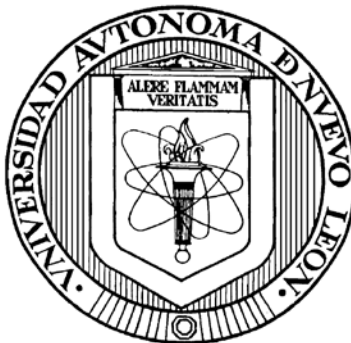


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE  
CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

**Por:**

**ELENA BUSTAMANTE ALCÁNTARA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

**SEPTIEMBRE, 2011**

# **ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr. Felipe de Jesús Cérino Córdova  
Director de Tesis

---

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores  
Codirectora de Tesis

---

Dra. Ma. Teresa Garza González  
Comité Revisor

---

Dr. José Ángel Loredo Medrano  
Comité Revisor

---

Dr. Eduardo Soto Regalado  
Comité Revisor

---

Dra. Ma. Teresa Garza González  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Elena Bustamante Alcántara

Fecha de Graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE

Número de páginas: 63

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

### Propósito y Método del Estudio:

En este trabajo se estudió el efecto de la modificación química de los residuos de café (RC) sobre su capacidad de adsorción de Pb (II) y Cu (II).

Los RC se modificaron con ácido cítrico a diferentes concentraciones (0.1 y 0.6 M). Los adsorbentes modificados se caracterizaron mediante titulaciones potenciométricas para cuantificar los grupos funcionales y sus constantes de disociación y se realizaron experimentos en sistemas en lote, a diferentes valores de pH, para determinar su capacidad de adsorción de Pb (II) y Cu (II). Además se realizaron experimentos de cinética de adsorción para determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. También se evaluó la desorción de los metales previamente adsorbidos usando una solución de HCl 0.01 M en sistemas en lote. Finalmente, se obtuvieron los espectros de infrarrojo con el fin de confirmar los grupos funcionales involucrados en el proceso de adsorción.

### Contribuciones y conclusiones:

Los resultados de la caracterización de los RC modificados mostraron una mayor cantidad de grupos carboxílicos (2.2 mmol/g) cuando se modificaron con ácido cítrico 0.6 M en comparación con la modificación con ácido cítrico 0.1 M (0.47 mmol/g). Además, las constantes de equilibrio de los grupos funcionales cuantificados corresponden a las reportadas para grupos carboxílicos del ácido cítrico. La capacidad de adsorción máxima de Pb (II) a pH 4 y de Cu (II) a pH 5, estimada con la isoterma de Langmuir, para los RC modificados con ácido cítrico 0.6 M fue 158.7 y 97.1 mg/g, respectivamente. En general, la capacidad de adsorción de Pb (II) y Cu (II) disminuye al bajar el pH de la solución, ya que los protones y los cationes compiten por los mismos sitios de adsorción (grupos carboxílicos). Basado en los estudios de cinética de adsorción, se requieren 8 y 10 horas para alcanzar el equilibrio de adsorción de Cu (II) y Pb (II) respectivamente. Las pruebas de desorción demuestran la factibilidad de reutilizar el biosorbente. Los espectros de infrarrojo corroboran el aumento de la cantidad de grupos carboxílicos debido a la modificación química de los RC, siendo este grupo funcional el principal responsable del proceso de adsorción.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con todo mi corazón a mi querido hijo Jesús Eduardo que es mi vida entera y a mi esposo Jesús por su amor y cariño.

A mi querida familia, mis padres Benigna y Francisco por su apoyo y consejos a mis hermanos Rita, Edith, Francisco, Adrian, Carlos, Luis y Octavio por su aliento cada día para concluir esta etapa de mi vida.

Gracias

## AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Químicas y a los proyectos SEP-CONACYT No. 79746 y PAICyT proyecto IT151-09 por sus programas de becas para la realización de mis estudios.

A la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores, Dr. Refugio Bernardo García Reyes y el Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, por haberme dado la oportunidad de trabajar con ustedes, por sus consejos y por permitirme, aprender de cada uno de ustedes.

A mis compañeros Linda, Aarón y al LQI Ladislao Sandoval por el apoyo para la realización de este trabajo de investigación.

**GRACIAS**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Antecedentes</b> .....	3
2.1 Toxicidad y origen de los metales pesados.....	3
2.2 Metodos de remoción de metales pesados en solución acuosa.....	5
2.3 Materiales adsorbentes de bajo costo .....	7
2.4 Estudios de adsorción con diferentes adsorbentes de origen natural .....	8
2.5 Modelos de adsorción.....	11
2.6 Adsorción de Pb(II) y Cu(II) sobre diversos materiales.....	12
2.7 Sitios activos en los biosorbentes.....	13
2.8 Presencia de otros iones .....	14
2.9 Mecanismo y cinética de adsorción.....	15
2.10 Justificación .....	16
<b>3. Hipótesis y Objetivo del proyecto</b> .....	18
3.1 Hipótesis .....	18
3.2 Objetivo General.....	18
3.3 Objetivos Específicos .....	18
<b>4. Materiales y Métodos</b> .....	19
4.1 Materiales y equipos.....	19
4.1.1.Reactivos .....	19
4.1.2 Soluciones preparadas.....	19
4.1.3 Residuos de café (RC) .....	20
4.1.4 Equipo de laboratorio.....	20
4.2 Disposición de residuos.....	20
4.3 Determinación de la concentración de Pb(II) y Cu(II) en solución acuosa.....	21
4.4 Metodología Experimental .....	22
4.4.1 Pretratamiento de los residuos de café (RC) .....	22
4.4.2 Modificación química de los residuos de café (RC) .....	22
4.4.3 Determinación de los sitios activos .....	23
4.4.4 Determinación del punto de carga cero (PCC) .....	24
4.4.5 Pruebas experimentales de isotermas de adsorción de Cu(II) y Pb(II).....	27
4.4.6 Cinética de adsorción para el Cu(II) y Pb(II) .....	29
4.4.7 Regeneración del adsorbente .....	30
<b>5. Resultados y Discusiones</b> .....	31
5.1. Caracterización de los residuos de café (RC) sin modificar y modificados.....	31
5.1.1 Espectros de infrarojo (IR).....	31
5.1.2 Punto de carga cero (PCC) .....	32
5.1.3 Grupos funcionales y pKa de los residuos de café (RC).....	33

5.2 Isotermas de adsorción de Pb(II) sobre los RC modificados y sin modificar .....	37
5.3 Isotermas de adsorción de Cu(II) sobre los RC modificados y sin modificar .....	41
5.4 Cinéticas de adsorción de Pb(II) y Cu(II).....	46
5.5 Regeneración del biosorbente.....	49
<b>6. Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>50</b>
Bibliografía .....	53
Apéndices .....	58
Apéndice A.- Titulaciones Potenciométricas RC .....	58
Apéndice B.- Punto de carga cero RC.....	61
Apéndice C.- Distribución de cargas superficiales .....	62

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1 Equipo de laboratorio	20
2 Condiciones de operación del EAA	22
3 Datos experimentales para la obtención del PCC	25
4 Punto de carga cero (PCC) de los RC modificados y sin modificar	32
5 Grupos funcionales de los RC modificados y sin modificar y sus pKa	35
6 Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir y Freundlich usando los datos experimentales de adsorción del Pb (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC.	40
7 Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir y Freundlich usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC.	45
8 Parámetros estimados usando los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cu (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.6 M a 30°C y velocidad de agitación de 300 min <sup>-1</sup> .	48
9 Parámetros estimados usando los datos experimentales de la cinética de adsorción de Pb (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.6 M a 30°C y velocidad de agitación de 300 min <sup>-1</sup> .	48



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Adsorbedor por lote	29
2. Espectros de IR muestras de RC sin modificar y modificados con AC	32
3. Reacción química de la celulosa con el ácido cítrico	33
4. Titulación potenciométrica de los RC modificados con AC 0.1 M	35
5. Titulación potenciométrica de los RC modificados con AC 0.6 M	36
6. Isotermas de adsorción de Pb (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC a pH 3, 4 y 30°C.	38
7. Diagrama de especiación de Pb (II)	39
8. Isoterma de adsorción de Cu (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC a pH 4,5 y 30°C.	42
9. Diagrama de especiación de Cu (II)	43
10. Cinética de adsorción Cu (II) sobre RC 0.6 M y Pb (II) sobre RC 0.6 M.	47
11. Regeneración del biosorbente A) Pb (II) y B) Cu (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.1 y 0.6 M.	49

## NOMENCLATURA

RC	Residuo de café
AC	Acido Cítrico
mg	Miligramos
L	Litros
$C_{eq}$	Concentración en el equilibrio
q	Capacidad de adsorción
Pb	Plomo
Cu	Cobre
mL	Mililitros
pH	Potencial de hidrógeno
EAA	Espectroscopia de absorción atómica
PCC	Punto de carga cero
FTIR	Infrarrojo
M	Molar
$C_0$	Concentración inicial
V	Volumen
m	masa
mmol	Milimol
g	gramos
mM	Milimolar
nm	nanómetros

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural ha dado como resultado la acumulación de contaminantes en el medio ambiente. En ecosistemas acuáticos y terrestres existe una cierta capacidad de asimilar iones metálicos dado que algunos de ellos son necesarios para el desarrollo de los seres vivos. Elementos como el cromo, manganeso, cobre, cobalto, zinc, molibdeno, vanadio o hierro, participan en una serie de funciones catalíticas de algunas enzimas en los seres vivos. No obstante, para que puedan ser utilizados por los microorganismos deben encontrarse en el medio ambiente a concentraciones muy reducidas (niveles de traza). Sin embargo, este equilibrio se ha visto afectado por la actividad humana, actividades industriales y agrícolas incrementándose a niveles que pudieran ser tóxicos a los seres vivos. Las especies metálicas que se encuentran en el medio ambiente pueden permanecer más tiempo circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimentarias (Hidalgo, 2004). Por lo tanto es necesario evitar la entrada de metales tóxicos a los medios acuáticos disminuyendo la concentración de metales provenientes de efluentes industriales a niveles que no representen un problema ambiental.

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados que incluyen precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy

baja (Volesky, 1990; Zinkus y col., 1998). Asimismo, los métodos químicos pueden provocar elevados costos puesto que los agentes usados no pueden ser recuperados para su posterior reutilización (Atkinson y col. 1998).

En los últimos años se han realizado investigaciones sobre diversos tipos de biosorbentes tales como los residuos agroindustriales analizando su capacidad para retener diversos metales pesados. El principal interés de este trabajo es evaluar la factibilidad de utilizar los residuos de café (RC) determinando las capacidades de adsorción de plomo y cobre, así como evaluar el efecto de la modificación química de su superficie en la capacidad para adsorber metales pesados.

## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

El mundo actual depende en gran medida de productos químicos, los cuales tienen diferentes fines como incrementar la producción de alimentos y proteger la salud. Sin embargo, algunos de estos productos químicos son peligrosos siendo necesario evaluar sus riesgos a la salud y al medio ambiente, su liberación a la naturaleza sin control puede generar efectos tóxicos, por lo cual es necesario efectuarles tratamientos adecuados (procesos físicos, químicos y/o biológicos) que los conviertan en formas inocuas.

#### **2.1 Toxicidad y origen de los metales pesados**

Los metales cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), entre otros, tienen un efecto toxico para los seres vivos cuando el nivel de tolerancia es excedido. Sin embargo, algunos de estos metales son necesarios para el funcionamiento normal de los organismos vivos como es el caso del cobre y zinc (Kenninsh,1992).

Para llevar a cabo sus reacciones metabólicas los seres vivos requieren un gran número de metales pesados a niveles traza, sin embargo éstos pueden llegar a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el organismo y en los tejidos, pudiendo acumularse en el cuerpo humano.

El contacto de un ser humano con un metal pesado puede producir efectos agudos o crónicos, tales como dermatitis, ulceraciones, afecciones respiratorias,

cardiovasculares, gastrointestinales, renales, neurológicas, trastornos en el desarrollo, consecuencias en la reproducción, enfermedades genéticas o efectos mutagénicos o carcinogénicos.

El origen y efectos de los metales pesados plomo y cobre son brevemente descritos a continuación:

**Plomo.-** La exposición al plomo tiene como origen las baterías, pilas, cemento, polvo de algunas industrias, tuberías o soldaduras de éstas, equipamiento para granjas, elementos de joyería y cosméticos, etc. Las principales fuentes industriales de plomo incluyen las plantas de fundición, de reciclaje de baterías y de pinturas para barcos y puentes. La contaminación antropogénica de plomo es mucho más significativa que la natural (Sublet y col., 2003).

La toxicología del plomo ha sido ampliamente estudiada (Volesky, 1990), el plomo inorgánico ( $Pb^{2+}$ ) es en general, un veneno metabólico y un inhibidor de enzimas. Los síntomas precoces de la toxicología del plomo son dolores de cabeza, óseos y abdominales, trastornos del sueño, impotencia, trastornos de conducta, etc. En los síntomas avanzados aparecen anemia, cólicos, náuseas, trastornos renales, delirio, daño al feto, hipertensión arterial, alteración nerviosa y cáncer.

**Cobre.-** El cobre es un excelente conductor de la electricidad de donde derivan muchas de sus aplicaciones. También se usa para la fabricación de tuberías, monedas, equipos químicos y farmacéuticos, etc. Las sales de cobre producen irritaciones en la piel, e incluso dermatitis, en los ojos provocan conjuntivitis y ulceraciones de la cornea. Asimismo, aunque es un metal esencial para la vida, en

dosís elevadas puede provocar anemia, irritación de estómago e intestino y daños renales y hepáticos.

## **2.2 Métodos de remoción de metales pesados en solución acuosa**

Para eliminar metales pesados de efluentes líquidos se han empleado diferentes tecnologías como la coagulación-floculación, precipitación química, electrodiálisis, ósmosis inversa, oxidación-reducción, filtración, intercambio iónico (Pagnanelli y col., 2000; Chang y col., 1997 y Zhang y Banks, 2005).

Algunas de estas tecnologías presentan desventajas tales como la generación de lodos difíciles de tratar y el no cumplimiento con la normatividad ambiental o alto costo (Gavrilescu, 2004; Min y col., 2004 y Lodeiro y col., 2006).

La precipitación química es el método de remoción de metales más empleado, es relativamente barato cuando la recuperación del metal no es económicamente posible; cobre, fierro, manganeso, níquel y cobalto pueden ser removidos por este método precipitándolos como hidróxidos (Dean y col., 1972). La principal desventaja de este método es que produce una gran cantidad de lodos y no es posible la recuperación del metal precipitado, además este tratamiento requiere de varias etapas como coagulación, espesamiento y concentración (Huang y Wirth, 1982). En el caso de metales tóxicos, es necesario que los lodos se depositen en confinamientos de residuos peligrosos y esto aumenta el costo del tratamiento. Lo anterior ha limitado la aplicación de estos métodos en el tratamiento de efluentes acuosos.

El intercambio iónico se ha aplicado en la remoción de metales en residuos acuosos provenientes de las industrias metalúrgicas. Los materiales para intercambio iónico más empleados son las resinas poliméricas, las zeolitas naturales y sintéticas y arcillas.

Para disoluciones con una alta concentración de metales pesados pueden emplearse algunas de las tecnologías mencionadas anteriormente; sin embargo, cuando las concentraciones son bajas (100 mg/L) se requieren métodos más económicos y eficaces como es el proceso de adsorción (Volesky, 2003).

Actualmente la adsorción es generalmente utilizada para la remoción de metales pesados presentes en aguas potables y en descargas residuales municipales e industriales. La adsorción es un fenómeno superficial que implica la acumulación o concentración de una sustancia en una superficie o interfase, siendo la sustancia que se adsorbe el adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción el adsorbente (Cooney, 1998).

La mayor ventaja de la adsorción es su efectividad en la reducción de la concentración de metales pesados a niveles muy bajos usando materiales biosorbentes de bajo costo (Demirbas, 2008).

Los adsorbentes más utilizados que presentan alta capacidad de adsorción se pueden mencionar al quitosan, zeolita, lignina y carbón activado (Trudy y col., 1999), sin embargo alguno de estos adsorbentes como el carbón activado, su alto costo en el proceso de adsorción limita el uso en el tratamiento de aguas residuales.



## 2.3 Materiales adsorbentes de bajo costo

Actualmente a nivel mundial se realizan investigaciones concernientes al uso de residuos agroindustriales como biosorbentes de sustancias tóxicas, debido principalmente a su bajo costo y alta disponibilidad. Estos materiales han sido utilizados en su forma natural o modificada via tratamientos físicos y/o químicos con el fin de aumentar su capacidad para adsorber metales pesados (Kunin y col., 1984).

Los subproductos de la agricultura usualmente están compuestos de lignina y celulosa como mayores constituyentes. En la lignina se encuentran grupos funcionales tales como: alcoholes, aldehídos, carboxílicos, fenólicos y grupos éter. Estos grupos tienen la capacidad en cierta medida de ligar los metales pesados por donación de un par de electrones de estos grupos para formar complejos con los iones metálicos en solución (Pagnanelli y col., 2003).

La lignina tiene una estructura polimérica tridimensional con un aparente peso molecular infinito (Hergert y Pye., 1992). La lignina posee una fuerte resistencia a las reacciones químicas y una área superficial grande ( $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Sjötröm., 1981), el peso molecular de la lignina polimérica cambia de 2000 a 15000 g/mol (McDonald., 1992). Estas propiedades de la lignina demuestran que tiene un gran potencial para ser usado como un posible material adsorbente para remover metales pesados de aguas residuales.

Los residuos agroindustriales se han usado como adsorbentes para la remoción de metales pesados son: la cáscara de nuez (Kim y col., 2001), cascarilla de arroz natural y modificada (Yalcin y Sevinc, 2000; Ajmal y col., 2003), hueso de durazno

(Bello y col., 1999), bagazo de caña de azúcar (Girgis y col., 1994), fibra de cáscara de coco (Namasivayam y Kadirvelu, 1997), cáscara de cacahuete (Periasamy y Namasivayam, 1994), la pulpa de remolacha de azúcar (Soner y col., 2007), polvo de corcho (Machado y col., 2002), corteza de árbol natural (Al-Asheh y Banat., 2000; Vázquez y col., 2002) y modificada (Gloaguen y Morvan, 1997), el olote natural y modificado (Vaughan y col., 2001), tallos de uva (Villaescusa y col., 2004) y granos de café (Toshimitsu y col., 2004) entre otros.

En el presente trabajo de investigación se evaluará la factibilidad de utilizar residuos de café químicamente modificados para adsorber Pb y Cu.

El café está constituido por material polimérico principalmente celulosa y hemicelulosa y de manera natural tiene capacidad para adsorber iones metálicos debido a los grupos funcionales que posee (Cerino y col., 2008).

Las ventajas principales para la utilización de los residuos agroindustriales son su variada composición química, bajo costo y alta disponibilidad. Estos residuos pueden sufrir modificaciones químicas y/o físicas con el objetivo de incrementar su capacidad de adsorción.

## **2.4 Estudios de adsorción con diferentes adsorbentes de origen natural**

Bhattacharya y Venkobachar (1984) explican el mecanismo de adsorción de Cd (II) usando cáscaras de coco trituradas en términos de fuerzas electrostáticas e interacciones químicas. De acuerdo con estos autores, a pH bajo tanto el sorbente

como las especies de sorbato están cargados positivamente por lo que existe una repulsión electrostática. Además, los iones  $H^+$  compiten con los iones de  $Cd(II)$  por los mismos sitios de adsorción. A valores de pH altos la superficie del sorbente se carga negativamente mientras que las especies del sorbato están cargadas positivamente, por lo cual la capacidad de adsorción fue mejorada.

Marshall y col. (1993), estudiaron la remoción de metales pesados en cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de la cascara de arroz poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5.8-6.0). Estos grupos se consideran muy buenos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas, sin embargo es necesario evitar que exista la precipitación de metales pesados.

A fin de incrementar la capacidad para adsorber contaminantes de los materiales biosorbentes lignocelulósicos han sido modificados químicamente. Los tratamientos incluyen procesos de delignificación, esterificación de los grupos carboxilos y fosfatos, metilación de grupos aminos e hidrólisis de grupos carboxilatos (Demirbas y col., 2008).

Cáscara de soya y remolacha de azúcar con tratados con epíclorhidrina fueron estudiados por Lazlo y Dintzis (1994) las capacidades de adsorción de  $Pb^{2+}$  obtenidas fueron 2 mg/g. Randall y col. (1978) modificaron la cáscara del cacahuate usando formaldehído para la remoción de metales pesados en aguas de desecho. Camire y col., (1981) evaluaron el efecto de pH y temperatura de la lignina y la pectina para ligar metales pesados.

Dandan y col. (2008) estudiaron la modificación de residuo agrícola utilizando soluciones de ácido cítrico para adsorber Pb (II). Dicha modificación, incorporó grupos carboxílicos a la superficie del biosorbente, obteniendo una capacidad de adsorción de 320 mg/g a pH 5.8. Un procedimiento similar fue utilizado por Zhu y Fang (2008) para la modificación de la paja de soya una capacidad de adsorción de cobre de 48.81 mg/g a pH 5 fue obtenida.

El residuo de café, se produce en grandes cantidades y su costo es muy bajo, por lo que su uso como biosorbente de metales pesados se convierte en una alternativa muy deseable ya que le aportaría un valor añadido antes de su eliminación final y a su vez aprovechar económicamente este residuo sólido agrícola que se genera anualmente en grandes cantidades.

En los estudios de adsorción de iones metálicos sobre diversos adsorbentes baratos se han enfocado principalmente a determinar la capacidad de adsorción del adsorbente determinando la isoterma de adsorción del ion metálico. En algunos casos también se ha estudiado el efecto del pH sobre la isoterma de adsorción y se ha observado que la capacidad de adsorción aumenta al incrementar el pH de la solución (Al-Asheh, 1997; Machado y col., 2002; Redadd y col., 2002; Vázquez y col., 2002; Viraraghavan y Dronamraju, 1993).

De la revisión bibliográfica efectuada no se encontró evidencias de estudios del efecto del pH y temperatura en la capacidad de adsorción de los RC natural y modificados con ácido cítrico. Por otro lado, los RC modificados y sin modificar no se han caracterizado completamente ya que no se han determinado las concentraciones de sitios ácidos, ni tampoco la carga de la superficie de los RC,

de ahí la importancia de realizar el tipo de estudio como se presenta en esta investigación.

## **2.5 Modelos de adsorción**

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante, representa la cantidad de material unido a la superficie como una función del material presente en la fase gas o en la disolución.

Los modelos de isotermas de adsorción predicen la capacidad de un adsorbente para remover un contaminante presente en aguas residuales.

Generalmente la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante isotermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1926) han sido los más utilizados para describir con éxito la capacidad de adsorción (Tsezos y Volesky 1981; Prasetyo 1992; Holan y Volesky 1994).

Las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables, este modelo fue aplicado originalmente para la adsorción de un gas sobre carbón activado, la isoterma de Langmuir considera la adsorción en una monocapa. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del adsorbato y la afinidad del otro por el gas.

Por otra parte, es bien conocido que los protones desempeñan un papel importante en la adsorción (Marinsky 1987; Crist y col. 1988 y Schiewer y Volesky

1995), hecho que no se tiene en cuenta en la mayor parte de los modelos matemáticos, por lo que es habitual determinar una serie de isotermas variando los valores de pH (Xue y Sigg 1990; Huang y col. 1991 y Ho y col. 1995). Además, es difícil evaluar de forma cuantitativa el efecto del pH en la solución o la presencia de otro ion metálico en el proceso de adsorción, por lo tanto en esta investigación las isotermas serán determinadas a diferentes valores de pH, con el objetivo de determinar su efecto sobre las capacidades de adsorción.

## **2.6 Adsorción de Pb (II) y Cu (II) sobre diversos materiales**

En los últimos años, se han desarrollado varios métodos para remover iones metálicos de aguas residuales. Algunos de estos métodos son la precipitación química, electrodeposición, ultrafiltración, intercambio iónico y adsorción sobre carbón activado. Comparada con otros métodos, la adsorción es un proceso de los más utilizados en vista de su alta eficiencia y bajo costo (Namane y col. 2005).

La adsorción de plomo y cobre en soluciones acuosas usando varios residuos agroindustriales como adsorbentes han sido reportados por varios autores, entre los adsorbentes que se han utilizado se pueden citar a la pulpa de madera (Low y col. 2004) y la pulpa de azúcar (Reddad y col. 2002c), el RC sin modificar (Cerino y col. 2008). Estos estudios demostraron que la isoterma de adsorción depende del pH de la solución. Además, el Pb (II) no se adsorbió a pH menores de 2 y se precipitó como  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  a pH mayores de 5 a una concentración de 1.5 mM y el Cu (II) se adsorbió a pH de 5 y se precipitó a pH mayores de 6 a una concentración de 4.76 mM. La máxima capacidad de adsorción del  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$

ocurre a pH entre 4 y 5, y entre 4.5 y 5 respectivamente. También, se encontró que la capacidad de adsorción del Pb(II) y Cu(II) disminuye con la presencia de otros iones metálicos que compiten con el Pb(II) y el Cu (II) por los sitios ácidos (Cheng y col., 1993). En otros estudios se han utilizado residuos de café en la remoción de metales pesados (Cérino y col. 2008) utilizaron RC sin modificar donde obtuvieron una capacidad óptima de adsorción para el Pb (II) de 30 mg Pb/g. Además Djati y col., 2006 utilizaron grano de café para remover Pb (II) y Cu (II), obteniéndose capacidades de adsorción de 49.43 mg Pb/g y 1.94 mg Cu/g a pH 5.

Del análisis bibliográfico efectuado se desprende que es necesario desarrollar adsorbentes que sean baratos y que posean capacidades de adsorción elevadas para remover iones metálicos presentes en solución.

## **2.7 Sitios activos en los biosorbentes**

En el estudio de las características químicas de los sólidos biosorbentes se ha investigado numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de adsorción de metales. Entre estos grupos se pueden citar el hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster, (Crist y col., 1981; Hunt, 1986 ; Greene y col., 1987). Para que un grupo tenga importancia en la biosorción de cierto metal deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- 1.- Cantidad de sitios en el material biosorbente.
- 2.- Accesibilidad del sitio.

3.- Estado químico del sitio, es decir disponibilidad.

4.- Afinidad entre el sitio y el metal, es decir fuerza de unión.

Para la unión covalente de un metal en un sitio, incluso si éste ya está ocupado, hay que tener en cuenta su fuerza de enlace y su concentración comparada con la del metal que ya ocupa el sitio de unión. Para uniones de metal de tipo electrostático, un sitio sólo está disponible si esta ionizado.

En adsorción, la mayoría de los sitios de unión son ácidos. Muchos grupos (hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, sulfonato y fosfonato) son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Cuando el pH de la solución sobrepasa sus valores de pKa la disponibilidad de los grupos para atraer cationes aumenta debido a que la superficie del biosorbente se desprotona y adquiere una carga negativa. Los grupos amina, imina e imidazol por el contrario son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan.

## **2.8 Presencia de otros iones**

La presencia de otros iones en disolución provoca la competencia por los mismos sitios disponibles para adsorber el metal de interés disminuyendo la adsorción del mismo. Generalmente en la adsorción de cationes, los iones de metales ligeros se unen menos fuertemente que los iones de metales pesados (Schiewer, 1996); sin embargo, el estudio del intercambio de aniones establece que la selectividad del adsorbato podría aumentar por la concurrencia de mayores valencias, con el menor volumen equivalente y mayor polaridad, e interaccionando más fuertemente



con los grupos iónicos en la matriz y participando menos en la formación de complejos con el co-ión.

## 2.9 Mecanismo y cinética de adsorción

La velocidad del proceso de adsorción y el comportamiento dinámico del sistema son factores muy importantes para el diseño del proceso, el control de la operación y cualquier aplicación de tipo práctico.

Un buen modelo matemático se convierte en una herramienta muy importante ya que permite describir el proceso de adsorción. Para ello el modelo debe incorporar parámetros que incluyan los aspectos que controlan la velocidad del proceso.

Hay cuatro tipos de mecanismos de control de la velocidad: transferencia total externa (o difusión en la película), difusión en los poros, difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas. Puesto que la difusión en la fase líquida (transferencia externa de masa) se puede acelerar fácilmente por la agitación este mecanismo generalmente no es considerado como paso controlante de la velocidad del proceso. Los modelos basados en considerar la transferencia total como la etapa controlante de la velocidad también han sido utilizados por algunos investigadores tales como Apel y Torma (1993), donde estudiaron la difusión de los iones  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{UO}_2^-$  en partículas de Ca-Alginato. Estos autores demostraron que la velocidad del proceso es controlada por la difusión intraparticular sin embargo, no utilizaron ecuaciones de difusión, en lugar de ello utilizaron una ecuación hiperbólica de la velocidad de la reacción enzimática en las condiciones de estado estacionario.

A su vez Furnas, (1932); Goldstein (1953a y 1953b) y Klinkenberg (1954) obtuvieron una solución analítica para un sistema en el cual la difusión externa y superficial controlaba la velocidad del proceso de adsorción.

## **2.10 Justificación**

La actividad minera e industrial vierte al medio ambiente metales tóxicos tales como plomo, mercurio, cadmio, cobre, arsénico y cromo, los cuales son muy perjudiciales para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. Las aguas no tratadas provenientes de diferentes procesos industriales llegan a los ríos, mientras que los depósitos de residuos pueden contaminar el suelo, llegando incluso a las aguas subterráneas, por lo que a través de estas vías los metales se van acumulando en las plantas y tejidos orgánicos.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no poder ser degradados químicamente o biológicamente. Una vez liberados al ambiente pueden permanecer cientos de años. En general, los metales pesados pueden llegar al ser humano a través de los alimentos, el agua, el aire e incluso a través de la piel.

Diferentes estudios han revelado la repercusión negativa de los metales pesados en los ecosistemas y en la salud del ser humano. Por tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los ecosistemas y sobre todo, que las industrias reduzcan las concentraciones de metales en sus vertidos hasta un nivel que satisfaga la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996.

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados, resultan en ocasiones costosos e ineficaces, especialmente

cuando la concentración del metal es muy baja. Frente a estas tecnologías, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones diluidas es una alternativa viable a un menor costo (William y col. 1998).

La adsorción es una de las tecnologías más prometedoras para la remoción de los metales tóxicos de las aguas residuales a bajas concentraciones de metales debido a que es un proceso de bajo costo y de alta capacidad para eliminar los metales pesados de los efluentes. Además, la posibilidad de poder utilizar residuos agroindustriales como material adsorbente, es una alternativa con mayor potencial para afrontar la problemática que implica el control de los vertidos de metales de cara al futuro.

En el presente trabajo, el objetivo fundamental fue caracterizar el proceso de adsorción de Cu (II) y Pb (II) utilizando el residuo de café (RC) modificado y sin modificar, para su posterior aplicación a la depuración de efluentes industriales que contengan estos metales. Además, se estudió el efecto del pH de la solución en la isoterma de adsorción de Pb (II) sobre el residuo de café (RC) modificado y para el Cu (II) modificado y sin modificar.

Es importante mencionar que el adsorbente seleccionado es un residuo obtenido de la producción de la bebida de café, por lo que resulta de especial interés tanto desde el punto de vista económico como medio ambiental, si se tiene en cuenta la elevada cantidad de residuo que se genera cada año a nivel mundial, y que actualmente es un residuo de escaso o nulo valor económico.

## CAPÍTULO 3

### HIPÓTESIS Y OBJETIVO DEL PROYECTO

#### 3.1 Hipótesis

La modificación química de los residuos de la bebida de café mejora sus propiedades químicas incrementando su capacidad para adsorber Pb (II) y Cu (II) presentes en soluciones acuosas.

#### 3.2 Objetivo General

Evaluar el efecto de la modificación química del residuo de la bebida de café sobre su capacidad para adsorber Pb (II) y Cu (II) presentes en soluciones acuosas.

#### 3.3 Objetivos Específicos

3.3.1 Modificar químicamente el residuo de la bebida de café (RC).

3.3.2 Caracterizar fisicoquímicamente el RC mediante técnicas de espectroscopia de IR, determinación de sitios activos, punto de carga cero.

3.3.3 Evaluar el efecto del pH en la isoterma de adsorción de los iones Pb (II) y Cu (II) sobre el RC modificado.

3.3.4 Evaluar el efecto del pH en la isoterma de adsorción del ion de Cu (II) sobre el RC sin modificar.

3.3.5 Realizar estudios de cinética de adsorción para el RC modificado y sin modificar.

3.3.6 Evaluar la regeneración del biosorbente.

## CAPÍTULO 4

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 4.1 Materiales y equipos

##### 4.1.1 Reactivos

Soluciones valoradas de Hidróxido de Sodio 0.1 N (LeMont), Ácido Nítrico 0.1 N (LeMont), Ácido Clorhídrico 0.1 N (LeMont), Estándares valorados de Cu (II) y Pb (II), Ácido Cítrico (LeMont), Cloruro de Sodio (J.T. Baker), Nitrato de Cobre Hidratado (J.T. Baker), Nitrato de Plomo Cristal (J.T. Baker), Nitrato de Plomo (Fermont).

##### 4.1.2 Soluciones preparadas

Las soluciones de plomo y cobre a 500 mg/L, fueron elaboradas agregando 1.849 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ó 0.807 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a 1000 mL de agua desionizada a pH 5 para el Cu (II) y pH 4 para el Pb (II).

La solución de NaCl 0.1 M fue preparada pesando 2.92 g de NaCl (grado analítico), y agregándolos a 500 mL de agua desionizada.

La solución de ácido cítrico fue preparada a dos concentraciones 0.1 y 0.6 M añadiendo 9.60g y 57.63 g de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  respectivamente a 500 mL de agua desionizada.

### 4.1.3 Residuo de café (RC)

El RC utilizado en este trabajo de investigación fue recolectado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

### 4.1.4. Equipo de laboratorio

El listado de los equipos de laboratorio utilizados en el desarrollo experimental de este estudio es mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1 Equipo de Laboratorio utilizado

<b>Equipo Marca/ Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Potenciómetro Orion/3Star	Medir la concentración de iones H <sup>+</sup> , basándose en la conductividad de la solución.
Balanza analítica AnD/HR200	Medición de la masa de reactivos y adsorbentes.
Agitador IKA/Eurostar6000	Agitación de soluciones
Espectrofotómetro AA SOLAAR 989	Medición de la concentración de metales pesados presentes en solución.
Agitador Barnsted/MAXQ5000	Agitación de soluciones a temperatura constante.

## 4.2 Disposición de residuos

Los residuos generados durante el desarrollo de este proyecto fueron dispuestos en contenedores específicos de acuerdo a lo establecido por el departamento de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

### **4.3 Determinación de la concentración de Pb(II) y de Cu(II) en solución acuosa**

La concentración del Cu (II) ó Pb (II) en solución fueron determinadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) SOLAAR 989. En este método, el metal que se determina es atomizado mediante una flama de acetileno-aire para formar el vapor atómico del metal en su estado basal. Estos átomos absorben la energía radiante emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad absorbida de luz es proporcional a la concentración de metal en la muestra. La absorbancia se determinó en el espectrofotómetro de absorción atómica modelo SOLAAR 989 que se calibró a cero utilizando agua desionizada como blanco. La determinación cuantitativa de metales pesados en solución acuosa fue efectuada mediante la elaboración de una curva de calibración a diferentes concentraciones metálicas, los valores de pH utilizados con los estándares fueron de 4 y 5, para el Pb (II) y Cu (II), respectivamente.

Las muestras líquidas extraídas de los experimentos de adsorción fueron diluidas con el objetivo de que estuvieran en el rango de concentraciones de metales utilizados en las curvas de calibración: (1-5 mg/L) para el Cu (II) y (1-10 mg/L) para el Pb (II). Las condiciones de operación del espectrofotómetro para determinar Pb (II) y Cu (II) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica (EAA)

Elemento	Intervalo de concentración	Corriente de la lámpara	Longitud de onda	Tipo de flama
Cobre	1-5 mg/L	75%	324.8nm	Aire-acetileno
Plomo	1-10 mg/L	75%	217.0nm	Aire-acetileno

## 4.4 Metodología experimental

### 4.4.1. Pretratamiento del residuo de café (RC)

El RC fue sometido a varios ciclos de lavado agua destilada hasta obtener una solución incolora y se secó en una estufa a 50°C durante 24 horas. Posteriormente, el RC se guardó en un recipiente cerrado y seco.

### 4.4.2 Modificación química del RC

La modificación química del RC fue similar al procedimiento propuesto por Zhu y col. (2008), 30 g de RC fueron agregados a 210 mL de ácido cítrico (AC) 0.6M ó 0.1M y calentados a 60°C por 12 h. Posteriormente, la temperatura se incrementó a 100°C por 90 min hasta evaporar la solución líquida. El RC obtenido fue secado a 100°C durante 24 h y posteriormente lavado durante 1h con 1L de agua destilada a 60° C en agitación a 200 rpm. El RC fue recuperado por filtración y al agua de lavado se le agregó  $Pb(NO)_3$  0.1 M afín de determinar la presencia de ácido cítrico libre. Finalmente, cuando en la solución de lavado no se detectó la



presencia de un precipitado, el RC se secó a 100°C durante 15 horas y se almacenó herméticamente antes de su utilización.

Un blanco fue generado al someter al mismo procedimiento experimental el RC sin modificación química.

#### 4.4.3 Determinación de los sitios activos

La cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio del adsorbente, fueron determinados experimentales por titulaciones potenciométricas de acuerdo al método propuesto por Yun y Park (2001) y aplicados a residuos agroindustriales por García-Reyes y col (2008). Este método considera la reacción de disociación de grupos funcionales y la constante de equilibrio dado en la eq. 1:



Donde el número total de grupos es igual a la suma de los grupos protonados y los grupos funcionales disociados como se describe en la eq. 2:

$$[b_j]_T = [b_jH] + [b_j^-] \quad (2)$$

En los experimentos de titulaciones potenciométricas la condición de electroneutralidad debe ser satisfecha, tal y como se muestra en la eq. 3:

$$[Na^+]_{added} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [b_j^-] + [OH^-] \quad (3)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (1, 2 y 3) se obtiene el modelo para estimar la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de equilibrio tal y como se muestra en la eq. 4:

$$[\text{OH}^-]_{\text{added}} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{b_j * X}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_a}} \right) + \frac{k_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (4)$$

Los resultados de las titulaciones ácido-base usando RC modificado y sin modificar fueron obtenidas realizando una regresión no lineal a la eq. 4 para determinar los valores de b y pKa.

#### 4.4.4 Determinación del punto de carga cero (PCC)

El PCC del RC fue determinado por un procedimiento similar al reportado por Babic y Milojevic (2001). A matraces de aforación de 25 mL conteniendo 20 mL de una solución 0.1 M de NaCl, se le agregaron diferentes volúmenes de HCl 0.1 N o NaOH 0.1 N como se muestra en la Tabla 3 estas soluciones fueron aforadas hasta 25 mL. Las soluciones preparadas fueron agregadas a tubos cónicos de 50 mL conteniendo los RC modificados (0.1M y 0.6 M) o sin modificar (0 M). Finalmente, se colocaron en agitación durante dos días a 200 rpm. Blancos fueron preparados con las soluciones sin agregarles el residuo de café. El pH final de las soluciones fue medido. El PCC se determinó cuando ambas curvas de titulación potenciométricas se cruzan.

Tabla 3 Datos experimentales para la obtención del punto de carga cero (PCC)

<b>Volumen de NaCl 0.1 N</b>	<b>Volumen añadido de NaOH o HCl 0.1 N</b>
1.- 20 mL	2.5 mL de HCl aforando a 25 mL
2.- 20 mL	1.0 mL de HCl aforando a 25 mL
3.- 20 mL	0.25 mL de HCl aforando a 25 mL
4.- 20 mL	0 mL
5.- 20 mL	0.03 mL de Na OH aforando a 25 mL
6.- 20 mL	0.05 mL de NaOH aforando a 25 mL
7.- 20 mL	0.10 mL de NaOH aforando a 25 mL
8.- 20 mL	0.25 mL de NaOH aforando a 25 mL
9.- 20 mL	0.45 mL de NaOH aforando a 25 mL
10.- 20 mL	0.70 mL de NaOH aforando a 25 mL
11.- 20 mL	0.90 mL de NaOH aforando a 25 mL
12.- 20 mL	1.10 mL de NaOH aforando a 25 mL
13.- 20 mL	1.30 mL de NaOH aforando a 25 mL
14.- 20 mL	1.50 mL de NaOH aforando a 25 mL
15.- 20 mL	1.80 mL de NaOH aforando a 25 mL
16.- 20 mL	2 mL de NaOH aforando a 25 mL
17.- 20 mL	2.2 mL de NaOH aforando a 25 mL
18.- 20 mL	2.4 mL de NaOH aforando a 25 mL

Volumen de NaCl 0.1 N	Volumen añadido de NaOH o HCl 0.1 N
19.- 20 mL	2.6 mL de NaOH aforando a 25 mL
20.- 20 mL	2.8 mL de NaOH aforando a 25 mL
21.- 20 mL	3.0 mL de NaOH aforando a 25 mL
22.- 20 mL	3.5 mL de NaOH aforando a 25 mL
23.- 20 mL	4 ml de NaOH aforando a 25 mL
24.- 20 mL	4.5 mL de NaOH aforando a 25 mL
25.- 20 mL	5 mL de NaOH aforando a 25 mL

El PCC fue determinado por las diferencias (a pH's constantes) entre los volúmenes de las curvas de titulación potenciométricas del experimento ( $V_M$ ) y del blanco ( $V_B$ ). La masa del protón adsorbido se evaluó por medio de la siguiente ecuación:

$$q_{H^+} = \frac{C_N (V_B - V_M)}{m} \quad (5)$$

Donde:

$q_{H^+}$  = Moles de protón adsorbido sobre el RC determinado pH, (mol/g)

$C_N$  = Concentración de la solución titulada, (mol/L)

$V_M$  = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH o HCl a cierto pH  
en el experimento con RC, (L)

$V_B$  = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH o HCl a cierto pH  
en el experimento sin RC, (L)

#### **4.4.5 Pruebas experimentales de isotermas de adsorción de Cu (II) y Pb (II).**

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote, el cual consistió en tubos cónicos con capacidad de 50 mL para el Cu (II) y recipientes de polipropileno de 120 mL para el Pb (II), conteniendo 40 mL de diferentes soluciones de Cu(II) o Pb(II) en rango de concentraciones iniciales de 5-300 mg/L y de 20- 250 mg/L respectivamente.

40 mL y 100 mL de solución de Cu (II) y Pb (II) fueron agregadas al lote experimental el cual contenían 0.1 y 0.05 g de RC modificado y sin modificar respectivamente. El sistema se mantuvo en agitación a 200 rpm manteniéndose la temperatura de la solución a 30<sup>0</sup>C.

El pH de la solución fue ajustado a 5 y 4 para el Cu (II) y Pb (II) respectivamente durante toda la prueba experimental.

El RC (0 M, 0.1M, 0.6 M) y la solución de Cu (II) o de Pb (II) se dejaron en contacto hasta alcanzar el equilibrio. En experimentos previos, se encontró que el equilibrio se alcanzaba en aproximadamente 5 días. El pH de las soluciones se ajustaron cada 24 horas para mantenerlo constante, agregando diferentes volúmenes de soluciones 0.1M de HNO<sub>3</sub> y NaOH, según se requiera. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron entre sí.

El volumen total de las soluciones de HNO<sub>3</sub> y NaOH 0.1M que se agregaron al sistema se debe registrar para calcular el volumen final de la solución y de esta manera corregir el valor de la capacidad cada cierto periodo de tiempo y muestras

del experimento fueron extraídas para determinar la concentración del metal pesado por EAA.

La masa del ion metálico adsorbido se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente por la eq. 6:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m} \quad (6)$$

Donde:

$V$  = volumen de la solución en contacto con el adsorbente, (L)

$C_i$  = concentración inicial de soluto en la solución, (mg/L)

$m$  = masa de adsorbente, (g)

$C_e$  = concentración final de soluto en la solución, (mg/L)

#### 4.4.6 Cinética de adsorción para el Cu (II) y Pb (II)

La cinética fue llevada a cabo en un adsorbedor por lote como se muestra en la Fig. 1. Antes de efectuar los estudios cinéticos, los RC fueron sometidos a una etapa de protonación utilizando 100 mL de una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  a pH 5 y pH 4 durante 4 días, con el propósito de que el material biosorbente estuviera al pH indicado de trabajo. Las cinéticas de adsorción se realizaron en vaso de precipitado de 500 mL conteniendo 250 mL de soluciones de Pb (II) o de Cu (II) de 1 mmol a pH inicial de 4 y 5, respectivamente. A la soluciones acuosas con metales disueltos se les agregó 0.1 g de RC sin modificar o RC modificado (0.6 M) y se agitó a 300 rpm durante 24 h. Muestras de soluciones acuosas con metales disueltos fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo y el pH de la solución fue medido y no se ajusto durante toda la prueba experimental. Las concentraciones de Pb (II) y Cu (II) en solución fueron determinadas por espectroscopia de absorción atómica.



Fig. 1 Adsorbedor por lote

#### **4.4.7 Regeneración del adsorbente**

Para evaluar la posible reutilización del adsorbente se realizaron pruebas experimentales de desorción en sistema batch. El experimento fue desarrollado en 2 etapas.

En la primera etapa se realizaron la adsorción de los metales pesados. A 200 mg/L de Pb (II) a pH 4 y Cu (II) a pH 5 se le agregaron 100 y 50 mg de RC modificado, respectivamente. El experimento fue realizado durante 5 días.

Posteriormente los RC modificados fueron filtrados para efectuar el estudio de la regeneración del adsorbente. En la segunda etapa, se realizaron las pruebas de desorción. Los residuos fueron incorporados a 40 mL de HCl 0.01N para el Cu (II) y 100 mL de HCl 0.01N para el Pb (II) los experimentos de desorción fueron realizados a temperatura ambiente durante 2 días. Muestras fueron tomadas al inicio y al final de la etapa experimental y las concentraciones fueron medidas por EAA.



## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1. Caracterización del RC sin modificar y modificado

##### 5.1.1 Espectros de infrarrojo (IR)

En la Fig. 2, se muestran los espectros de infrarrojo que se realizaron para identificar los grupos funcionales de los RC antes y después de la modificación química (0 M, 0.1 M y 0.6 M). En esta figura, se observa un incremento en la banda que se encuentra alrededor de 1740 a 1644  $\text{cm}^{-1}$  conforme aumenta la concentración de AC utilizada en la modificación química. Dicha banda corresponde a los grupos carboxílicos presentes en los RC, los cuales han sido identificados por diferentes autores como uno de los grupos funcionales responsables de la adsorción de metales pesados en biosorbentes (Dandan Lu y col. 2008).

En el RC modificado con AC 0.6 M se observa una mayor intensidad en la banda correspondiente a los grupos carboxílicos con respecto a la intensidad mostrada por los RC modificados con AC 0.1 M y sin modificar. Dicho comportamiento, pudiera correlacionarse a la cantidad de grupos incorporados a la superficie del RC por el proceso de modificación química. Para determinar la cantidad de grupos presentes en los RC fue necesario realizar titulaciones potenciométricas.

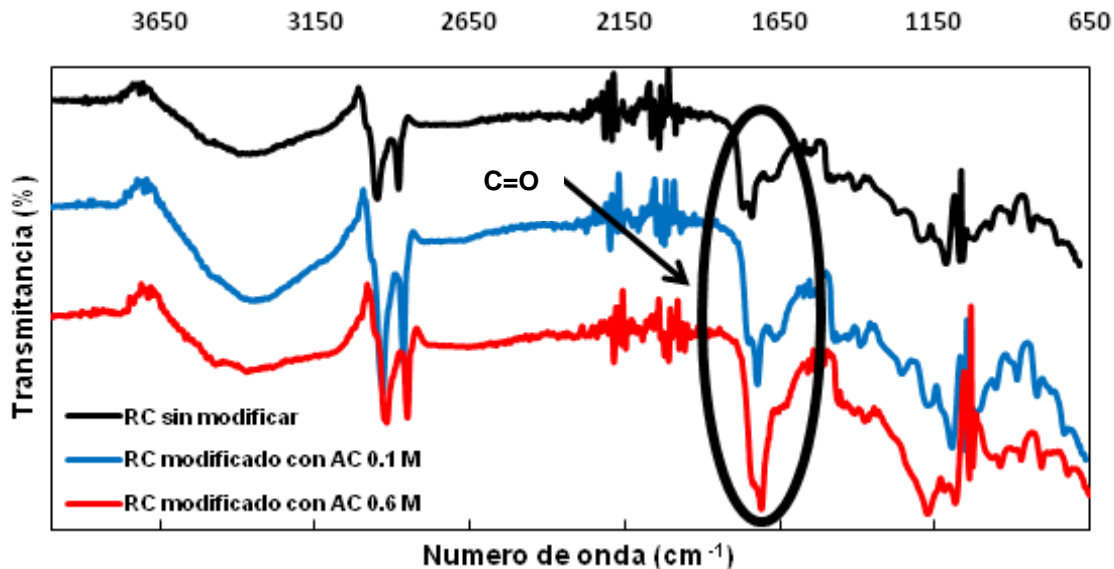


Fig. 2 Espectro de IR muestras de RC sin modificar y modificadas con AC.

### 5.1.2 Punto de carga cero (PCC)

Los valores del punto de carga cero (PCC) del RC modificado y sin modificar se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Punto de carga cero (PCC) de los RC modificados con AC y sin modificar

Adsorbente	pH <sub>PCC</sub>
RC Sin modificar	5.5
RC 0.1 M	3.9
RC 0.6 M	2.8

El RC sin modificar posee un PCC menos ácido, comparado con los PCC del RC modificado utilizando soluciones de AC 0.6 M o 0.1 M. Dicho comportamiento, podría explicarse por el incremento en la cantidad de grupos carboxílicos en la

superficie del RC debido al proceso de modificación química. Por lo tanto, fue necesario realizar titulaciones potenciométricas para determinar los valores de pKa y cantidad de grupos funcionales presentes en el biosorbente.

### 5.1.3 Grupos funcionales y pKa de los RC

El proceso de modificación de los residuos agroindustriales (paja de soya) con AC fue propuesto por Zhu y col. (2008) y se muestra esquemáticamente en la Fig. 3. En esta modificación química del adsorbente, las estructuras de la celulosa y hemicelulosa permanecen sin romperse. El AC se deshidrata al calentarse y forma un anhídrido que reacciona con los grupos hidroxilo de los compuestos lignocelulósicos del RC. Los sitios carboxílicos en el RC aumentan durante la modificación ya que cada molécula del AC unida a los compuestos lignocelulósicos contiene dos grupos carboxílicos.

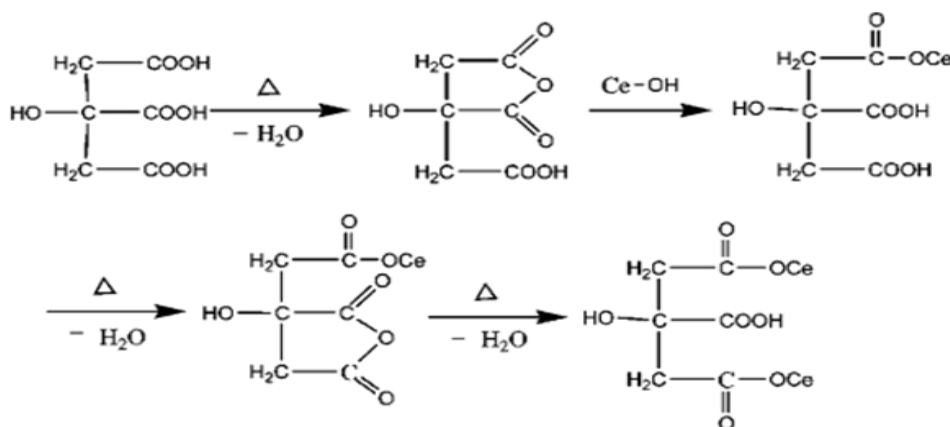


Fig. 3 Reacción química de la celulosa con el ácido cítrico (Bo Zhu, 2008).

En las figuras 4 y 5 se muestran los datos experimentales obtenidos mediante las titulaciones potenciométricas de los RC mediante el método de Yun y col. (2001). La cantidad de grupos funcionales y los valores de pKa fueron obtenidos mediante

regresión no lineal utilizando diferentes números de parámetros de la Ec. 4. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5. La cantidad de sitios ácidos totales del RC modificado con AC 0.6 M es aproximadamente 4.5 veces mayor que la cantidad de sitios del RC a 0.1 M y RC sin modificar. Dichos valores, confirman la naturaleza ácida de los RC modificados obtenidos en las pruebas de punto de carga cero. Este comportamiento, es debido a la incorporación de grupos oxigenados en la superficie del RC por medio de la modificación. Estos grupos son principalmente grupos carboxílicos dado que los valores de pKa obtenidos son aproximadamente 4. Andrade y col. 2005 reportaron valores de pKa entre 1.7 a 4 para grupos carboxílicos. Por otro lado, los valores de pKa de 7.01 y 8.35 pudieran ser atribuidos a grupos aminos, dado que en la literatura se reportaron valores entre 6.52 y 8.02. La presencia de estos grupos, puede apoyarse en el análisis elemental de los RC, en donde se determinó que los RC tiene un contenido de N de 22% en peso. Por otra parte, el valor de pKa 8.02 pudiera ser indicativo de la presencia de grupos fenólicos, dado que Redad y col. (2002) han obtenido valores similares en sus estudios. Diferentes autores han reportado que en los granos de café se encuentran presentes compuestos fenólicos, tales como ácido cafeíco (ácido 3,4-dihidroxi-cinámico), ácido ferúlico (ácido 3-metoxi, 4-hidroxi-cinámico) y ácido *p*-coumarico (ácido 4-hidroxi-cinámico) entre otros (Clifford, 2003; Farah, 2006).

Tabla 5 Grupos funcionales del RC modificado y sin modificar ( $b$ , mmol/g) y sus ( $pK_a$ ).

Grupos Funcionales	Adsorbente					
	RC Sin modificar		RC 0.1 M DE AC		RC 0.6 M DE AC	
	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros
$b_1$	1.52	0.916	2.31	0.470	3.81	2.20
$pK_{a1}$	7.96	7.13	8.099	4.24	5.13	3.99
$b_2$	-----	0.822	-----	1.86	-----	2.49
$pK_{a2}$	-----	10.45	-----	8.35	-----	7.01

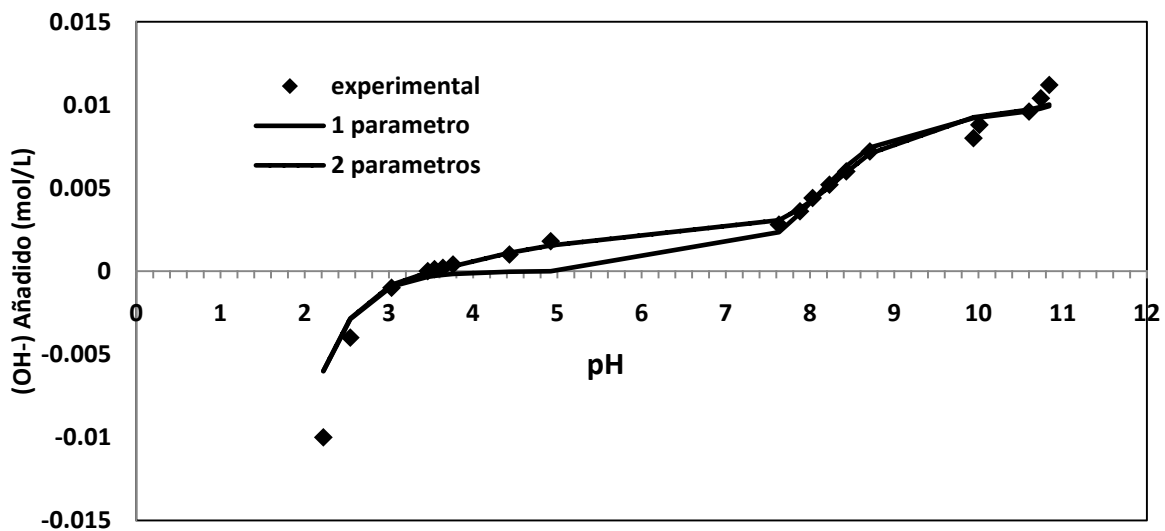


Fig. 4 Titulación potenciométrica de los RC modificados con AC 0.1 M

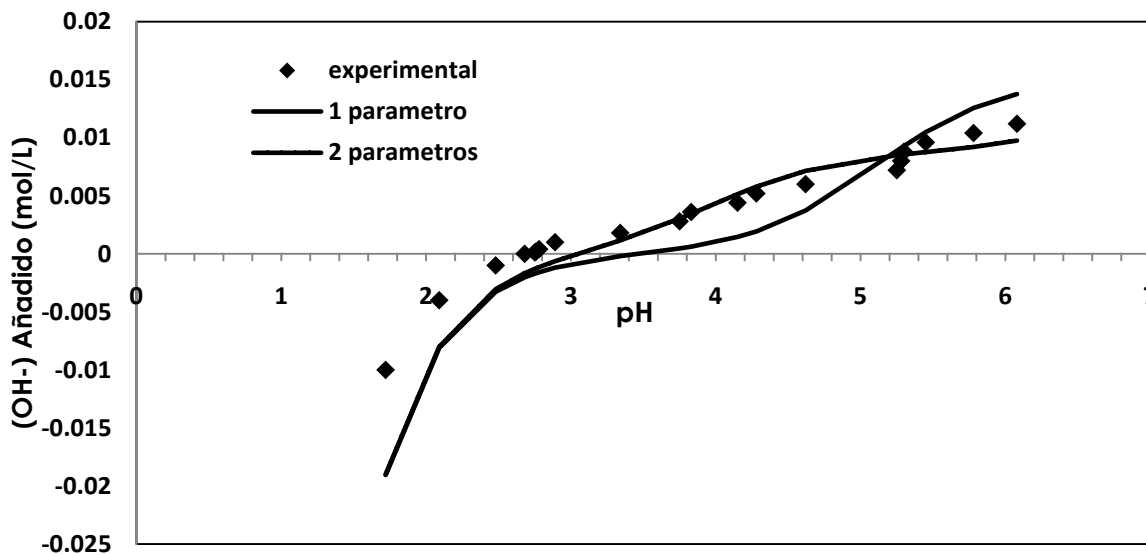


Fig. 5 Titulación potenciométrica de los RC modificados con AC 0.6 M

En lo que respecta a las titulaciones potenciométricas realizadas a los RC sin modificar, no se detectaron valores de pKa correspondientes a grupos carboxílicos, pero esto no significa que dicho grupo no esté presente en los RC, dado que en el espectro de IR se demostró su presencia. Dicho comportamiento puede explicarse por las limitaciones de la técnica experimental, el  $\text{Ca}^{2+}$  presente en la estructura del RC sin modificar, pudiera liberarse a la solución en lugar de  $\text{H}^+$ , lo cual impide apreciar un cambio significativo en los valores de pH en las mediciones potenciométricas. Además, en diferentes estudios se han reportado que los granos de café contienen calcio, magnesio y sodio, entre otros.

## 5.2 Isotermas de adsorción de Pb (II) sobre RC modificados y sin modificar.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción sobre los RC sin modificar y modificados se muestran en la Fig. 6. Los datos experimentales demuestran que la capacidad para adsorber el Pb (II) aumenta con el grado de modificación de los RC, obteniéndose las mejores capacidades de adsorción en los RC modificados con AC 0.6 M (160 mg Pb/gRC). Este comportamiento, se atribuye al incremento de los grupos carboxílicos conforme aumenta la concentración de AC utilizada en el proceso de modificación, lo cual se comprobó con los análisis FTIR en donde se observó un aumento en el pico correspondiente a los grupos carboxílicos como se muestra en la Fig. 2, además en la caracterización potenciométrica la cantidad de grupos carboxílicos aumentaron de manera significativa (ver Tabla 5). Un comportamiento similar fue reportado por Dandan y col. 2008, al modificar residuos agrícolas con ácido cítrico

En lo que respecta al efecto del pH (Fig. 6), se observó una disminución en la capacidad de adsorción de los RC conforme el pH disminuye, lo cual puede atribuirse a la competencia entre los iones  $H^+$  y las especies catiónicas presentes en la solución. El Pb (II) en solución acuosa puede formar diferentes hidroxocomplejos y la presencia de estos depende del pH. El diagrama de especiación del Pb (II) que se presenta en la Fig. 7, muestra que el  $Pb^{2+}$  es la especie predominante a pH menores de 4 y que el Pb (II) se empieza a precipitar como  $Pb(OH)_2$  a pH mayores de 5 a una concentración de 1.5mM de Pb(II). La mayor capacidad de adsorción ocurre a pH=4, acorde al diagrama de especiación el plomo se adsorbió como Pb(II) sobre los RC.

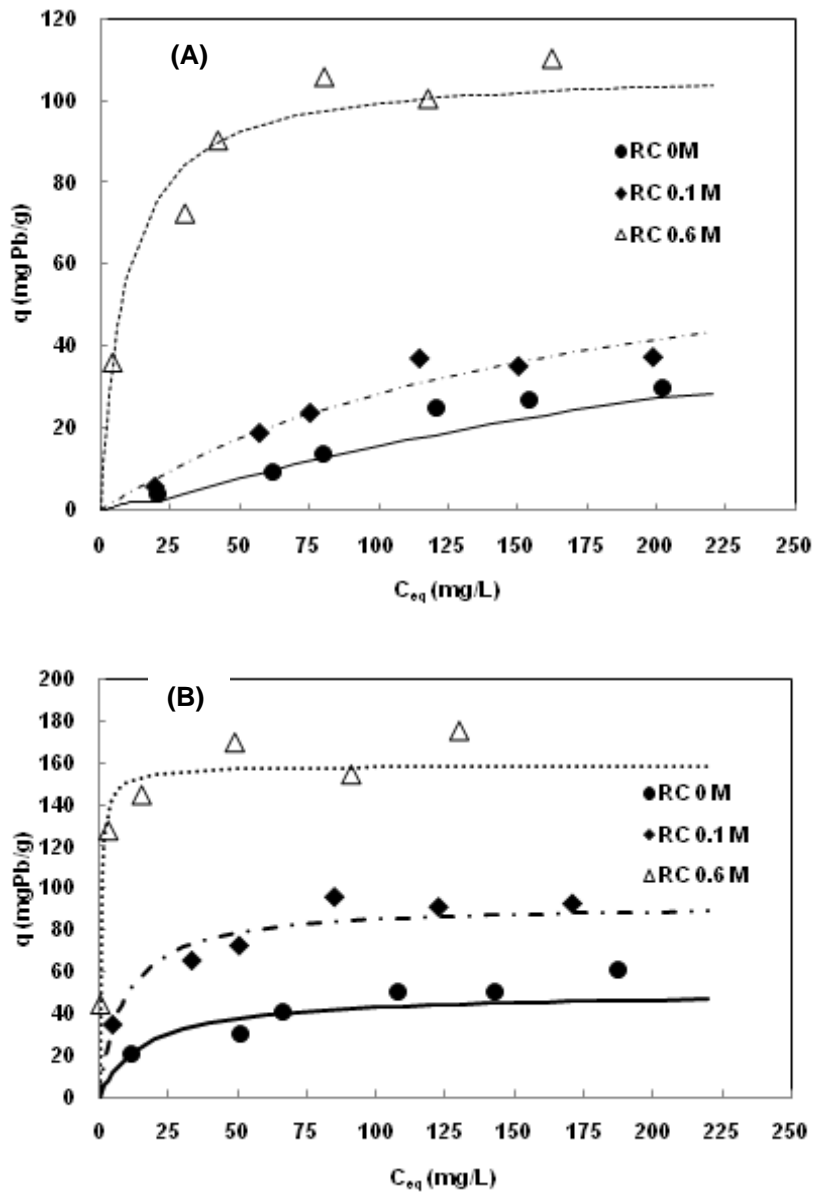


Fig. 6 Isothermas de adsorción de Pb (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC a 30°C y A) pH 3 B) pH 4. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.



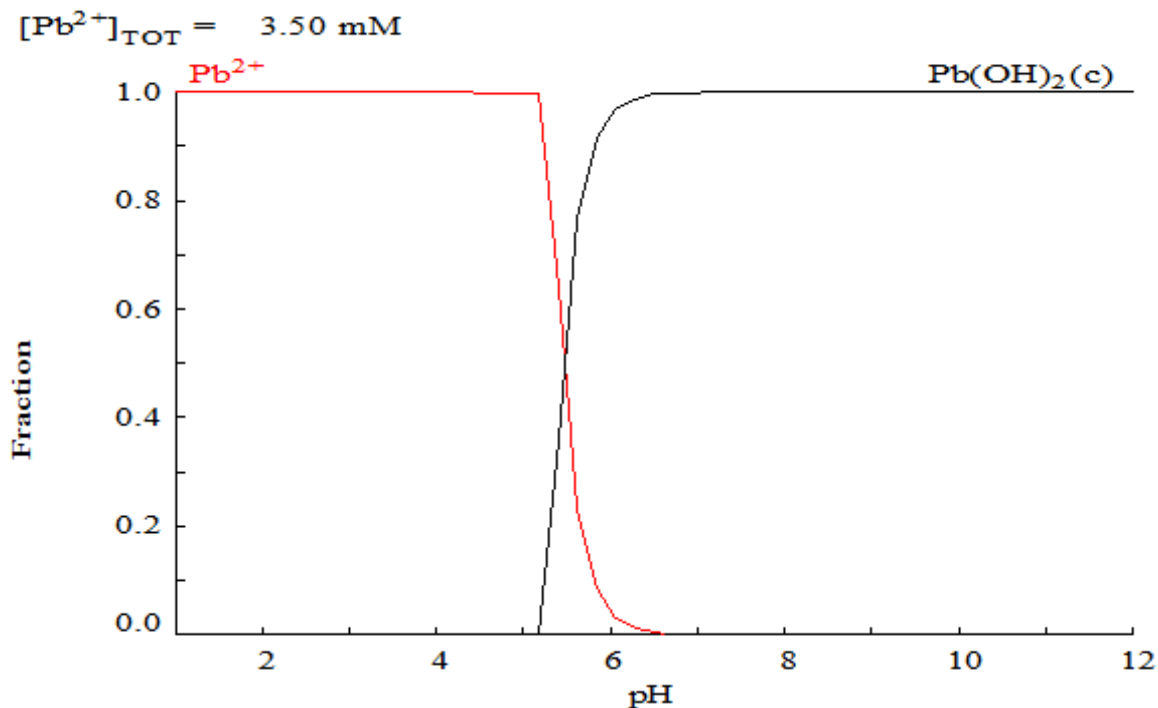


Fig. 7 Diagrama de especiación de Pb (II)

El comportamiento de la capacidad de adsorción respecto al pH de la solución se debe a las interacciones entre los cationes del Pb (II) que se encuentran en la solución y los grupos carboxílicos de los RC. La superficie del RC está cargada negativamente a pH mayores de su  $pH_{PCC}$  (2.8), y el plomo en solución acuosa se encuentra en forma catiónica como  $Pb^{2+}$ . Por lo tanto, el catión  $Pb^{2+}$  es atraído, favoreciendo la adsorción del  $Pb^{2+}$  en la superficie del RC. A valores de pH menores de su  $pH_{PCC}$ , la superficie del RC modificado está cargada positivamente y entonces el catión  $Pb^{2+}$  es repelido por la superficie del RC modificado, aunado a la competición entre los  $H^+$  y  $Pb^{2+}$  por los sitios de adsorción.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se ajustaron utilizando las isothermas de Langmuir y Freundlich. En la Tabla 6, se muestran los valores de

los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich, así como los coeficientes de determinación ( $R^2$ ), de manera general la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta a los datos experimentales dado que presenta los mayores valores de ( $R^2$ ). Usando los valores de  $q_{\max}$  de la isoterma de Langmuir para comparar las capacidades de los RC sin modificar y modificados, se observa que a medida que la modificación es mayor se incrementan los valores de  $q_{\max}$ , los RC modificado con solución de AC 0.6 M tiene un valor de  $q_{\max}$  3.1 veces superior al valor obtenido para el RC sin modificación.

Tabla 6 Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir y Freundlich usando los datos experimentales de adsorción del Pb (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC.

Adsorbente	pH	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	$n$	$R^2$
RC Sin modificar	3	30.48	0.0037	0.99	0.357	1.17	0.97
	4	50.25	0.060	0.89	7.12	2.47	0.97
RC Modificado con ( AC) 0.1M	3	78.12	0.0057	0.93	1.74	1.67	0.94
	4	95.59	0.115	0.97	25.62	3.76	0.95
RC Modificado con (AC) 0.6 M	3	107.53	0.120	0.98	30.16	3.78	0.95
	4	158.73	1.85	0.99	90.029	7.00	0.91

### **5.3 Isotermas de adsorción de Cu (II) sobre RC modificados y sin modificar.**

Los datos experimentales de adsorción de Cu(II) sobre los RC sin modificar y modificados se muestran en la Fig. 8. Los datos experimentales demuestran que la capacidad para adsorber el Cu (II) aumenta con el grado de modificación de los RC, obteniéndose las mejores capacidades de adsorción en los RC modificados con AC 0.6 M. Este comportamiento se atribuye al incremento de los grupos carboxílicos conforme aumenta la concentración de AC utilizada en el proceso de modificación, lo cual se comprobó con los análisis FTIR, como se mencionó en la sección 5.2, en donde se observó un aumento en el pico correspondiente a los grupos carboxílicos, además en la caracterización potenciométrica la cantidad de grupos carboxílicos aumentaron de manera significativa.

En lo que respecta al efecto del pH, se observó una disminución en la capacidad de adsorción de los RC conforme el pH de la solución disminuye. Este comportamiento puede atribuirse a la competición entre los iones  $H^+$  y las especies catiónicas presentes en la solución. El Cu (II) en solución acuosa puede formar diferentes hidroxocomplejos y la presencia de estos depende del pH. El diagrama de especiación del Cu (II) que se presenta en la Fig. 9 muestra que el Cu (II) es la especie predominante a pH menores de 5 y que el Cu (II) se empieza a precipitar como CuO a pH mayores de 5 a una concentración de 4.76 mM de Cu. La mayor capacidad de adsorción ocurre a pH = 5 acorde al diagrama de especiación el cobre se adsorbió como Cu (II) sobre los RC.

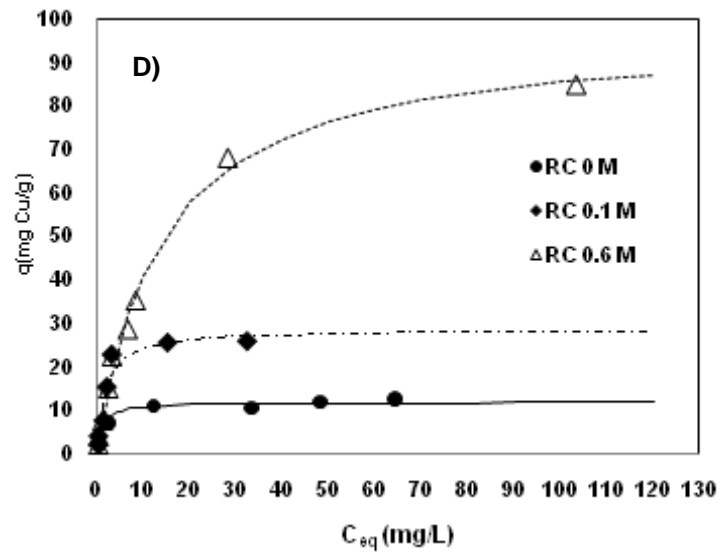
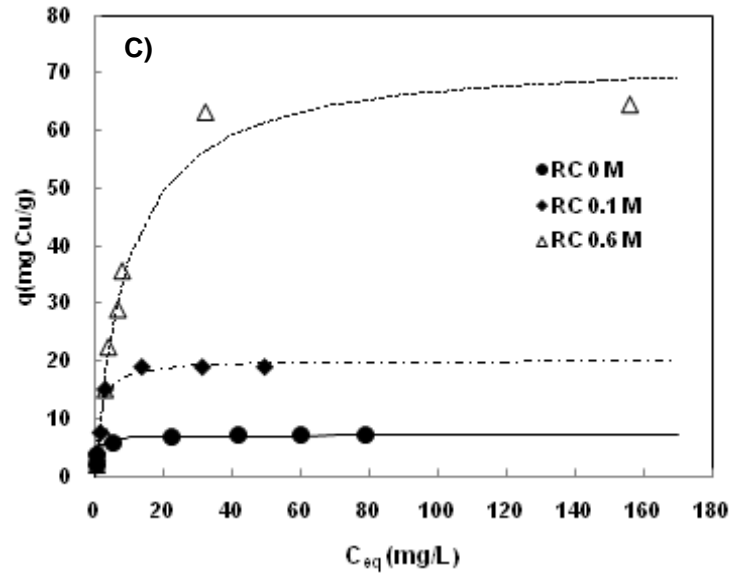


Fig. 8 Isothermas de adsorción de Cu (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC a 30°C y C) pH 4 D) pH 5. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

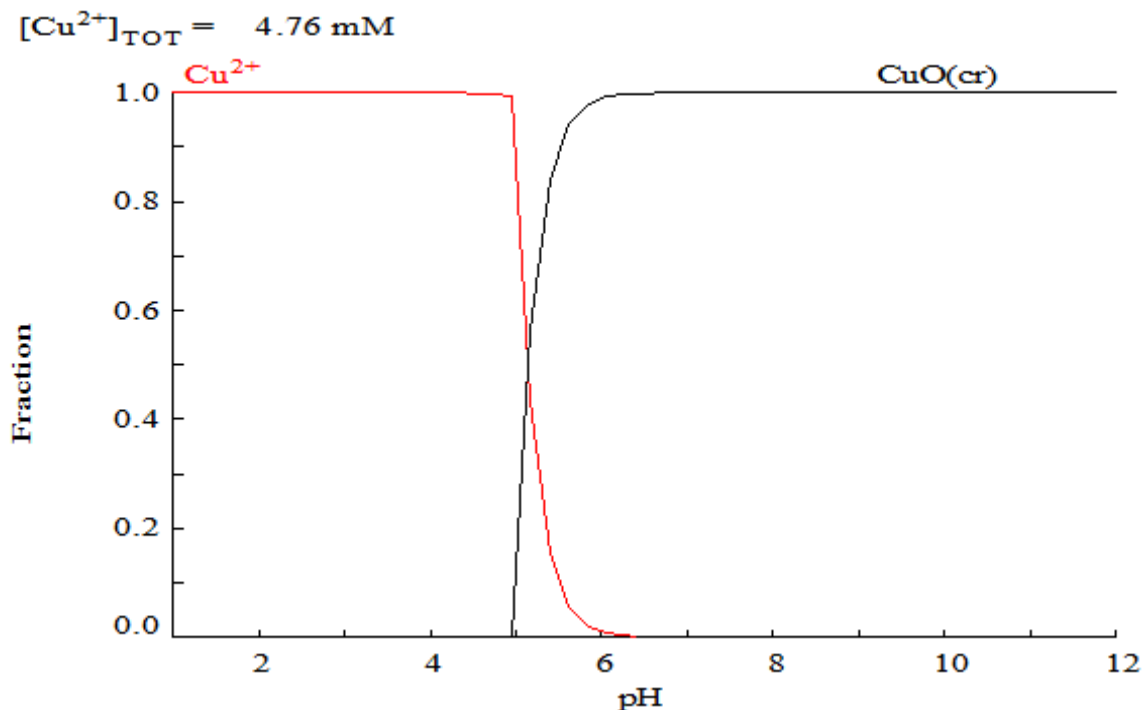


Fig. 9 Diagrama de especiación de Cu (II)

El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, se atribuye a las interacciones entre los cationes del Cu (II) que se encuentran en la solución y los grupos carboxílicos de los RC. A pH mayores de su  $pH_{PCC}$ , la superficie de los RC se encuentra en su mayoría con carga negativa y el cobre en solución acuosa se encuentra en su mayoría con carga positiva y el cobre en solución acuosa se encuentra en forma catiónica como Cu (II). Por lo tanto; el catión Cu (II) es fuertemente atraído por los RC, favoreciéndose la adsorción del Cu (II) en la superficie de los RC. A pH menores de su  $pH_{PCC}$ , la superficie del RC modificado está cargada positivamente y entonces el catión Cu (II) es repelido por la superficie del RC modificado lo cual provoca una disminución en su capacidad para adsorber cationes. Otros de los factores a considerar en este efecto

observado, es la competición entre los iones  $H^+$  y  $Cu(II)$  por los mismos sitios de adsorción.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción fueron ajustados utilizando las isothermas de Langmuir y Freundlich. En la Tabla 7, se muestran los valores obtenidos de los parámetros de las isothermas, así como los coeficientes de determinación ( $R^2$ ), de manera general la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta a los datos experimentales dado que presenta los valores más grandes de ( $R^2$ ). Usando los valores de  $q_{max}$  de la isoterma de Langmuir para comparar las capacidades de los RC sin modificar y modificados, se observa que a medida que la modificación es mayor se incrementan los valores de  $q_{max}$ , los RC modificados con solución de AC 0.6 M tiene un valor de  $q_{max}$  (97 mg Cu/g a pH 5) 8.2 veces superior al valor de  $q_{max}$  obtenido para el RC sin modificación.

Tabla 7 Parámetros estimados de las isothermas de Langmuir y Freundlich usando los datos experimentales de adsorción del Cu (II) sobre RC sin modificar y modificado con AC.

Adsorbente	pH	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	$n$	$R^2$
RC Sin modificar	5	11.82	0.983	0.969	5.285	4.63	0.958
	4	7.02	1.640	0.984	3.846	6.39	0.928
RC Modificado con ( AC) 0.1M	5	28.59	0.545	0.963	10.48	3.38	0.888
	4	20.06	0.698	0.984	8.11	4.02	0.907
RC Modificado con (AC) 0.6 M	5	97.10	0.073	0.997	13.418	2.41	0.970
	4	73.06	0.106	0.978	14.387	3.10	0.905

#### 5.4 Cinéticas de adsorción de Pb (II) y Cu (II)

La Fig. 10 muestra la cinética del proceso de adsorción de los RC modificados con AC 0.6 M sobre Pb (II) y Cu (II). Un rápido incremento en la capacidad de adsorción se observa durante los primeros minutos iniciales y después de esto la capacidad de adsorción se mantiene constante en un tiempo aproximado de 200 y 500 min para el Cu y Pb, respectivamente.

Durante la etapa inicial de adsorción un gran número de sitios en la superficie de los RC están disponibles para la adsorción, después de esta etapa los sitios

vacantes en la superficie son difícilmente ocupados debido a que se encuentran en la superficie interna de los RC, el tiempo requerido para llegar al equilibrio es de 8 y 4 horas para el Pb (II) y Cu (II) respectivamente. Los experimentos se realizaron con un pH inicial de 4 y no de controló el pH durante el desarrollo de los experimentos.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Pseudo-segundo orden donde la fórmula está representada en la Ec. 7 como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Donde:

t= tiempo en el equilibrio

$q_t$  = cantidad de Pb (II) adsorbido a tiempo t

$q_e$  = cantidad de Pb (II) adsorbido en el equilibrio

$K_2$  = constante de Pseudo-segundo orden

En la Tabla 8 y 9 se muestran los valores de los parámetros de los modelos de Pseudo segundo orden, así como los coeficientes de determinación ( $r^2$ ), de manera general el modelo de Pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales dado que presenta los valores más grandes de  $r^2$ .



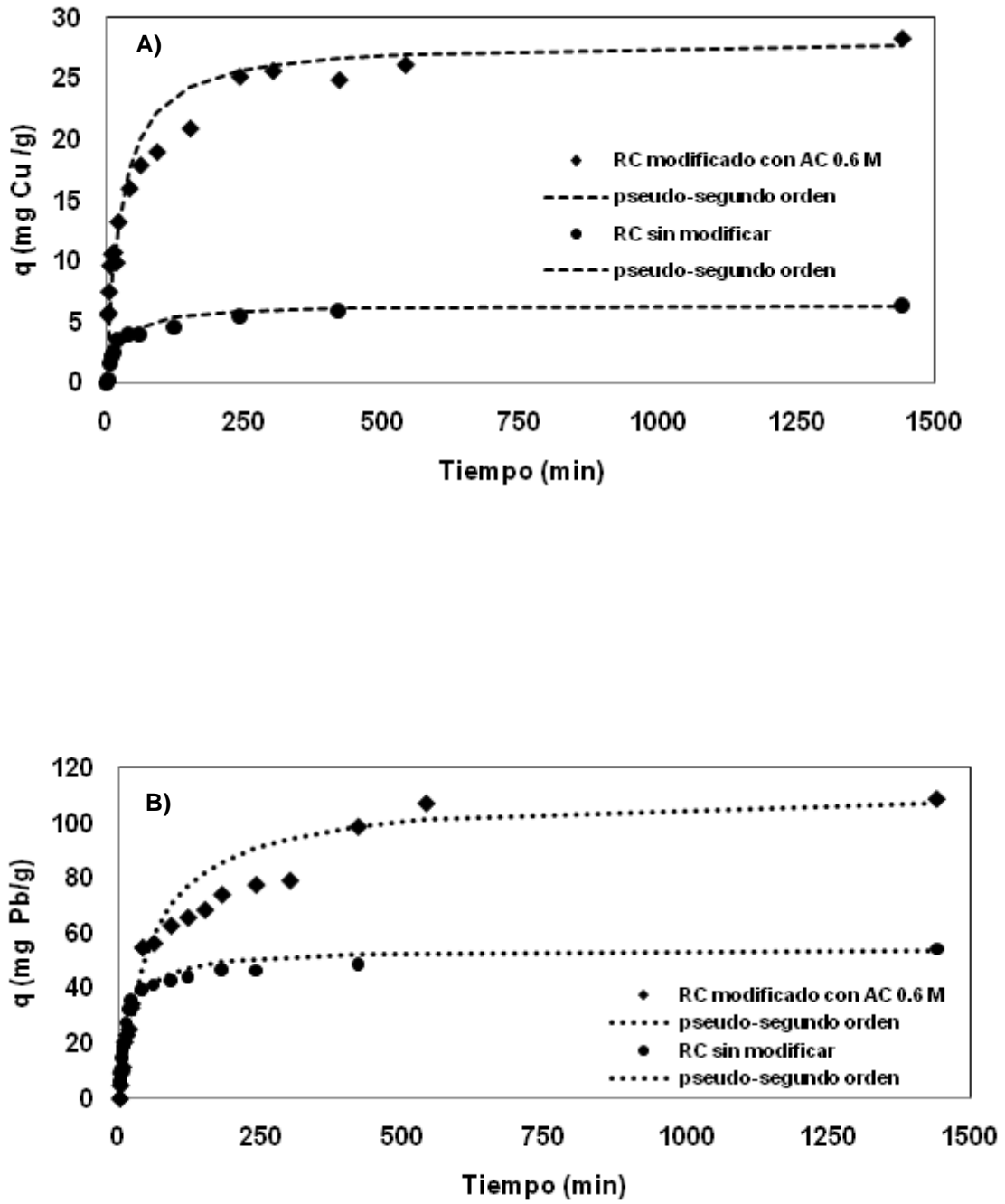


Fig. 10 Cinéticas de adsorción de RC 0.6 M: A) Cu (II) B) Pb (II).

Tabla 8 Parámetros estimados usando los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cu (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.6 M a 30°C y

Biosorbente	C <sub>o</sub> (mg/L)	Pseudo-segundo orden				
		K <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	h	r <sup>2</sup>	pH
RC sin modificar	210.5	0.0010	54.34	3.14	0.998	3.88
RC modificado con AC 0.6 M	210.5	0.00016	111.1	2.09	0.991	3.20

velocidad de agitación de 300 min<sup>-1</sup>.

**Nota:** Los experimentos se realizaron con un pH inicial de 5 y no se controló el pH durante el desarrollo de los experimentos.

Tabla 9 Parámetros estimados usando los datos experimentales de la cinética de adsorción de Pb (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.6 M a 30°C y velocidad de agitación de 300 min<sup>-1</sup>.

Biosorbente	C <sub>o</sub> (mg/L)	Pseudo-segundo orden				
		K <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	h	r <sup>2</sup>	pH
RC sin modificar	63.09	0.006	6.46	0.259	0.997	4.25
RC modificado con AC 0.6 M	63.09	0.001	28.24	1.141	0.998	3.44

**Nota:** Los experimentos se realizaron con un pH inicial de 4 y no se controló el pH durante el desarrollo de los experimentos.

## 5.5 Regeneración del biosorbente

En este estudio los RC sin modificar y modificados con AC 0.1 y 0.6 M fueron regenerados a 30°C utilizando como eluente una solución de HCl 0.01 N. En la Fig. 11, se muestra la desorción del Pb (II) y Cu (II) de los RC modificados y sin modificar. La desorción del Pb en lo RC químicamente modificados (> 62%) es ligeramente mayor a la desorción de los RC sin modificar (53.7%). En lo que respecta a la desorción del Cu se observó un comportamiento diferente y el mayor porcentaje de desorción del metal se obtuvo con el RC modificado con 0.1 M de AC.

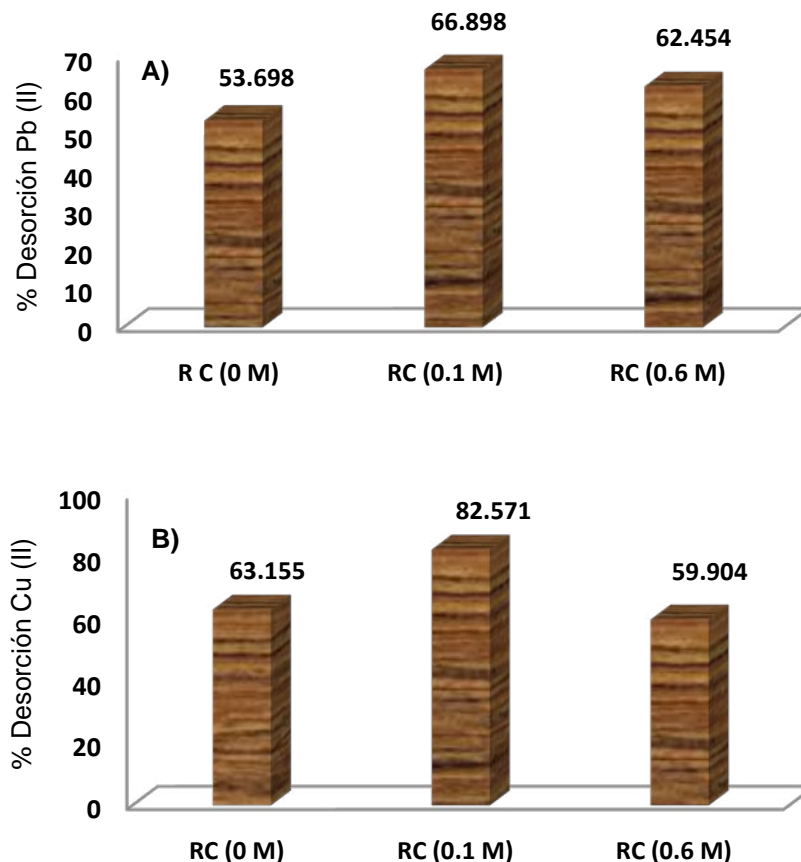


Fig. 11 Regeneración del biosorbente A) Pb (II) y B) Cu (II) sobre RC sin modificar y modificados con AC 0.1 y 0.6 M.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo, se demostró la factibilidad de modificar químicamente los residuos de café con ácido cítrico. La incorporación de grupos carboxílicos aumentó conforme se incrementó la concentración de ácido cítrico. El incremento en los grupos carboxílicos en la superficie de los RC se demostró mediante FTIR y titulaciones potenciométricas.

En lo que respecta al punto de carga cero, los RC modificados con AC 0.6 M poseen un  $pH_{PCC}$  más ácido ( $pH 2.8$ ) en comparación con los RC sin modificar, esto fue debido a la mayor cantidad de grupos carboxílicos presentes en los RC modificados. A valores por arriba del  $pH_{PCC}$  la carga superficial es negativa lo que favorece la adsorción de cationes en solución. Los resultados de las titulaciones potenciométricas reportan que la cantidad de grupos ácidos presentes en los RC modificados con ácido cítrico 0.6M (2.2 mmol/g) aumento 4.5 veces en comparación con la cantidad de sitios en los RC modificados con ácido cítrico 0.1 M (0.47mmol/g). Esto fue debido a que durante la modificación química, el AC se unió a los grupos hidroxilos de los compuestos lignocelulósicos de los RC.

De acuerdo al diagrama de especiación de los metales estudiados, el plomo y el cobre se adsorbieron como  $Pb(II)$  y  $Cu(II)$  sobre los RC a los pH utilizados en este estudio (pH 3-5).

En los estudios de equilibrio de adsorción de Pb (II) y Cu (II) sobre los RC, se demostró que las mejores capacidades de adsorción se obtuvieron con los RC modificados debido a la incorporación de los grupos carboxílicos. Las capacidades de adsorción de los RC modificados con AC 0.6 M fueron 158.73 mg Pb/g y 97.10 mg Cu/g, las cuales fueron 3.1 y 8.2 veces superior a los valores obtenidos con los RC sin modificar. En lo que respecta al efecto del pH sobre la capacidad de los RC para adsorber Pb (II) y Cu (II) se demostró que la capacidad de adsorción disminuye conforme se reduce el pH de la solución, debido principalmente a la competición entre los protones y los cationes por los mismos sitios de adsorción (grupos carboxílicos).

El modelo de Langmuir fue el modelo que mejor se ajusta a los valores experimentales obtenidos para el Pb (II) y el Cu (II).

Los estudios de cinéticas de adsorción de Pb (II) y Cu (II) sobre los RC modificados con AC 0.6 M demuestran que se requieren entre 8 y 4.5 horas, para alcanzar el equilibrio respectivamente, el modelo cinético de Pseudo segundo orden es el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales independientemente del metal estudiado.

En lo que se refiere a la regeneración del biosorbente utilizando el HCl 0.01 N a 30°C, se logró una desorción del metal inicialmente adsorbido en los RC modificados con AC 0.6 M de 62.4 % y 59.9 % de Pb (II) y Cu (II), respectivamente. Sin embargo, es necesario realizar pruebas experimentales con otros tipos de efluentes con el fin de evaluar si es posible obtener una mejor eficiencia de desorción. Adicionalmente, es necesario efectuar ciclos de

adsorción-desorción con el fin de conocer el efecto del eluente sobre las capacidades de adsorción y evaluar la factibilidad de utilizar industrialmente el biosorbente.

En el presente estudio se demostró la factibilidad de utilizar RC modificados con AC 0.6 M como adsorbentes de metales pesados, debido a la alta capacidad de adsorción que se obtiene, bajo costo y alta disponibilidad.

## BIBLIOGRAFÍA

Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Anwar, S.; Ahmad, J. y Ahmand, R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresour. Technol.* 86, 147-149 (2003).

Al-Asheh, S. Sorption of heavy metals by biological materials. *Ph. D. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canadá* (1997).

Al-Asheh, S. y Banat, F. Adsorption of Copper Ions onto Tyre Rubber. *Adsorpt. Sci. Technol.* 18(8), 685-700 (2000).

Andrade, A.D.; Rollemberg, M.C.E. y No'breaga, J.A. Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans*. *Process Biochem.* 40, 1931-1936 (2005).

Apel, M.L. y Torma, A.E. Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads. *Canadian Journal of chemical Engineering*, 71 (4), 652-656 (1993).

Atkinson, B.W.; Bux, F. y Kasan, H.C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA.* 24 (2), 151-164 (1998).

Bhattacharya, A.K.; Venkobachar, C. Removal of Cadmium (II) by low cost adsorbents. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 110 (1), 110-122 (1984).

Bello, G.; Cid, R.; García, R. y Arraigada, R. Retention of Cr(VI) and Hg(II) in Eucalyptus globulus- and peach stone-activated carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 904-910 (1999).

Camire, A.L. y Clydesdale, F.M. Effect of pH and heat treatment on the binding of calcium, magnesium, zinc, iron to wheat bran and fractions of dietary fibers. *J. Food Sci.* 46, 548-551 (1981).

Cerino, F.J.; Leyva, R.R.; De León, S. y Salazar R. Adsorción de plomo (II) en solución acuosa sobre residuos de café. *Brazilian Meeting on adsorption.* 121-127 (2008).

Chang, J.S.; Law, R. y Chang, C.C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aerginosa* PU21. *Water Res.*, 31 (7), 1651-1658 (1997).

Cheng, J.; Subramanian, K.S.; Chakrabarti, C.L.; Guo, L.; Ma, X.; Lu, Y. y Pickering, W.F. Adsorption of low levels of lead(II) by granular activated carbon. *J. Environ. Sci. Health.* A28 (1), 51-71 (1993).

- Clifford MN. Hierarchical Scheme for LC-MS n Identification of Chlorogenic acids. *J. Agric. Food. Chem.* 51, 2900-2911(2003).
- Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. *Lewis Publishers, Washington, D.C., U.S.A.* (1998).
- Crist, R.H.; Oberholser, K.; Shank, N. y Nguyen, M. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology*, 15 (10) 1212-1217 (1981).
- Crist, R.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J. y Ryder, D. Interactions of metals and protons with algae. *Environmental Science & Technology*, 22 (7), 755-760 (1988).
- Dandan L.; Cao Q. y Cao X. Removal of Pb (II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.*, 166(1), 239-47 (2008).
- Dean, J.G., Bosqui, F.L. y Lanouette, K.H. Removing heavy metals from wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* (6), 518-522 (1972).
- Demirbas, A. Heavy Metals adsorption onto agro based waste. *J. Hazard. Mater.*, 157(2-3), 220-229 (2008).
- Djati, H.U. y Hunter, K.A. Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *Journal of Surf. Sci. Nanotechnol.*, 4 504-506 (2006).
- Farah, A. y Donangelo, C.M. Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.*, 18(1):23-36 (2006).
- García, R.; Rangel, J. y Alfaro, C. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- Girgis, B.S.; Khalil, L.B. y Tawfik, T.A.M. Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 61, 87-92 (1994).
- Gloaguen, V. y Morvan, H. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks. *J. Environ. Sci. Health.* A32(4), 901-912 (1997).
- Goldstein, S. On the mathematics of exchange process in fixed columns: I. Mathematical solution and a symptotic expansion. *Proceedings of the Royal*



*Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 219 (1137), 151-170 (1953a).

Goldstein, S. On the mathematics of exchange process in fixed columns: II. The equilibrium theory as the limit of the kinetics theory. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 219 (1137), 171-180 (1953b).

Gravilescu, M. Removal of heavy metals the environment by biosorption, *Eng. Life Sci.*, 4 (3), 219-232 (2004).

Greene, B.; McPherson, R. y Darnall, D. Algal sorbents for selective metal ion recovery en metals speciation, separation and recovery. *Paterson, J.W. y Pasion, R. (eds.), Lewis Publisher, Chelsea, UK* (1987).

Hergert, H.L y Pye, E.K. Recent history of organosolv pulping. *Solv. Pulp. Sympos.* 9-26 (1992).

Hidalgo, S. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales toxicos en efluentes liquidos, *ETSEIB, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España* (2004).

Ho, Y.S.; Wase, D.A.J. y Forster, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Research*, 29 (5), 1327-1332 (1995).

Holan, Z.R.; Volesky, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43 (11), 1001-1009 (1994).

Huang, C.; Huang, C.P.; y Morehart, A.L. Proton competition in Cu(II) adsorption by fungal mycelia. *Water Research*, 25 (11), 1365-1375 (1991).

Hunt, S. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications and immobilisation of ions by bio-sorption. *Eccles H. y Hunt, S. (eds.), Ellis Horwood, Chichester, UK* (1986).

Kenninsh, M.J. Ecology on estuaries: anthropogenic effects. *CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA* (1992).

Kim, J.W.; Sohn, M.H.; Kim, D.S.; Sohn, S.M. y Kwon, Y.S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>2+</sup> ion. *J. Hazard. Mater.*, B85, 301-315 (2001).

Kunin, R; Tavares, A. y Wilber, G. New development in the use of ion exchangers and adsorbents as precoat filter. In: Ion Exchange Technology. *D.Naden and M. Streat (eds.), Horwood, Chichester, UK* (1984).

Lazlo, J.A. y Dintzis, F.R. Crop residues as ion exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. *J. Appl. Polym. Sci.* 52, 531-538 (1994).

Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R. y Vicente, D. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environment. Pollut.*, 142 (2), 264-273 (2006).

Low, K.S.; Lee, C.K. y Mak S.M. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood Sci. Technol.* 38, 629-640, (2004).

Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, J.N. Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 1340-1348 (2002).

Marshall, W.E.; Champagne, E.T.; y Evans, W.J. Use of rice milling by products (hull & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health Part A – Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control* 28 (9), 1997-1992 (1993).

Marinsky, J.A. A two-phase model for the interpretation of proton and metal ion interaction with charged polyelectrolyte gels and their linear analogs en surface. *Chemistry, Stumm, W. (ed.) Jhon Wiley & Sons, New York, USA* (1987).

McDonald, G.R. The pulping of wood. Second edit., Vol. 1, pp. 56-63, (1992).

Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of Juniper fiber. *Water Res.*, 38 (5), 1289-1295 (2004).

Namasivayam, C. y Kadirvelu, K. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. *Bioresour. Technol.* 62(3), 123-127 (1997).

Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio, F. y Toro, L. Heavy metals removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (20), 4709-4717 (2003).

Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass, characterization and biosorption modeling, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (13), 2773-2778 (2000).

Periasamy, K. y Namasivayam, C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by low-cost adsorbent: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 317-320 (1994).

- Prasetyo, I. Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption. *M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá* (1992).
- Randall, J.M; Huatula, E. y McDonald, G. Binding of heavy metals ions by formaldehyde polymerized peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.* 22:379-387 (1978).
- Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y. y Cloirec, P.L. Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2242–2248 (2002).
- Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate polymers*, 49, 23-31 (2002c).
- Schiewer, S.; Volesky, B. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science & Technology* , 29 (12), 3049-3058 (1995).
- Schiewer, S. Multi-metal ion exchange in biosorption, ph. D. *Thesis McGill University, Montreal, Canadá* (1996).
- Shekinah, P.; Kadirvelu, K.; Kanmani, P.; Senthilkumar, P. y Subburam, V. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by activated carbon prepared from eichhornia. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 11, 458-464 (2002).
- Sjötröm, V. Wood chemistry fundamentals and applications. Academic Press Inc., New York, (1981).
- Soner H.; Ezgi N. Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *Journal of Hazardous Materials* 149, 432-439 (2007).
- Sublet, R.; Simonnot, M.O.; Boireau, A. y Sardin, M. Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by point-of-use treatment device. *Water Res.*, 37 (20), 4904-4912 (2003).
- Thoshimitsu, T.; Kawasaki, N.; Nakamura, T. y Tanada, S. Removal of lead ions drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *J. Colloid interface Sci.* 281, 56-61 (2004)
- Trudy, J.; Susan, E.; y Dean, D. Potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33 (11), 2469-2479 (1999).
- Tsezos, M.; Volesky, B. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. and Bioengineering*, 23 (3), 583-604 (1981).

Vaughan, T.; Seo, C.W. y Marshall, W.E. Removal of selected metals ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour. Technol.* 78, 133-139 (2001).

Vázquez, G.; González-Alvarez, J.; Freire, S.; López-Lorenzo, M. y Antorrena, G. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated pinus pinaster bark: kinetics and isotherms. *Bioresour. Technol.* 82, 247-251 (2002).

Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res.*, 38 (4), 992-1002 (2004).

Viraraghavan, T. y Dronamraju, M.M. Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat. *J. Environ. Sci. Health.* 28(6), 1261-1276 (1993).

Volesky, B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption, and Biosorption of heavy metals, Volesky, B. CRC Press, INC., Boca Raton (Florida), USA (1990).

Volesky, B. Biosorption process simulations tools, *Hydrometallurgy*, 71 (1-2), 179-190 (2003).

William, C.J.; Aderhold, D. y Edyvean, R.G. J. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*, 32 (1), 216-224 (1998).

Yalcin, N. y Sevinc, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon.* 38, 1943-1945 (2000).

Xue, H.B. y Sigg, L. Binding Cu (II) to algae in a metal buffer. *Water Research*, 24 (9), 1129-1136 (1990).

Yun, Y. y ParK, D. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (21), 4353-4358 (2001).

Zhang, Y. y Banks, C. The interaction between Cu, Pb, Zn and Ni in their biosorption onto polyurethane-immobilised Sphagnum moss. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 (11), 1297-1305 (2005).

Zhu, B. y Fang, T. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J. Hazard. Mater.* 153, 300-308 (2008).

Zinkus, G.A.; Byers, W.D. y Doerr, W.W. Identify appropriate water reclamation technologies. *Chem. Eng. Progress.* 94 (5), 19-31 (1998).

# APÉNDICES

## APÉNDICE A

Tabla Resultados de las titulaciones potenciométricas utilizando RC sin modificar

Volumen Añadido de NaOH/HCl 0.1 N	Concentración de OH <sup>-</sup> (mol/L)	pH	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ] (mol/L)		
			(mol/L)	Experimental	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros
-2.5	-0.01	1.95	0.011220185	-0.01	-0.01122018	-0.011220161
-1	-0.004	2.41	0.003890451	-0.004	-0.00389043	-0.003890383
-0.25	-0.001	3.33	0.000467735	-0.001	-0.00046759	-0.000467162
0	0	5.2	6.30957E-06	0	4.22428E-06	3.57086E-05
0.03	0.00012	5.84	1.44544E-06	0.00012	4.42705E-05	0.000175162
0.05	0.0002	5.84	1.44544E-06	0.0002	4.42705E-05	0.000175162
0.1	0.0004	6.18	6.60693E-07	0.0004	9.84711E-05	0.000364815
0.25	0.001	6.53	2.95121E-07	0.001	0.000217248	0.000728023
0.45	0.0018	7.15	7.07946E-08	0.0018	0.000814608	0.001863936
0.7	0.0028	7.78	1.65959E-08	0.0028	0.002418846	0.002994325
0.9	0.0036	8.63	2.34423E-09	0.0036	0.005018476	0.003603036
1.1	0.0044	9.63	2.34423E-10	0.0044	0.006004275	0.004120285
1.3	0.0052	10.7	1.99526E-11	0.0052	0.006579551	0.006254793
1.5	0.006	10.99	1.02329E-11	0.006	0.007061	0.007182816
1.8	0.0072	11.21	6.16595E-12	0.0072	0.007707835	0.008080141
2	0.008	11.33	4.67735E-12	0.008	0.008224815	0.008701826
2.2	0.0088	11.45	3.54813E-12	0.0088	0.008905865	0.009467768
2.4	0.0096	11.5	3.16228E-12	0.0096	0.008657687	0.009193328
2.6	0.0104	11.55	2.81838E-12	0.0104	0.009636022	0.010255519
2.8	0.0112	11.65	2.23872E-12	0.0112	0.010555047	0.011221921

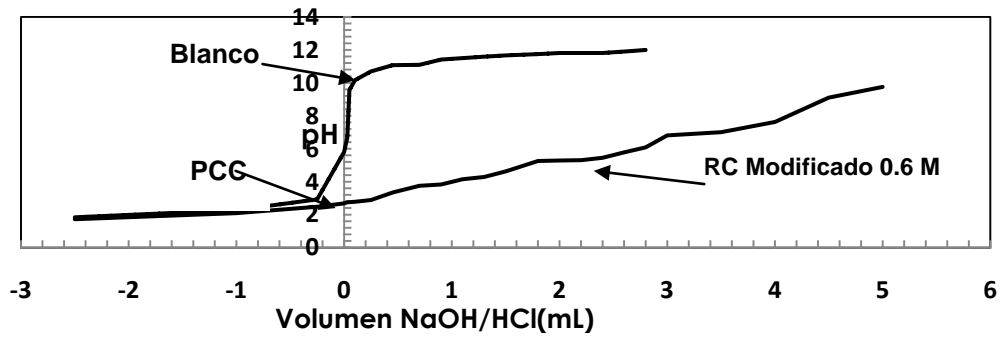
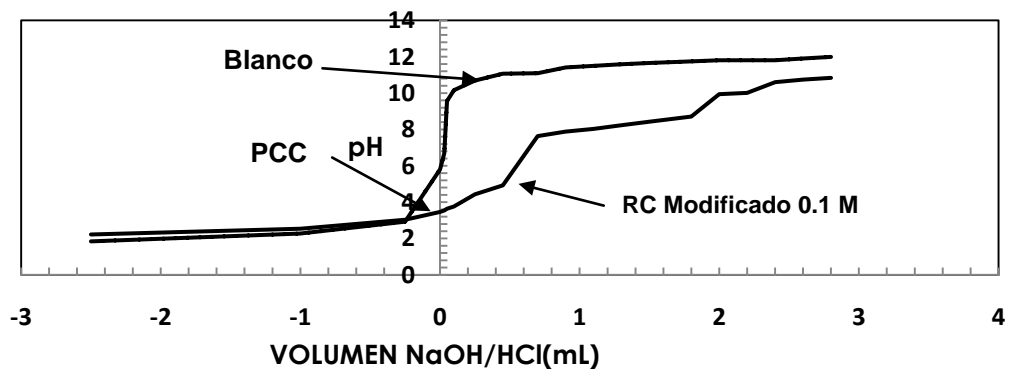
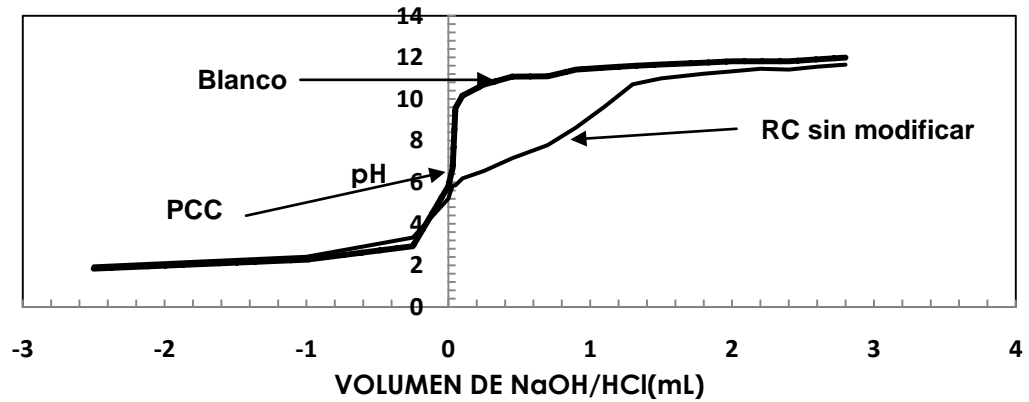
Tabla Resultados de las titulaciones potenciométricas utilizando RC modificado con AC 0.1 M

Volumen Añadido de NaOH/HCl 0.1 N	Concentración de OH (mol/L)	pH	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ] (mol/L)		
			(mol/L)	Experimental	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros
-2.5	-0.01	2.22	0.006025596	-0.01	-0.00602558	-0.006008159
-1	-0.004	2.54	0.002884032	-0.004	-0.00288401	-0.002847965
-0.25	-0.001	3.03	0.000933254	-0.001	-0.00093318	-0.000826088
0	0	3.46	0.000346737	0	-0.00034652	-8.36133E-05
0.03	0.00012	3.54	0.000288403	0.00012	-0.00028815	1.92502E-05
0.05	0.0002	3.64	0.000229087	0.0002	-0.00022877	0.000142514
0.1	0.0004	3.76	0.00017378	0.0004	-0.00017336	0.000287153
0.25	0.001	4.43	3.71535E-05	0.001	-3.5174E-05	0.001097992
0.45	0.0018	4.92	1.20226E-05	0.0018	-5.9085E-06	0.001542116
0.7	0.0028	7.63	2.34423E-08	0.0028	0.002343321	0.003062897
0.9	0.0036	7.88	1.31826E-08	0.0036	0.003481201	0.003752664
1.1	0.0044	8.03	9.33254E-09	0.0044	0.004256913	0.004277455
1.3	0.0052	8.23	5.88844E-09	0.0052	0.005316833	0.005079943
1.5	0.006	8.43	3.71535E-09	0.006	0.006308066	0.005937195
1.8	0.0072	8.71	1.94984E-09	0.0072	0.007435126	0.007067026
2	0.008	9.94	1.14815E-10	0.008	0.009207941	0.009256063
2.2	0.0088	10.01	9.77237E-11	0.0088	0.009242548	0.00929901
2.4	0.0096	10.6	2.51189E-11	0.0096	0.00962155	0.009714905
2.6	0.0104	10.74	1.8197E-11	0.0104	0.009780998	0.009877997
2.8	0.0112	10.84	1.44544E-11	0.0112	0.009927626	0.010026605

Tabla Resultados de las titulaciones potenciométricas utilizando RC modificado con AC 0.6 M

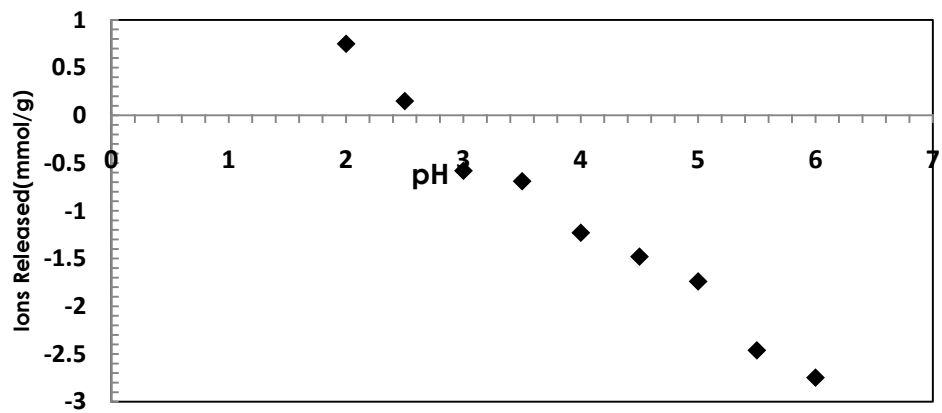
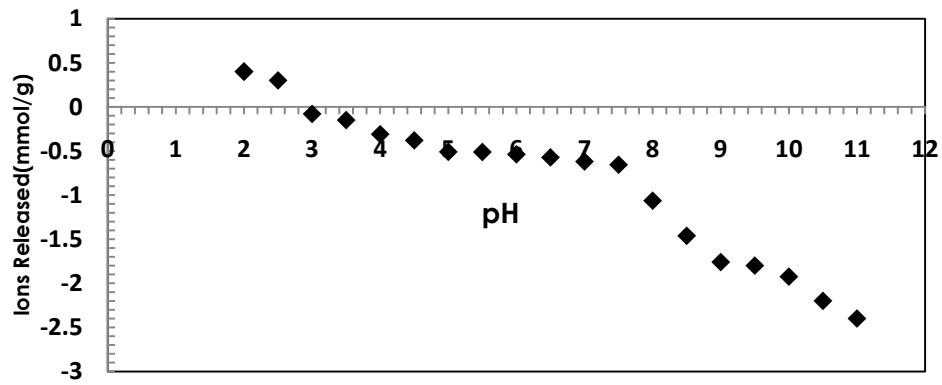
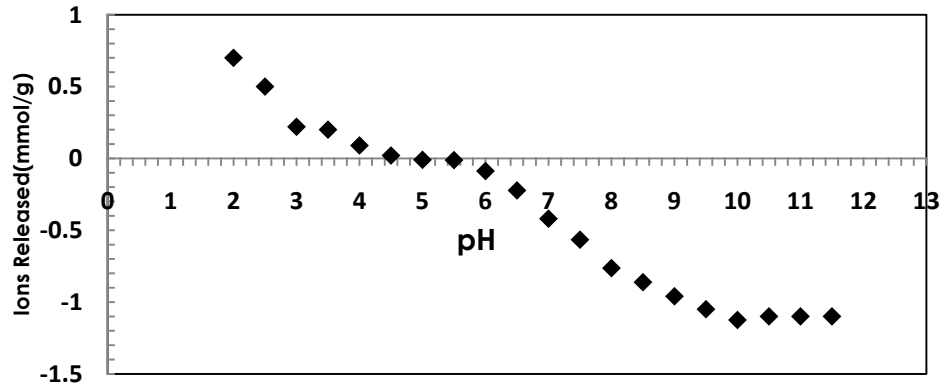
Volumen Añadido de NaOH/HCl 0.1 N	Concentración de OH (mol/L)	pH	[H <sup>+</sup> ] (mol/L)	[OH <sup>-</sup> ] (mol/L)		
				Experimental	Modelo con 1 parámetro	Modelo con 2 parámetros
-2.5	-0.01	1.72	0.019054607	-0.01	-0.019048778	-0.019007632
-1	-0.004	2.09	0.008128305	-0.004	-0.008114647	-0.008018967
-0.25	-0.001	2.48	0.003311311	-0.001	-0.003277827	-0.003047673
0	0	2.68	0.002089296	0	-0.002036295	-0.001678637
0.03	0.00012	2.75	0.001778279	0.00012	-0.001716046	-0.001299693
0.05	0.0002	2.76	0.001737801	0.0002	-0.001674124	-0.001248685
0.1	0.0004	2.78	0.001659587	0.0004	-0.001592922	-0.001148755
0.25	0.001	2.89	0.00128825	0.001	-0.001202477	-0.000640974
0.45	0.0018	3.34	0.000457088	0.0018	-0.000217792	0.001152464
0.7	0.0028	3.75	0.000177828	0.0028	0.000422491	0.003038433
0.9	0.0036	3.83	0.000147911	0.0036	0.00056814	0.003453608
1.1	0.0044	4.15	7.07946E-05	0.0044	0.00135257	0.005140931
1.3	0.0052	4.28	5.24807E-05	0.0052	0.00180712	0.005779658
1.5	0.006	4.62	2.39883E-05	0.006	0.003530438	0.007143075
1.8	0.0072	5.25	5.62341E-06	0.0072	0.008609952	0.008503492
2	0.008	5.28	5.24807E-06	0.008	0.008868568	0.008544756
2.2	0.0088	5.3	5.01187E-06	0.0088	0.009039405	0.008571712
2.4	0.0096	5.45	3.54813E-06	0.0096	0.010264142	0.008764495
2.6	0.0104	5.78	1.65959E-06	0.0104	0.01243656	0.009203165
2.8	0.0112	6.08	8.31764E-07	0.0112	0.013707649	0.009759276
3	0.012	6.81	1.54882E-07	0.012	0.014957391	0.012598867
3.5	0.014	7	0.0000001	0.014	0.015068801	0.013672093
4	0.016	7.62	2.39883E-08	0.016	0.015226137	0.016776374
4.5	0.018	9.1	7.94328E-10	0.018	0.015286875	0.018706814
5	0.02	9.75	1.77828E-10	0.02	0.015331815	0.018814089

## APÉNDICE B





## APÉNDICE C



## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Elena Bustamante Alcántara  
Candidata para el Grado de  
Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN RESIDUOS DE CAFÉ MODIFICADOS QUÍMICAMENTE

Campo de estudios: Procesos Sustentables

Biografía: Nacida en Oaxaca de Juárez, Oaxaca el 5 de Julio de 1973, hija de Francisco Bustamante Salgado y Benigna Alcántara Garduño

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniería Química en diciembre del 2000.

Experiencia Profesional: Ingeniero de Calidad