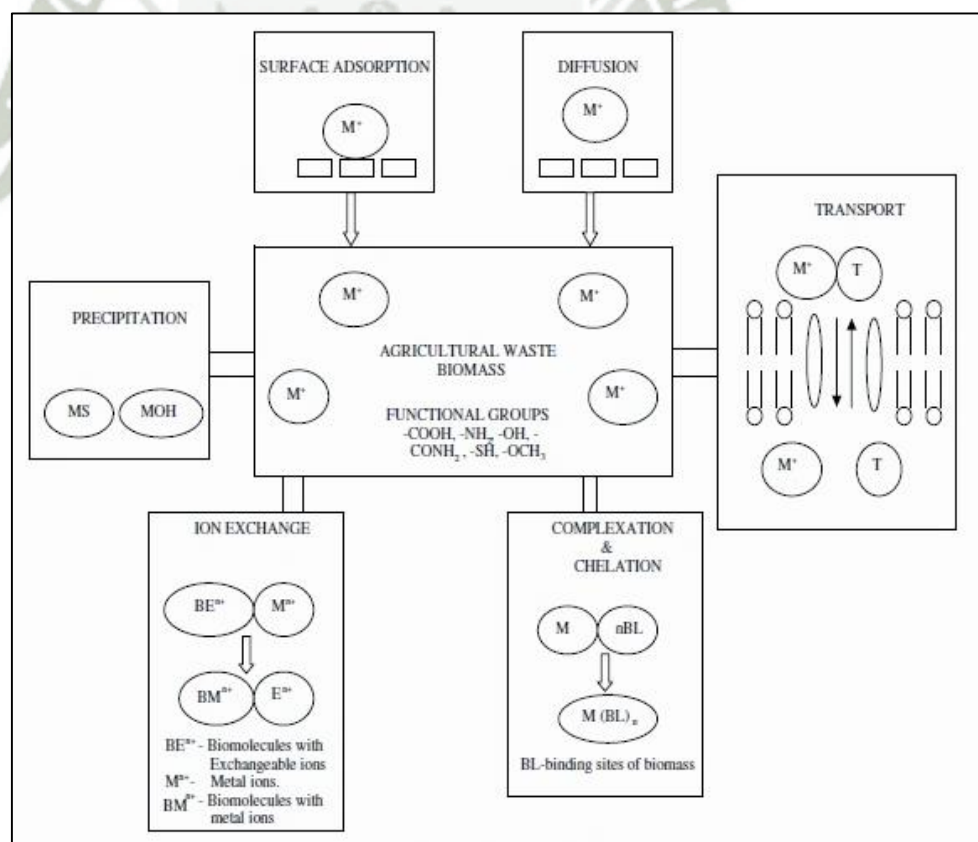


Fig. 3. Mecanismos de biosorción ⁵¹

Los estudios del equilibrio de biosorción son fundamentales para conseguir la eficiencia en un proceso de biosorción, por lo que es necesario identificar el mecanismo de biosorción de un sistema y las etapas que controlan la velocidad del mismo.⁵³ En otras palabras, la cinética de biosorción, expresada en términos de la velocidad de biosorción del soluto, es quien controla el tiempo de residencia del adsorbato en la interfase sólido-solución; y es uno de los aspectos más importantes que definen la eficiencia de operación de los procesos.¹⁵ Además, permite conocer la velocidad con que los metales se adsorben en el biosorbente y posteriormente el mecanismo que controla el proceso, así como poder seleccionar los parámetros de operación para el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales, por ejemplo.⁵⁴

Las isotermas de biosorción son una fuente de información esencial para el diseño práctico y la comprensión fundamental de los biosorbentes;²⁰ y son muy importantes para entender el mecanismo de biosorción.¹⁵ Una isoterma de biosorción es la relación entre la cantidad del componente retenido en la fase sólida (q_e) y la concentración remanente del adsorbato en la fase fluida (C_e), matemáticamente expresada como $q_e = f(C_e)$. Ésta es muy empleada para describir los fenómenos de sorción, aunque no toma en cuenta el efecto de la fuerza iónica, el pH de la solución, la temperatura ni la composición del medio.⁵⁵ Las más utilizadas son las isotermas de Langmuir y Freundlich, debido a que ambos modelos son los que mejor se ajustan a los datos isotérmicos de los catones.⁵⁶

Langmuir es un modelo muy empleado para describir la sorción de metales pesados por un biosorbente. Originalmente fue desarrollada para describir procesos de adsorción en fase gas-sólido con carbón activado y luego fue empleada para evaluar el desempeño de biosorbentes. Este modelo revela una biosorción en monocapa y ocurre en un número finito de sitios activos. En su derivación, Langmuir se refiere a una biosorción homogénea. Gráficamente, se caracteriza por un punto de saturación donde una molécula ocupa un sitio, a lo que se le denomina plateau.⁵⁷

Freundlich es una ecuación empírica y una de las más usadas en la descripción del equilibrio de biosorción. Ésta es capaz de describir la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en una gran variedad de biosorbentes incluyendo los biosorbentes.⁵³ Describe la biosorción no ideal y reversible, no restrictiva a la formación de monocapa. También puede ser aplicada a una biosorción multicapa con una distribución no uniforme de calor sobre una superficie heterogénea. Es utilizada en sistemas heterogéneos especialmente de compuestos orgánicos con especies altamente interactivas. Gráficamente, el valor de la pendiente entre 0 y 1 es una medida de la intensidad de la adsorción o de la heterogeneidad de la superficie, mientras el valor es más cercano a 0 se dice que es más heterogénea y un valor cercano a la unidad implica un proceso de quimiosorción.⁵⁷

1.5. RESIDUOS AGRÍCOLAS COMO BIOSORBENTES

Los materiales agrícolas, particularmente por su contenido de celulosa, muestran potencial capacidad de sorción para varios contaminantes. Los componentes básicos de este tipo de materiales residuales incluyen hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidrocarburos y almidón, que contienen gran variedad de grupos funcionales. Los grupos funcionales presentes en las moléculas de biomasa son: grupos acetamido, carbonilo, fenoles, polisacáridos estructurales, amido, amino, grupos sulfhidrilcarboxilo, alcoholes y ésteres. Estos grupos tienen la capacidad de unirse al metal pesado reemplazando los iones hidrógeno por iones metálicos en solución o donando un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los iones metálicos en solución. Algunos biosorbentes no son selectivos y se unen a una amplia gama de metales pesados sin prioridad específica, mientras que otros son específicos para ciertos tipos de metales, dependiendo de su composición química. La presencia de diversos grupos funcionales y su complejación con metales pesados durante el proceso de biosorción ha sido reportada por diferentes investigadores utilizando técnicas espectroscópicas.⁵⁸

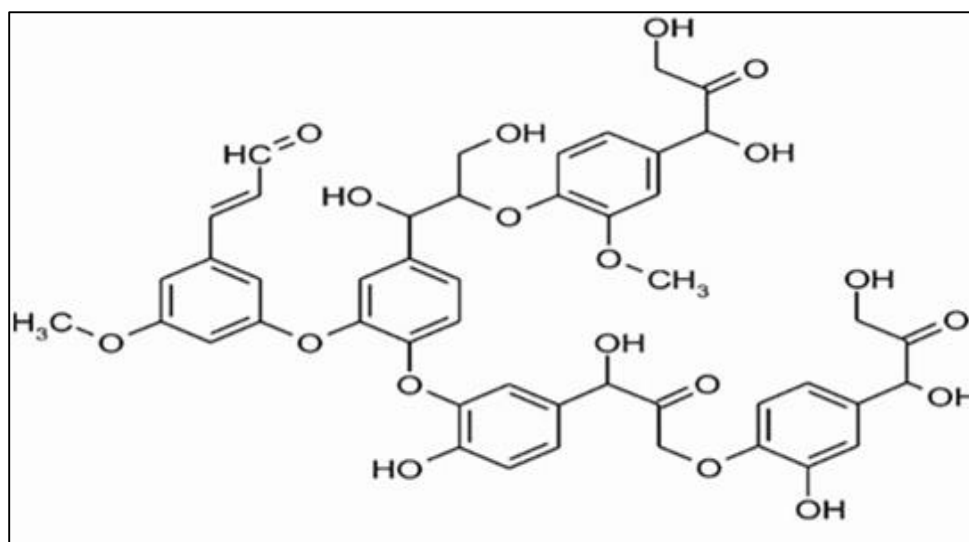


Fig. 4. Estructura química de la lignina

Los residuos agrícolas son una opción viable para la remediación de agua y aguas residuales, en lugar de usar carbón activado o resinas de intercambio iónico;⁵⁹ debido a su única composición química, disponibilidad en abundancia, naturaleza renovable, bajo costo y efectividad. Estos son una rica fuente para la producción de carbón activado debido a su bajo contenido de cenizas y dureza razonable, por lo tanto, la conversión de residuos agrícolas en biosorbentes de bajo costo es una alternativa prometedora para resolver problemas ambientales y también para reducir los costos de preparación.¹²

En las últimas décadas, varios residuos agrícolas han sido explorados como biosorbentes de bajo costo. Algunos de ellos incluyen materiales lignocelulósicos como biomasa vegetal, polvo de tabaco, polvo de cáscara de coco,¹⁵ fibras cortas de cáñamo;⁶⁰ las conchas y/o piedras de frutas como nueces,²⁰ maní,⁶¹ residuos de aceitunas,⁶² almendras, albaricoques y cerezas; y los residuos resultantes de la producción de cereales como el arroz ⁶³ y el maíz,⁶⁴ así como el bagazo de caña de azúcar ⁶⁵ y la médula de coco. Estos residuos agrícolas se han utilizado en su forma natural o después de alguna modificación física o química.¹²

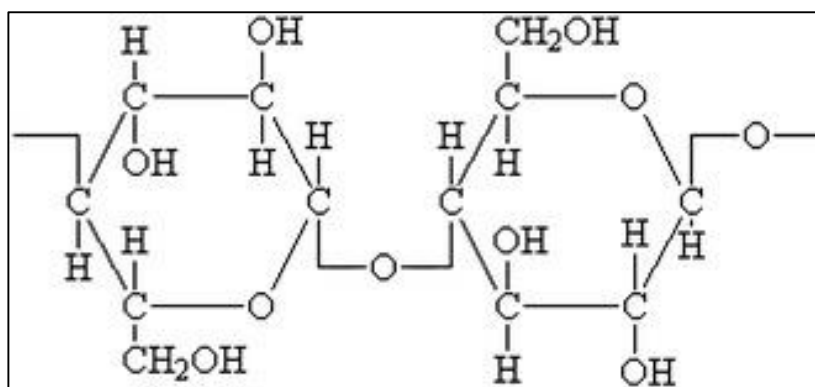


Fig. 5. Estructura química de la celulosa

1.6. RESIDUO DE *Phaseolus vulgaris* L. (FREJOL)

Es un residuo agrícola obtenido luego de cosechar el frejol, éste consta de las vainas, hojas y tallos de la planta. Al ser un residuo agrícola, es probable que esté compuesto de hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidrocarburos y almidón.¹² Además, puede contener ciertos grupos funcionales responsables de su óptima capacidad de biosorción de contaminantes, como grupos hidroxilos (-OH), carbonilos (-CO), aminas (-NH), grupos -CH₃ y -CH₂¹⁷ los mismos que pueden apreciarse en la estructura de compuestos como la lignina (Fig.4) y la celulosa (Fig.5).

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. CAMPO DE INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo durante los meses de enero a julio del 2017, en las instalaciones de la Universidad Católica de Santa María. Pabellón H-202, Laboratorio de Investigación de nuestra institución.

2.1.1. Unidades de Estudio

En este trabajo se evaluó el poder biosorbente de residuo de frejol para remover Cd (II), Pb (II) y la fusión de estos para optimizar las condiciones de la biosorción, con el fin de obtener la máxima biosorción de estos metales pesados en soluciones acuosas.

2.1.2. Estrategia de Recolección de Datos

Se recolectó el residuo de frejol de una granja ubicada en la provincia de Camaná, en el mes de enero. Todo el material obtenido pertenece a una misma variedad de frejol “Canario” (*Phaseolus vulgaris L.*).

2.2. MATERIALES

2.2.1. Reactivos Químicos

Los reactivos utilizados en la presente investigación como el hidróxido de sodio, cloruro de potasio, ácido acético glacial y las soluciones stock de cadmio y plomo fueron de grado analítico, y el ácido nítrico fue Suprapure; todos estos proveídos por Merck.

2.2.2. Instrumentación

Se utilizó material de laboratorio en general, tamices A.S.T.M de N° 16 y 20; equipo de jarras de 8 estaciones; stirring hot plate marca Thermo Scientific; balanza analítica marca OHAUS, modelo PA214; estufa marca Memmert; purificador de agua EASYpure°II marca Barnstead, estación voltamperométrica marca MetrOhm, modelo VA 797 Computrace, espectrofotómetro de infrarrojo Varian 640 IR, entre otros. Además, se usó el software Statgraphics Centurion XV versión 15.2 (Stat Point Inc., Warrenton, Virginia, EEUU) y Microsoft Excel 2010.

2.3. METODOLOGÍA

2.3.1. Recolección y procesamiento del residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris* L. (frejol).

El residuo de frejol se obtuvo de una granja en la provincia de Camaná, Arequipa. Inicialmente, se trituró el material en una licuadora y se tamizó para clasificarlo por tamaños. Se lavó con agua destilada para remover todas las partículas de polvo e impurezas, hasta un pH constante. Luego, este residuo se secó a 80 °C ¹⁷ por 24 h en una estufa para finalmente ser utilizado.

2.3.2. Caracterización del residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris* L.

Los grupos funcionales presentes en la superficie del material biosorbente fueron analizados y grabados por un espectrofotómetro infrarrojo Varian

(FTIR) antes y después del proceso de biosorción para determinar qué grupos serían los que interaccionan con los iones metálicos en estudio.

2.3.3. Evaluación de la capacidad de biosorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando el residuo de *Phaseolus vulgaris L.*

Las concentraciones del analito (Cd y Pb) en la solución inicial (C_i) y en la solución final (C_f) fueron medidas por voltamperometría. Se utilizó 100 μ L de muestra filtrada, 10 mL de buffer acetato 0.1 M pH 4.6; y la determinación se realizó por voltamperometría de pulso diferencial mediante el método de adición estándar con HMDE.⁶⁶ Los parámetros fueron: tiempo de purga, 300 s; potencial de deposición, -1.2 V; tiempo de deposición, 60 s; tiempo de equilibrio, 10 s; potencial de inicio, -0.8 V; y potencial final, -0.25 V.

El porcentaje de biosorción fue definido por:

$$\text{Eq.1} \quad \%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100$$

Dónde, R es biosorción o adsorción, C_0 es la concentración inicial del sistema y C_f es la concentración final del sistema.

2.3.3.1. Tamaño de partícula

Se trabajó inicialmente con 50 mL de solución bimetálica que contenía 1 mg/L de Cd (II) y Pb (II) a partir de soluciones estándar de 1000 mg/L. Se agregó el residuo de frejol a una concentración de 10 g/L (0.5 g para 50 mL). Se utilizó 3 tamaños diferentes de partícula: fracción 1 (> 1.18 mm); fracción 2 ($850 \mu\text{m} > < 1.18$ mm); y fracción 3 ($150 \mu\text{m} > < 850 \mu\text{m}$).

2.3.3.2. Tratamiento de la muestra

La fracción 2 se trató con HCl, NaOH y H₂O destilada para determinar cuál de estos tratamientos mejoraba el proceso de biosorción. Por cada gramo de biosorbente, se añadió 100 mL de una solución de HCl o

NaOH 0.1 N. Se dejó en contacto durante 24 h⁶⁷ en un sistema batch, se filtró al vacío, se lavó con agua destilada hasta un pH constante, y se secó a 80 °C por 24 h. Finalmente, se evaluó la capacidad de biosorción de cada tratamiento a una concentración de 10 g/L del residuo en soluciones bimetálicas de 1 mg/L de Pb (II) y 0.5 mg/L de Cd (II).

2.3.3.3. Tiempo de contacto

Se utilizó soluciones de Cd (II) y Pb (II) de 1 mg/L con 10 g/L de biosorbente (fracción 2). El proceso de biosorción se realizó en un sistema batch por 2 h, bajo agitación constante y a temperatura ambiente (20 °C ± 1 °C) para determinar el tiempo de contacto óptimo.

2.3.3.4. Buffer vs H₂O tamponada

Se trabajó con 3 concentraciones iniciales de Cd (II) y Pb (II): 1, 10 y 20 mg/L para decidir si se incluía la concentración como factor en el diseño experimental o no. Además, el proceso de biosorción se evaluó en soluciones con buffer acetato 0.1 M pH 4.6 y en agua ultrapura ajustada al mismo pH con NaOH y HNO₃ para determinar cómo trabajar y mantener constante el pH durante todo el proceso.

2.3.4. Determinación de los valores óptimos para los principales factores involucrados en el proceso de biosorción.

El análisis de la influencia de cada factor en el proceso se realizó con el programa estadístico STATGRAPHICS, bajo un diseño experimental de 2^k por triplicado. Primero se efectuó un diseño de cribado y luego, un diseño de optimización para los sistemas monometálicos y bimetálicos (optimización dual). Se trabajó a una temperatura de 30 °C.

2.3.4.1. Diseño experimental de cribado

Se evaluaron tres factores o variables (Tabla 1) en el proceso de biosorción: pH, concentración de iones metálicos y concentración de biosorbente (todos continuos o numéricos); desarrollándose un factorial 2^k, donde se estableció un valor máximo (1) y otro mínimo (-1) para

todos los factores, que reciben el nombre de variables cuando forman parte del diseño factorial.

Tabla 1. Variables del diseño experimental de cribado

Variables		Niveles	
		-1	1
X ₁	pH	3.5	5
X ₂	Concentración inicial (Cd y Pb), mg/L	1	10
X ₃	Concentración del biosorbente, g/L	5	10

El pH (concentración de iones hidrógeno) es el parámetro más crítico en el proceso de biosorción que interviene en el comportamiento de los iones metálicos en soluciones acuosas y afecta la solubilidad de estos, ya que reemplaza algunos iones positivos encontrados en los sitios activos y afecta el grado de ionización del adsorbato (ion metálico) durante la reacción;¹³ además, el incremento de H⁺ en una solución acuosa puede interferir con la quelación entre grupos carboxilos e hidroxilos.⁶⁸

La concentración del biosorbente es un factor involucrado en el proceso de biosorción porque un aumento en éste, incrementa el área de superficie y consecuentemente aumenta el número de sitios de unión.²⁸

La concentración inicial del adsorbato (metal) también es un factor que influye en el proceso de biosorción porque a bajas concentraciones iniciales, el área de superficie y la disponibilidad de sitios activos son relativamente altos; sin embargo, a elevadas concentraciones el total de sitios activos disponibles en la biosorción son limitados, pudiendo disminuir el porcentaje de biosorción.⁶⁹ Además, la variación de este factor podría cambiar la superficie específica, saturar los sitios y variar la tasa de biosorción.⁷⁰

Luego, se determinó la cantidad de ensayos utilizando el diseño factorial 2k (Eq.2) por triplicado, debido a que se deseaba una mayor robustez y sólo se contaba con un número pequeño de ensayos. El número total de ensayos fue 24 tal y como se muestra en la Tabla 2.

Eq.2
$$N^{\circ} \text{ Ensayos} = 2^k$$

Dónde, k es el número de variables numéricas.

Tabla 2. Matriz del diseño de cribado con variables codificadas

Ensayos	pH	Biosorbente	Concentración inicial
		g/L	mg/L
1	-1	1	1
2	1	-1	1
3	-1	-1	-1
4	1	1	-1
5	-1	1	-1
6	-1	-1	1
7	1	1	1
8	1	-1	-1
9	-1	1	1
10	1	-1	1
11	-1	-1	-1
12	1	1	-1
13	-1	1	-1
14	-1	-1	1
15	1	1	1
16	1	-1	-1
17	-1	1	1
18	1	-1	1
19	-1	-1	-1
20	1	1	-1
21	-1	1	-1
22	-1	-1	1
23	1	1	1
24	1	-1	-1

2.3.4.2. Diseño de optimización

Una vez delimitada la región de interés se procedió a la optimización simple de la biosorción de Cd (II) y Pb (II), así como la optimización dual para ambos metales (esta última de mayor importancia). Los datos fueron procesados estadísticamente mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR).

Tabla 3. Matriz del diseño de optimización

Ensayo	Variables codificadas			Variables reales		
	pH	Biosorbente	Concentración inicial	pH	Biosorbente	Concentración inicial
		g/L	mg/L		g/L	mg/L
1	0	0	0	4.25	7.5	5.5
2	-1	-1	-1	3.5	5	1
3	0	0	0	4.25	7.5	5.5
4	1	1	-1	5	10	1
5	1	-1	1	5	5	10
6	-1	1	-1	3.5	10	1
7	-1	-1	1	3.5	5	10
8	1	-1	-1	5	5	1
9	1	1	1	5	10	10
10	-1	1	1	3.5	10	10
11	0	1.7888	0	4.25	12	5.5
12	0	0	1.7888	4.25	7.5	13.5
13	0	0	0	4.25	7.5	5.5
14	0	0	0	4.25	7.5	5.5
15	1.79	0	0	5.6	7.5	5.5
16	0	-1.7888	0	4.25	3	5.5
17	-1.8	0	0	2.9	7.5	5.5
18	0	0	-1.7888	4.25	7.5	0.1

A la nueva matriz, que por cierto contenía las mismas variables, se añadió puntos centrales (0) y axiales (valores por encima del máximo y por debajo del mínimo) para extender aún más la zona de trabajo y analizar las posibles tendencias e interacciones; estos axiales se calcularon con factores ya determinados (-1.7888 y 1.7888) tanto para el pH (2.9 y 5.6), concentración inicial (0.1 y 13.5 mg/L) y

concentración del biosorbente (3 y 12 g/L), como se aprecia en la Tabla 3.

2.3.5. Estudio de la cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.

El estudio de cinética del proceso de biosorción se realizó con los valores óptimos de cada factor, obtenidos en el análisis estadístico. Se trabajó con un sistema bimetálico para determinar si existía algún tipo de competencia entre los iones metálicos. El proceso se llevó a cabo por 30 min a una temperatura de 30 °C y por triplicado.

El mismo se realizó utilizando dos modelos cinéticos según literatura, la ecuación de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, con la finalidad de conocer la velocidad de biosorción por parte del adsorbato el cual controla el tiempo de residencia en la interfase biosorbente-solución. Estos modelos son usados comúnmente para describir toda la información obtenida de la biosorción en condiciones que no son de equilibrio.⁷¹

La ecuación cinética de pseudo primer orden propuesta por Lagergren para el análisis de biosorción, puede ser expresada como sigue:

Eq.3

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

Dónde k_1 es la constante de velocidad del modelo, q_t es la cantidad de soluto adsorbido por el biosorbente a un tiempo t y q_e es la cantidad cuando el proceso se encuentra en equilibrio.

La ecuación de pseudo segundo orden, propuesto por Blanchard, desarrollado por Ho y derivado teóricamente por Azizian,⁷¹ es el siguiente:

Eq.4

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

k_2 es la constante de velocidad del modelo.

2.3.6. Estudio de isotermas de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.

Se trabajó con los valores óptimos de cada factor, se mantuvo constante la concentración inicial de los iones metálicos (9 mg/L) y el pH a 4.3 utilizando NaOH 1 M y HNO₃ 1 M; y se varió la concentración del biosorbente de 0 a 13.4 g/L. Se efectuó el proceso a tres diferentes temperaturas, 20, 30 y 40 °C, todo por triplicado.

Se empleó dos isotermas, la de Langmuir y la de Freundlich para determinar cuál es el fenómeno de biosorción que ocurre entre el residuo del frejol y los dos metales en cuestión. Se utilizó el ajuste no lineal por mínimos cuadrados usando Solver de EXCEL.

La isoterma teórica de Langmuir que describe la sorción de un soluto de una solución líquida se muestra a continuación:

Eq.5

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Las constantes q_m y K_L son características de la ecuación Langmuir. q_e es la capacidad máxima de biosorción en equilibrio y C_e es la concentración del adsorbato o biosorbente en equilibrio.

La isoterma de Freundlich se expresa con la siguiente ecuación general:

Eq.6

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Dónde K_F y $1/n$ son constantes empíricas dependientes de una serie de factores ambientales.

2.3.7. Desorción

Este proceso permite recuperar el metal adsorbido y regenerar o reutilizar el biosorbente. La desorción del Cd (II) y Pb (II) se desarrolló en sistema batch con una solución de HNO_3 a diferentes molaridades (0.05 M – 0.3 M) ⁶⁴ por 20 min.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Recolección y procesamiento del residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris* L. (frejol).

El residuo recolectado (originado en la cosecha del frejol, la trilla) constó de tallos, hojas de la planta de frejol y vainas (Fig.6), todos estos secos y destinados para la alimentación de animales, principalmente ganado bovino, ovino y equino en zonas donde se cultiva frejol y aledañas a éstas. Se trituró todo (tallos más hojas y vainas) en una licuadora y se tamizó utilizando dos tamices ASTM de N° 16 y 20 obteniendo tres fracciones, fracción 1 cuyo tamaño fue mayor a 1.18 mm; fracción 2, que osciló entre 850 μ m y 1.18 mm; y fracción 3, que fluctuó entre 150 μ m y 850 μ m. Cada fracción se lavó con agua destilada y se filtró hasta obtener un filtrado traslúcido (eliminación de partículas muy pequeñas del residuo y polvo) hasta un pH constante.



Fig. 6. Residuo de frejol sin procesar (A) y procesado (B).

Se secaron en una estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{17, 28} por 24 h y luego se almacenaron hasta su utilización; a diferencia de Smaranda *et al* ²⁷ y Ore *et al*,⁶⁴ que utilizaron temperaturas de 40 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente para secar sus residuos en sus investigaciones.

3.2. Caracterización del residuo agrícola de *Phaseolus vulgaris L.*

El espectro infrarrojo del residuo seco de *Phaseolus vulgaris L.* y el mismo cargado con Cd (II) y Pb (II) fueron analizados en un rango de 800 a 3600 cm^{-1} y comparados con otros para determinar las posibles interacciones biosorbente-ion metálico que se muestran en la Fig.7. La evaluación del mismo constó en identificar los picos más significativos junto a la intensidad y posición de los mismos.

Según bibliografía, numerosas referencias señalan la importante participación de los picos que se encuentran hacia 3200 cm^{-1} en la remoción de cationes como Pb (II) y Cd (II), los cuales son atribuidos al -OH de los grupos carboxilo.¹⁸ Por lo tanto, las bandas de biosorción a 3445 cm^{-1} representarían el típico estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) y a la unión intra e intermolecular del hidrógeno a los compuestos poliméricos como los alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos en la pectina, celulosa y lignina. Por otro lado, las vibraciones que se observan fuera del rango de frecuencia indican la presencia de los grupos hidroxilos libres y los que forman los ácidos carboxílicos.²⁶ Además, la intensidad de estas bandas se ve disminuida sólo para el espectro FTIR del residuo cargado con Cd (II) y Pb (II) lo que podría indicar que probablemente estos dos grupos están involucrados en la biosorción de estos dos iones metálicos.

Las bandas que se observan a 2865 y 2936 cm^{-1} se deben a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos -CH₃ y -CH₂. Los picos a 2000 y 2200 cm^{-1} podría deberse a la vibración del grupo C≡N (nitrilo); y la banda en 1039 cm^{-1} representa al estiramiento de C-O-C (ésteres, éteres o fenoles), a la vibración del esqueleto de lípidos o celulosa o al estiramiento C-OH de los grupos alcohólicos y ácidos carboxílicos.²⁶

Todos los grupos mencionados presentan una ligera variación en las intensidades y posiciones de sus bandas comparando el residuo de *Phaseolus vulgaris L.* solo con el cargado con Cd (II) y Pb (II); esto sugiere que posiblemente los grupos como C-H y C-O-C presentes en la superficie del biosorbente son los que juegan un rol muy importante en la unión de los metales y los responsables de ésta. Asimismo, Pacheco *et al* ¹⁸ en su trabajo de biosorción de Cd (II) y Pb (II) empleando residuo de café, realizaron esta caracterización para cada catión por separado y pudieron observar que existía una menor intensidad en las bandas de vibración para el Cd (II) comparado con el Pb (II); indicando así que al parecer esta variación parecía estar de acuerdo con la menor retención del Cd (II) que el Pb (II) con ese biosorbente.

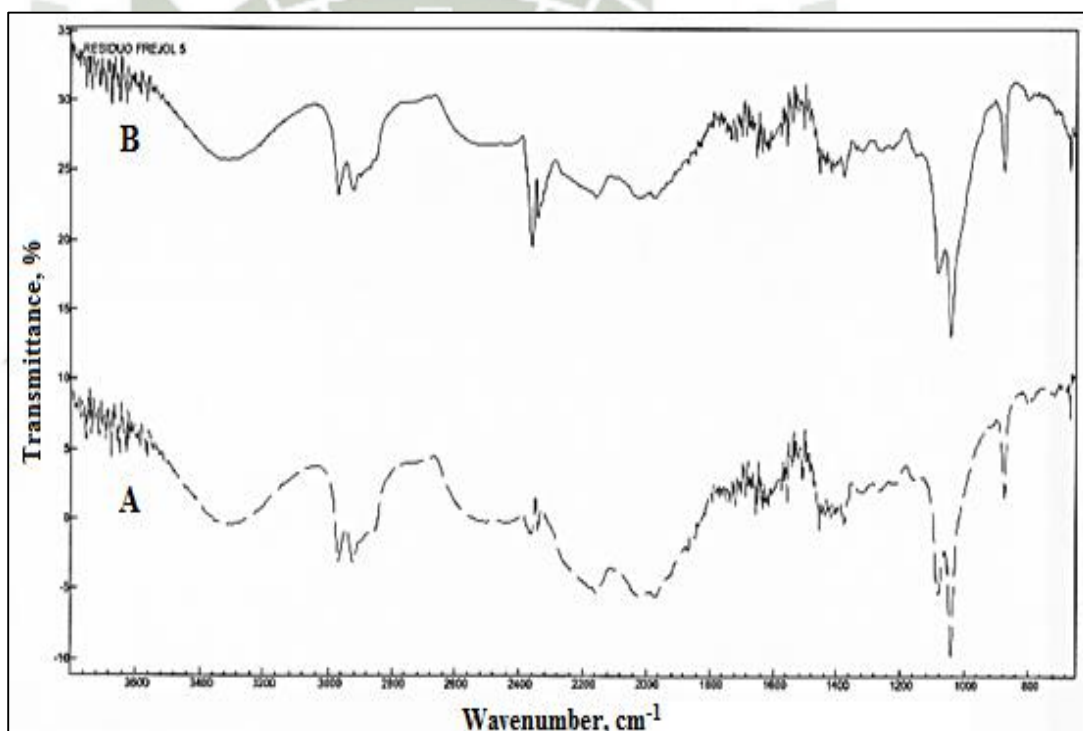


Fig. 7. Espectro FTIR del residuo de *Phaseolus vulgaris L.* no cargado (A) y cargado con Cd (II) y Pb (II) (B).

3.3. Evaluación de la capacidad de biosorción de Cd (II) y Pb (II) utilizando el residuo de *Phaseolus vulgaris L.*

Se realizó por la técnica de voltamperometría de pulso diferencial con el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), por el método por adición

estándar. La determinación de Cd (II) y Pb (II) se llevó a cabo simultáneamente. De manera similar, Raj *et al* ⁶⁶ determinaron estos metales y otros dos (Cu y Zn) con la misma técnica y método; sin embargo, su trabajo difirió del actual por el uso de buffer acetato de amonio y no buffer acetato de sodio.

3.3.1. Tamaño de partícula

Se evaluó previamente la capacidad de biosorción de las tres fracciones obtenidas para determinar con cual trabajar en toda la investigación. Se encontró, en cuanto al porcentaje de biosorción, que la fracción 1 removió un 91.40 y 81.18 %; la fracción 2, 95.16 y 82.87 %; y la fracción 3, 94.36 y 86.99 %, de Cd (II) y Pb (II) respectivamente. Además, se realizó un análisis de varianza a las 3 fracciones con cada ion metálico y se obtuvo un valor de P de 0.0523 (no había diferencia significativa) para Cd (II) y 0.0096 (si había diferencia significativa) para Pb (II). Debido a esto, se empleó el test t-student para comparar la fracción 2 y 3 para Pb (II) y se encontró un valor de P de 0.0179, indicando que sí existía diferencia significativa entre ambos. Por tal motivo, se decidió trabajar con las dos fracciones pequeñas (2 y 3) que fueron las que mostraron mayor capacidad de biosorción de los metales en cuestión; la fracción 2 para los ensayos preliminares y la fracción 3 (mayor porcentaje de remoción) para el diseño experimental, cinética, isotermas y desorción.

3.3.2. Tratamiento de la muestra

Se comparó la capacidad de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en los residuos según su tratamiento para determinar si éste tenía algún efecto en la biosorción, mejorándola o minimizándola. Los tratamientos fueron ácido (HCl), alcalino (NaOH) y relativamente neutro (H₂O destilada); que alcanzaron porcentajes de biosorción para Cd (II) de 85.56, 94.35 y 93.44 %, respectivamente.

Para el caso de la biosorción de Pb (II) se obtuvo 85.37, 87.95 y 85.58 %, respectivamente. A partir de estos datos, se realizó un análisis de

varianza para los tres tratamientos con cada ion metálico. Para el Cd (II), se obtuvo un valor de P de 0.00009 (existía diferencia significativa) y 0.2638 (no existía diferencia significativa) para Pb (II). Por tal motivo, se comparó el tratamiento con H₂O destilada y NaOH con el test t-student para Cd (II), encontrando un valor de P de 0.1527 que indicó que no existía diferencia significativa en el uso de ambos tratamientos. Sin embargo, se decidió trabajar con los residuos tratados sólo con agua destilada porque un tratamiento alcalino genera un costo adicional para las industrias que deseen aplicar este método para la eliminación de metales pesados de sus efluentes empleando el residuo de *Phaseolus vulgaris* L.

También Calero *et al*⁶⁷ evaluaron el efecto de diferentes tratamientos en la biosorción de Pb (II) en los residuos de la industria olivera (hueso de aceituna, alpeorujo y el ramón del olivo) y con titulaciones potenciométricas determinaron que el tratamiento con NaOH aumentaba considerablemente la concentración de los sitios activos en la superficie del residuo, manifestándose en el aumento en la capacidad de biosorción de Pb (II). Además, encontraron que para el caso del alpeorujo y ramón, el tratamiento con HCl y agua destilada eliminaba los componentes solubles de los residuos y así la concentración de sitios activos era menor.

3.3.3. Tiempo de contacto

Previo a la optimización del proceso de biosorción, se consideró evaluar el tiempo óptimo al que se obtuvo el máximo porcentaje de biosorción de los metales pesados en estudio; es así que el proceso se efectuó durante 120 min, extrayendo alícuotas cada determinado tiempo (0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 80 y 120 min). Este procedimiento se realizó por triplicado y los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5; y las gráficas de los mismos con determinados comportamientos en las Fig.8 y 9 para Cd (II) y Pb (II), respectivamente.

Tabla 4. Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto para Cd (II)

Tiempo, min	Concentración, µg/L			Desviación estándar	Promedio	Promedio, mg/L	Remoción, %
	R1	R2	R3				
0	1003.166	1000.978	1000.978	1.2631	1001.708	1.0017	0
2	312.523	321.731	263.605	31.242	299.2863	0.2993	70.12
4	204.3715	161.104	155.395	26.7811	173.6235	0.1736	82.67
6	136.902	120.95	130.285	8.0145	129.379	0.1294	87.08
8	113.868	106.443	98.645	7.6123	106.3187	0.1063	89.39
10	92.302	91.181	80.604	6.4546	88.029	0.088	91.21
20	65.243	68.315	61.3675	3.4815	64.9752	0.065	93.51
40	57.55	45.581	48.393	6.2585	50.508	0.0505	94.96
80	46.494	39.466	41.24	3.6548	42.4	0.0424	95.77
120	40.879	38.874	39.205	1.0749	39.6527	0.0397	96.04

Como se puede apreciar, en ambos casos el proceso alcanzó su máximo porcentaje de biosorción rápidamente, a los 2 min ya había logrado más de 70 % de biosorción; y a partir de los 20 min tuvo una tendencia constante, pero para asegurarnos que el tiempo era el adecuado se decidió utilizar un tiempo óptimo de 30 min para todos los ensayos posteriores.

Tabla 5. Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto para Pb (II)

Tiempo, min	Concentración, µg/L			Desviación estándar	Promedio	Promedio, mg/L	Remoción, %
	R1	R2	R3				
0	1070.211	1068.972	1068.972	0.7156	1069.385	1.0694	0
2	214.8575	211.485	126.171	50.2579	184.1712	0.1842	82.78
4	103.085	104.265	89.007	8.4891	98.7857	0.0988	90.76
6	88.465	78.655	79.036	5.5571	82.052	0.0821	92.33
8	79.574	74.221	73.287	3.3925	75.694	0.0757	92.92
10	69.659	69.918	69.672	0.1459	69.7497	0.0697	93.48
20	60.159	64.817	68.946	4.3962	64.6407	0.0646	93.96
40	74.088	60.33	69.791	7.0387	68.0697	0.0681	93.63
80	69.559	58.775	64.71	5.4011	64.348	0.0643	93.98
120	63.246	62.222	62.752	0.5121	62.74	0.0627	94.13

En cuanto al cadmio, Krika *et al*⁷² estimaron que el tiempo al cual se alcanzaba el equilibrio era 60 min; y Ding *et al*¹⁴ establecen un tiempo aún más corto al tomado en este trabajo, 5 min para remover Cd (II) utilizando paja de arroz.

En la biosorción de ambos metales (Cd y Pb) utilizando otro tipo de residuos, Pacheco *et al*¹⁸ reportaron que el residuo de café necesitaba 90 min para alcanzar el equilibrio del proceso de biosorción.

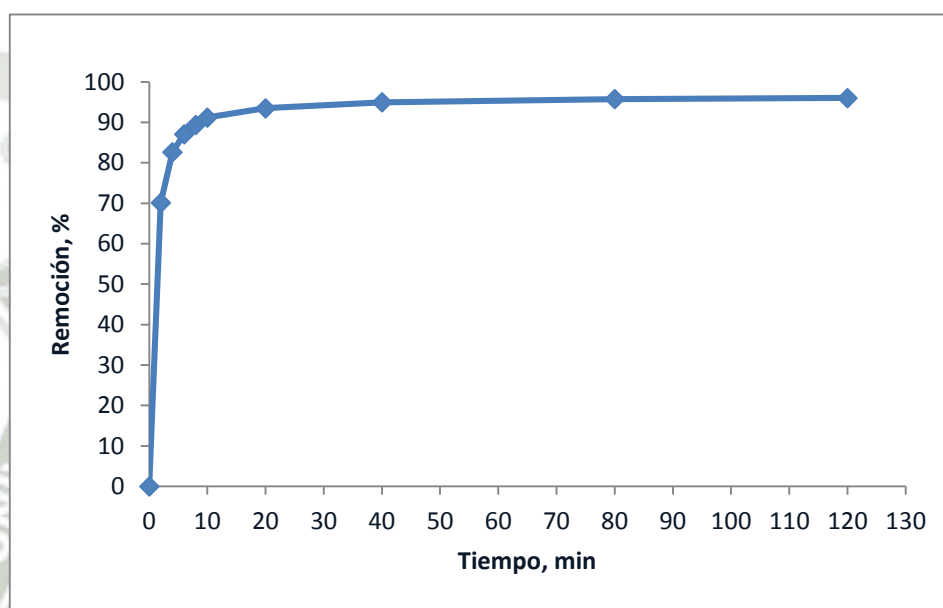


Fig. 8. Biosorción de Cd (II) con respecto al tiempo

Ozcan *et al*¹⁷ quienes trabajaron también con residuo de frejol y Pb (II), corroboraron que este proceso alcanza el equilibrio a los 20 min. Al igual que el estudio de Blanco *et al*⁷³ utilizando vidrio volcánico para la biosorción de Pb (II).

Sin embargo, en otra investigación realizada por Şencan *et al*²⁰ trabajaron con un tiempo óptimo de 90 min utilizando residuo de nueces y Ore *et al*⁶⁴ usando marlo de maíz. Por el contrario, Suhaimi *et al*¹⁶ emplearon 180 min con hojas de maíz y Srivastava *et al*²⁶ donde utilizan el mismo residuo de frejol para remover Cr (VI) de aguas, determinaron que el tiempo de equilibrio también era 180 min.

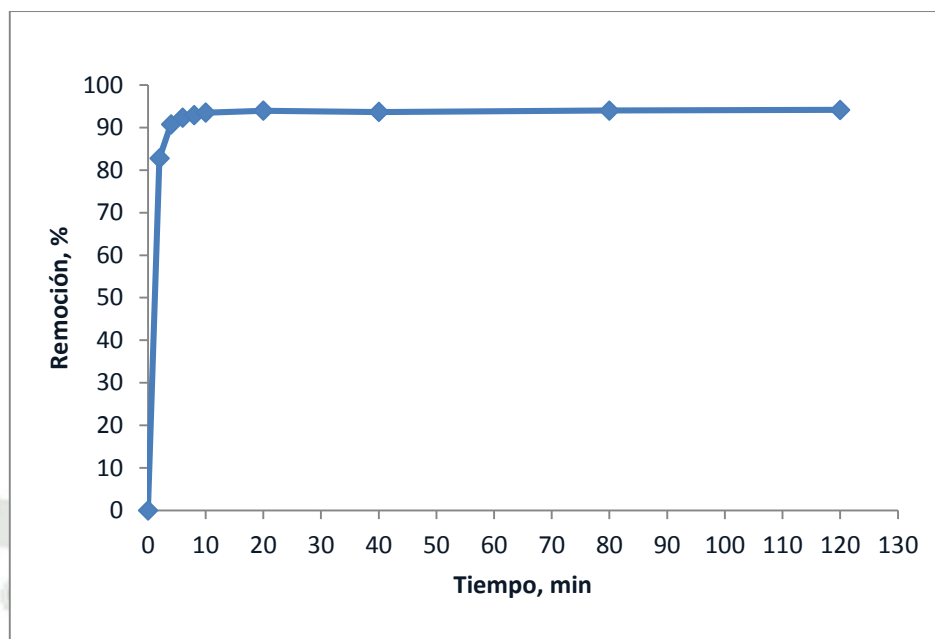


Fig. 9. Biosorción de Pb (II) con respecto al tiempo

3.3.4. Buffer vs H₂O tamponada

El desarrollo de los estudios experimentales involucró el control del pH durante todo el proceso de biosorción, por ser éste uno de los factores a evaluar.

Por tal motivo, se verificó si era posible utilizar un buffer (buffer acetato 0.1 M) para mantener constante el pH o si éste podía interferir en el proceso de manera negativa (disminuyendo la biosorción de los metales); de ser el caso, también se evaluó el uso sólo de agua tamponada con HNO₃ o NaOH para alcanzar los respectivos valores de pH.

Además, se trabajó con tres concentraciones diferentes de Cd (II) y Pb (II), cada una por separado (1, 10 y 20 mg/L) para analizar el comportamiento y la posible influencia de los compuestos presentes en el buffer.

Tabla 6. Comparación del proceso de biosorción de Cd (II) utilizando buffer acetato y agua tamponada

Concentración inicial, mg/L	1		10		20	
	Agua	Buffer	Agua	Buffer	Agua	Buffer
Remoción, %	93.8	60.52	91.92	63.11	89.35	56.13
	94.02	63.95	92.23	60.66	88.97	56.02
	93.09	61.87	91.24	61.68	89.48	57.59
D.S.	0.4852	1.7297	0.509	1.2279	0.2639	0.877
Promedio	93.64	62.12	91.8	61.82	89.27	56.58
P estadístico	0.0009		0.0008		0.0002	

Los resultados de este estudio se muestran en las tablas 6 y 7. La comparación de estos se realizó estadísticamente, recurriendo a la prueba t para determinar si existía diferencia significativa entre el porcentaje de biosorción alcanzado para cada metal empleando buffer acetato o agua tamponada.

Comparando el porcentaje de biosorción de Cd (II) a las tres concentraciones fijadas, todas mostraron diferencias estadísticamente significativas por haberse obtenido valores de P menores a 0.05 (se aceptó la hipótesis alternativa, donde ambos grupos eran diferentes). Además, a simple vista se observó que la biosorción disminuye drásticamente cuando se empleó buffer acetato en el proceso (Tabla 6).

Debido a esto, todo el estudio se realizó con agua tamponada (ajuste de pH con NaOH y HNO₃), que mantuvo el pH durante todo el proceso (\pm 0.05). Kumar ⁷⁴ en su trabajo de biosorción de cadmio con paja de arroz pretratada, también ajustó el pH de las soluciones con NaOH y HNO₃. Sin embargo, en varios trabajos de biosorción ^{14, 63, 75} sólo ajustan y verifican el pH inicial con HCl y NaOH lo que podría inducir a un error, porque en el presente trabajo el pH variaba en más de 3 unidades de pH al agregarle el biosorbente.

Tabla 7. Comparación del proceso de biosorción de Pb (II) utilizando buffer acetato y agua tamponada

Concentración inicial, mg/L	1		10		20	
	Agua	Buffer	Agua	Buffer	Agua	Buffer
Control de pH						
Remoción, %	77.94	85.2	93.53	89.61	94.97	91.33
	81.34	81.62	93.55	90.06	94.54	91.92
	81.43	84.41	93.38	90.98	94.79	91.1
D.S.	1.9878	1.884	0.0942	0.697	0.2164	0.4235
Promedio	80.24	83.74	93.49	90.22	94.76	91.45
P estadístico	0.2266		0.0186		0.0109	

Para el Pb (II), ocurrió lo mismo; es decir, hubo diferencia estadísticamente significativa para las concentraciones de 10 y 20 mg/L, excepto para 1 mg/L donde no se observó diferencia significativa porque el valor de P fue mayor a 0.05 ($P=0.2266$) como se muestra en la Tabla 7.

En este caso, la variación del porcentaje de biosorción fue menor pero aun así se decidió ajustar el pH con NaOH y HNO₃. De manera similar en la biosorción de Pb (II), Ozcan *et al*¹⁷ con *Phaseolus vulgaris* L.; y Ortega y Garcia⁷⁶ con carbón activado en polvo, emplearon HNO₃ para ajustar el pH; a diferencia de Oré *et al*⁶⁴ que trabajaron con marlo de maíz para remover Pb (II) ajustando el pH con HCl.

3.4. Determinación de los valores óptimos para los principales factores involucrados en el proceso de biosorción.

La influencia de cada factor tomado en cuenta para el presente estudio se determinó inicialmente con el desarrollo del diseño experimental de cribado y luego con el de optimización, como se explica más adelante. Con el tiempo óptimo ya determinado, se procedió a realizar todos los ensayos del diseño experimental de cribado tanto para Cd (II) como Pb (II) y aleatoriamente para reducir el error experimental. Luego de obtenidos los resultados, fueron procesados en el programa estadístico STATGRAPHICS

para identificar los factores e interacciones significativas para el sistema donde se desarrolló el proceso de biosorción.

Tabla 8. Resultados experimentales del cribado para Cd (II)

Ensayos	Concentración inicial	Concentración final	Remoción
	µg/L	µg/L	%
1	10387.2260	1663.3280	83.99
2	10815.3600	820.0990	92.42
3	1001.4210	274.2280	72.62
4	928.6000	60.3100	93.51
5	926.9660	280.5800	69.73
6	10147.9730	2462.5130	75.73
7	9105.8910	684.4410	92.48
8	917.7590	55.2610	93.98
9	10147.9730	1691.8530	83.33
10	9105.8910	792.1250	91.3
11	926.9660	298.5240	67.8
12	917.7590	59.3510	93.53
13	926.9660	170.8910	81.56
14	10147.9730	2564.5300	74.73
15	9105.8910	635.6810	93.02
16	917.7590	137.6430	85
17	9663.7410	1715.3680	82.25
18	9650.2510	778.7900	91.93
19	886.9550	229.0450	74.18
20	742.6720	59.3000	92.02
21	1001.4210	157.2080	84.3
22	10387.2260	2466.7540	76.25
23	10815.3600	670.2490	93.8
24	928.6000	129.8530	86.02

3.4.1. Diseño experimental de cribado para Cd (II)

Los datos de la tabla 8 muestran el análisis voltamperométrico para determinar la concentración inicial y final; y el porcentaje de biosorción calculado con los valores anteriores. El máximo porcentaje encontrado fue de 93.98 y el mínimo, 67.80 %. Las condiciones del primero fueron pH de 5, concentración del residuo de frejol de 5 g /L y una concentración inicial de Cd (II) de 1 mg/L; y el segundo, pH de 5,

5 g/L de residuo y 1 mg/L de Cd (II). Esto podría indicar que el factor más importante en este proceso, específicamente para Cd (II), fue el pH sin tomar en cuenta el análisis estadístico.

Tabla 9. Análisis de varianza para la biosorción de Cd (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	1240.42	1	1240.42	104.18	0
B:Adsorbente	157.901	1	157.901	13.26	0.002
C:Concentración inicial	56.98	1	56.98	4.79	0.043
AB	28.4708	1	28.4708	2.39	0.1404
AC	9.62667	1	9.62667	0.81	0.3811
BC	3.03882	1	3.03882	0.26	0.6199
Error total	202.416	17	11.9068		
Total (corr.)	1698.85	23			

Luego se realizó un análisis estadístico, identificando que los factores principales fueron el pH, la concentración del biosorbente y la concentración inicial como se aprecia en la Tabla 9.

Además arrojó un valor de R-cuadrado de 88.08 % y un R-cuadrado ajustado de 83.88 % con un error estándar de 3.4506. Con respecto al R-cuadrado, el que nos interesó fue el R-cuadrado ajustado porque éste aumenta a medida que el sistema en mención se vuelve aún más específico; sin embargo, el R-cuadrado se incrementa a razón del aumento del número de variables en el sistema, sean éstas significativas o no.

El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 0.05 ($P=0.6279$), no hubo indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%. En otras palabras, los experimentos sí fueron realizados de forma aleatoria sin seguir ningún patrón.

En la Fig.10 se observa el diagrama de Pareto, el cual permite determinar en qué medida afectó cada variable al sistema donde se llevó a cabo el proceso de biosorción. La influencia de cada una de éstas se muestra de forma decreciente y en forma ordenada, iniciando con el pH, continuando con la concentración del biosorbente y finalizando con la concentración inicial del metal; todas con su valor más alto. Sus interacciones fueron irrelevantes (no significativas) debido a que sólo afectan en un 20 % al sistema, a diferencia de las dos primeras que influyen en un 80 % (Ley de Pareto).

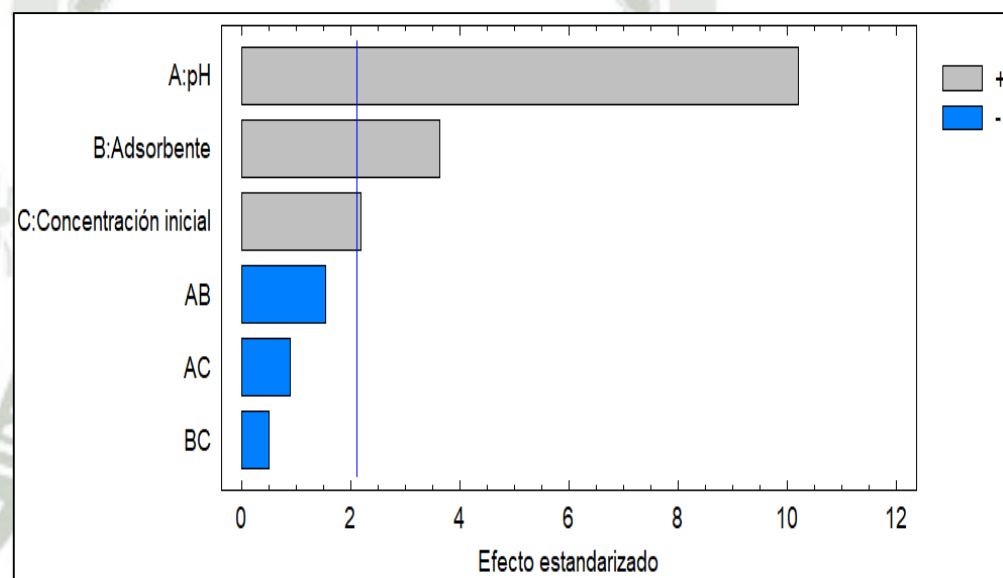


Fig. 10. Diagrama de Pareto estandarizado para la biosorción de Cd (II)

Por su parte en la gráfica de efectos principales (Fig.11), se evidenció la fuerte influencia del pH del sistema por su notable tendencia positiva, lo que indicó que a medida que se incrementó el pH en el rango con el que se trabajó (3.5 - 5 mg/L), el porcentaje de biosorción fue aún mayor. Algo similar ocurrió con la concentración del biosorbente, su tendencia también fue positiva pero no tan drástica, lo que reveló que la biosorción se ve favorecida a medida que se aumenta esta concentración. Con respecto a la concentración inicial del ion metálico, ésta mostró una influencia similar a la concentración del biosorbente y se corroboró con el análisis de varianza y el diagrama de Pareto.

La concentración de los iones metálicos es un factor tomado en cuenta en la mayor parte de trabajos relacionados con la biosorción de metales pesados. Tal es el caso de Singh *et al*⁶³, que a diferencia del presente estudio, encontraron que al aumentar la concentración de Cd (II), disminuía el porcentaje de biosorción pero usando concentraciones más elevadas (100, 125 y 150 mg/L); esto podría deberse principalmente a la saturación del residuo de arroz empleado. Lo mismo ocurrió con Awwad *et al*⁷⁵ donde utilizaron residuos de níspero para la biosorción de Cd (II) para concentraciones iniciales de 10 a 40 mg/L.

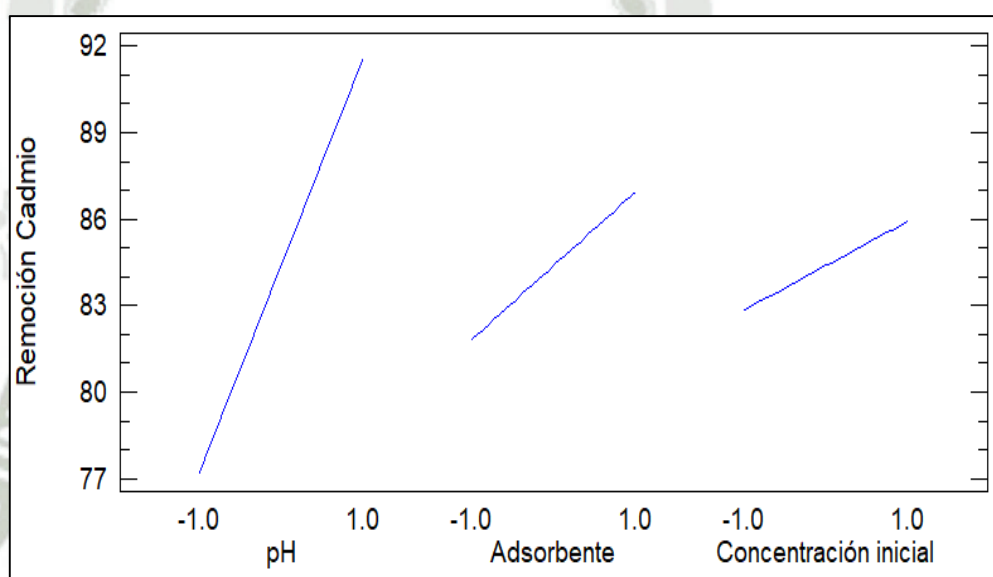


Fig. 11. Efectos principales para la biosorción de Cd (II)

No obstante, utilizando corteza de pino para el mismo fin, determinaron que se incrementaba el consumo y por ende la biosorción al aumentar la concentración de Cd (II) de 20 a 1000 mg/L (Al-Asheh *et al*⁷⁷).

La gráfica de interacciones (Fig.12) confirmó lo evidenciado y expuesto anteriormente. Todas las interacciones, incluyendo la interacción pH-concentración del biosorbente (AB), la interacción concentración inicial del metal-pH (AC) y la interacción concentración de biosorbente-concentración del ion metálico (BC); no fueron significativas para este proceso de biosorción en cuanto al Cd (II).

Entonces podemos deducir que el pH afectó al sistema en mayor grado. En este caso, se trabajó con un rango de pH que varió de 3.5 a 5. No se trabajó con un pH mayor a 5 porque a valores mayores precipitan los iones Cd (II) por la formación de compuestos insolubles o por la formación de complejos hidroxilos solubles ⁷⁴ donde el cadmio no se encuentra como Cd (II) (Ver Fig.1); ni con valores menores a 3.5 porque a pH bajo hay gran cantidad de H⁺ que compiten con los iones Cd (II) presentes en la solución por los sitios de biosorción del biosorbente ⁷⁴ o porque se podría protonar la superficie del residuo y evitar que se unan a ésta los cationes metálicos (Cd (II)) ¹⁴.

La biosorción de Cd (II) mejoró a un pH cercano a 5 como en algunos trabajos relacionados con éste. ^{24, 77-78}

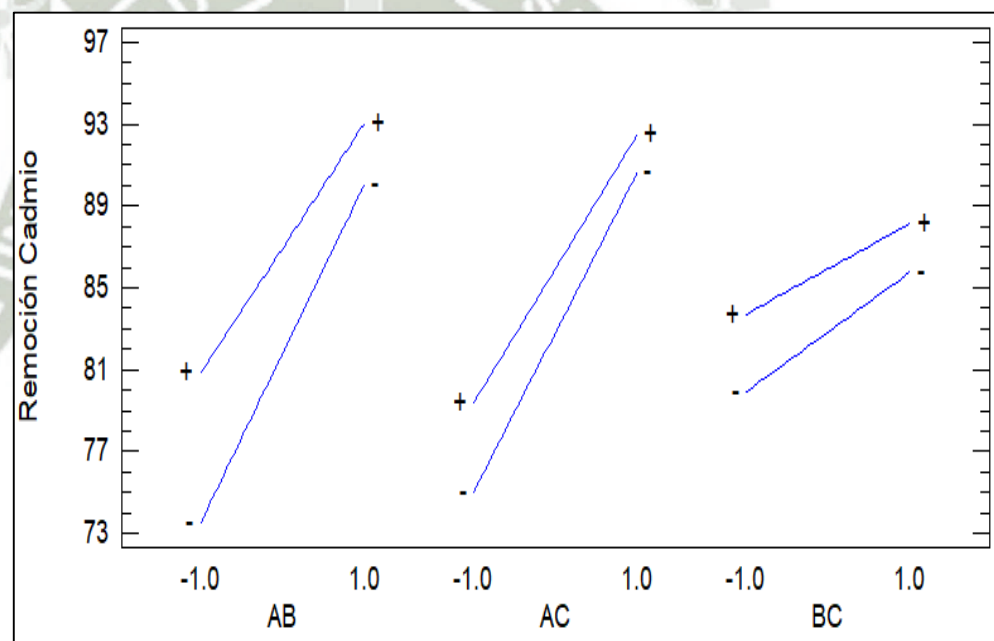


Fig. 12. Gráfica de interacción para la biosorción de Cd (II)

3.4.2. Diseño experimental de cribado para Pb (II)

Para el Pb (II), luego del desarrollo de los experimentos y el análisis voltamperométrico de éstos, se obtuvo los resultados contenidos en la Tabla 10. Como se aprecia, el máximo porcentaje de biosorción alcanzado fue de 96.60 % para un pH de 3.5, 5 g/L de biosorbente y 10 mg/L de Pb (II); y 23.18 %, el mínimo a un pH de 3.5, 10 g/L de

biosorbente y 1 mg/L de Pb (II). Estas condiciones sugirieron que probablemente el pH no es factor un relevante para la biosorción de Pb (II) a diferencia de la concentración de biosorbente y la concentración inicial del metal.

Tabla 10. Resultados experimentales del cribado para Pb (II)

Ensayo	Concentración inicial µg/L	Concentración Final µg/L	Remoción %
1	9272.2070	645.5240	93.04
2	9353.9060	2779.0180	70.29
3	969.8600	558.1490	42.45
4	1017.1200	309.1590	69.6
5	1003.5080	770.9000	23.18
6	9958.9460	386.5610	96.12
7	10010.7490	669.9660	93.31
8	1039.4590	478.1010	54
9	10438.2780	434.6580	95.84
10	9520.0190	772.9940	91.88
11	1031.6040	511.0170	50.46
12	1074.4990	281.5510	73.8
13	969.8600	667.7620	31.15
14	9272.2070	315.1250	96.6
15	9353.9060	1908.5140	79.6
16	1017.1200	291.7460	71.32
17	9958.9460	336.4670	96.62
18	10010.7490	631.1680	93.7
19	1003.5080	382.3700	61.9
20	1039.4590	553.9580	46.71
21	1077.0660	680.8830	36.78
22	10590.2810	438.7190	95.86
23	10587.5410	588.1910	94.44
24	1095.4700	510.0910	53.44

Sin embargo, realizado el análisis estadístico de los resultados, se identificó como factores significativos a la concentración inicial del ion metálico y a su interacción con el pH porque ambos mostraron un valor

de P menor a 0.05 como se observa en la Tabla 11 que se muestra más adelante.

También se obtuvo un R-cuadrado de 88.33 %; R-cuadrado ajustado de 84.21 %, siendo éste el que mejor explicó la tendencia de los datos para el sistema, un valor relativamente bajo considerando que lo ideal sería conseguir un valor cercano a 100 %, pero por tratarse de un estudio experimental es poco probable alcanzarlo.

Asimismo, se obtuvo un error estándar de 9.5542 y el Estadístico Durbin-Watson arrojó un valor de P mayor a 0.05 ($P=0.7706$) lo que reveló que no existía una posible correlación serial al nivel de significancia del 5 %.

Tabla 11. Análisis de varianza para la biosorción de Pb (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	216.54	1	216.54	2.37	0.1419
B:Adsorbente	80.4834	1	80.4834	0.88	0.3609
C:Concentración inicial	9700.66	1	9700.66	106.27	0
AB	334.581	1	334.581	3.67	0.0725
AC	1258.75	1	1258.75	13.79	0.0017
BC	153.773	1	153.773	1.68	0.2116
Error total	1551.8	17	91.2822		
Total (corr.)	13296.6	23			

Para comprobar lo expuesto, se decidió recurrir a la gráfica de residuos versus el orden de corrida (Fig.13) para confirmar que no hubo ningún patrón que pudo detectarse y decir que los experimentos se realizaron aleatoriamente.

Como se muestra, esta gráfica no siguió ningún patrón definido lo que significa que los experimentos se realizaron correctamente, en un orden aleatorio para evitar una posible manipulación de resultados.

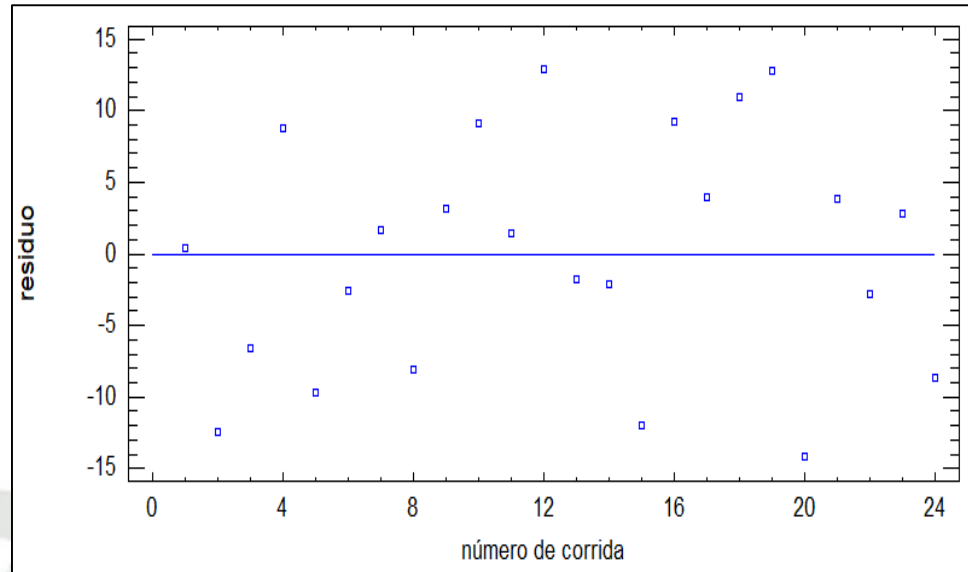


Fig. 13. Gráfica de residuos para la biosorción de Pb (II)

En el diagrama de Pareto (Fig.14), se comprobó que los factores significativos fueron la concentración inicial del ion metálico y la interacción concentración inicial-pH (AC) como en el análisis de varianza, porque estos dos afectaron la biosorción en un 80 %.

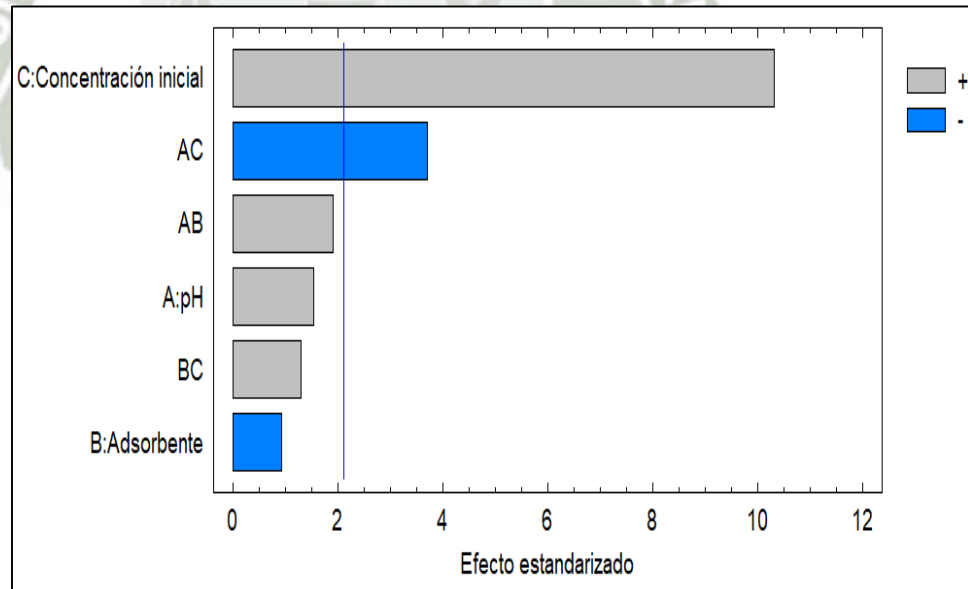


Fig. 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la biosorción de Pb (II)

La tendencia e influencia de cada factor se ve reflejada en la gráfica de efectos principales. En la Fig.15 se identificó que la variación del pH no afectó drásticamente al sistema, su tendencia positiva mostró que a

medida que se aumentó el pH, la biosorción mejoró, pero no de manera significativa. Por ejemplo, a un pH de 3.5 se alcanzó un 68 % de biosorción y con un pH de 5 se logró un 75 % (una diferencia de 7 %). La concentración de biosorbente también tuvo una influencia no significativa pero con una tendencia negativa. La concentración inicial del metal fue la que mostró también una tendencia positiva pero más drástica; a medida que se aumentó los valores de estos factores, se incrementó la biosorción. Por ejemplo, cuando se incrementó la concentración inicial de Pb (II) de 1 a 10 mg/L, la biosorción aumentó en un 40 % aproximadamente.

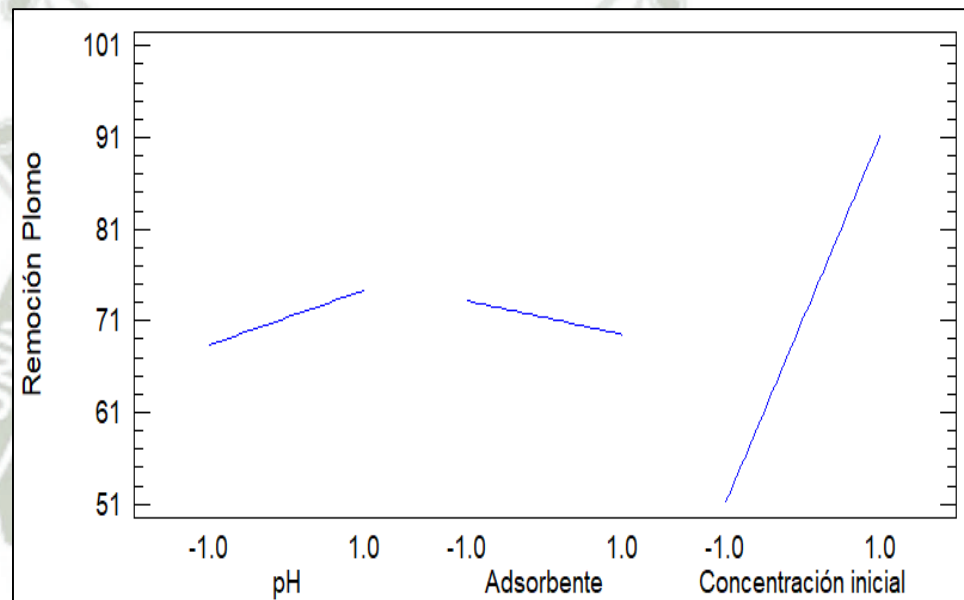


Fig. 15. Gráfica de efectos principales para la biosorción de Pb (II)

La interacción significativa se dio entre el pH y la concentración inicial de Pb (II) (AC) y en menor grado entre pH y concentración del biosorbente (AB) (ver Fig.16). Esta gráfica explica como al variar el pH de valores bajos a altos, cuando se utilizó una concentración de 10 g/L de biosorbente, se logró remover un 78 % de Pb (II); en cambio cuando se usó 5 g/L de biosorbente, se alcanzó un porcentaje de biosorción de 74. Con respecto a la interacción (AC), al disminuir el pH y utilizar la mayor concentración de Pb (II) se obtuvo una variación decreciente del porcentaje de biosorción (de 96 a 88 % aprox.); y al

aumentar el pH empleando la menor concentración de Pb (II), aumentó la biosorción de 40 % a 62 %.

Por otro lado, el estudio de la biosorción de Pb (II) con carbón activado de Castellar y Garcia ⁷⁶ mostró que al aumentar la concentración de biosorbente de 5 a 10 g/L, el porcentaje de biosorción se incrementó desde 93 hasta 99.6 %; lo que relacionaron con la disponibilidad de más sitio activos cuando se aumenta la masa de carbón activado, fijándose una mayor cantidad de iones Pb (II) a la superficie del biosorbente.

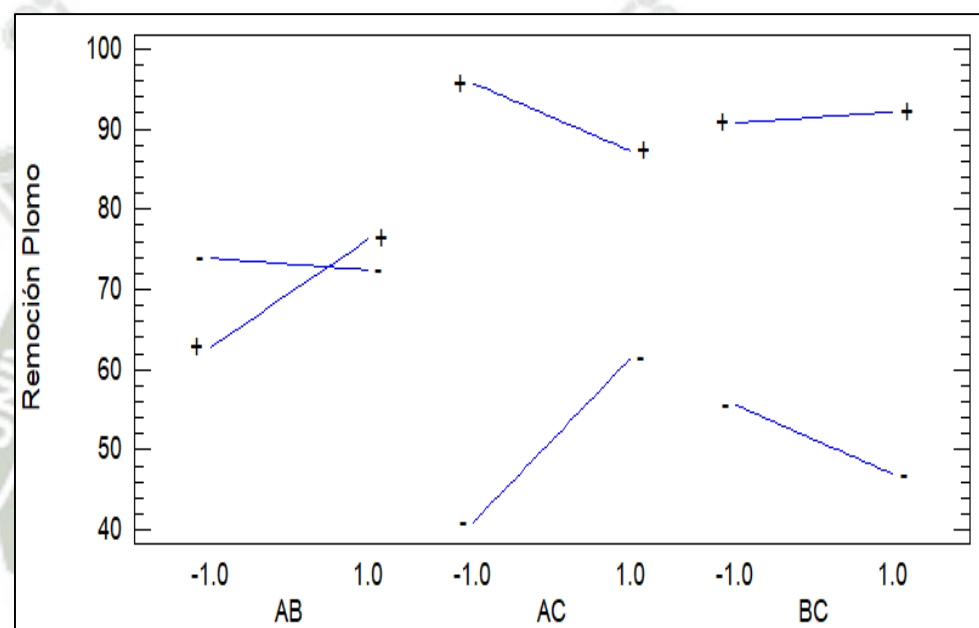


Fig. 16. Gráfica de interacciones para la biosorción de Pb (II)

Por lo tanto, se alcanzó el mayor porcentaje de biosorción a un pH cercano a 5, empleando 5 g/L de biosorbente y 10 mg/L de Pb (II). Ozcan *et al* ¹⁷ también determinaron que el pH óptimo para la biosorción de Pb (II) utilizando *Phaseolus vulgaris L.* fue de 5 pero fijaron la concentración de biosorbente a 4 g/L. De igual manera, Oré *et al* ⁶⁴ utilizaron los mismos valores de pH y concentración de biosorbente para remover Pb (II) con marlo de maíz. Empero, otros trabajos de biosorción de Pb (II) como Singh *et al* ⁷⁹ alcanzaron el

máximo porcentaje de biosorción (98.4 %) a un pH de 6.5 empleando el salvado de maíz.

3.4.3. Diseño de optimización

Basándonos en los datos obtenidos a partir de los experimentos desarrollados para este diseño experimental, se tomaron las mismas variables que se aprecian en la Tabla 3 debido a que en la biosorción de Cd (II) las variables significativas (pH, concentración de biosorbente y concentración inicial) fueron distintas a las del Pb (II) (concentración inicial y la interacción de ésta con el pH); y uno de los objetivos de este estudio fue determinar los valores óptimos de cada factor para el proceso de biosorción de ambos metales a la vez (optimización dual).

Además, el Cd (II) y Pb (II) se incluyen en el grupo prioritario de los metales para la eliminación y/o recuperación, en relación con la asociación del riesgo ambiental y el agotamiento de las reservas; asimismo, la contaminación por Cd (II) y Pb (II) ha sido reconocida como un riesgo potencial para el aire, suelo y agua.⁸⁰

3.4.3.1. Optimización de Cd (II)

En la Tabla 12 se muestran los resultados experimentales del diseño de Superficie de Respuesta para Cd (II), expresados en porcentaje de biosorción y capacidad adsortiva (mg/g). Los ensayos que tuvieron mayor biosorción y capacidad adsortiva fueron el N° 5 (pH de 5, 5 g/L de biosorbente y 10 mg/L de concentración inicial de Cd (II)) que logró un 91.75 % y 1.7294 mg/g; y el ensayo N° 12 (pH de 4.25, 7.5 g/L de biosorbente y 13.5 mg/L de concentración inicial de Cd (II)) que alcanzó un 94.73 % y 1.6935 mg/g.

A diferencia de los valores encontrados, Izanloo y Nasseri⁸¹ reportaron una capacidad de biosorción mucho mayor de 11.43 mg/g con 4 g/L de biosorbente (conos de pino) a una temperatura de 30 °C tal y como se trabajó en la presente investigación, para la biosorción de Cd (II). Saikaew *et al*²⁵ consiguieron la máxima capacidad de biosorción de

21.83 mg/g a un pH de 5 usando cáscara de toronja con el mismo metal.

Tabla 12. Resultados del diseño de optimización para Cd (II)

Ensayo	Concentración inicial	Concentración final	Remoción	Capacidad adsortiva, q
	mg/L	mg/L	%	mg/g
1	5.6266	0.3194	94.32	0.7076
2	0.9059	0.2489	72.53	0.1314
3	5.6266	0.3983	92.92	0.6971
4	0.9555	0.0618	93.54	0.0894
5	9.4248	0.7776	91.75	1.7294
6	0.9059	0.1717	81.05	0.0734
7	9.966	2.6632	73.28	1.4606
8	0.9318	0.1206	87.06	0.1622
9	9.4248	0.7311	92.24	0.8694
10	11.1615	1.5081	86.49	0.9653
11	5.4619	0.4538	91.69	0.4173
12	13.4068	0.7059	94.73	1.6935
13	5.5287	0.4184	92.43	0.5355
14	5.5287	0.4934	91.08	0.6351
15	5.5122	0.3759	93.18	0.6848
16	5.4619	0.6416	88.25	1.6068
17	5.2195	2.1614	58.59	0.4078
18	0.1757	0.0916	47.86	0.0112

Capacidades de biosorción aún mayores encontraron Perez-Marin *et al*⁸² cuando utilizaron residuos de naranja provenientes de la industria del juego de naranja, éstas oscilaron entre 44.96 y 48.34 mg/g en rangos de pH de 4 a 6 empleando una concentración inicial de Cd (II) de 100 mg/L y 4 g/L de biosorbente. Asimismo, Bhatnagar *et al*⁸³ alcanzaron una capacidad de biosorción máxima de 37.8 mg/g a 25 °C al emplear un lodo metálico (residuo de la industria de electrodeposición) para

remover Cd (II) de una solución acuosa proponiendo que este lodo sea destinado a la preparación de cemento por inmovilización.

Según el análisis de varianza (Tabla 13) los factores que más afectaron al proceso fueron el pH, la concentración inicial de Pb (II) y el efecto cuadrático de ambos. De igual manera, Saikaew *et al*²⁵ concluyeron que el proceso de biosorción de cadmio con cáscara de toronja fue dependiente del pH de la solución y la concentración inicial del ion metálico, además del tiempo de contacto. También, los datos arrojaron un R-cuadrado de 76.80 %, un R-cuadrado ajustado de 67.14 % con un error estándar de 7.64. Por otro lado, el estadístico Durbin-Watson corroboró que los experimentos se realizaron aleatoriamente debido a que el valor de P fue mayor a 0.05 ($P=0.7237$).

Tabla 13. Análisis de varianza para Cd (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	888.565	1	888.565	15.23	0.0021
B:Adsorbente	84.3597	1	84.3597	1.45	0.2524
C:Concentración inicial	606.108	1	606.108	10.39	0.0073
AA	321.694	1	321.694	5.51	0.0369
CC	562.369	1	562.369	9.64	0.0091
Error total	700.25	12	58.3541		
Total (corr.)	3018.64	17			

Estos mismos valores coincidieron con los mostrados en el diagrama de Pareto (Fig.17), donde se observó que los valores más altos de pH y concentración inicial, al igual que el efecto cuadrático de pH que se muestra como AA y también de la concentración inicial como (CC), son los que influyeron significativamente en el proceso de biosorción, en un 80 %. La influencia significativa del pH y la concentración inicial de Cd (II) también fue reportada por Gupta *et al*²², ellos demostraron que la cantidad total de Cd (II) adsorbido aumentó con el incremento de las concentraciones iniciales de Cd (II) y que esto a su

vez pudo haber proporcionado mayor fuerza motriz para los iones desde la solución a los biosorbentes.

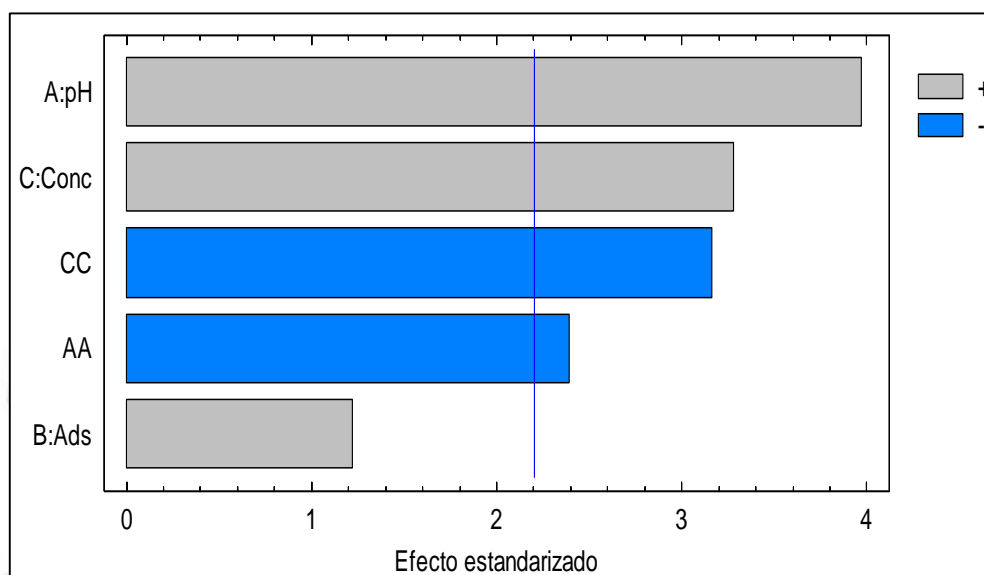


Fig. 17. Diagrama de Pareto estandarizada para Cd (II)

En la Fig.18 se muestran los efectos principales de cada factor involucrado en la biosorción de Cd (II). El pH tuvo una tendencia positiva, el máximo porcentaje de biosorción (96 % aproximadamente) se alcanzó a medida que se aumentó el valor de éste; pero como se aprecia es probable que si se aumentaba aún más el pH, la biosorción se mantendría constante o disminuiría después de lograr la máxima biosorción. Gupta *et al*²² indicaron que el proceso de biosorción de Cd (II) usando cáscara de naranja con nanopartículas de Fe₂O₃ era dependiente del pH como en este caso; su trabajo reveló que la capacidad de biosorción fue baja a pH más bajos (pH 2) con una biosorción de 42.38 % la cual se incrementó hasta un 96 % a un pH de 7.

La concentración inicial de Cd (II) también mostró una tendencia muy similar a la del pH logrando una máxima biosorción alrededor del 95 %. Este mismo comportamiento se evidenció en la investigación realizada por Kumar *et al*¹³ cuando emplearon la cáscara de nuez anacardo para remover Cd (II) de una solución acuosa, comprobando que un incremento en la concentración de Cd (II) de 10 a 50 mg/L

originaba una disminución en el porcentaje de biosorción de 80.13 a 66.57 % y un aumento en la capacidad adsortiva de 2.671 a 11.095 mg/g, lo que atribuyeron a la saturación de los sitios activos disponibles del biosorbente en mención bajo cierta concentración de Cd (II).

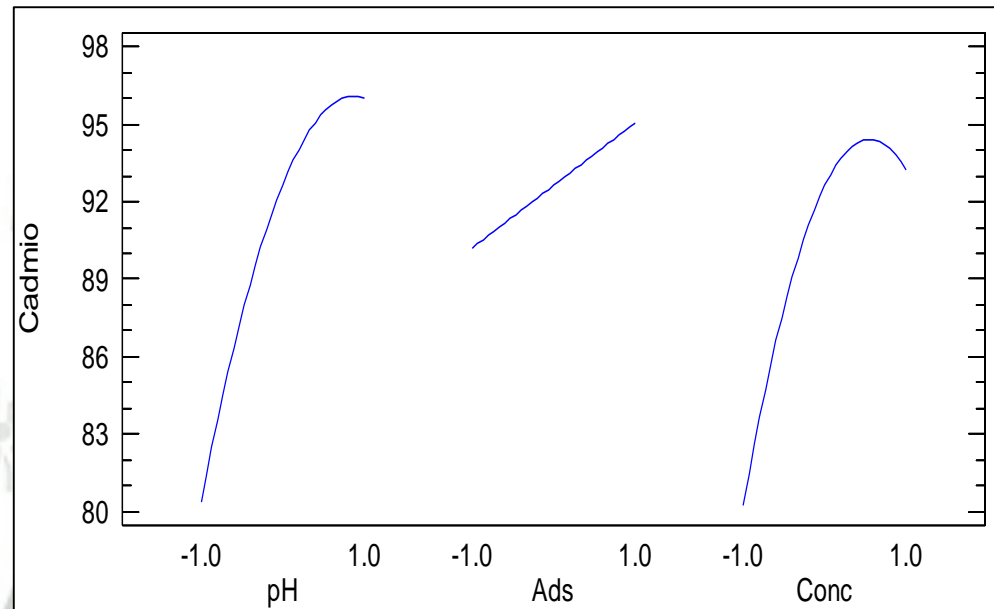


Fig. 18. Gráfica de efectos principales para Cd (II)

Por el contrario, la concentración del biosorbente presentó una tendencia también positiva pero lineal a diferencia de los dos factores anteriores; es decir, si se incrementaba el valor de éste era posible que el porcentaje de biosorción del mismo modo aumente. Un comportamiento similar reveló Mousavi *et al*⁸⁴ cuando utilizaron las cenizas de los residuos del caucho para remover Pb (II) indicando que al incrementar la dosis del biosorbente mejoraba la biosorción del metal, debido al incremento en el número de sitios activos de biosorción.

También Garg *et al*²¹ indicaron que un incremento en la dosis del biosorbente (2.5 a 20 g/L) resultó en la más efectiva biosorción de Cd (II) cuando usaron varios residuos agrícolas como bagazo de caña de azúcar, mazorca de maíz y residuo de la extracción de aceite de Jatropa,

con una biosorción de 99.5 %, 99 % y 85 %, respectivamente con 20 g/L y un pH de 6.

El proceso de biosorción para Cd (II) reveló un comportamiento particular que estuvo definido por la ecuación cuadrática (Eq.7) que mejor se ajustó a los datos.

Eq.7

$$\text{Cadmio adsorbido (\%)} = 92.88 + 7.86A + 2.42B + 6.49C - 4.45A^2 - 5.89C^2$$

Dónde, A indica el pH del proceso, B representa la concentración del biosorbente, C se refiere a la concentración inicial del metal (Cd (II)), A² y C² a la interacción cuadrática del pH y la concentración inicial del metal, respectivamente.

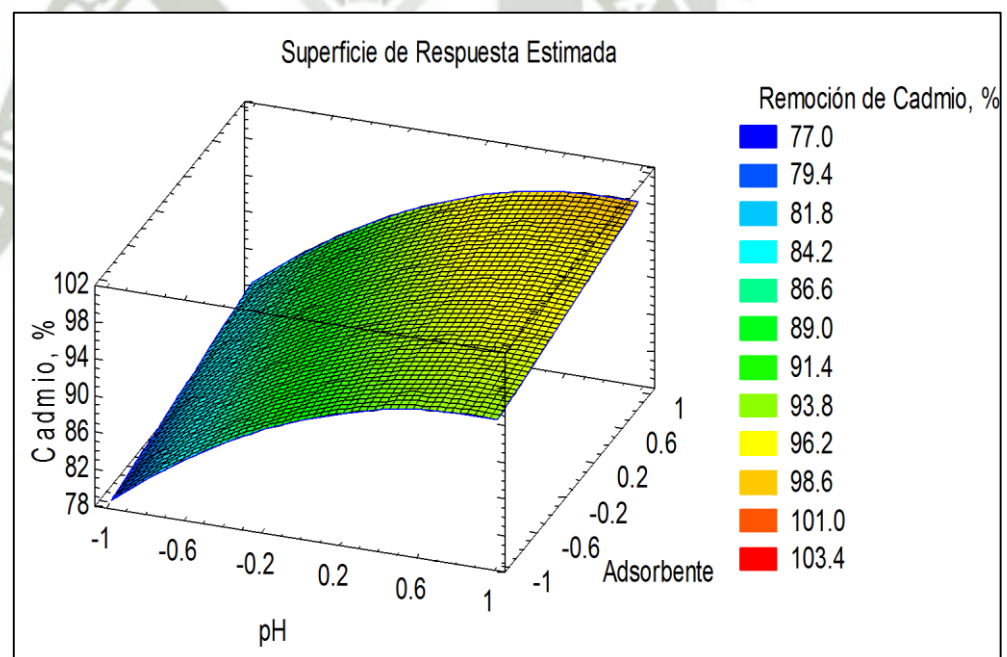


Fig. 19. Superficie de respuesta para Cd (II)

Finalmente, el análisis basado en la gráfica de superficie de respuesta y la ecuación obtenida a partir de la optimización del proceso de biosorción de Cd (II) que se aprecia en la Fig.19 permitió estimar que el valor óptimo teórico (porcentaje de biosorción de Cd (II)) que se

podría alcanzar fue de 99.99 % si se optimiza también las variables utilizadas como un pH de 4.6, una concentración inicial de 9 mg/L y una concentración de biosorbente de 10.5 g/L.

3.4.3.2. Optimización de Pb (II)

Una vez analizados los resultados de los ensayos (Tabla 14) se encontró que el ensayo N° 5 alcanzó los valores máximos con un pH de 5, 5 g/L de biosorbente y 10 mg/L de Pb (II) consiguiendo un 97.25 % de biosorción y una capacidad de biosorción de 2.0944 mg/g. De forma similar, Suhaimi *et al*¹⁶ consiguió la máxima capacidad de biosorción de 1.7439 mg/g con 5 g/L de hojas de maíz en la biosorción de Pb (II).

Tabla 14. Resultados del diseño de optimización para Pb (II)

Ensayo	Concentración inicial	Concentración final	Remoción	Capacidad adsortiva, q
	mg/L	mg/L	%	mg/g
1	5.183	0.453	91.26	0.6307
2	1.3971	0.3901	72.08	0.2014
3	5.183	0.3703	92.86	0.6417
4	0.9945	0.1659	83.32	0.0829
5	10.7679	0.296	97.25	2.0944
6	1.3971	0.3937	71.82	0.1003
7	10.0573	0.7634	92.41	1.8588
8	0.9945	0.1828	81.62	0.1623
9	10.7679	0.2745	97.45	1.0493
10	10.0573	0.5415	94.62	0.9516
11	5.432	0.4179	92.31	0.4178
12	13.3576	0.8629	93.54	1.666
13	5.183	0.3836	92.6	0.6399
14	5.183	0.3587	93.08	0.6432
15	3.3756	0.4774	85.86	0.3864
16	5.432	0.3553	93.46	1.6922
17	5.1115	0.5824	88.61	0.6039
18	0.2027	0.1041	48.65	0.0131

Además, una investigación que utilizó marlo de maíz removió un 97 % de Pb (II) obteniendo una capacidad máxima de biosorción de 7.9 mg/g a un pH de 5 y una concentración de biosorbente de 4g/L (Oré *et al* ⁶⁴). No obstante, el pseudotallo de plátano también fue utilizado para remover Pb (II) de soluciones acuosas logrando una máxima biosorción del 89 % y una capacidad de biosorción de 34.21 mg/g, notablemente mayor a la encontrada en el presente estudio con un pH de 5.2, 2.5 g/L de biosorbente y una concentración inicial de Pb (II) de 54 mg/L (Bagali *et al* ⁸⁵). Özcan *et al* ¹⁷ empleando el mismo residuo que en el presente trabajo para la biosorción de sólo Pb (II) evidenciaron una capacidad de biosorción máxima de 42.77 mg/g a un pH de 5, esto podría deberse a que trabajaron con concentraciones iniciales del metal de 100 a 250 mg/g y 4 g/L del residuo.

Tomando en cuenta el porcentaje de biosorción, Singh *et al* ⁷⁹ alcanzó un 98.4% a un pH 6.5 y con una concentración inicial de Pb (II) de 100 mg/L utilizando salvado de maíz. Con respecto a la capacidad de biosorción, M.K. Mondal ⁸⁶ evaluó la biosorción de Pb (II) en una columna de lecho fijo usando residuos de té activados y logró una máxima capacidad de biosorción de 0.497 mg/g con una concentración de 5 mg/L de Pb (II). Mousavi *et al* ⁸⁴ para remover Pb (II) con las cenizas de los residuos del caucho alcanzaron una capacidad máxima de biosorción de 22.35 mg/g con 2 g/L de biosorbente y 400 mg/L de Pb (II). Las diferencias en las capacidades de biosorción de los dos últimos podría deberse a la relación entre biosorbente y adsorbato que fueron muy desiguales. Valores aún mayores a estos encontraron Ibrahim *et al* ⁸⁷ al trabajar con lignina modificada y extraída de los residuos del aceite de palma para la biosorción de Pb (II), lograron una capacidad máxima de biosorción de 46.72 mg/g a un pH de 5; Ho *et al* ⁶⁸ que encontraron una capacidad máxima de biosorción de 51.20 mg/g al remover Pb (II) con carbón derivado de residuos de lodos activos; así como Tejada *et al* ⁸⁸ que en la biosorción de Pb (II) evidenciaron valores máximos de capacidad de biosorción de 52.34 y 98.36 mg/L para las cáscaras de yuca y ñame respectivamente, a un pH de 6.

Los factores más significativos en el proceso de biosorción de Pb (II) se determinaron con el análisis de varianza de los datos obtenidos en el diseño de optimización para Pb (II) (Tabla 15). Estos fueron la concentración inicial de Pb (II) y el efecto cuadrático del mismo (CC) debido a que sus valores de P fueron menores a 0.05. Además, se determinó un R-cuadrado de 94.62 %, un R-cuadrado ajustado de 92.39 %, un error estándar de 3.3492 y un estadístico Durbin-Watson que demostró que los ensayos fueron realizados de forma aleatoria porque no encontraron una correlación significativa entre los datos (P=0.7310).

Tabla 15. Análisis de varianza para Pb (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	39.3053	1	39.3053	3.5	0.0858
C:Concentración inicial	1629.7	1	1629.7	145.29	0
AA	32.8455	1	32.8455	2.93	0.1127
AC	22.3446	1	22.3446	1.99	0.1835
CC	678.616	1	678.616	60.5	0
Error total	134.606	12	11.2171		
Total (corr.)	2504.68	17			

De igual manera, el diagrama de Pareto (Fig.20) comprobó lo expuesto anteriormente en el análisis de varianza. Los factores que afectaron significativamente al proceso (en un 80 %) fueron la concentración inicial de Pb (II) que mejoró la biosorción a medida que aumentó ésta y el efecto cuadrático del mismo.

Por otro lado, el pH ha sido considerado como el parámetro más importante por otras investigaciones, debido a que las características de la superficie de biosorbente y el grado de ionización de los metales son dependientes de éste. Es así como Tunali *et al*²⁸ evaluaron un rango de pH de 2 a 5.5 en el proceso de biosorción de Pb (II) utilizando residuos de *Cucumis melo* y demostraron que la óptima biosorción se alcanzó alrededor del pH 5.5 con una capacidad de biosorción de 75.42 mg/g

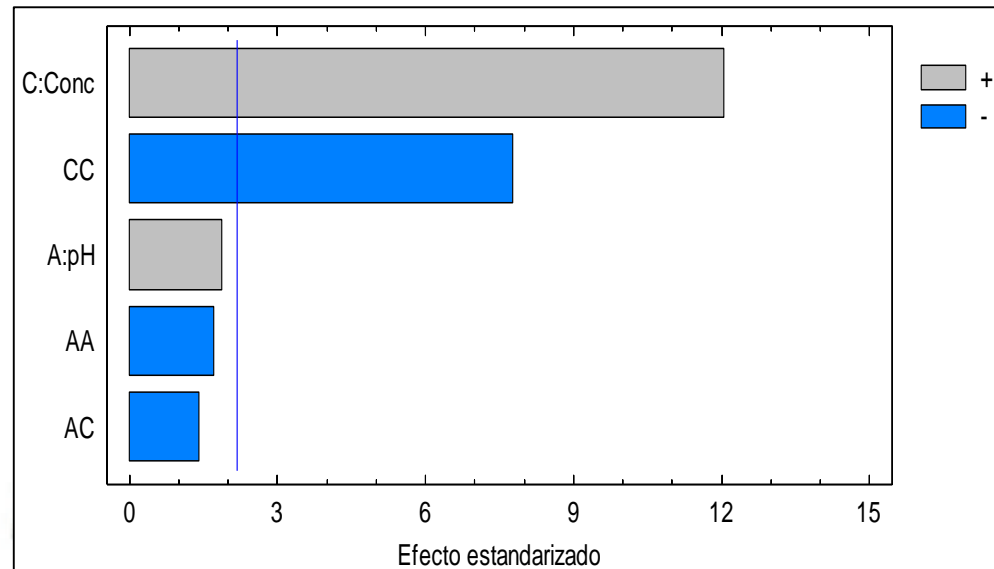


Fig. 20. Diagrama de Pareto para Pb (II)

En la gráfica de efectos principales (Fig.21) se mostró el efecto del pH y la concentración inicial, y ambos tuvieron una tendencia cuadrática. Según la gráfica, el pH no mostró una variación significativa al modificar su valor de bajo a alto y se logró una máxima biosorción de 94 % con una tendencia a disminuir este valor si se seguía incrementando el pH. Por otro lado, el aumento en la concentración inicial mejoró notablemente la biosorción de Pb (II); sin embargo, la máxima biosorción fue de alrededor del 98 % con una probable disminución al superar los 13 mg/L de Pb (II). Un valor similar obtuvo Antonelli *et al*⁸⁹ alcanzando una máxima biosorción de Pb (II) de 96.15 % con residuo de pino (*Pinus elliottii*) a un pH óptimo de 4 después de 180 min. También, en la biosorción de Pb (II) con hojas de maíz se determinó que el pH afectó fuertemente al porcentaje de biosorción, encontrando que la mínima biosorción ocurrió a pH 1 con 71.4 % y la óptima a un pH 3 con 97.6 % empleando una concentración inicial de Pb (II) de 10 mg/L (Suhaimi *et al*¹⁶). No obstante, otras investigaciones como las de Supamathanon *et al*,⁹⁰ en condiciones óptimas, lograron una máxima biosorción de 80.74 % de Pb (II) empleando residuo de yuca modificado a un pH de 5, una concentración inicial de 100 mg/L de Pb (II) y 0.5 g/L de biosorbente en 30 min.

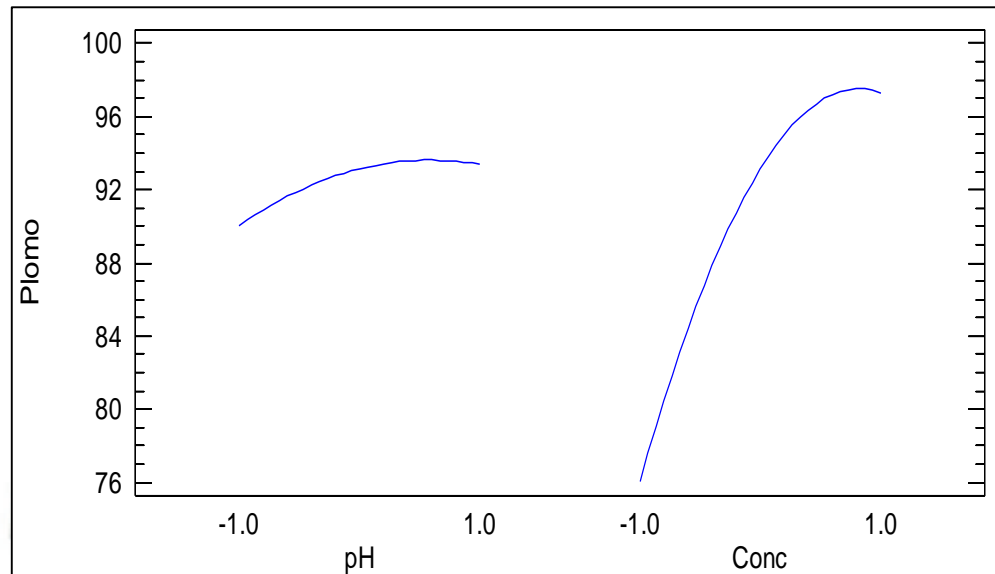


Fig. 21. Gráfica de efectos principales para Pb (II)

Luego de analizar las gráficas anteriores se tuvo un panorama más claro de la proporción en la que cada factor e interacción afectan al proceso de biosorción convirtiéndolos en factores manipulables para lograr la optimización; es así como se determinó la ecuación que describe el proceso (Eq.8).

Eq.8

$$\text{Plomo adsorbido (\%)} = 93.13 + 1.65A + 10.64C - 1.42A^2 - 1.67AC - 6.47C^2$$

Dónde, A representa al pH del proceso, C, a la concentración inicial de Pb (II), AC indica la interacción entre el pH y la concentración inicial del metal, A² es la interacción pH-pH, y C² es la interacción cuadrática de la concentración del metal.

Por último, tomando en cuenta la gráfica de superficie de respuesta (Fig.22) y la ecuación antes mostrada, se determinó que el valor óptimo (teórico) para el porcentaje de biosorción de Pb (II) sería de 97.44 % si se manipula las variables involucradas en el proceso como el pH a un valor de 4.3 y una concentración inicial de Pb (II) de aproximadamente 9 mg/L.

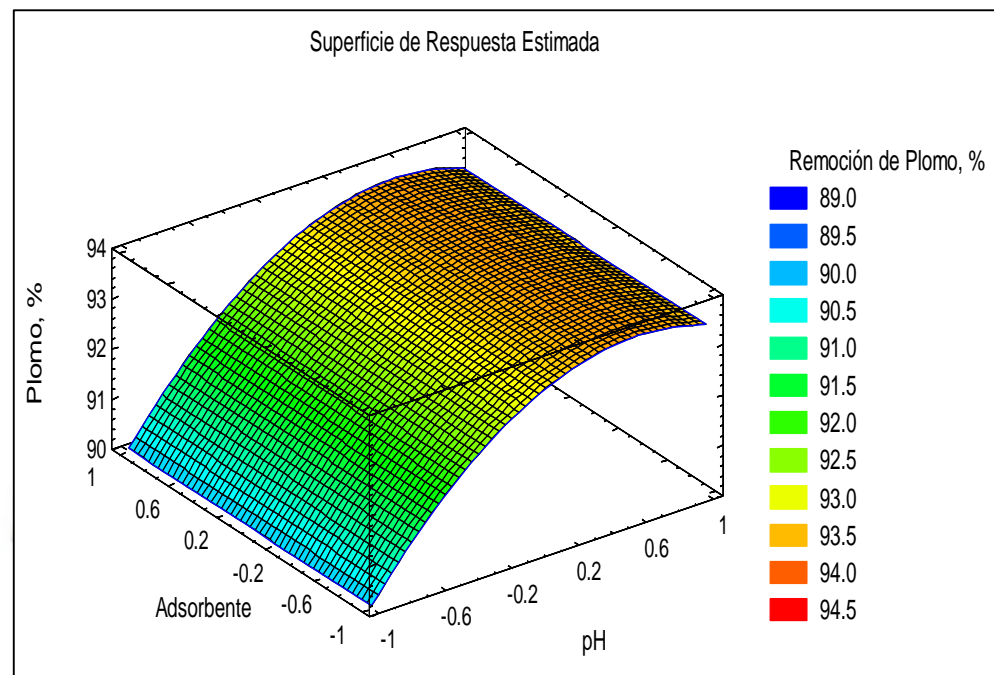


Fig. 22. Superficie de respuesta para Pb (II)

3.4.3.3. Optimización dual

Si bien el proceso de biosorción de cada metal se evaluó por separado para determinar las condiciones óptimas de cada uno en particular, fue necesario averiguar dichos valores para cuando éstos se encuentren simultáneamente en un sistema, como es el caso de muchos efluentes industriales; por tal motivo se superpuso las gráficas de contornos de regiones de cada uno, tal y como se observa en la Fig.24, 25 y 26. Luego, se ubicó un punto que satisfizo la relación pH-biosorbente-concentración inicial y de esa manera se identificó los valores óptimos de estos tres parámetros, con la finalidad de conseguir la máxima biosorción (teórica) de ambos metales (Tabla 16).

Sin embargo, en la práctica se consiguió sólo un 87.70 % de biosorción para Cd (II) y un 95.58 % para Pb (II) lo que indicaría la presencia de cierta competición entre los iones metálico como se puede observar en la Fig.23. Esta preferencia por el Pb (II) podría deberse a la capacidad de unión de cada ion que depende de varios factores como el potencial iónico, el radio iónico, hidrólisis y sus propiedades químicas.⁴ Sin embargo, Pacheco *et al*¹⁸ concluyen su trabajo indicando que la

mayoría de estudios de biosorción muestran que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por los iones con mayor radio iónico e índice covalente, que es justamente mayor para el Pb (II) que para el Cd (II).

Gonzalez-Carrillo *et al*⁷⁰ al variar la concentración inicial de Cd, Pb y Zn a los que denominaron elementos potencialmente tóxicos (EPT) obtuvieron porcentajes de biosorción que oscilaron entre 87 y 92 % para Cd (II), y de 99 a 95 % para Pb (II) trabajando con cascarilla de *Jatrofa curcas*.

Tabla 16. Valores óptimos de biosorción simultánea para Cd (II) y Pb (II) con residuo de frejol

Factor	Óptimo Codificado	Óptimo real	Máxima biosorción, %	
			Cd (II)	Pb (II)
pH	0.11	4.3	94.74	97.44
Biosorbente, g/L	-0.03	7.4		
Concentración inicial, mg/L	0.81	9.14		

Low *et al*⁴ reportaron la existencia de competición entre estos dos metales, revelando que en un sistema monometálico y empleando concentraciones iniciales menores a 25 mg/L de ambos obtenían un 100 % para Pb (II) y 95.6 % para Cd (II), y en un sistema bimetálico o binario el porcentaje de biosorción se encontraba en una relación de 100/94.8 (Pb/Cd); empero si se trabajaba con concentraciones mayores a 50 mg/L, por ejemplo 100 mg/L, en un sistema monometálico se conseguían porcentajes de biosorción de 99 y 73.5 % para Pb (II) y Cd (II), respectivamente, y en un binario la relación era 93.9/37.4.

Estos valores mostraron la preferencia del residuo de granos, proveniente de la fabricación de cerveza, por el Pb (II) y esto podría deberse a la capacidad de unión de cada ion individual que como se mencionó depende del potencial iónico, radio iónico, propiedades químicas e hidrólisis.

Por otro lado, el efecto de la concentración del biosorbente jugó un papel importante en la biosorción de Cd (II) y Pb (II) empleando

penas de cactus secas, el porcentaje de biosorción aumentó de 10.49 a 36.71 % y de 34.12 a 78.82 % cuando se incrementó la concentración del biosorbente de 0.5 a 4 g/L y de 0.5 a 10 g/L para Cd (II) y Pb (II) respectivamente (Barka *et al*⁹¹).

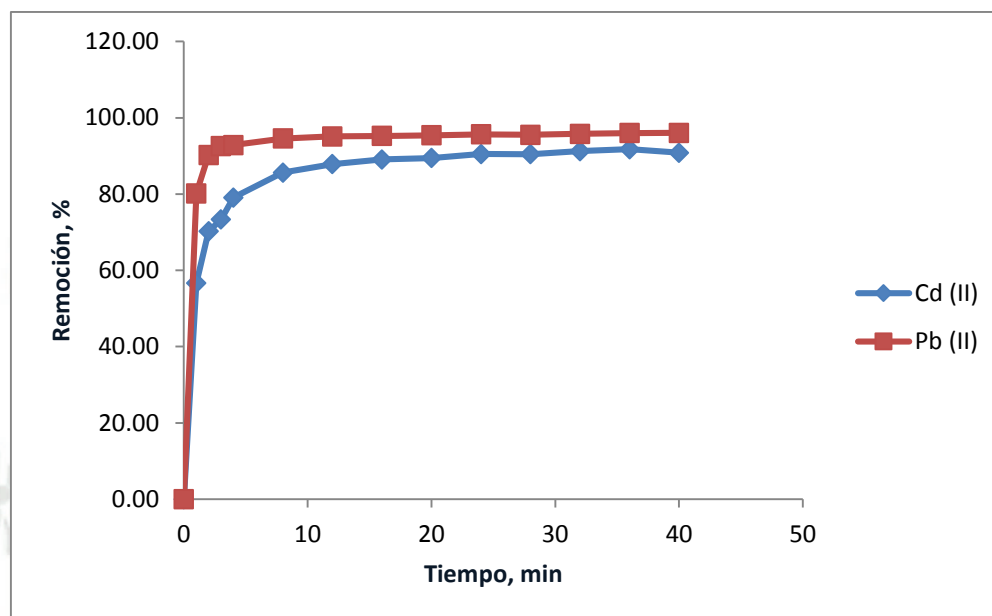


Fig. 23. Competición de los iones metálicos

Algo similar sucedió en la biosorción de estos con cáscara de plátano, se evidenció la máxima biosorción de 89.2 y 85.3 % para dosis de biosorbente de 30 y 40 g/L para 50 mg/L de Cd (II) y Pb (II), correspondientemente (Anwar *et al*⁹²).

También, en la biosorción de estos y utilizando cáscara de nuez demostraron que el pH era importante en este tipo de procesos y reportaron que a pH superiores a 4 se lograba remociones de Cd (II) y Pb (II) superiores al 90 % a concentraciones de biosorbente por encima de 20 g/L (Almasi *et al*⁹³).

En cuanto a biosorbentes que no son residuos agroindustriales, Galindo *et al*⁹⁴ lograron una máxima biosorción de 97.62 % para Cd (II) y 91.08 % para Pb (II) utilizando bentonita tipo gel.

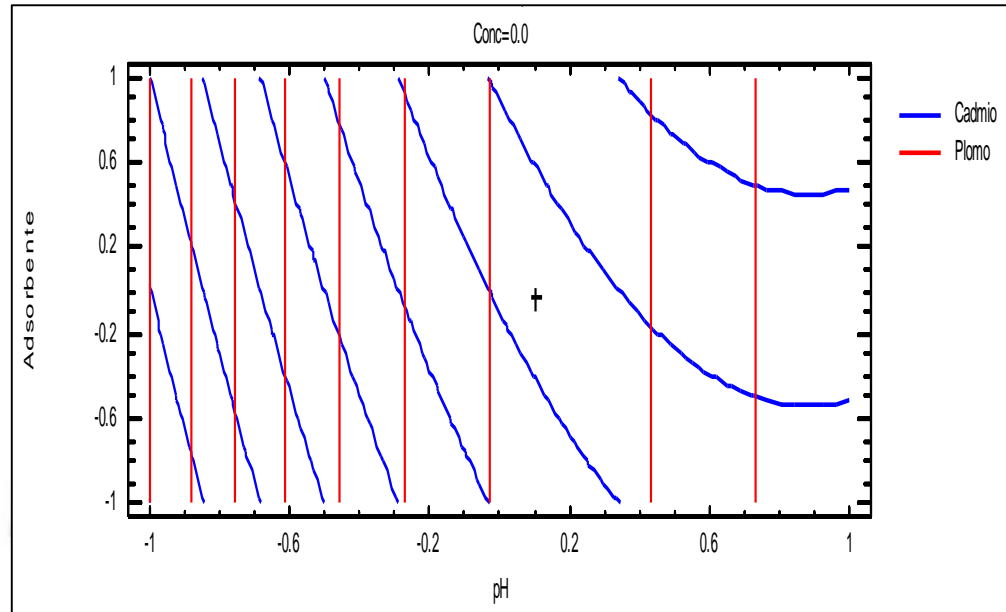


Fig. 24. Contornos superpuestos para Cd (II) y Pb (II), simultáneamente

Además, Dong *et al*⁹⁵ indicaron que a pH superiores a 5 se obtuvieron porcentajes de biosorción por encima de 90 %; específicamente revelaron que a una concentración de biosorbente (resina cargada con MnO_2) de 0.6 g/L se consiguió una biosorción de 98 % para Pb (II) y 99 % para Cd (II).

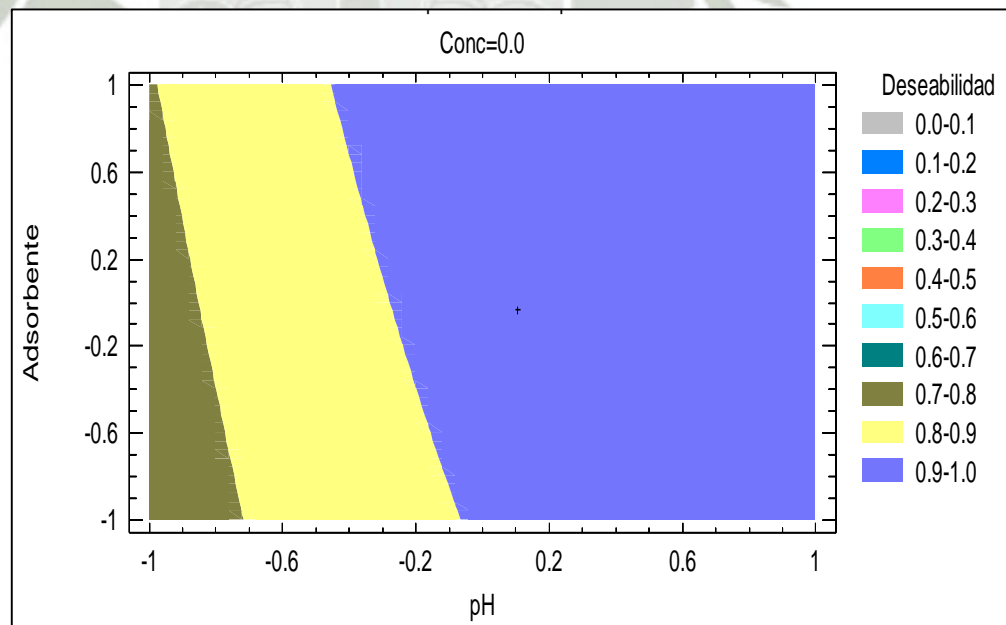


Fig. 25. Contornos de la Superficie de respuesta para Cd (II) y Pb (II) simultáneamente

Unagolla y Adikary ⁹⁶ mostraron que el efecto de la concentración inicial del ion metálico fue crucial para la remoción de estos metales utilizando un biopolímero de quitosano; en otras palabras, observaron que al incrementar esta concentración de 5 a 50 mg/L el porcentaje de biosorción disminuía notablemente de 88.48 a 46.25 % para Cd (II) y de 99.84 a 67.36 % para Pb (II).

Con respecto al sistema de trabajo (no batch), Jusoh *et al* ⁹⁷ emplearon columnas empaquetadas con carbón activado granulado para la biosorción de los metales en cuestión, y verificaron una relación directa entre el flujo de alimentación y el porcentaje de biosorción; reportando porcentajes de biosorción de 99.52 y 99.98 % a un flujo de aproximadamente 4 ml/min, y 72 y 71 % a 9 mL/min, respectivamente para Cd (II) y Pb (II).

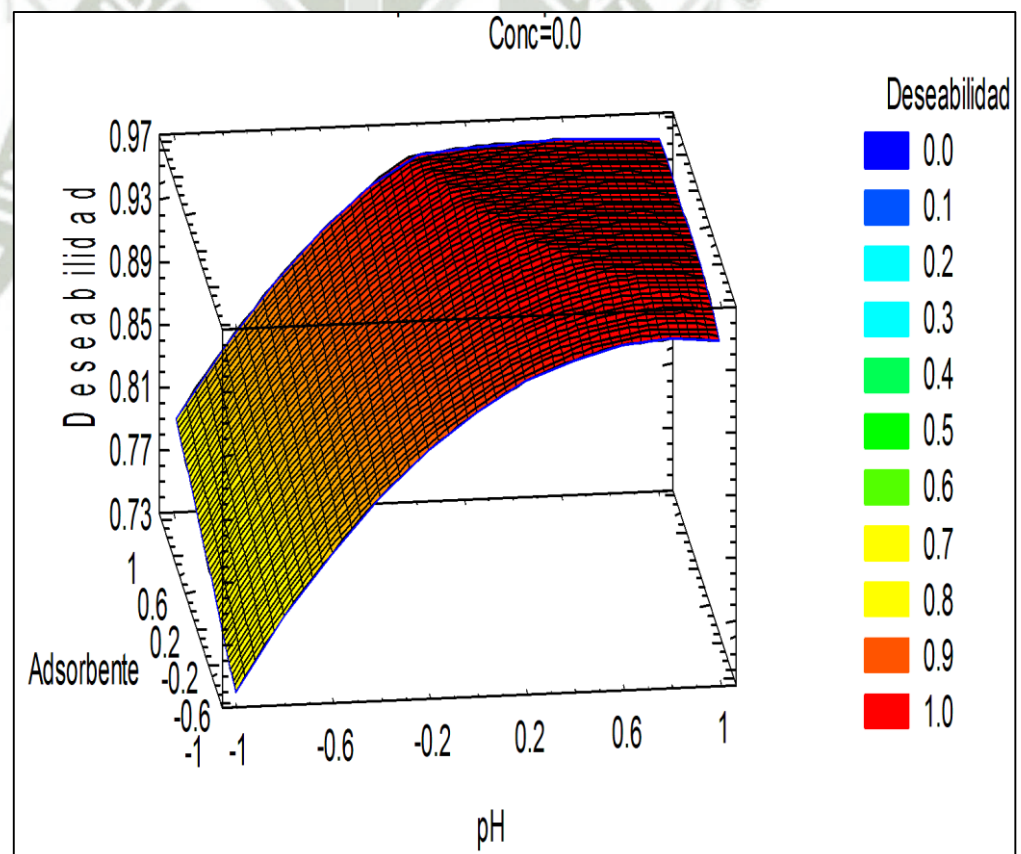


Fig. 26. Superficie de respuesta para Cd (II) y Pb (II) simultáneamente

Martins *et al* ⁸⁰ emplearon biomasa seca de musgo acuático para remover Cd (II) y Pb (II) y revelaron que la concentración inicial de los

metales influía drásticamente en el proceso de biosorción; es decir, se consiguió una óptima biosorción de 83.8 % con 10 mg/L de Cd (II) pero la misma disminuyó a 47.4 % al incrementar la concentración a 100 mg/L; pero eso no ocurrió con el Pb (II) porque el porcentaje se mantuvo alrededor de 98 % independientemente de la concentración inicial de éste.

3.5. Estudio de la cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.

Inicialmente, se determinó la capacidad de biosorción del biosorbente (Tabla 17). La cinética de biosorción se realizó empleando los modelos de pseudo primer orden (ecuación de Lagergren) y pseudo segundo orden (ecuación de Ho) tanto para Cd (II) como Pb (II) en un sistema bimetálico (de forma simultánea), y se utilizó las ecuaciones generales de los mismos (Eq.3 y Eq.4, respectivamente).

Tabla 17. Datos experimentales de la cinética de biosorción para Cd (II)

Tiempo, min	Concentración, mg/L				Desviación estándar	q, mg/g
	R1	R2	R3	Promedio		
0	9.2027	8.724	8.724	8.8835	0.2764	0
1	3.8472	3.8482	3.8582	3.8512	0.0061	0.68
2	2.6543	2.6343	2.6443	2.6443	0.01	0.8431
3	2.3628	2.3688	2.3719	2.3678	0.0046	0.8805
4	1.7264	2.1257	1.7194	1.8572	0.2326	0.9495
8	1.1486	1.4828	1.1958	1.2757	0.1809	1.0075
12	1.1082	1.1205	1.0085	1.0791	0.0614	1.0125
16	1.0155	0.991	0.9049	0.9705	0.0581	1.0052
20	0.9884	0.9034	0.9181	0.9366	0.0455	0.988
24	0.7477	0.8873	0.8991	0.8447	0.0842	0.9777
28	0.8697	0.8754	0.793	0.8461	0.0461	0.9558
32	0.7392	0.7359	0.8506	0.7752	0.0653	0.9423
36	0.7434	0.7297	0.7163	0.7298	0.0135	0.9256
40	0.8083	0.7802	0.854	0.8142	0.0373	0.8942

3.5.1. Cinética de biosorción para Cd (II)

Se efectuaron los experimentos por triplicado (R1, R2 y R3) y posteriormente se calculó el resto de parámetros como la capacidad de biosorción para todos los valores experimentales con el promedio de los mismos. Con esto se determinó que la capacidad máxima de biosorción o en equilibrio experimental (constante) fue 1.0125 mg/g.

En la Fig.27 se aprecia el comportamiento del proceso de biosorción tomando en cuenta la capacidad de biosorción a través del tiempo; éste indicó que en los primeros 5 minutos se dio un incremento significativo en la capacidad de biosorción y luego tendió a mantenerse constante, aunque pasando el minuto 20 comenzó a decrecer de manera lenta.

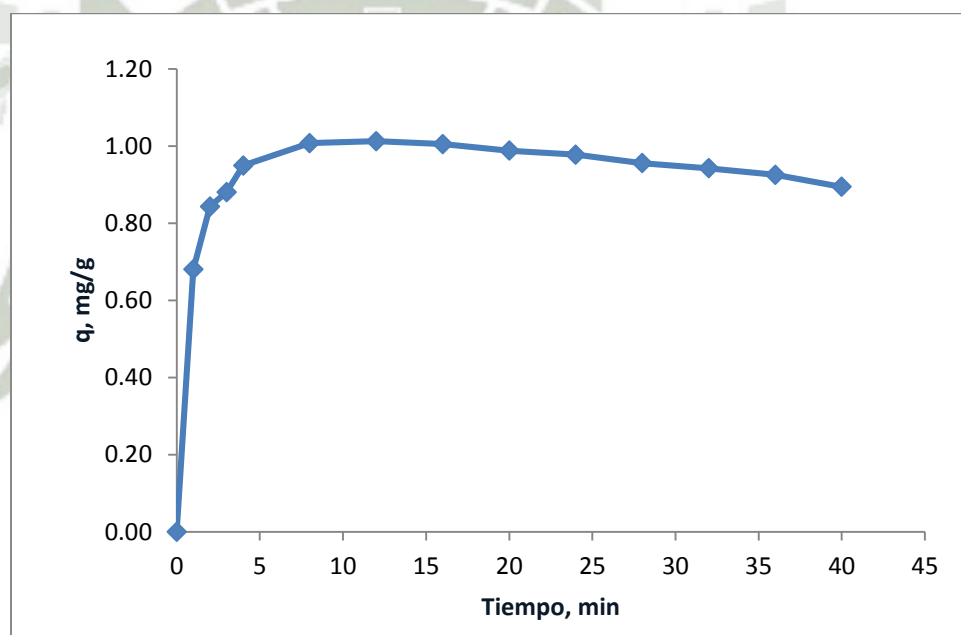


Fig. 27. Capacidad de biosorción para Cd (II)

El modelo cinético general de pseudo primer orden o de Lagergren, el modelo de pseudo segundo orden y los valores experimentales se graficaron empleando el método de mínimos cuadrados con Solver de Microsoft Excel, como se muestra en la Fig.28, según la Eq.3 y 4.

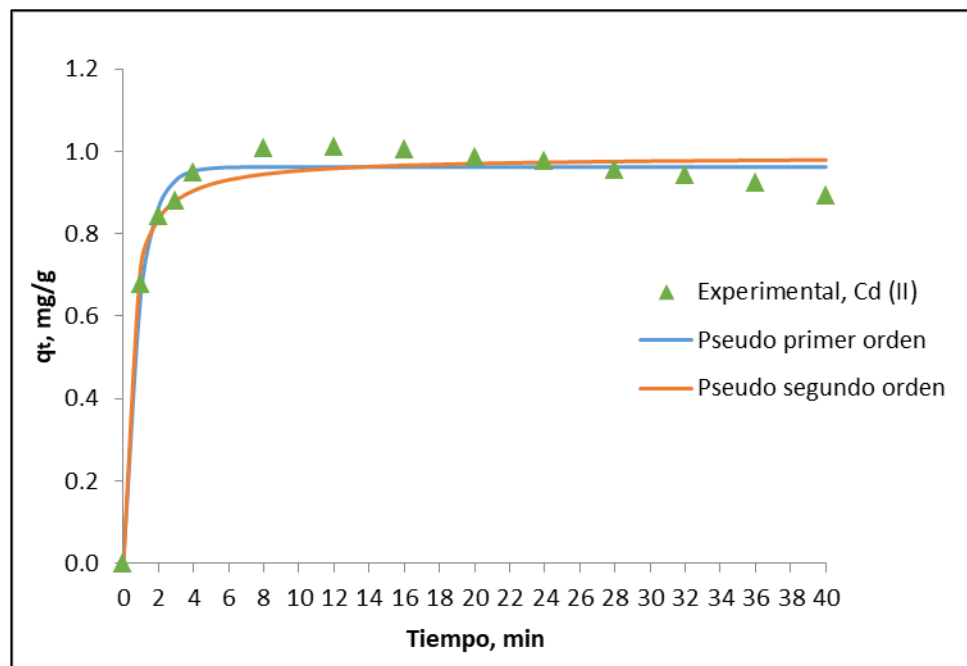


Fig. 28. Cinética de biosorción para Cd (II)

Según la gráfica anterior, los datos experimentales y la biosorción de Cd (II) revelaron un comportamiento cinético de pseudo primer orden que correspondería a una biosorción que involucra un proceso físico.

En general, la eliminación de iones metálicos por biosorción depende de mecanismos químicos que involucran interacciones de los iones metálicos con los grupos funcionales asociados con la pared celular de los biosorbente.

Sin embargo, las cinéticas de biosorción muestran la evolución de cada etapa a través de las cuales se lleva a cabo y éstas están controladas por el proceso de biosorción. Basado en este hecho, la remoción de Cd (II) y Pb (II) utilizando residuo de frejol es un proceso cuya velocidad está controlada sólo por interacciones del ion metálico con los grupos funcionales del residuo, de ahí la importancia del tiempo de equilibrio alcanzado por cada metal.⁹⁸

De igual manera, Hidalgo-Vazquez *et al*⁹⁸ llegaron a la conclusión de que el modelo que mejor describía el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en el aserrín de pino fue el de Lagergren o modelo de pseudo primer orden.

Y con respecto a trabajos donde sólo emplearon Cd (II), Bhatnagar *et al*⁸³ comprobaron que la biosorción de Cd (II) en lodo metálico (producto de desecho de una industria de electrodeposición) fue descrita por el modelo cinético de pseudo primer orden.

Sin embargo, Barka *et al*⁹¹ empleando cladodios de cactus, determinaron que los datos de la cinética de biosorción se ajustaron correctamente a la ecuación del modelo de pseudo segundo orden para Cd (II) y Pb (II).

Almasi *et al*⁹³ también concluyeron que la biosorción de estos dos metales con la cáscara de nuez procesada presentó la misma cinética de biosorción (Ecuación de Ho).

Además, trabajos como el de F.Y. Wang *et al*⁶⁹ donde solo trabajaron con Cd (II) utilizando carbón de bambú, mostraron que tal proceso de biosorción seguía el modelo cinético de pseudo segundo orden; al igual que Kumar *et al*¹³ con residuo agrícola de la nuez de anacardo, Saikaew *et al*²⁵ usando cáscara de toronja, Gupta y Nayak²² con un nuevo biosorbente preparado con cáscara de naranja y nanopartículas de Fe₂O₃ y Alslaibi *et al*⁶² con carbón activado de pepa de aceituna.

3.5.2. Cinética de biosorción para Pb (II)

Con los datos adquiridos en los experimentos, se determinó la capacidad de biosorción del residuo de frejol a partir del promedio de éstos (Tabla 18).

Además, se graficó la misma en función del tiempo para observar su comportamiento. Para el caso de este ion metálico, se alcanzó la máxima capacidad biosorbente de manera rápida y drástica en tan solo 3 minutos; sin embargo, la disminución de ésta se evidenció pasando los 10 minutos de contacto.

Tabla 18. Datos experimentales de la cinética de biosorción para Pb (II)

Tiempo, min	Concentración, mg/L				Desviación estándar	q, mg/g
	R1	R2	R3	Promedio		
0	9.304	8.876	8.876	9.0186	0.2471	0
1	1.7908	1.7858	1.7798	1.7854	0.0055	0.9775
2	0.8785	0.8805	0.8795	0.8795	0.001	1.0975
3	0.6661	0.6659	0.6689	0.667	0.0017	1.1286
4	0.585	0.7951	0.5567	0.6456	0.1302	1.1315
8	0.4513	0.5481	0.4608	0.4867	0.0534	1.1299
12	0.4563	0.4505	0.4131	0.44	0.0234	1.1129
16	0.4876	0.4085	0.3921	0.4294	0.051	1.0911
20	0.431	0.4005	0.4117	0.4144	0.0154	1.0697
24	0.3322	0.3994	0.4341	0.3886	0.0518	1.0496
28	0.4178	0.4026	0.3887	0.403	0.0146	1.0246
32	0.3807	0.3567	0.3981	0.3785	0.0208	1.0041
36	0.3805	0.3491	0.3518	0.3604	0.0174	0.9828
40	0.3464	0.331	0.3861	0.3545	0.0284	0.9601

Analizando la gráfica (Fig.29), se pudo ver que en los 30 min restantes la capacidad biosorbente disminuyó en aproximadamente 0.25 mg/g.

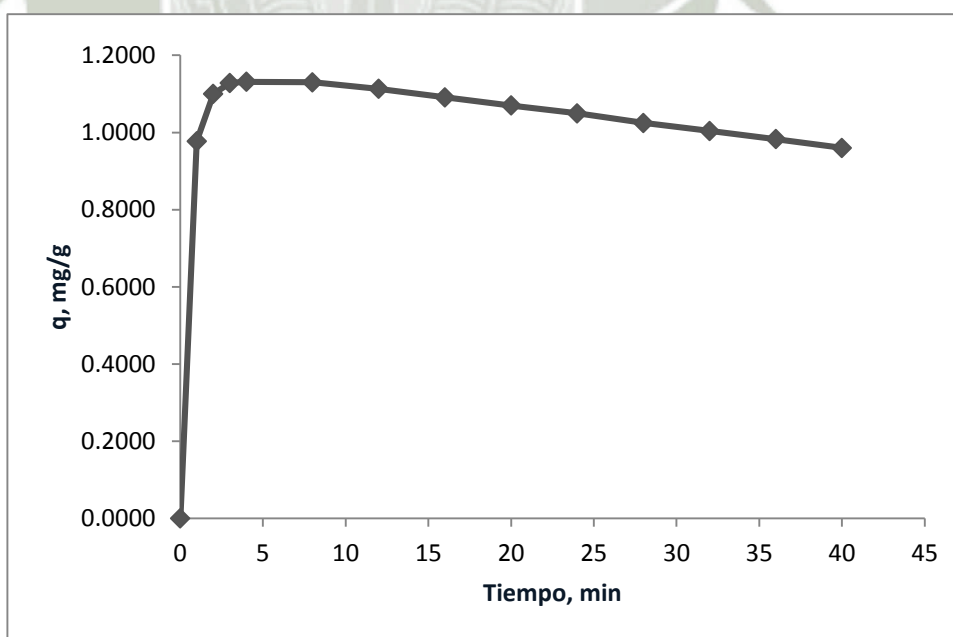


Fig. 29. Capacidad de biosorción para Pb (II)

De igual manera para el Pb (II), se graficaron los dos modelos cinéticos y los datos experimentales, simultáneamente. Como se aprecia en la Fig.30, los datos experimentales no se ajustaron correctamente a simple vista. No obstante, el modelo de pseudo primer orden arrojó un R^2 de 0.9625 y 0.9566 el de pseudo segundo orden; por tal motivo, el modelo cinético que mejor se ajustó a los valores experimentales fue el de pseudo primer orden que indica que la interacción es sólo entre el Pb (II) y los grupos funcionales de la superficie del biosorbente.

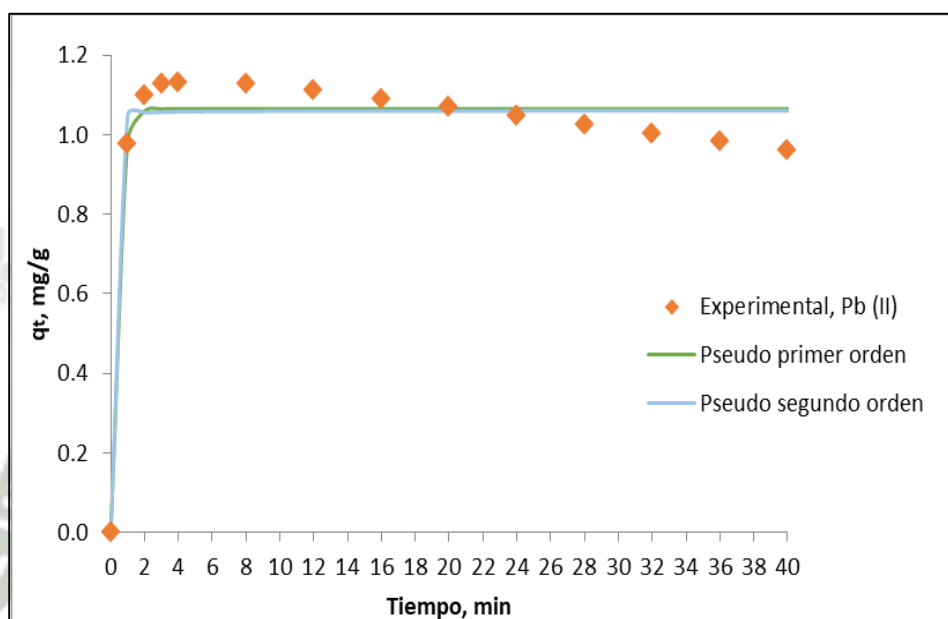


Fig. 30. Cinética de biosorción para Pb (II)

También, Pacheco *et al*¹⁸ en su trabajo de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en biomasa residual de café determinaron que la cinética describía un modelo de pseudo primer orden. Asimismo, Mousavi *et al*⁸⁴ para la biosorción de Pb (II) en residuo de caucho encontraron que la cinética de biosorción logró el mejor ajuste con una ecuación de pseudo primer orden.

No obstante, Martínez *et al*⁹⁹ encontraron que la cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en residuo de tallos de uva estuvo descrita por el modelo de Ho o pseudo segundo orden. Además, Low *et al*⁴ empleando granos que son subproductos de la elaboración de cerveza y Carrillo-González *et al*⁷⁰ con el mesocarpio seco de las semillas (cápsulas) de *Jatropha curcas* L. determinaron de manera similar que sus procesos de biosorción en sistemas

binarios para Cd (II) y Pb (II) describieron un modelo cinético de pseudo segundo orden.

En cuanto a sistemas monometálicos, Bhatnagar *et al*⁸³ analizaron los datos cinéticos e indicaron que el sistema de adsorción seguía la cinética de pseudo primer orden cuando utilizaron residuo industrial para remover cadmio de agua e inmovilizarlo en cemento. Por otro lado, Oré *et al*⁶⁴ encontraron que la biosorción de Pb (II) en marlo de maíz siguió el modelo cinético de pseudo segundo orden; lo mismo que Tunali *et al*¹⁰⁰ en un biosorbente preparado con residuo de melón (*Cucumis melo*) y Blanco *et al*⁷³ en vidrio volcánico.

Tabla 19. Parámetros de los modelos cinéticos para cada ion metálico

Iones metálicos	Modelo cinético						
	q_{exp} , mg/g	q_e , mg/g	K_1 , m^{-1}	R^2	q_e , mg/g	K_2 , $mgg^{-1}min^{-1}$	R^2
Cd (II)	1.0125	0.9623	1.1321	0.9843	0.9884	2.7371	0.9782
Pb (II)	1.1315	1.0654	2.5822	0.9625	1.0607	94.9286	0.9566

Finalmente, la comparación de las cinéticas de biosorción para ambos metales y sus respectivos parámetros se aprecia en la Tabla 19. Se muestran las capacidades de biosorción experimentales como q_{exp} , las teóricas o en equilibrio (q_e), los valores de las constantes de cada modelo (K_1 y K_2) y los coeficientes de determinación (R^2); estos últimos empleados para definir el mejor ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos.

3.6. Estudio de isotermas de biosorción de Cd (II) y Pb (II) por interacción con el residuo de frejol.

Las isotermas de biosorción para Cd (II) y Pb (II) se realizaron a tres diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C). Además de evaluar las isotermas en cada ion metálico, se evaluó la influencia de la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción y en el porcentaje de biosorción comparándola con la variación de la temperatura.

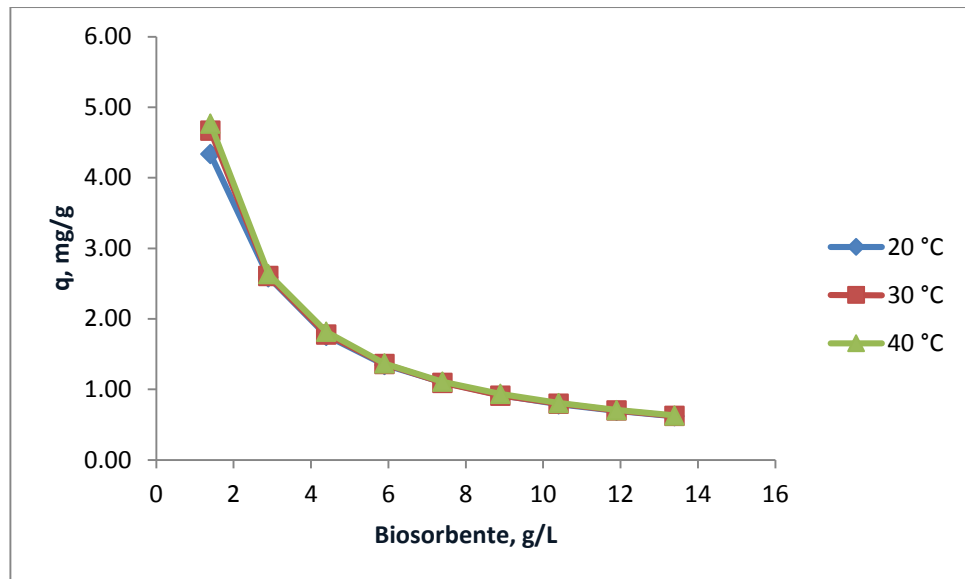


Fig. 31. Influencia de la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Cd (II)

Como se observa en la Fig.31 y 33 para el Cd (II) y el Pb (II), respectivamente, la influencia de la concentración del biosorbente fue inversamente proporcional a la capacidad de biosorción; es decir, a medida que se aumentaba la concentración de biosorbente al sistema o proceso, la capacidad de biosorción disminuyó notoriamente.

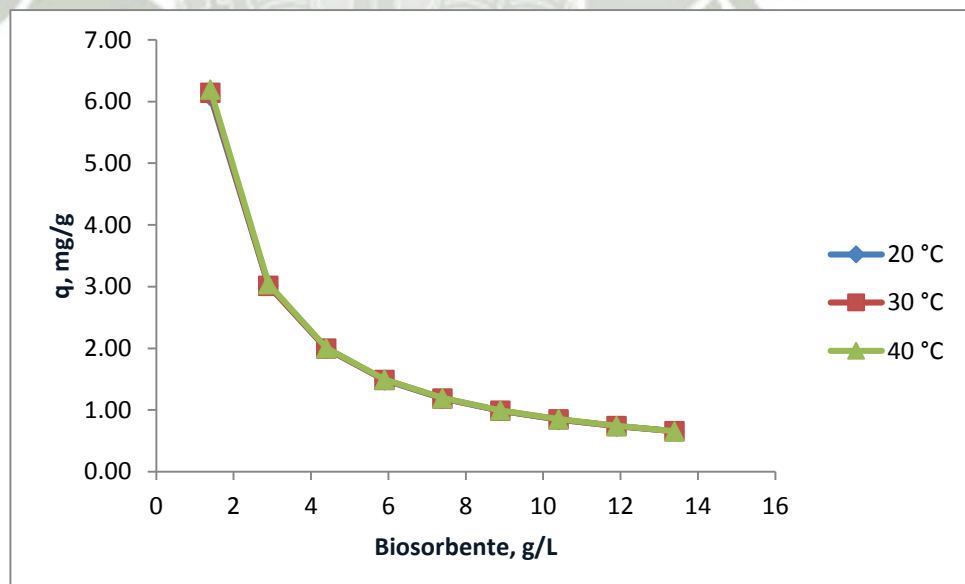


Fig. 32. Influencia de la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Pb (II)

Wang *et al*⁶⁹ observaron el mismo comportamiento en el proceso de biosorción de Cd (II) en carbón de bambú.

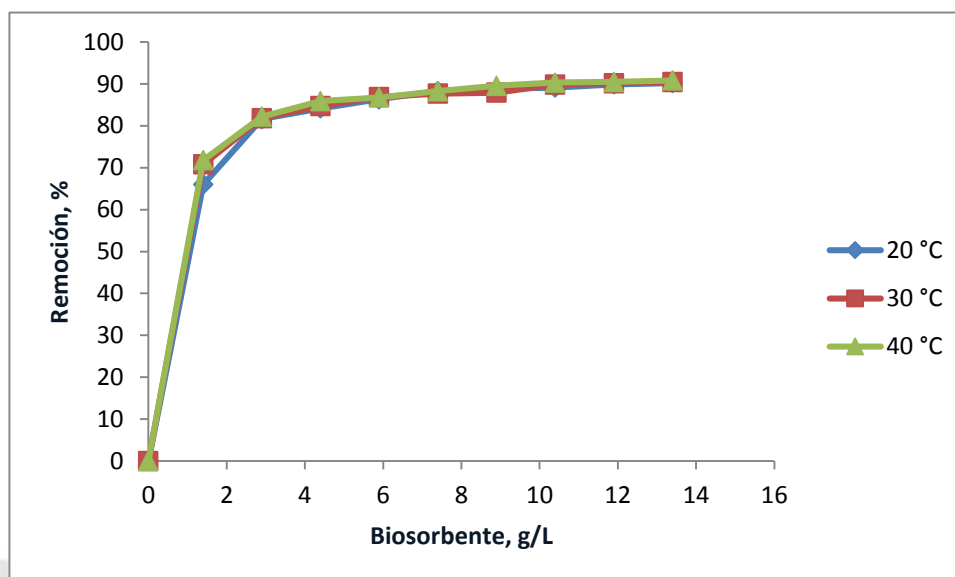


Fig. 33. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Cd (II)

El incremento en el porcentaje de biosorción con el aumento del biosorbente lo atribuyen a la disponibilidad de gran superficie de área y más sitios de biosorción; y con respecto a la disminución en la capacidad de biosorción con el aumento en la cantidad de biosorbente lo relacionan con la insaturación de los sitios de biosorción durante la reacción de biosorción.⁶⁹ Este comportamiento se puede apreciar en la Fig.33 para el caso del Cd (II) y en la Fig.34 para Pb (II).

En cuanto al Pb (II), Ózcan *et al*¹⁷ verificaron que el incremento de la cantidad de biosorbente (residuo de *Phaseolus vulgaris L.*) se veía reflejado en el aumento del porcentaje de remoción o biosorción; si variaban el biosorbente de 0.4 a 6 g/L, el porcentaje aumentaba de 4.73 a 92.11 % por el incremento en el número de los posibles sitios de unión.

Tunali *et al*¹⁰⁰ también apreciaron el mismo comportamiento en la biosorción de Pb (II), cuando al aumentar la concentración de la biomasa de *Cucumis melo* de 0.6 a 1.8 g/L la biosorción se incrementó de 32.94 a 94.65 %.

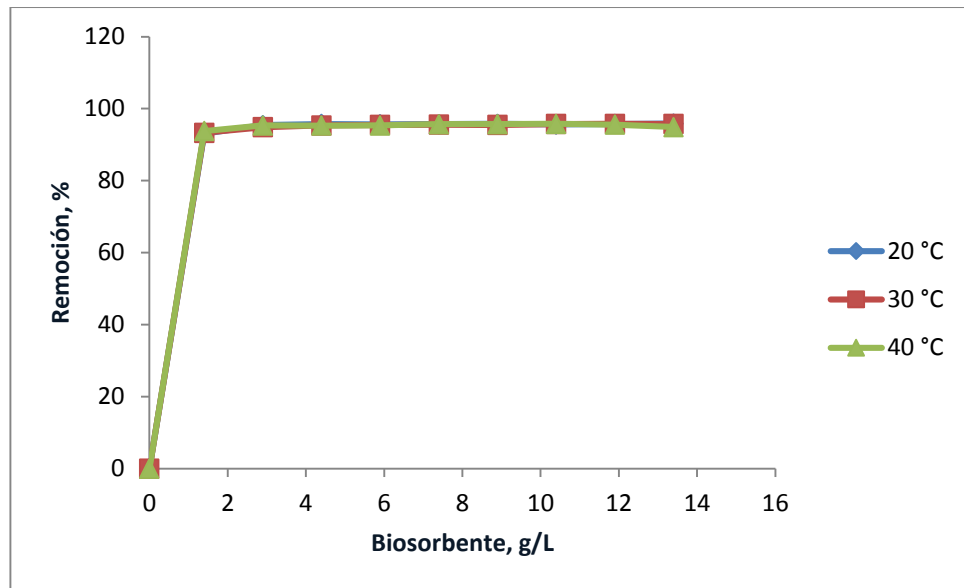


Fig. 34. Influencia de la concentración del biosorbente en la biosorción de Pb (II)

Otro factor tomado en cuenta y que se aprecia en las figuras anteriores, es el efecto de la temperatura en la capacidad y porcentaje biosorción en relación con la concentración del biosorbente. En todos, la temperatura parece no influir porque no se identificó diferencia alguna entre las tres temperaturas utilizadas que difieren entre ellas en 10 °C. Este hecho demuestra que el efecto de la temperatura en el proceso de biosorción no fue significativo, según otras investigaciones; por tal motivo no la consideran un factor determinante para el desarrollo de este tipo de procesos.¹⁰¹⁻¹⁰²

Sin embargo, otros como Low *et al*⁴ determinaron que el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en granos usados tenía naturaleza endotérmica, debido a que el porcentaje de biosorción aumentaba a medida que se incrementaba la temperatura.

En cuanto a la biosorción de iones metálicos en el residuo de *Phaseolus vulgaris L.*, cuando se estudió el proceso de biosorción de Cr (VI) se estableció que se trataba de un proceso exotérmico espontáneo;²⁶ y al evaluar la biosorción de Pb (II) se concluyó que era un proceso endotérmico espontáneo.¹⁷

3.6.1. Isotermas de biosorción

Se evaluó el proceso de biosorción con respecto a la variación de la concentración del biosorbente y a tres diferentes temperaturas. Se empleó los datos experimentales para determinar a qué isoterma se ajustaron mejor estos, según sus ecuaciones generales.

Tabla 20. Datos experimentales para las isotermas de Cd (II)

Temperatura, °C	20		30		40		
	[Ads], g/L	Concentración, mg/L	q _e , mg/g	Concentración, mg/L	q _e , mg/g	Concentración, mg/L	q _e , mg/g
0.0		9.1990		9.2303		9.2973	
1.4		3.1262	4.3377	2.6923	4.6700	2.6218	4.7682
2.9		1.6880	2.5900	1.6744	2.6055	1.6542	2.6356
4.4		1.4523	1.7606	1.4079	1.7778	1.3088	1.8156
5.9		1.2528	1.3468	1.2081	1.3597	1.2264	1.3679
7.4		1.0776	1.0975	1.1355	1.0939	1.0893	1.1092
8.9		1.0282	0.9181	1.1136	0.9120	0.9684	0.9358
10.4		0.9956	0.7888	0.9336	0.7978	0.8989	0.8075
11.9		0.9257	0.6952	0.9058	0.6995	0.8838	0.7070
13.4		0.8986	0.6194	0.8777	0.6233	0.8500	0.6304

En la Tabla 20 se muestran los resultados experimentales del Cd (II) a tres temperaturas (20, 30 y 40 °C) y cada parámetro necesario para graficar las isotermas de biosorción. Para el caso del Pb (II), estos son mostrados en la Tabla 21.

Tabla 21. Datos experimentales para las isotermas de Pb (II)

Temperatura, °C	20		30		40		
	[Ads], g/L	Concentración, mg/L	q _e , mg/g	Concentración, mg/L	q _e , mg/g	Concentración, mg/L	q _e , mg/g
0.0		9.1640		9.2187		9.2507	
1.4		0.6369	6.0907	0.6200	6.1420	0.5761	6.1962
2.9		0.4187	3.0156	0.4736	3.0156	0.4312	3.0412
4.4		0.3898	1.9941	0.4284	1.9978	0.4363	2.0033
5.9		0.3964	1.4860	0.4176	1.4917	0.4309	1.4949
7.4		0.3940	1.1851	0.4077	1.1907	0.3990	1.1962
8.9		0.3878	0.9861	0.4164	0.9890	0.3961	0.9949
10.4		0.4026	0.8424	0.3913	0.8488	0.3886	0.8521
11.9		0.3911	0.7372	0.3873	0.7421	0.4107	0.7429
13.4		0.3790	0.6556	0.3917	0.6587	0.4708	0.6552

Las isothermas modeladas para Cd (II) a 20 °C, se observan en la Fig.35. Se muestra la comparación entre la isoterma de Langmuir, Freundlich y los valores experimentales. Se calculó el coeficiente de determinación o R^2 con la finalidad de determinar qué modelo se ajustó correctamente al proceso de biosorción del ion metálico en cuestión.

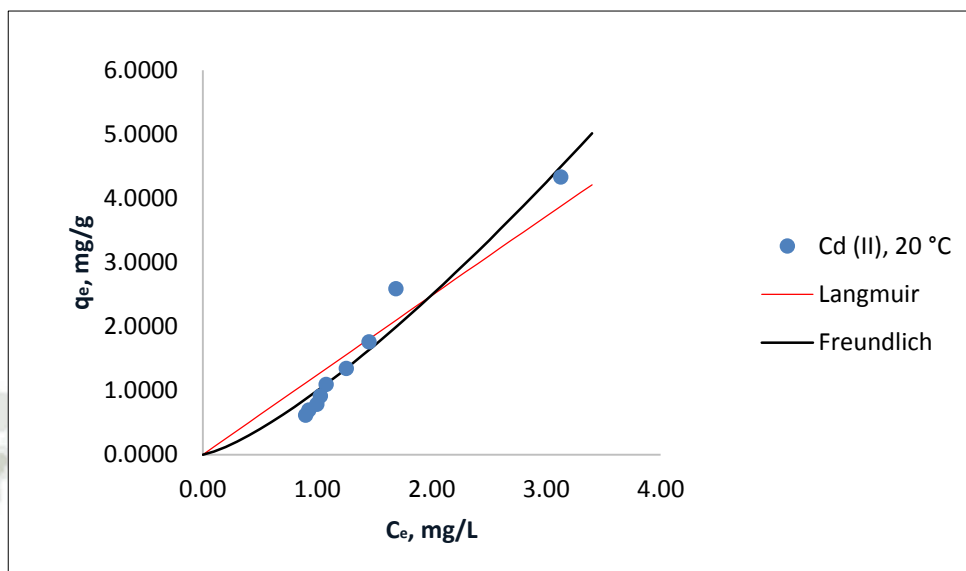


Fig. 35. Isothermas de biosorción para Cd (II) a 20 °C

Asimismo, en el modelamiento de las isothermas del mismo ion metálico para 30 °C (Fig.36) y 40 °C (Fig37), se aprecia la comparación entre las isothermas empleadas y los resultados experimentales

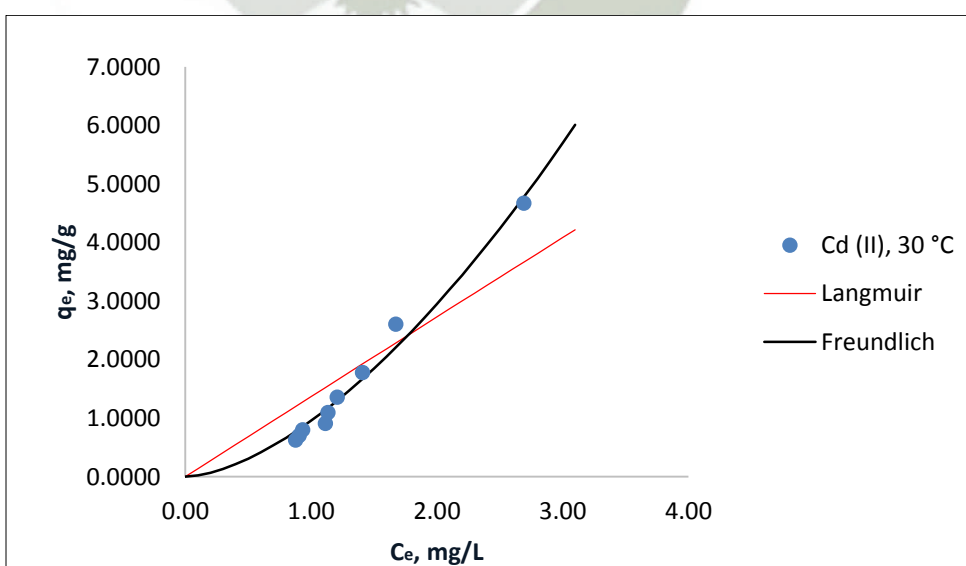


Fig. 36. Isothermas de Biosorción para Cd (II) a 30 °C

Las 3 gráficas muestran la tendencia de los datos experimentales y claramente se observa que ésta sigue el patrón de la isoterma de Freundlich, sin necesidad de analizar los coeficientes de determinación de cada una. Los puntos representan cada dato experimental, y los que se alejan de la línea de tendencia hacen referencia a los errores experimentales en la realización de los ensayos.

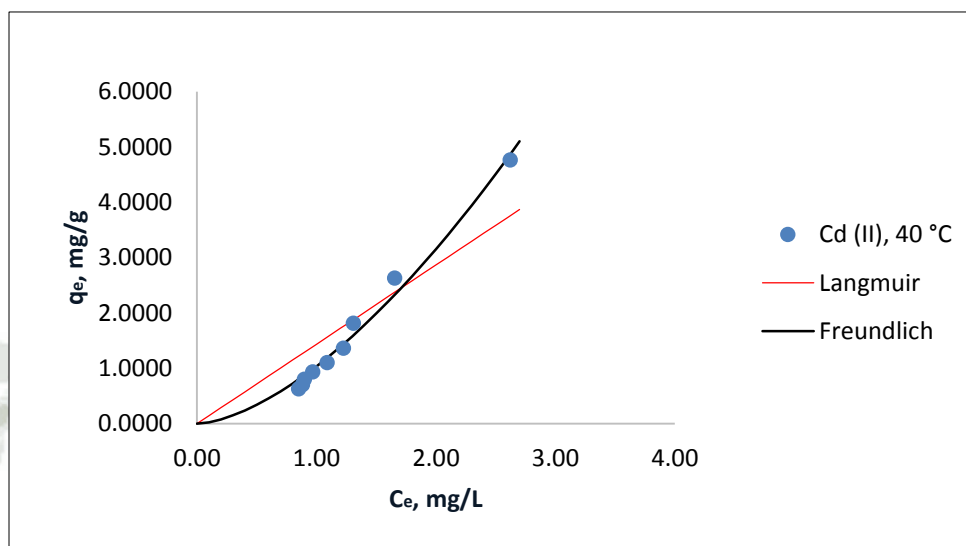


Fig. 37. Isotermas de Biosorción para Cd (II) a 40 °C

Para el caso del Pb (II), también se modeló las dos isotermas con el objetivo de identificar cual es la que mejor se ajustó a los datos y así explicar el proceso de biosorción para este ion metálico.

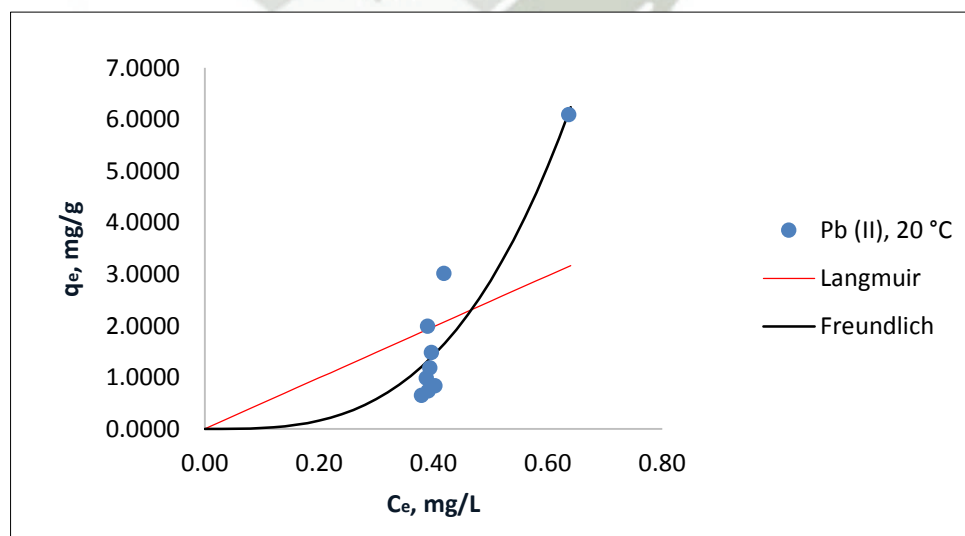


Fig. 38. Isotermas de Biosorción para Pb (II) a 20 °C

Los datos se modelaron comparando la isoterma de Langmuir y Freundlich con los valores experimentales a 20 °C (Fig.38), 30 °C (Fig.39) y 40 °C (Fig.40); y se apreció que los puntos de las gráficas no siguieron un mismo patrón ni presentaron una tendencia uniforme. Debido a que este comportamiento sólo se observó con el Pb (II), se le podría atribuir a la rápida biosorción de éste (en 3 min la remoción fue significativa).

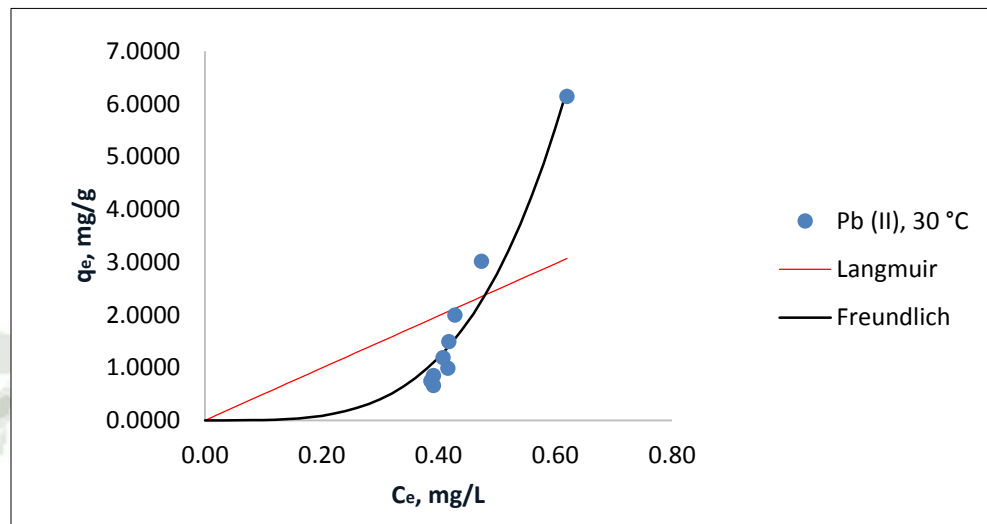


Fig. 39. Isothermas de Biosorción para Pb (II) a 30 °C

Los parámetros de cada isoterma de biosorción se observan en la Tabla 26, tanto para Cd (II) y Pb (II); todos estos fueron calculados a partir de las ecuaciones generales de Langmuir (Eq.5) y Freundlich (Eq.6).

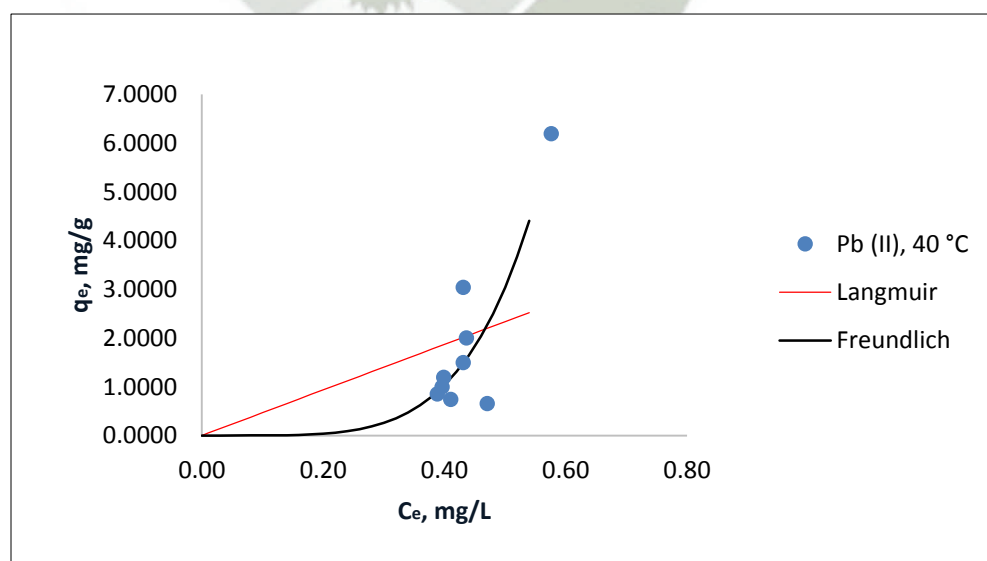


Fig. 40. Isothermas de Biosorción para Pb (II) a 40 °C

Con respecto a los parámetros calculados para ambas isotermas, podemos decir que los datos experimentales del proceso de biosorción para Cd (II) y Pb (II) se ajustaron correctamente al modelo de la isoterma de Freundlich por los valores de los coeficientes de determinación hallados.

Tabla 22. Parámetros de las isotermas para Cd (II) y Pb (II) a diferentes temperaturas

Adsorbato	Temperatura, °C	Isotermas de Biosorción					
		Langmuir			Freundlich		
		K_L , L/g	q_{mv} , mg/g	R^2	K_F , mg/g	n	R^2
Cd (II)	20	0.0014	908.5568	0.8848	0.9985	0.7579	0.9525
	30	0.0014	973.7127	0.8068	0.9730	0.6156	0.9794
	40	0.0015	962.6352	0.8200	1.0243	0.6242	0.9845
Pb (II)	20	0.0042	1190.6307	0.3644	2.7998	0.3187	0.8562
	30	0.0028	1732.8592	0.3427	2.6179	0.2639	0.9466
	40	0.0031	1519.1817	0.2276	2.5176	0.2070	0.7834

No obstante, los valores de R^2 para el caso del Cd (II) se acomodaron mejor que para Pb (II); y este último presentó valores bajos comparados con otras investigaciones.

La isoterma de Langmuir mostró un mejor R^2 con un valor de 0.8848 para Cd (II) a 20 °C y 0.3644 para Pb (II) a 20 °C, éste último no difería considerablemente del obtenido a 30 °C. Además, se alcanzó la capacidad máxima de biosorción teórica de 908.5568 mg/g para Cd (II) y 1190.6307 mg/g para Pb (II) a los respectivos coeficientes de determinación; estos valores fueron totalmente diferentes a los hallados experimentalmente.

Sin embargo, para la isoterma de Freundlich se alcanzó valores de R^2 por encima de 0.7. Para Cd (II) se obtuvo un R^2 de 0.9845 y para Pb (II) de 0.9466 con capacidades máximas de biosorción teóricas de 1.7561 mg/g y 9.3692 mg/g (valores cercanos al obtenido con los datos experimentales, 6.1420 mg/g para 1.4 g/L de biosorbente). El resto de valores teóricos para la capacidad de biosorción también se encontraron alrededor de los obtenidos experimentalmente.

Según bibliografía,⁵⁷ el tipo de biosorción en superficie podría darse con la formación de una monocapa con iones metálicos porque esta isoterma no es restrictiva para ésta o de otro modo, una multicapa. Con respecto a la heterogeneidad del área de superficie del biosorbente, se define con el valor de “n” que sugiere que a valores más cercanos a 0 la superficie es menos heterogénea y mientras más cercanos a 1, todo lo contrario. Por tal motivo, la superficie del residuo en la biosorción de Cd (II) resultó ser más heterogénea que para la biosorción de Pb (II).

Carrillo-González *et al*,⁷⁰ del mismo modo, establecieron que la isoterma de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en mesocarpio seco de semillas de *Jatropha curcas* seguía o se ajustaba a la de Freundlich, asumiendo que se trataba de una biosorción en multicapa. Al igual Trob-Mostaedi *et al*²⁴ determinaron que el modelo que mejor se ajustaba a los datos de la isoterma de biosorción de Cd (II) y Ni (II) en cáscara de uva, fue Freundlich.

Otros como Hidalgo-Vazquez *et al*⁹⁸ encontraron que la isoterma de biosorción de ambos iones metálicos en aserrín de pino era descrita por una ecuación mixta conocida como Langmuir-Freundlich, no empleada en el presente; Kumar *et al*¹³ también determinó que el modelo de Freundlich describía la isoterma de biosorción de Cd (II) en la cáscara de nuez anacardo; Tran *et al*¹⁰³ indicaron que ambos modelos, de Langmuir y Freundlich, describían la isoterma de biosorción de Cd (II) en la cascara de naranja; y Garg *et al*²¹ aplicaron el modelo de Langmuir y Freundlich para explicar la isoterma de biosorción de Cd (II) en residuos agrícolas, sugiriendo la formación de una monocapa de los iones Cd (II) en la superficie de los biosorbentes.

Sin embargo, la mayoría de trabajos con procesos de biosorción concluyen con que el modelo de Langmuir resulta ser el que mejor se ajusta a las isotermas de biosorción. Tal es el caso de Taşar *et al*¹⁰⁴ para la biosorción de Pb (II) en cáscara de maní; Ózcan *et al*¹⁷ con residuo de *Phaseolus vulgaris* L.; Awwad *et al*⁷⁵ para la biosorción de Cd (II) en hojas de níspero; Krika *et al*⁷² en biomasa de corcho; Singh *et al*⁶³ sugirió la aplicación del modelo de Langmuir para la isoterma de biosorción de Cd

(II) en polvillo de arroz. Para sistemas bimetálicos de Cd (II) y Pb (II), Barka *et al*⁹¹ también aplicaron el modelo de Langmuir en cladidos de cactus; Anwar *et al*⁹² en cáscara de plátano y Farinella *et al*¹⁰⁵ en bagazo de uva.

3.7. Desorción

La evaluación de la desorción permite elucidar la naturaleza de la biosorción y permite reciclar y regenerar el biosorbente para su uso repetido. Este aspecto es de gran importancia en la aplicación industrial para la biosorción de metales en aguas residuales.²² Se trabajó con HNO₃ a diferentes concentraciones y se determinó que a una concentración de 0.3 M se obtuvo el mayor porcentaje de recuperación de los iones metálicos empleados (Fig.41), 97.65 % para Cd (II) y 96.22 % para Pb (II).

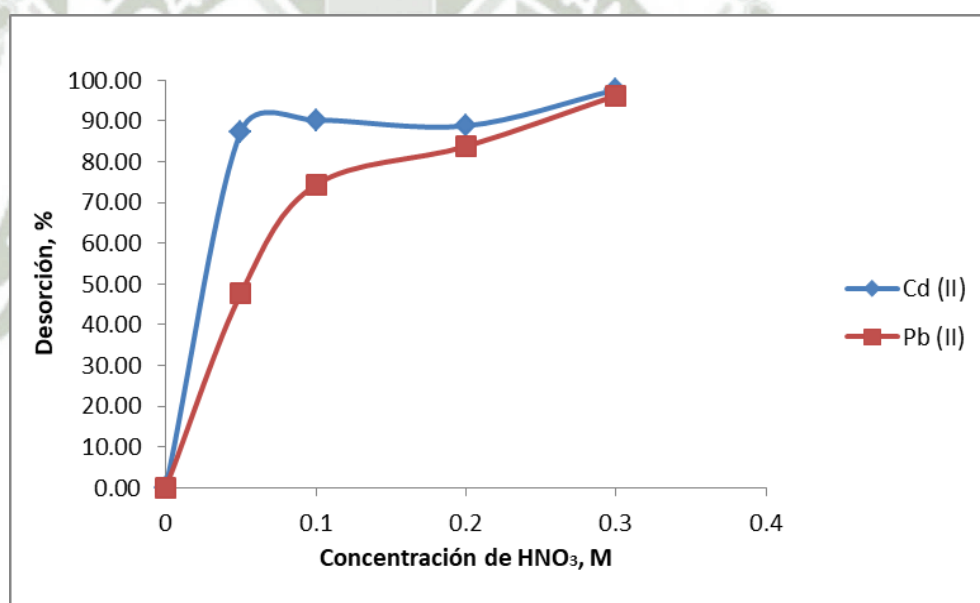


Fig. 41. Efecto de la concentración de HNO₃ en la desorción de Cd (II) y Pb (II)

Gupta, Nayak²² emplearon también HNO₃ pero a una concentración menor (0.1 M) alcanzando una desorción del 98 % de Cd (II) en un biosorbente preparado con cáscara de naranja y nanopartículas de Fe₂O₃. Sin embargo, en otras investigaciones como en la biosorción de Cd (II) en cáscara de nuez de anacardo se utilizó para el mismo fin el HCl, indicando que a medida que se aumentaba la concentración del ácido también aumentaba el

porcentaje de desorción hasta que se mantuvo constante a una concentración de 0.15 M.

Martinez *et al.*,⁹⁹ utilizaron soluciones de HCl y EDTA para desorber el Cd (II) en un 65 % de los residuos de tallos de uva. Si bien en los trabajos mencionados se logró un elevado porcentaje de desorción, no ocurrió lo mismo cuando usaron CaCl_2 0.01 M como solución electrolítica para desorber Zn, Cd y Pb en un porcentaje menor al 3 % y con HCl se desorbió hasta 8 % de Zn y Pb pero más de 15 % de Cd con mesocarpio seco de semillas de *Jatrofa curcas* (Carrillo- Gonzáles *et al.*).⁷⁰

Una vez que se determinó la concentración del ácido nítrico para mejorar el proceso de desorción, se evaluó el tiempo de contacto para alcanzar el máximo porcentaje de desorción. Tal y como se muestra en la Fig.42 el tiempo de contacto fue corto, a los 5 min ya se había desorbido un 90.86 % para Cd (II) y un 87.30 % para Pb (II); sin embargo, no es hasta los 20 min que ambos metales logran desorberse en un 98 %, tiempo conveniente para sistemas bimetálicos como el que se usó en este trabajo.

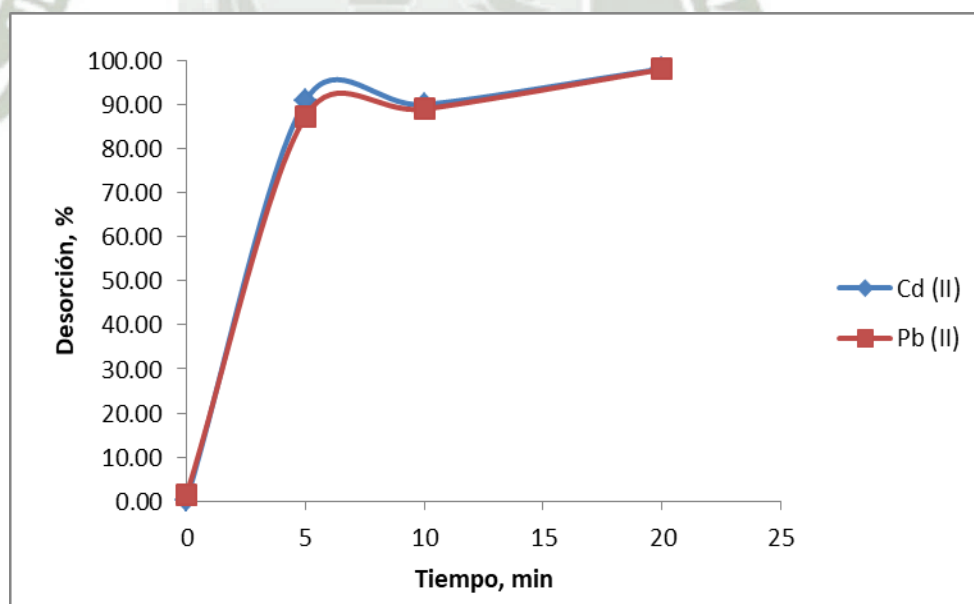


Fig. 42. Porcentaje de desorción de Cd (II) y Pb (II) en función del tiempo

CONCLUSIONES

Primera. Se realizó la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y se observó que probablemente los grupos funcionales $-OH$, $C-O-C$ son los que están principalmente involucrados en el proceso de biosorción.

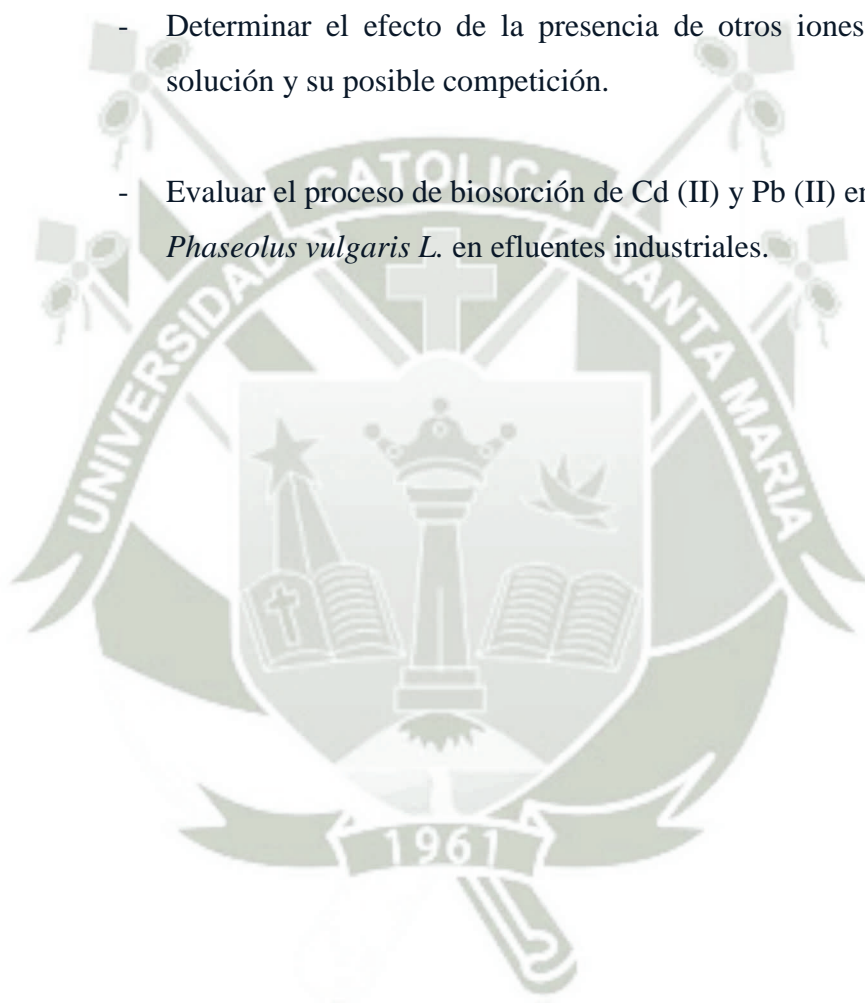
Segunda. Se evaluó el tamaño de partícula, tratamiento del residuo, tiempo de contacto y efecto del buffer acetato. La fracción 3 (entre $150\ \mu m$ - $850\ \mu m$) y el tratamiento con agua destilada fueron los que mostraron mejores resultados. Además, el tiempo óptimo fue de 20 min y el uso de buffer acetato afectó negativamente el proceso.

Tercera. Se estableció que los valores óptimos para los factores de mayor influencia en el proceso de biosorción de ambos iones metálicos fueron: pH de 4.3, una concentración inicial de $9.14\ mg/L$ de $Cd(II)$ y $Pb(II)$ y una concentración de biosorbente de $7.4\ g/L$; para alcanzar porcentajes de biosorción de $87.70\ %$ ($1.0939\ mg/g$) para $Cd(II)$ y $95.58\ %$ ($1.1907\ mg/g$) para $Pb(II)$.

Cuarta. Se determinó que el modelo cinético que mejor describía los datos obtenidos fue el de pseudo primer orden. En cuanto a las isotermas de biosorción, fue la isoterma de Freundlich la que mejor se ajustó a los datos, ésta indica una biosorción en monocapa o multicapa y es característica de cationes.

RECOMENDACIONES

- Determinar el efecto de la presencia de otros iones metálicos en solución y su posible competición.
- Evaluar el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en el residuo de *Phaseolus vulgaris L.* en efluentes industriales.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmaruzzaman, M., Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *166* (1–2), 36-59.
2. Wu, S.; Wallace, S.; Brix, H.; Kuschk, P.; Kirui, W. K.; Masi, F.; Dong, R., Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution* **2015**, *201*, 107-120.
3. Abdolali, A.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Lu, S.; Chen, S.-S.; Nguyen, N. C.; Zhang, X.; Wang, J.; Wu, Y., A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of The Total Environment* **2016**, *542*, Part A, 603-611.
4. Low, K. S.; Lee, C. K.; Liew, S. C., Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry* **2000**, *36* (1–2), 59-64.
5. Boddu, V. M.; Abburi, K.; Talbott, J. L.; Smith, E. D., Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37* (19), 4449-4456.
6. Santos Yabe, M. J.; de Oliveira, E., Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in Environmental Research* **2003**, *7* (2), 263-272.
7. Holmes, G.; Singh, B. R.; Theodore, L., *Handbook of environmental management and technology*. New York, NY (United States); John Wiley and Sons Inc.; None: 1993; p Medium: X; Size: Pages: (663 p).

8. Environmental Science and Technology: Toxic Substances in the Environment (Francis, B. Magnus; Schnoor, Jerald L.; Zehnder, Alexander). *Journal of Chemical Education* **1995**, 72 (1), A18.
9. Basaldella, E. I.; Vázquez, P. G.; Iucolano, F.; Caputo, D., Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 313 (2), 574-578.
10. El-Sayed, H. E.; El-Sayed, M. M., Assessment of food processing and pharmaceutical industrial wastes as potential biosorbents: a review. *BioMed research international* **2014**, 2014.
11. Singh, V. K.; Tiwari, P. N., Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 69 (3), 376-382.
12. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M., Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 157 (2), 277-296.
13. Kumar, P. S.; Ramalingam, S.; Sathyaselvabala, V.; Kirupha, S. D.; Murugesan, A.; Sivanesan, S., Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2012**, 29 (6), 756-768.
14. Ding, Y.; Jing, D.; Gong, H.; Zhou, L.; Yang, X., Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresource technology* **2012**, 114, 20-25.
15. Shakeri, A.; Hazeri, N.; Valizadeh, J.; Hashemi, E.; Motavalizadeh Kakhky, A. R., Removal of Lead (II) from Aqueous Solution Using Cocopeat: An Investigation on the Isotherm and Kinetic. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* **2012**, 31 (3), 45-50.
16. Suhaimi, A. A.; Samah, M. A. A.; Aziz, S. A., Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by treated corn (Z. Mays) leaves biomass. *International Journal of Environmental Protection* **2013**, 3 (3), 44.
17. Özcan, A. S.; Tunali, S.; Akar, T.; Özcan, A., Biosorption of lead (II) ions onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L.: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Desalination* **2009**, 244 (1-3), 188-198.

18. Pacheco Tanaka, M. E.; Pimentel Frisancho, J. P.; Villanueva, R.; Fernando, W., Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2010**, 76 (3), 279-292.
19. Bellatin, L.; Herrera, O.; Navarro, A.; Sun-Kou, R.; Llanos, B., Estudio de la biosorción de Rojo ácido 18, Azul básico 99 y Amarillo básico 57, presentes en los tintes de cabellos, con residuos de hojas de té verde. *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2014**, 80 (1), 9-23.
20. Şencan, A.; Karaboyacı, M.; Kılıç, M., Determination of lead (II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22 (5), 3238-3248.
21. Garg, U.; Kaur, M.; Jawa, G.; Sud, D.; Garg, V., Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials* **2008**, 154 (1), 1149-1157.
22. Gupta, V.; Nayak, A., Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 180, 81-90.
23. El-Nafaty, U.; Muhammad, I.; Abdulsalam, S., Biosorption and kinetic studies on oil removal from produced water using banana peel. *Civil Environ Res* **2013**, 3, 125-136.
24. Torab-Mostaedi, M.; Asadollahzadeh, M.; Hemmati, A.; Khosravi, A., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2013**, 44 (2), 295-302.
25. Saikaew, W.; Kaewsarn, P.; Saikaew, W., Pomelo peel: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions. *World Acad Sci Eng Technol* **2009**, 56 (56), 287-291.
26. Srivastava, S.; Agrawal, S. B.; Mondal, M. K., Characterization, isotherm and kinetic study of *Phaseolus vulgaris* husk as an innovative adsorbent for Cr (VI) removal. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2016**, 33 (2), 567-575.
27. Smaranda, C.; ComĂniȚĂ, E.-D.; Apostol, L. C.; Gavrilesco, M., Assessment of *Phaseolus vulgaris* L. biomass as low-cost adsorbent for the

removal of congo red dye from aqueous solutions. *LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE* **2014**, 139.

28. Tunali, S.; Ozcan, A.; Kaynak, Z.; Ozcan, A. S.; Akar, T., Utilization of the *Phaseolus vulgaris* L. waste biomass for decolorization of the textile dye Acid Red 57: determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **2007**, 42 (5), 591-600.

29. Smaranda, C. C., C.-D.; Apostol, I. C.; Gavrilesco, M., Biosorption of acid orange 7 onto waste biomass of *Phaseolus vulgaris* L. - Kinetic studies. *Environmental Technology* **2014**, 25.

30. Vargas Marcos, F., La contaminación ambiental como factor determinante de la salud. *Revista española de salud pública* **2005**, 79 (2), 117-127.

31. Rengifo Cuellar, H., La salud ambiental. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública* **2008**, 25 (4), 353-354.

32. Conde Williams, A. d. I. C., Efectos nocivos de la contaminación ambiental sobre la embarazada. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología* **2013**, 51 (2), 226-238.

33. Li, M.; Cao, R.; Nilghaz, A.; Guan, L.; Zhang, X.; Shen, W., "Periodic-Table-Style" Paper Device for Monitoring Heavy Metals in Water. *Analytical chemistry* **2015**, 87 (5), 2555-2559.

34. Ramírez, J. J. E.; Barg, U. C., *La Contaminación de las Aguas Continentales de Bolivia, Colombia, Costa Rica, Ecuador, Panamá, Perú y Venezuela*. Food & Agriculture Org.: 1990; Vol. 8.

35. Valcárcel, G. V., F. y Vernal, R., Investigación sobre la contaminación de las aguas en el litoral peruano. *M. P. d., Ed. Dir. Gen. Invest. Científica y Tecnológica. Perú*.

36. Campos, N. H., La contaminación por metales pesados en la Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe colombiano. *Caldasia* **1990**, 16 (77), 231-243.

37. Castañé, P.; Topalián, M.; Cordero, R.; Salibián, A., Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. **2003**.

38. Salas, F., Determinación de metales pesados en las aguas del río Ananea debido a la actividad minera aurífera, Puno - Perú. . *Revista Investig. (Esc. Posgrado)* **2009**, 5 (4), 47 - 54.
39. Guo, X.; Du, B.; Wei, Q.; Yang, J.; Hu, L.; Yan, L.; Xu, W., Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of hazardous materials* **2014**, 278, 211-220.
40. Chiang, A., Niveles de los metales pesados en organismos, agua y sedimentos marinos recolectados en la V Región de Chile. *Scientia Agropecuaria* **1989**,, 3, 235 - 247.
41. Puga, S.; Sosa, M.; Lebgue, T.; Quintana, C.; Campos, A., Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera: Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología Aplicada* **2006**, 5 (1-2), 149-155.
42. Kirillova, A. V.; Danilushkina, A. A.; Irisov, D. S.; Bruslik, N. L.; Fakhruilin, R. F.; Zakharov, Y. A.; Bukhmin, V. S.; Yarullina, D. R., Assessment of Resistance and Bioremediation Ability of Lactobacillus Strains to Lead and Cadmium. *International journal of microbiology* **2017**, 2017.
43. Xiong, C.; Wang, W.; Tan, F.; Luo, F.; Chen, J.; Qiao, X., Investigation on the efficiency and mechanism of Cd (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *Journal of hazardous materials* **2015**, 299, 664-674.
44. Nava-Ruíz, C.; Méndez-Armenta, M., Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)* **2011**, 16 (3), 140-147.
45. Palacios, Ò.; Capdevila, M., Toxicology (Pb, Hg, Cd, As, Al, Cr, and Others)-3.04.
46. Hirner, A.; Hippler, J., Trace metal (loid) s (As, Cd, Cu, Hg, Pb, PGE, Sb, and Zn) and their species. **2011**.
47. Cuizano, N. A.; Navarro, A. E. In *Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas*

concentraciones, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Real Sociedad Española de Química: 2008; pp 120-125.

48. Ghosh, D.; Saha, R.; Ghosh, A.; Nandi, R.; Saha, B., A review on toxic cadmium biosorption from contaminated wastewater. *Desalination and Water Treatment* **2015**, *53* (2), 413-420.

49. Ge, Y.; Qin, L.; Li, Z., Lignin microspheres: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for lead ion removal. *Materials & Design* **2016**, *95*, 141-147.

50. Yucra, S.; Gasco, M.; Rubio, J.; Gonzales, G. F., Exposición ocupacional a plomo y pesticidas órganofosforados: efecto sobre la salud reproductiva masculina. *Revista peruana de medicina experimental y salud pública* **2008**, *25* (4), 394-402.

51. Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology* **2008**, *99* (14), 6017-6027.

52. Flores, J., Ly, M., Tapia, N., Maldonado, H. , Biosorción con quitosano: estudios de equilibrio. *Revista de Química* **2001**, *15* (2), 133-147.

53. Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y.-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials* **2009**, *162* (2), 616-645.

54. Vera, L.; Uguña, M. F.; García, N.; Maritza, F.; Vázquez, V., Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad* **2016**, *73* (573).

55. Marković, D. D.; Lekić, B. M.; Rajaković-Ognjanović, V. N.; Onjia, A. E.; Rajaković, L. V., A new approach in regression analysis for modeling adsorption isotherms. *The Scientific World Journal* **2014**, *2014*.

56. Mohapatra, M.; Mohapatra, L.; Anand, S.; Mishra, B. K., One-Pot Synthesis of High Surface Area Nano-Akaganeite Powder and Its Cation Sorption Behavior. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (4), 1486-1491.

57. Foo, K.; Hameed, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* **2010**, *156* (1), 2-10.

58. Rao, K.; Mohapatra, M.; Anand, S.; Venkateswarlu, P., Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2010**, 2 (7).
59. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research* **1999**, 33 (11), 2469-2479.
60. Sadeek, S. A.; Negm, N. A.; Hefni, H. H.; Wahab, M. M. A., Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International journal of biological macromolecules* **2015**, 81, 400-409.
61. Witek-Krowiak, A.; Szafran, R. G.; Modelski, S., Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* **2011**, 265 (1), 126-134.
62. Alslaibi, T. M.; Abustan, I.; Ahmad, M. A.; Foul, A. A., Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1 (3), 589-599.
63. Singh, K.; Rastogi, R.; Hasan, S., Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste 'rice polish'. *Journal of hazardous materials* **2005**, 121 (1), 51-58.
64. Oré Jiménez, F.; Lavado Meza, C.; Bendezú Montes, S., Biosorción de Pb (II) de aguas residuales de mina usando el marlo de maíz (*Zea mays*). *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2015**, 81 (2), 122-134.
65. Ho, Y.-S.; Chiu, W.-T.; Wang, C.-C., Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource technology* **2005**, 96 (11), 1285-1291.
66. Raj, J.; Raina, A.; Dogra, T. In *Direct determination of zinc, cadmium, lead, copper metal in tap water of Delhi (India) by anodic stripping voltammetry technique*, E3S Web of Conferences, EDP Sciences: 2013.
67. Calero, M.; Hernáinz, F.; Blázquez, G.; Martín-Lara, M.; Tenorio, G., Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera. *Afinidad* **2010**, 67 (548).

68. Ho, S.-H.; Chen, Y.-d.; Yang, Z.-k.; Nagarajan, D.; Chang, J.-S.; Ren, N.-q., High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. *Bioresource Technology* **2017**.
69. Wang, F. Y.; Wang, H.; Ma, J. W., Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177* (1), 300-306.
70. Carrillo-González, R.; del Carmen, G.-C. M., Biosorción de zinc, cadmio y plomo con cápsulas de *Jatropha curcas*. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal* **2015**, *6* (2), 75-89.
71. Lin, J.; Wang, L., Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* **2009**, *3* (3), 320-324.
72. Krika, F.; Azzouz, N.; Ncibi, M. C., Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry* **2011**.
73. Blanco Flores, A.; Ortega Hernández, L. I.; Dueñas Moreno, J.; BATISTA GONZÁLEZ, R.; SERAFÍN PÁEZ, R.; Autié Pérez, M. A., Remoción de plomo (II) en vidrio volcánico y propuesta de adsorbedor por etapas. *Revista internacional de contaminación ambiental* **2014**, *30* (2), 167-175.
74. Kumar, U.; Bandyopadhyay, M., Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* **2006**, *97* (1), 104-109.
75. Awwad, A. M.; Salem, N. M., Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves. *Journal of Saudi Chemical Society* **2014**, *18* (5), 486-493.
76. Ortega, G. C. C.; García, A. A. G., Remoción de Pb²⁺ en disolución acuosa sobre carbón activado en polvo: Estudio por lote. *Prospectiva* **2011**, *9* (1), 59-68.
77. Al-Asheh, S.; Duvnjak, Z., Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* **1997**, *56* (1), 35-51.
78. Ghoneim, M. M.; El-Desoky, H. S.; El-Moselhy, K. M.; Amer, A.; Abou El-Naga, E. H.; Mohamedein, L. I.; Al-Prol, A. E., Removal of

- cadmium from aqueous solution using marine green algae, *Ulva lactuca*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* **2014**, 40 (3), 235-242.
79. Singh, K. K.; Talat, M.; Hasan, S. H., Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresource Technology* **2006**, 97 (16), 2124-2130.
80. Martins, R. J. E.; Vilar, V. J. P.; Boaventura, R. A. R., Kinetic modelling of cadmium and lead removal by aquatic mosses. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2014**, 31, 229-242.
81. Izanloo, H.; Nasser, S., Cadmium removal from aqueous solutions by ground pine cone. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* **2005**, 2 (1), 33-42.
82. Pérez-Marín, A.; Zapata, V. M.; Ortuno, J.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials* **2007**, 139 (1), 122-131.
83. Bhatnagar, A.; Minocha, A. K., Utilization of industrial waste for cadmium removal from water and immobilization in cement. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 150 (1), 145-151.
84. Mousavi, H. Z.; Hosseynifar, A.; Jahed, V.; Dehghani, S. A. M., Removal of lead from aqueous solution using waste tire rubber ash as an adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2010**, 27, 79-87.
85. Bagali, S. S.; Gowrishankar, B. S.; Roy, A. S., Optimization, Kinetics, and Equilibrium Studies on the Removal of Lead(II) from an Aqueous Solution Using Banana Pseudostem as an Adsorbent. *Engineering* **2017**, 3 (3), 409-415.
86. Mondal, M. K., Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management* **2009**, 90 (11), 3266-3271.
87. Ibrahim, M. N. M.; Ngah, W. S. W.; Norliyana, M. S.; Daud, W. R. W.; Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 182 (1), 377-385.
88. Tejada, C. N.; Montiel, Z.; Acevedo, D., Aprovechamiento de Cáscaras de Yuca y Ñame para el Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Pb (II). *Información tecnológica* **2016**, 27 (1), 09-20.

89. Antonelli, J.; Lindino, C. A.; Bariccatti, R. A.; Souza, S. N. M.; Lenz, A. M., Lead adsorption and subsequent gasification with *Pinus elliottii* waste. *Management of Environmental Quality: An International Journal* **2017**, (just-accepted), 00-00.
90. Supamathanon, N.; Butwong, N.; Jansungnean, K.; Voanok, P., Modification of Cassava Residue for the Adsorption of Pb (II) Ion from Aqueous Solution. *วารสาร วิทยาศาสตร์ บูรพา Burapha Science Journal* **2017**, 22 (2), 274-287.
91. Barka, N.; Abdennouri, M.; El Makhfouk, M.; Qourzal, S., Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1 (3), 144-149.
92. Anwar, J.; Shafique, U.; Salman, M.; Dar, A.; Anwar, S., Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource technology* **2010**, 101 (6), 1752-1755.
93. Almasi, A.; Omid, M.; Khodadadian, M.; Khamutian, R.; Gholivand, M. B., Lead (II) and cadmium (II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study. *Toxicological & Environmental Chemistry* **2012**, 94 (4), 660-671.
94. Galindo, L. S. G.; Neto, A.; Silva, M. G. C. d.; Vieira, M. G. A., Removal of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous phase on sodic bentonite. *Materials Research* **2013**, 16 (2), 515-527.
95. Dong, L.; Zhu, Z.; Ma, H.; Qiu, Y.; Zhao, J., Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin. *Journal of Environmental Sciences* **2010**, 22 (2), 225-229.
96. Unagolla, J.; Adikary, S. In *Adsorption of cadmium and lead heavy metals by chitosan biopolymer: A study on equilibrium isotherms and kinetics*, Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon), 2015, IEEE: 2015; pp 234-239.
97. Jusoh, A.; Shiung, L. S.; Noor, M., A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* **2007**, 206 (1-3), 9-16.

98. R Hidalgo-Vázquez, A.; Alfaro Cuevas Villanueva, R.; Marquez-Benavides, L.; Cortés-Martínez, R., *Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent*. 2010; Vol. 6.
99. Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I.; Poch, J., Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *133* (1), 203-211.
100. Tunali Akar, S.; Arslan, S.; Alp, T.; Arslan, D.; Akar, T., Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from Cucumis melo for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *185* (Supplement C), 82-90.
101. Martins, R. J. E.; Pardo, R.; Boaventura, R. A. R., Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research* **2004**, *38* (3), 693-699.
102. Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R., Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry* **2005**, *40* (10), 3267-3275.
103. Tran, H. N.; You, S.-J.; Chao, H.-P., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4* (3), 2671-2682.
104. Taşar, Ş.; Kaya, F.; Özer, A., Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (2), 1018-1026.
105. Farinella, N. V.; Matos, G. D.; Lehmann, E. L.; Arruda, M. A. Z., Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *154* (1), 1007-1012.