

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

## FACULTAD DE CIENCIAS



**TESIS TITULADA:**

**“DISEÑO EXPERIMENTAL POR COMPÓSITO CENTRAL  
PARA OPTIMIZAR LA CAPACIDAD DE LA BIOMASA DE  
*EICHHORNIA CRASSIPES* EN LA REMOCIÓN DE CADMIO  
(II) PRESENTE EN SOLUCIONES ACUOSAS”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

**ELABORADA POR:**

**ALFREDO JOSE FLOREZ ARIZA**

**ASESORA:**

**DRA. ANA CECILIA VALDERRAMA NEGRÓN**

**LIMA-PERÚ**

**2018**

# AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar a Dios y a la vida por darme tantas satisfacciones. A mis padres, Norma y Enrique, quienes han sido mi apoyo día a día. Gracias porque aun en los momentos más complicados jamás dejaron de confiar en mí. Estoy seguro de que no me alcanzará la vida para agradecerles por tanto amor. Los amo incalculablemente.

A mis hermanos, Diego y Nicole. Su compañía y amor me ha hecho la vida muy feliz, y los he recordado y extrañado cada minuto que la vida nos ha separado.

Agradecerle a Annar, por estos ya poco más de cinco años que estamos juntos. Tu compañía, amistad, amor y apoyo hacen mi vida realmente feliz.

A mis primos Giancarlo, Gianina, Bryan, Miguel y Francisco, y a mi queridísima tía Janet. Cada día que hemos compartido juntos ha sido sensacional.

A mi gran amigo y hermano Juan Vargas, a Sebastián, a sus padres César y Esperanza, y a la mamá Rosa, en quienes encontré una segunda familia. Son personas con cualidades excepcionales, a quienes no he hecho más que valorar, respetar y querer desde que conocí. Su apoyo incondicional y confianza me impulsan a seguir adelante en cada nuevo objetivo.

Agradezco también de manera muy especial a mi asesora Ana Valderrama, pues gracias a ella tuve la oportunidad de iniciar mis primeros trabajos en investigación científica y de hoy culminar esta tesis de licenciatura. Ella, con su ejemplo, entrega y dedicación, me motivó para perseguir siempre cada nuevo sueño. Todas sus enseñanzas quedarán grabadas en mi memoria, pues es una de las personas más valiosas que he tenido el honor de conocer durante mi vida universitaria.

A los profesores: Patricia López, Gonzalo Beretta, Ily Maza, Christian Jacinto, Alberto Corzo y Virginia Torpoco, que con mucha dedicación y empeño me ayudaron a ser mejor estudiante y persona.

Finalmente, quisiera agradecer también a mis colegas y amigos: Yemerson, Diego, Angie, Daniel, Jesús y Larry, cuyas críticas y apoyo han sido muy importantes para culminar este trabajo.

*A mis padres Norma y Enrique, mis queridos hermanos Diego y Nicole*

*A mi compañera, Annar*

*Por todo su amor y apoyo*

# RESUMEN

La biomasa de diferentes especies vegetales, entre ellas la de *Eichhornia crassipes*, ha demostrado en diferentes estudios poseer una elevada capacidad para la remoción de metales pesados presentes en aguas contaminadas. Sin embargo, los resultados reportados en estos trabajos, no se enfocan en hallar una respuesta óptima de la biomasa para remover el contaminante, sino más bien, evalúan esta respuesta en una relación uno a uno, frente a diferentes factores que varían de manera independiente (pH, tiempo de agitación, concentración de biomasa). Para hallar un escenario óptimo en la medida de la variable de respuesta: cantidad de metal pesado, por gramo de biomasa, es necesario utilizar un modelo experimental de superficie de respuesta.

El diseño por compuesto central (DCC) es un tipo de modelo de superficie de respuesta, el cual permite determinar el número de experimentos a realizar considerando los valores máximos, mínimos y "medios", de los diferentes factores variables, los cuales tendrán un efecto determinado en la variable de respuesta medida.

En el siguiente trabajo se presenta el estudio para optimizar la capacidad que posee la biomasa de *Eichhornia crassipes* en la sorción del ion metálico cadmio (II), presente en aguas contaminadas. Este trabajo se llevó a cabo utilizando un diseño de compuesto central (DCC) y realizando la caracterización físico-química de la biomasa por distintas técnicas instrumentales.

La caracterización física de la biomasa mostró que esta posee un área superficial de  $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por otro lado, el análisis por microscopía electrónica de barradura (SEM), mostró que los poros superficiales de esta biomasa varían en torno a  $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ . Además, en el espectro FTIR aplicado a la biomasa antes y después de la sorción de cadmio (II), se logró identificar que los grupos funcionales carboxilatos, los cuales se encuentran en las regiones axiales de las cadenas poliméricas que conforman las paredes celulares de este material, estarían involucrados directamente en la sorción.

Así también, en las pruebas de optimización se encontró que para un nivel de pH 6.2, tiempo de agitación 16.8 minutos y concentración de biomasa de  $1.6 \text{ g/L}$ , se logró remover  $17.0 \pm 0.5 \text{ mg}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  por gramo de Biomasa, partiendo de una solución con concentración inicial de  $50 \text{ mg/L}$  de cadmio. Además, se determinó que el DCC explica el 98% de la variabilidad de los resultados, siendo así un modelo adecuado para explicar las observaciones experimentales de remoción de cadmio (II) por parte de la Biomasa.

Finalmente, el estudio respectivo de las isotermas y cinética de sorción, mostraron que los datos experimentales se ajustan mejor a un modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.98$ ) y un modelo cinético de pseudo-segundo orden ( $R^2=0.999$ ).

# INDICE

<b>I. PLANTEAMIENTO .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Hipótesis .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo General .....	1
1.2 Objetivos Específicos.....	1
<b>3. Justificación.....</b>	<b>2</b>
<b>II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Especie contaminante: cadmio (II).....</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades .....	3
1.2 Exposición .....	4
1.3 Toxicocinética.....	4
1.4 Toxicidad .....	5
<b>2. Especie en estudio: Eichhornia crassipes (Jacinto de agua) .....</b>	<b>6</b>
2.1 Características generales .....	6
2.2 Mecanismos de Sorción de cationes metálicos .....	7
2.3 Fenómenos de Superficie: Adsorción, análisis de área superficial e isothermas de adsorción.....	9
2.3.2 Determinación de la superficie específica .....	11
<b>2.4 Modelos de Isothermas de Adsorción.....</b>	<b>12</b>
2.4.1 Modelo de Adsorción de Langmuir .....	12
2.4.2 Modelo de Adsorción de Freundlich .....	13
<b>2.5 Modelos Cinéticos de adsorción .....</b>	<b>13</b>
2.5.1 Modelo cinético de pseudo primer orden .....	14
2.5.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden .....	14
<b>3. Diseño del Experimento .....</b>	<b>14</b>
3.1 Diseños Factoriales .....	14
3.2 Ajuste de Modelos de Regresión .....	15
3.3 Diseño del Compósito Central.....	16
<b>4. Caracterización Físicoquímica de la Biomasa de Eichhornia crassipes .....</b>	<b>17</b>
4.1 Determinación del porcentaje de humedad .....	17
4.2 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) .....	17
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	18
4.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	18
4.6 Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS).....	18
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>19</b>
<b>1. Reactivos .....</b>	<b>19</b>
<b>2. Materiales.....</b>	<b>19</b>
<b>3. Equipos .....</b>	<b>19</b>

<b>4. Obtención de la Biomasa de Eichhornia Crassipes</b> .....	<b>19</b>
<b>5. Determinación del porcentaje de humedad</b> .....	<b>21</b>
<b>6. Análisis Textural por Adsorción-Desorción de Nitrógeno</b> .....	<b>21</b>
<b>7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>22</b>
<b>8. Preparación de las Soluciones Patrón</b> .....	<b>22</b>
<b>9. Diseño del Experimento</b> .....	<b>22</b>
9.1 Diseño de Compuesto Central (DCC) .....	23
<b>10. Ensayo del punto óptimo</b> .....	<b>24</b>
<b>11. Isotermas de Adsorción</b> .....	<b>24</b>
<b>12. Cinética de Adsorción</b> .....	<b>24</b>
<b>13. Ensayos de Sorción con Biomasa Gruesa</b> .....	<b>25</b>
<b>14. Realización de los Experimentos</b> .....	<b>25</b>
<b>15. Digestión de Soluciones residuales</b> .....	<b>26</b>
<b>16. Análisis de Cadmio (II) por Absorción atómica en flama (FAAS)</b> .....	<b>27</b>
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>28</b>
<b>1. Obtención y caracterización de la Biomasa de Eichhornia Crassipes</b> .....	<b>28</b>
1.1 Obtención de la biomasa .....	28
1.2 Determinación del porcentaje de humedad .....	28
1.3 Análisis textural por Adsorción-desorción de Nitrógeno. ....	29
1.4 Espectroscopía Infrarroja .....	31
1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	33
1.6 Análisis termo gravimétrico (TGA) .....	36
<b>2. Diseño Experimental y Remoción del cadmio (II)</b> .....	<b>38</b>
2.1 Diseño de Compósito Central (DCC).....	38
2.2 Optimización del Porcentaje de remoción de Cadmio (II) .....	43
2.3 Ensayo de Sorción con Biomasa no tamizada .....	44
2.4 Isotermas de Adsorción .....	44
2.5 Cinética de Sorción.....	46
<b>V. CONCLUSIONES</b> .....	<b>50</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>52</b>
<b>VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> .....	<b>53</b>

# I. PLANTEAMIENTO

## 1. Hipótesis

El uso del diseño experimental de compuesto central (DCC) y el análisis de la superficie de respuesta utilizando un modelo de segundo orden, nos permitirá determinar las condiciones de los parámetros fisicoquímicos para optimizar la capacidad de la Biomasa de *Eichhornia crassipes* en la remoción del ion cadmio (II) presente en aguas contaminadas.

## 2. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Realizar un diseño experimental de compuesto central para establecer los parámetros: pH, concentración de biomasa, nivel de contaminación y tiempo de agitación, con los cuales se logre optimizar la capacidad de remoción de Cd (II) presente en aguas contaminadas, que presenta la biomasa obtenida a partir de la especie *Eichhornia Crassipes* (Jacinto de agua)

### 1.2 Objetivos Específicos

- Obtener una única muestra de biomasa seca y tamizada (80µm), utilizando varias plantas de Jacinto de agua, recolectadas en el valle del Chillón-Carabayllo. Para este objetivo se utiliza todas las partes de la planta (raíces, tallos y hojas).
- Caracterizar la biomasa obtenida utilizando métodos clásicos e instrumentales: análisis de humedad, microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Realizar el diseño experimental de compuesto central para determinar el número de pruebas necesarias que se realizarán a fin de evaluar en qué medida los parámetros: concentración de biomasa, pH y tiempo de agitación, influyen en la capacidad de sorción de la biomasa.
- Medir la concentración de Cd (II) presente en la solución estudiada, antes y después de haber sido puesta en contacto con la biomasa de Jacinto de agua, utilizando espectrometría de absorción atómica en flama.
- Determinar el valor de los parámetros fisicoquímicos para optimizar la capacidad de remoción de cadmio (II) en aguas contaminadas, que tiene la biomasa.
- Realizar la prueba de sorción con los parámetros optimizados para la biomasa tamizada y no tamizada.
- Realizar el estudio de isothermas y cinética de sorción en las condiciones optimizadas.

### 3. Justificación

En nuestro país, la contaminación de diversos cuerpos de agua, específicamente de aguas fluviales, es un problema que ha venido acrecentándose en los últimos años, llegando a convertir en causa de innumerables enfermedades, además de ocasionar una contaminación severa para el medio ambiente (Reuer et al., 2012).

Las actividades económicas extractivas como la minería ilegal, generan efluentes con una alta carga de contaminantes orgánicos e inorgánicos que tienen un efecto destructivo en el ecosistema fluvial, ya que estos se descargan directamente en los ríos (Delgado et al., 1995). Diversos estudios han determinado elevados niveles de concentración para distintos metales tóxicos, entre ellos el arsénico y cadmio, llegando a ser incluso de hasta 1658 ppm y 127 ppm en suelos (Reuer et al., 2012); pero estando presentes también en agua y cultivos a lo largo de diferentes regiones del país (Brack-Egg, 2011; Moreno et al., 2012).

Debido a este problema tan apremiante, se ha realizado un estudio para evaluar un método más económico, versátil, eficaz y eficiente, con el objetivo de recuperar cuerpos de agua contaminados con metales pesados.

La biomasa de diferentes especies vegetales, entre ellas la *Eichhornia crassipes* ha demostrado en estudios muy recientes, poseer una elevada capacidad para remover grandes concentraciones de iones metálicos pesados en relación a lo soportado por la técnica de fitorremediación convencional. Algunos de estos estudios reportan remociones de hasta 86.5% del plomo (II), para una solución con una contaminación inicial de 22 mg/L de plomo (II), utilizando solo 2 g de biomasa y con un tiempo de agitación de 15 min. Es decir, un rendimiento aproximado de 9 mg de cadmio por gramo de biomasa utilizado (Abdel-Ghani and Hefny; Atehortua and Gartner, 2013; Foluso O Agunbiade, 2009; Ibrahim et al., 2012; Meitei and Prasad, 2013).

En el siguiente trabajo, se mostrará el procedimiento realizado para lograr optimizar la capacidad que presenta la biomasa de Jacinto de agua en la remoción del ion cadmio (II), frente a la variación de los parámetros pH, tiempo de agitación y concentración de biomasa. La optimización de este proceso es fundamental para poder aplicarlo en un escenario real, pues mediante la evaluación con un diseño de superficie de respuesta como el que se plantea aquí, el número de pruebas experimentales necesarias disminuye considerablemente, así como el costo que supondría evaluar el efecto de cada parámetro de manera independiente.

## II. MARCO TEÓRICO

### 1. Especie contaminante: cadmio (II)

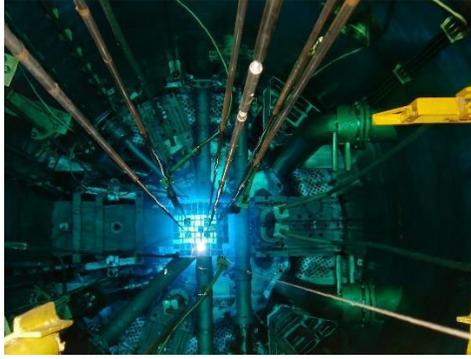
#### 1.1 Generalidades

El cadmio es un metal de transición, de símbolo químico Cd, masa atómica 112.41 u y número atómico 48. Se encuentra en el grupo IIB, es blanco plateado maleable y dúctil, presenta resistencia química y mecánica. Este metal tóxico fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Strohmeyer; como una impureza de la "calamina" (carbonato de zinc) a la cual debe su nombre (del latín *cadmia*). La mayor parte del cadmio se encuentra en la corteza terrestre asociado con minerales de cobre, plomo y cinc, y es obtenido como producto secundario durante la extracción de estos metales. Hasta hace poco el uso industrial de cadmio era bastante limitado, pero a la fecha, se ha ido convertido en un importante metal con muchos usos. La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés, Estados Unidos) reporta que al rededor del 83% del cadmio producido se utiliza en baterías (Fotografía II.1), un 7% de su producción se utiliza en galvanoplastia o aleaciones de galvanización para la resistencia a la corrosión, 8% en pigmentos, 1.2% en estabilizadores para plásticos y un 0.8% en elaboración de aleaciones sin hierro. Por otro lado, se ha utilizado también como barrera para controlar la fisión nuclear como se puede apreciar en la fotografía II.2 (Faroon et al., 2012).



Fotografía II.1 Batería de Ni-Cd recargables

("Batería de níquel cadmio," 2017)



**Fotografía II.2.** Cadmio como elemento que conforma la aleación: acero-B-Ag. (“Barras de control de Fisión nuclear”, 2017)

## 1.2 Exposición

Los alimentos son la mayor fuente de exposición potencial al ion  $\text{Cd}^{2+}$ . Existen muchas plantas que acumulan fácilmente cadmio (II) del suelo, el cual puede estar contaminado debido a fuentes naturales (como algunos fertilizantes o al usar agua para riego contaminada) o antropogénicas (como consecuencias de las emisiones industriales). Resultando todo esto en un lento pero constante aumento en el contenido de cadmio en los vegetales a través de los años (Jarup et al., 2000). Los mariscos, por otro lado, acumulan niveles relativamente altos de cadmio (II) (1-2 mg/kg), y el hígado y el riñón de los animales pueden tener niveles superiores a 50  $\mu\text{gCd/kg}$ . Los granos de cereales como el arroz y el trigo, y el tabaco, concentran cadmio a niveles de 10 a 150  $\mu\text{gCd/kg}$ . Con la emisión industrial cercana, el aire puede ser una fuente importante de exposición directa.

Otro medio de exposición potencialmente peligroso es el humo del cigarrillo. Se ha probado en diversos estudios, que las personas fumadoras acumulan más del doble de la concentración normal de cadmio, en toda su vida, en comparación a una persona no fumadora (Satarug and Moore, 2004).

Debido a que ha ido mejorando el conocimiento sobre la elevada toxicidad del cadmio (II) en la salud ocupacional, se ha logrado desarrollar restricciones de seguridad y mejorar la higiene industrial. Hoy en día, la concentración máxima permitida de cadmio en el ambiente de trabajo es generalmente de 5  $\mu\text{g/m}^3$  en el aire (ATSDR, 2006). Sin embargo, hay ocupaciones potencialmente en riesgo a la exposición de cadmio, como son las involucradas en la refinación de zinc y plomo, manufactura del cemento, industrias de combustibles fósiles, etc. (Faroon et al., 2012)

## 1.3 Toxicocinética

El cadmio (II) tiene una absorción gastrointestinal entre 5% - 10% por dosis. Sin embargo, esta adsorción se puede ver incrementada cuando hay deficiencias de iones metálicos divalentes como el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$ , al igual que cuando hay una deficiencia dietética en la ingesta de proteínas (Berglund et al., 1994).

La absorción de cadmio por inhalación, varía entre un 5% - 35%, dependiendo del compuesto específico, sitio de deposición y tamaño de partícula. Por ejemplo, se ha demostrado que aproximadamente el 50% del cadmio presente en el humo, como el generado por fumar cigarrillos, es absorbido en los alvéolos, y el 100% de este es capaz de llegar a la sangre (Satarug and Moore, 2004).

Los niveles en la sangre de personas no expuestas o no fumadoras, son menores a 1µg/L. Su vida media es de 10 a 30 años, y al rededor del 50 a 75% del cadmio (II) retenido se encuentra en el hígado y riñones.

Una vez absorbido, la excreción del cadmio (II) es muy pobre, pues sólo el 0.001% de la carga corporal se excreta por día. Su excreción puede realizarse por ruta gastrointestinal, a través del complejo glutatión-cadmio, o por vía urinaria (Cassarett & Doull's, 2008). A continuación, en la figura II.1 se observa un esquema gráfico que muestra el metabolismo del cadmio y su toxicidad.

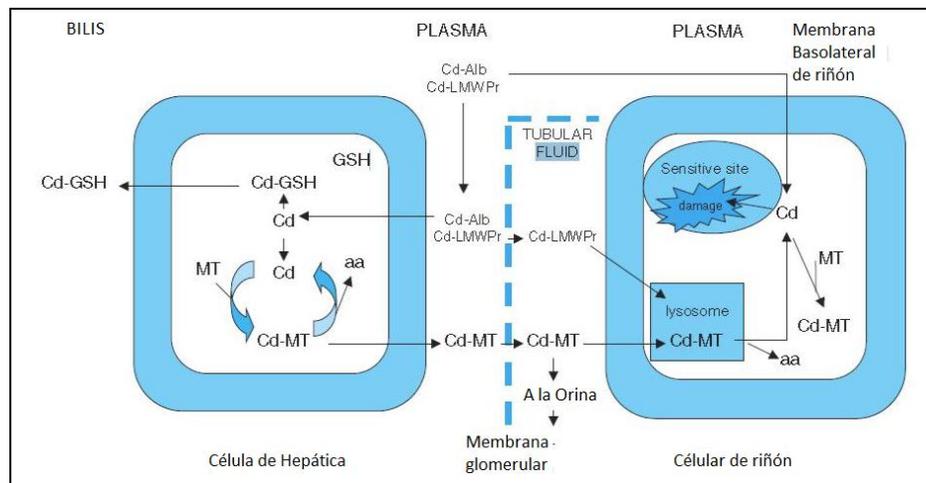


Figura II.1. Transporte del cadmio, proteínas de unión y toxicidad (Cassarett & Doull's, 2008)

## 1.4 Toxicidad

La exposición a elevadas concentraciones de cadmio (II) es hoy en día un raro evento, sin embargo, la ingesta de alimentos o bebidas contaminadas con este ion metálico, causan irritación del epitelio gastrointestinal, acompañado de síntomas como náuseas, vómitos y dolor abdominal. Por otro lado, la inhalación de sustancias que contienen cadmio puede causar neumonitis y edema pulmonar.

Los principales efectos tóxicos de la exposición a un bajo nivel de cadmio (II) a largo plazo, son la lesión renal, enfermedad pulmonar obstructiva, la osteoporosis y la enfermedad cardiovascular. El cáncer es principalmente una preocupación en grupos ocupacionalmente expuestos. Los efectos tóxicos crónicos del cadmio (II) son claramente una preocupación mucho mayor que las raras exposiciones tóxicas agudas (Cassarett & Doull's, 2008).

Hasta ahora, se ha realizado la descripción del metal contaminante, sus propiedades, así como sus efectos tóxicos. Ahora bien, en la siguiente sección, se va a describir la especie vegetal *Eichhornia crassipes*, sus características generales y algunos aspectos de sus propiedades en la remoción de metales pesados.

## 2. Especie en estudio: *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua)

### 2.1 Características generales

La planta *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua) es una especie macrófita tropical que pertenece a la familia Pontederiaceae. Es una planta flotante nacida en Brasil y posiblemente en el centro de Sudamérica y otros países de América. La encontramos en lagos, ríos y pantanos en la mayoría de países del mundo que se encuentran entre 40°N y 40°S (regiones dentro de la India, Sudáfrica y EE.UU). Posee hojas con rosetas, soportadas con peciolos, que pueden ser cortos y abultados o largos y delgados de hasta 50 o 100 cm. Se propaga rápidamente mediante estolones que se extienden a partir de la roseta.

El Jacinto de agua normalmente se produce en forma de densas esteras originando bloques que impiden la penetración de la luz para las plantas sumergidas y también reduce niveles de oxígeno disuelto. La liberación de alelos antagoniza el crecimiento de otros organismos y reduce la diversidad biológica. Sin embargo, los informes de flora, fauna y microbiota indican que una amplia variedad de hongos ocupa distintos nichos en lugar de las plantas desplazadas. Una rica población de invertebrados y la fauna de vertebrados inferiores también se asocia con el Jacinto de agua, pero aún se requiere más investigación para establecer la anchura óptima del Jacinto de agua, franja que promueve la máxima abundancia y diversidad de macroinvertebrados (Sandra Soto Bayó, 2007; Téllez et al., 2008). En la Figura II.3 se observa una imagen de la planta y uno de los problemas por la excesiva proliferación de esta especie. En sus áreas nativas en los neotrópicos, la *E. crassipes* se ha convertido ocasionalmente en una maleza en presas o cuerpos de agua naturales donde el régimen hidrológico se ha alterado por las actividades antropogénicas y/o por la excesiva cantidad de nutrientes. Se han desarrollado infestaciones extensas en el sur de los EE.UU. (especialmente en Louisiana y Florida), en México, Panamá y muchas regiones de África (especialmente los ríos Nilo y Congo), el sub-continente indio, el sudeste asiático, Indonesia y Australia.



**Fotografía II.3.** Izquierda: Fotografía típica de *Eichhornia Crassipes* (Jacinto de agua), derecha: Fotografía de un lago en el cual la eutrofización ha llevado a la excesiva proliferación del Jacinto de agua (Fuente: <http://www.efeverde.com/noticias/listado-ue-especies-invasoras/> )

Por otro lado, el Jacinto de agua ha demostrado también poseer propiedades como bio-acumulador de metales pesados, por lo cual ha sido ampliamente utilizado en procesos de fitorremediación de metales pesados, con la planta viva y más recientemente utilizando su biomasa seca (Atehortua and Gartner, 2013). Los mecanismos propuestos que le confieren a la biomasa esta capacidad de sorción de metales pesados son variados y a continuación, se explicarán algunos de estos.

## 2.2 Mecanismos de Sorción de cationes metálicos

Un mecanismo propuesto, es que los iones metálicos pesados pueden adsorberse sobre muchas superficies sólidas, incluyendo las superficies de microorganismos y plantas superiores, vivas o no. Ahora bien, el grado o rendimiento de adsorción, depende de algunos parámetros fisicoquímicos, como la acidez de la solución. A medida que el pH se eleva, una vez que se alcanza el límite de solubilidad, la sorción disminuye rápidamente debido a que el ion metálico es removido de la solución por su precipitación total en forma de hidróxido (Schneider et al., 2001).

Se ha reportado que la sorción de metales pesados con biomasa, podría ocurrir a través del intercambio con protones, cationes alcalinos, alcalinos térreos u otros cationes metálicos, formación de complejos de coordinación o de pares iónicos. Ahora bien, por un lado, el término de “intercambio iónico”, no explica la naturaleza del mecanismo de unión del ion metálico a la biomasa, sino más bien, es solo usado para poder clasificar las observaciones experimentales (Schneider et al., 2001). Por otro lado, los estudios realizados con biomasa de alga marrón, dan evidencia que los cationes metálicos divalentes son mejor removido en las zonas donde hay mayor concentración de residuos ácido  $\alpha$ -gulurónicos (G block) que en

la zona de los residuos  $\beta$ -D-manurónicos (M-block), lo cual podría deberse a que en el primer caso se origina un ambiente multi-dentado propicio para la coordinación del ion metálico divalente (Davis et al., 2003).

Por otro lado, un mecanismo de sorción alternativa es la condensación superficial o condensación de hidróxidos metálicos pesados sobre las "bio-superficies" sólidas. Tal precipitación es posible si hay una acumulación de los metales pesados dentro de la parte difusiva de la doble capa eléctrica: "Si existe una carga negativa en la superficie sólida, aunque la concentración del ión metálico en solución sea mucho menor al límite de solubilidad, con respecto al hidróxido metálico y óxidos sólidos, el límite de solubilidad cercano a la superficie sólida sería excedido, y la precipitación sobre la superficie sólida tendría lugar" (Schneider et al., 2000).

La concentración de iones metálicos pesados dentro de la doble capa eléctrica puede ser calculada usando la ecuación de Boltzman:

$$C_i(\text{surf}) = C_i(\text{bulk}) \exp\left(-\frac{zF\phi}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 1}$$

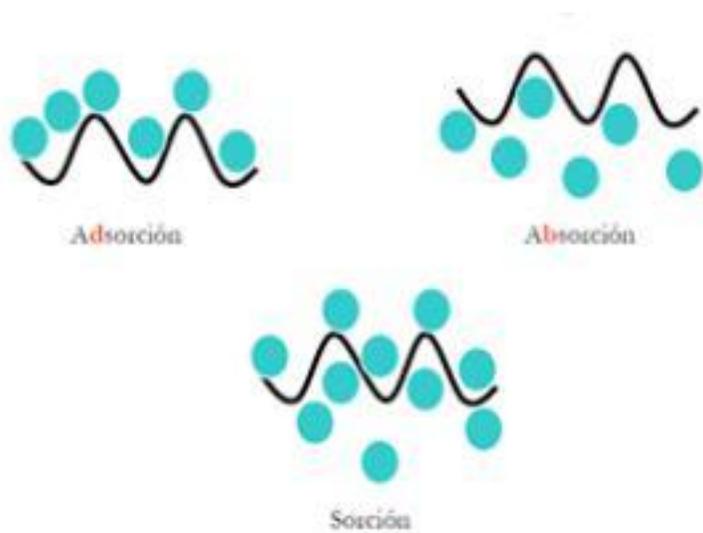
Donde  $C_i(\text{surf})$  es concentración de la especie  $i$  en la superficie,  $C_i(\text{bulk})$  es concentración de la especie "i" en el bulk de la solución;  $z$  es la carga formal del catión;  $F$  la constante de Faraday,  $\phi$  es el potencial en la capa de Stern;  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura de trabajo en escala absoluta.

Por todo esto, el mecanismo real de unión del ion metálico a la biomasa es un desafío para las investigaciones actuales en el campo de la remediación ambiental a partir de materiales orgánicos. Este mecanismo puede variar desde interacciones físicas (Fuerzas electrostáticas o fuerzas de London-Van der Waals) hasta interacciones de naturaleza química (iónica o covalente). Es justamente debido a todos estos posibles mecanismos, que se debe establecer la diferencia entre los términos **sorción**, **adsorción** y **absorción**. En primer lugar, la absorción implica la asimilación de una especie molecular en todo el volumen del material absorbente. Por otro lado, el término **adsorción** define la captación de una especie, por ejemplo de un ión metálico, como un fenómeno físico de unión superficial. Ahora bien, el término **sorción** hace referencia a ambos procesos, ocurriendo simultáneamente sin poder determinar si predomina uno de ellos (Universidad Autónoma de México, 2009). Específicamente, en el caso de la biosorción de metales por biomasa de algas marrones, los mecanismos pueden ser vistos, en principio, como extracelulares o que ocurren discretamente en la pared celular. La sorción intra celular normalmente implica la bioacumulación por un organismo vivo (Davis et al., 2003). Relacionado al proceso de adsorción, está el estudio cuantitativo de la captación del catión metálico por parte de la biomasa, a diferentes condiciones de concentración, pH, etc. Este estudio se realiza generalmente mediante el análisis del estado de equilibrio luego que la biomasa ha sido expuesta a la solución que contiene al ion metálico. El monitoreo de la reacción se hace mediante la cuantificación de la concentración remanente en solución del contaminante, y ajustando los resultados experimentales a modelos de adsorción conocidos como el de Langimur o Freundlich. Este estudio, permite predecir la concentración de catión metálico que será removido de la solución por la Biomasa a diferentes condiciones fisicoquímicas, y además es útil para evaluar la capacidad de diferentes tipos de materiales orgánicos para la remoción de diferentes cationes metálicos. (Davis et al., 2003; Schneider et al., 1999, 2001).

A continuación, se explicará en detalle los conceptos relacionados al fenómeno de adsorción, los cuales son útiles para comprender la metodología utilizada posteriormente en el análisis de micro porosidad de la biomasa, así como en la determinación de su área superficial.

## 2.3 Fenómenos de Superficie: Adsorción, análisis de área superficial e isothermas de adsorción

La adsorción es el proceso en el cual los átomos, iones o moléculas de una sustancia (pueden ser gases, líquidos o sólidos disueltos) se adhieren a la superficie del adsorbente. Es decir, en este fenómeno se crea una película de adsorbato en sobre la superficie del adsorbente. Por otro lado, el fenómeno de absorción implica la asimilación de especies moleculares en todo el volumen del sólido o líquido absorbente (Fig.II.2).



**Figura II.2.** Esquema de los diferentes fenómenos de superficies existentes: Adsorción, absorción y sorción (Universidad Nacional Autónoma de México, 2009)

Existen dos aspectos importantes en los fenómenos de adsorción: El primero es la variación de la energía interfacial del sistema en equilibrio al ocurrir la adsorción y el segundo es la rapidez de este proceso. Es importante señalar también que, según la característica de la adsorción, este puede clasificarse en dos tipos: La adsorción física o fisisorción, que ocurre por interacciones intermoleculares de tipo Van der Waals, la cual es un fenómeno reversible, no específico y con formación de multicapas; y la adsorción química o quimisorción, la cual se origina mediante fuerzas de atracción de naturaleza química como interacciones iónicas, covalentes o de coordinación. En este último tipo de adsorción, la interacción con el adsorbato es específica y sólo existe formación de monocapa además de ser posible el cambio de identidad del adsorbato (Universidad Nacional Autónoma de México, 2009).

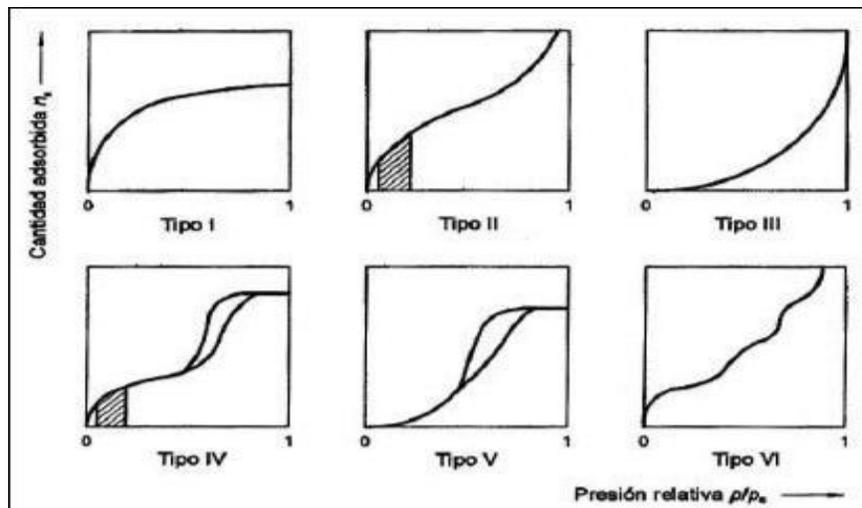
Según la morfología superficial de un sólido adsorbente, las isothermas generadas por la adsorción de un adsorbato gaseoso, tienen formas características, las cuales serán detalladas a continuación.

### 2.3.1 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas

Existen cinco diferentes tipos de isotermas que se originan según la morfología superficial del material adsorbente y sus interacciones con el adsorbato en sistemas Sólido-Gas. Estas isotermas son explicados mediante diferentes ecuaciones.

Las isotermas de tipo I, muestran el perfil de un fenómeno de quimisorción o de fisisorción en sólidos con estructura porosa muy fina (poros con diámetro menor a 2nm). Las isotermas tipo II (aplicable a materiales no porosos o microporosas), muestran el esquema de un fenómeno de adsorción con formación de multicapas. La isoterma Tipo III es propia de los sistemas con una interacción muy débil de adsorbente-adsorbato. La isoterma de tipo IV (sólidos mesoporosos, diámetros de poro: 2-50nm), muestra el perfil de un sistema con formación de una monocapa, pero tras el aumento de la presión relativa, se da lugar a la formación de multicapas. La isoterma de tipo V (muestras mesoporosas con débil interacción con el gas). La isoterma Tipo VI representa el perfil de adsorción con formación de multicapas sobre una superficie no porosa uniforme (Obregón Valencia, 2014).

En la **Figura II.3** muestra las diferentes formas características de las distintas curvas de adsorción (AENOR,ISO 92277:2009).

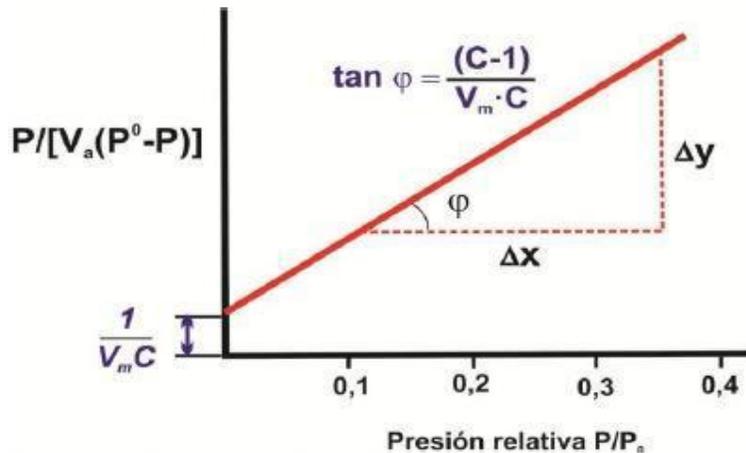


**Figura II.3.** Clasificación IUPAC de las Isotermas de adsorción. En las isotermas II y IV, se muestra sombreado el intervalo susceptible a ser medido mediante el método BET - ISO 92277:2009 (AENOR, ISO 92277:2009)

### 2.3.2 Determinación de la superficie específica

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) permite la representación  $P/[V_a(P_0-P)]$  respecto a  $P/P_0$  (Figura II.4), donde  $P$  es la presión del gas,  $P_0$  la presión de saturación del gas,  $V_a$  (también expresado en otras referencias como  $V_0$ ) el volumen de gas adsorbido y  $V_m$  la capacidad de monocapa expresada en términos de volumen, que debería asemejarse a una recta

“ $y = a + bx$ ” dentro del rango de presión relativa comprendido entre  $P/P_0$  de 0.05 a 3 (Cristina de Santiago Buey, 2012). El valor de intersección en el eje de coordenadas “ $a$ ”, debería ser positivo e igual a  $\frac{1}{V_m \cdot C}$ , donde el parámetro  $C$  proporciona una indicación de la fuerza de la interacción adsorbente-adsorbato y se calcula como  $C = e^{q_1 - q_l/RT}$  donde  $q_1$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $q_l$  es el calor de licuefacción del adsorbato,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura de trabajo en escala absoluta. Tanto el punto de intersección “ $a$ ” como la pendiente  $\tan \varphi = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$  pueden determinarse gráficamente o mediante regresión lineal.



**Figura II.4.** Representación gráfica de la ecuación en su forma lineal (fuente: Cristina de Santiago Buey, 2012)

A partir de ambos valores puede calcularse la capacidad de monocapa y el parámetro  $C$  del modelo BET. Si la recta se define matemáticamente como  $y = a + bx$ :

Capacidad de monocapa  $V_m$ :

$$\frac{1}{a + b} = \frac{1}{(V_m \cdot C) + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C}\right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Parámetro C:

$$C = \frac{b}{a} + 1 = \left[ \frac{c-1}{V_m \cdot c} \right] + 1 \quad \text{Ecuación 3}$$

El método BET no es válido si no se obtiene una recta o si hay una intersección negativa.

Según los diferentes autores consultados, este diagrama puede representarse indistintamente en función de volúmenes (volumen de monocapa ( $V_m$ ) y adsorbido ( $V_a$ )), o de número de moles ( $n_m$  y  $n_a$  respectivamente), siendo los parámetros resultantes exactamente iguales. Finalmente, es posible determinar la superficie específica de la muestra a partir del área ocupada por una única molécula de adsorbato, suponiendo un empaquetado compacto en la superficie, mediante la fórmula:

$$A_s = N_m \cdot A_m \cdot L \quad \text{Ecuación 4}$$

## 2.4 Modelos de Isotermas de Adsorción

En un sistema sólido-líquido las moléculas adsorbidas no necesariamente van a estar empaquetadas totalmente con una misma orientación, aunque se pueda suponer que se alcanza una adsorción en monocapa y que además las moléculas del solvente compitan con las del adsorbato por los sitios de adsorción en el adsorbente (Obregón Valencia, 2014). Debido a la complejidad que supone la adsorción en este tipo de sistemas, se plantean una serie de diferentes modelos para explicar este fenómeno. A continuación, se explicarán brevemente los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, que son los dos utilizados en el presente trabajo.

### 2.4.1 Modelo de Adsorción de Langmuir

El modelo de Langmuir es comúnmente usado para explicar la adsorción en fase líquida. Este modelo asume que la captación de iones metálicos ocurre sobre una superficie homogénea, mediante la adsorción en monocapa, donde cada uno de los sitios activos de adsorción son idénticos y equivalentes, además de no presentarse interacción alguna entre los iones adsorbidos. Además, cada ion adsorbido posee una energía libre y entalpía de adsorción constantes (Foo and Hameed, 2010; Jayaram et al., 2009)

La forma lineal del modelo de Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde,  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) representa la cantidad del adsorbato retenido por adsorbente en el equilibrio;  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio;  $q_{\max}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), es la capacidad máxima de adsorción y,  $b$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ), representa la constante de equilibrio de Langmuir.

El modelo de Langmuir señala una disminución rápida de las fuerzas de atracción intermoleculares relacionada al aumento de la distancia. Por tanto, se define una constante adimensional conocida como el factor de separación,  $R_L$  (Weber and Chakravorti, 1974), mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde,  $K_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) es la constante de Langmuir;  $C_0$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), es la concentración inicial del adsorbato. El valor de  $R_L$  indica si la naturaleza de una adsorción es favorable o desfavorable de la siguiente manera  $R_L > 1$ : Desfavorable;  $R_L = 1$ : Lineal;  $0 < R_L < 1$ : Favorable y  $R_L = 0$ : Irreversible.

#### 2.4.2 Modelo de Adsorción de Freundlich

El modelo de Freundlich describe un fenómeno de adsorción reversible y no ideal, que no está restringido a la formación de una monocapa de adsorbato. Este modelo puede ser aplicado a fenómenos de adsorción en multicapas, con una distribución no uniforme de calores de adsorción sobre una superficie heterogénea. El modelo linealizado de Freundlich está representado por la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 7}$$

donde,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ) y es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ). La constante  $K_F$  ( $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ ) es un parámetro de la capacidad de adsorción del material y  $1/n$  (adimensional) representa una medida de la intensidad de la adsorción. El tipo de isoterma depende del valor  $1/n$ , si dicho valor es mayor o igual a 0,5, la adsorción es desfavorable y la curva de la isoterma es del tipo III. Si  $1/n$  es menor a 0,5 el tipo de isoterma es similar al tipo II siendo cóncava hacia arriba a altos valores de  $C/C_0$  y la adsorción es favorable (Lippens and de Boer, 1965; Valencia and Cristopher, 2014)

#### 2.5 Modelos Cinéticos de adsorción

Para estudiar el fenómeno de biosorción del cadmio (II) y los posibles mecanismos que controlan la velocidad de reacción, tales como el transporte de masa y diversas reacciones químicas, se plantean dos diferentes modelos cinéticos para analizar la data experimental obtenida. En el presente trabajo se usarán el modelo cinético de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden.

### 2.5.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, derivado por Lagregen, asume que la fuerza impulsora del proceso de adsorción es la diferencia entre la concentración del adsorbato adsorbido en el equilibrio ( $q_e$ ) y en cualquier tiempo  $t$  ( $q_t$ ). Su forma lineal se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \left( \frac{-k_{1, ads}}{2.303} \right) t + \log q_e \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) son las concentraciones del ion metálico adsorbido por el biosorbente en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente.  $k_{1, ads}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de Lagregen de primer orden, para la biosorción y  $t$  ( $\text{min}$ ) es el tiempo empleado para cada uno de los experimentos realizados. Del intercepto de la recta se puede hallar el  $q_e$  calculado, y según relación con el valor experimental se puede analizar que tan bien se ajustan los datos experimentales a este modelo (Jayaram et al., 2009; Obregón Valencia, 2014).

### 2.5.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que el proceso de biosorción es predominantemente una adsorción química. La ecuación lineal de este modelo es la siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e} \right) t + \frac{1}{k_{2, ads} \cdot q_e^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) es la concentración del ion metálico adsorbido en el equilibrio y  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden.

## 3. Diseño del Experimento

### 3.1 Diseños Factoriales

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general, los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa se tendrán en cuenta todas las combinaciones posibles entre los niveles de factores. Por ejemplo, si el factor A tiene  $a$  niveles, y el factor B tiene  $b$  niveles, cada ensayo completo tiene todas las  $ab$  combinaciones de los tratamientos.

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta debido al cambio en el nivel del factor. Con frecuencia puede encontrarse que la variación en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma para todos los niveles de los otros factores, es decir, existe una interacción entre factores.

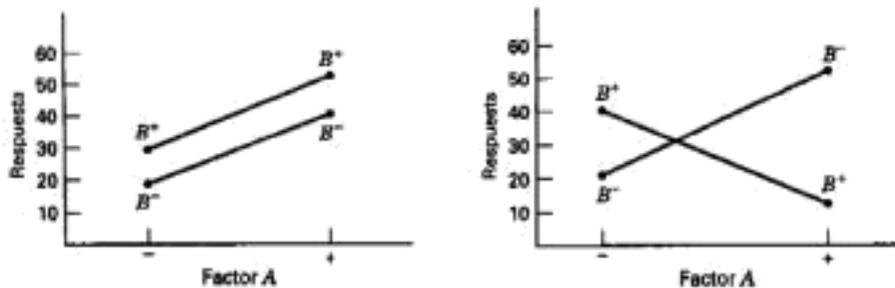


Figura II.5. Izquierda: Experimento factorial sin interacción, derecha: Experimento factorial con interacción (Montgomery, 2004).

### 3.2 Ajustes de Modelos de Regresión

En muchos problemas hay dos o más variables relacionadas, y el interés se centra en modelar y explorar esta relación. En general, se supone que existe una sola **variable dependiente** o **de respuesta**,  $y$ , que depende de  $k$  **variables independientes** o **regresores**,  $x$ , por ejemplo  $x_1, x_2, \dots, x_k$ . La relación que existe entre estas variables se caracteriza por un modelo matemático que se denomina Modelo de Regresión. En ocasiones el experimentador conoce la relación exacta entre  $x$  e  $y$ , por ejemplo  $y = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_k)$ . Sin embargo en la mayoría de los casos, no se conoce la verdadera relación funcional, y el experimentador elige una función adecuada para aproximar  $\Phi$ .

#### 3.2.1 Modelos de Regresión Lineal

Un modelo que podría explicar la regresión lineal, sería el siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde  $y$  representa la respuesta que se quiere medir, y  $x_1$  y  $x_2$  representan las variables independientes. El coeficiente  $\beta_0$  define la intersección del plano con el eje de las ordenadas. Los parámetros  $\beta_1$  y  $\beta_2$  se denominan *coeficientes de regresión parcial*, porque  $\beta_1$  mide el cambio esperado en  $y$  para cada cambio unitario en  $x_1$  cuando  $x_2$  se mantiene constante, y  $\beta_2$  mide el cambio esperado en  $y$  para cada cambio unitario en  $x_2$  cuando  $x_1$  se mantiene constante.

En general, la variable de respuesta  $y$  puede relacionarse con  $k$  regresores. Al modelo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{Ecuación 11}$$

se le llama **modelo de regresión lineal múltiple** con  $k$  regresores.

### 3.2.2 Métodos de Superficie de Respuesta-Modelos de Segundo Orden

La metodología de superficie de respuesta (MSR), es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y análisis de problemas en los que una respuesta recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar dicha respuesta. Por ejemplo, si el rendimiento de un proceso industrial  $y$ , es función de dos factores químicos  $x_1$  y  $x_2$ , entonces se puede denotar a  $y$  como:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad \text{Ecuación 12}$$

donde  $\varepsilon$  representa el ruido o error observado en la respuesta  $y$ . si la respuesta esperada se denota por  $E(y) = f(x_1, x_2)$ , entonces la superficie representada por

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad \text{Ecuación 13}$$

se le llama superficie de respuesta.

En la mayoría de los problemas de MSR, la forma de la relación entre respuesta y las variables independientes es desconocida. Por tanto, el primer paso del MSR, es encontrar la verdadera relación funcional entre  $y$  y las variables independientes. Por lo general se emplea un polinomio de orden inferior en alguna región de las variables independientes. Si la respuesta está bien modelada por una función lineal de las variables independientes, entonces el modelo de aproximación es el modelo de primer orden.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{Ecuación 14}$$

Si hay curvatura en el sistema, entonces debe usarse un polinomio de orden superior, tal como el modelo de segundo orden.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Ecuación 15}$$

El objetivo último del MSR es determinar las condiciones de operación óptimas del sistema o determinar una región del espacio de los factores en la que se satisfagan los requerimientos de la operación.

### 3.3 Diseño del Compósito Central

El diseño de compósito central (DCC) es la clase de diseño experimental más utilizada para ajustar modelos de segundo orden. En general, el DCC consta de un factorial  $2^k$  (o de un factorial fraccionado de resolución V), con  $n_f$  corridas,  $2k$  corridas axiales o estrella y  $n_c$  corridas centrales.

Realizar un DCC surge a través de la experimentación secuencial. Es decir, se ha utilizado un diseño  $2k$  para ajustar un modelo de primer orden, este modelo ha presentado falta de ajuste, y luego se agregaron

las corridas axiales para permitir la incorporación de términos cuadráticos en el modelo. El DCC es un diseño muy eficiente para ajustar un modelo de segundo orden. Hay dos parámetros que deben especificarse: la distancia  $\alpha$  de las corridas axiales al centro del diseño y el número de puntos centrales  $n_c$ . A continuación se analiza la elección de estos dos parámetros.

### 3.3.1 Rotabilidad

Es importante que el modelo de segundo orden proporcione buenas predicciones en toda la región de interés. Por “Buenas” se entiende que el modelo tenga una varianza razonablemente consistente y estable de la respuesta predicha en los puntos de interés  $\mathbf{x}$ . La varianza de respuesta predicha en algún punto  $\mathbf{x}$  es:

$$V[\hat{y}(\mathbf{x})] = \sigma^2 \mathbf{x}'(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{x} \quad \text{Ecuación 16}$$

Por lo tanto, si un diseño de superficie de respuesta de segundo orden es rotable, significa que la varianza  $V[\hat{y}(\mathbf{x})]$  es la misma en todos los puntos  $\mathbf{x}$  que están a la misma distancia del centro del diseño. Es decir la varianza predicha es constante en esferas.

Un diseño central compuesto se hace rotable mediante la elección de  $\alpha$ . El valor de  $\alpha$  para la rotabilidad depende del número de puntos en la Porción factorial del diseño;  $\alpha = (n_f)^{1/4}$  produce un diseño central compuesto rotable, donde  $n_f$  es el número de puntos utilizados en la porción factorial del compuesto (Montgomery, 2004).

### 3.3.2 Corridas Centrales en el DCC

La elección de  $\alpha$  en el DCC está dictada por la región de interés. Cuando esta región es una esfera, el diseño debe incluir corridas centrales para proporcionar una varianza razonablemente estable de la respuesta predicha. En general, se recomiendan de tres a cinco corridas centrales.

## 4. Caracterización Físicoquímica de la Biomasa de *Eichhornia crassipes*

### 4.1 Determinación del porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad o contenido gravimétrico de agua de un material es definido como la relación de la masa del agua de los poros, o agua libre, en una masa dada de material respecto a la masa de los sólidos que lo constituyen. La metodología utilizada, conocida como “gravimetría” se describe en la sección 5 del capítulo III de este trabajo.

### 4.2 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), fue llevada a cabo para medir el espectro IR de la biomasa, en un rango de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica espectroscópica es útil en la identificación de los grupos funcionales presentes en el material analizado, e intentar determinar cuáles de estos podrían estar interactuando con el ion metálico durante el fenómeno de sorción. Para este análisis en el presente trabajo se utilizó un espectrómetro FT-IR Shimadzu, modelo: IR-prestige-21.

### 4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área seleccionada, mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que haya disponibles. Para el análisis por SEM de la Biomasa se utilizó un Microscopio JEOL 5900-LV. Utilizando el mismo instrumento, en un modo de operación distinto, se realizó el análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), para una determinación semi-cuantitativa de los elementos presentes en la superficie del material estudiado.

### 4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El DSC tiene el objetivo obtener información a través del monitoreamiento del flujo de calor en función de la variación de la temperatura, independientemente si existe o no una variación de masa. De esa manera un análisis por DSC puede detectar cambios de fase en los cuales la variación de masa en la muestra es muy pequeña. El TGA se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Con el análisis termogravimétrico se puede determinar el porcentaje en masa que va perdiendo el material a medida que va calentándose, así como identificar, en los puntos de inflexión del perfil térmico, la temperatura de descomposición de las sustancias que conforman al material. Para el ensayo de DSC-TGA se utilizó un equipo de análisis simultáneo DSC-TGA, de la marca TA instruments, modelo SDT2960.

### 4.6 Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS)

La determinación de elementos es posible siempre que se pueda relacionar su concentración con la intensidad de la absorción o de la emisión luminosa correspondiente. La absorbancia del elemento depende del número de átomos  $N_0$  que quedan en el estado fundamental en el trayecto óptico.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Ecuación 17

Siendo “A”, la absorbancia; “c”, la concentración del elemento, “ $\epsilon$ ”, un coeficiente característico de cada elemento para la longitud de onda seleccionada y “l” la longitud del paso óptico. La comparación se establece así con la relación de Lambert-Beer. El equipo registra la absorbancia mediante la relación de las intensidades transmitidas en ausencia y presencia de la muestra (Skoog, 2001)

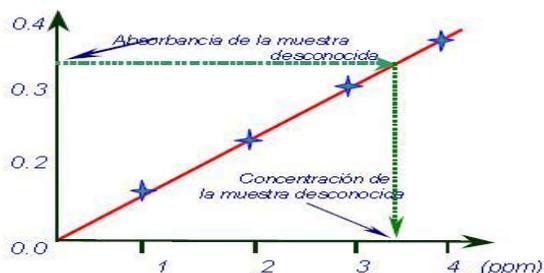


Figura II.6. Curva de calibración en Espectrofotometría de absorción atómica.

## **III. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **1. Reactivos**

- Para este trabajo de investigación se utilizaron los siguientes reactivos:
- Solución estándar de cadmio de 1000 mg/L, suministrado por Sigma Aldrich
- Ácido Nítrico Concentrado, suministrado por Sigma Aldrich.
- Hidróxido de sodio en perlas, suministrado por Sigma Aldrich.

### **2. Materiales**

- Papel filtro Whatman N°42
- Materiales de vidrio.
- Termómetro
- Tamiz de malla 80  $\mu\text{m}$
- Micropipetas
- Jeringa de 50 mL

### **3. Equipos**

- Espectrómetro FT-IR Shimadzu, modelo: IR-prestige-21, ubicado en el Grupo de investigación en síntesis de materiales avanzados (GISMA), FC-UNI.
- Microscopio Electrónico SEM, marca JEOL, modelo: 5900-LV, ubicado en la Universidad Rey Juan Carlos, España.
- Equipo de análisis DSC-TGA, marca TA Instruments, modelo: SDT2960, ubicado en el Instituto de Química de Sao Carlos de la Universidad de Sao Paulo. Sao Carlos, Sao Paulo-Brasil.
- Equipo de Fisisorción Micrometrics Gemini VII, ubicado en el Laboratorio de investigación de fisicoquímica, FC-UNI.
- Espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-7000, ubicado en el Laboratorio de investigación y certificación (LABICER), FC-UNI.
- Potenciómetro, encontrado en el LIBIPMET, FC-UNI.

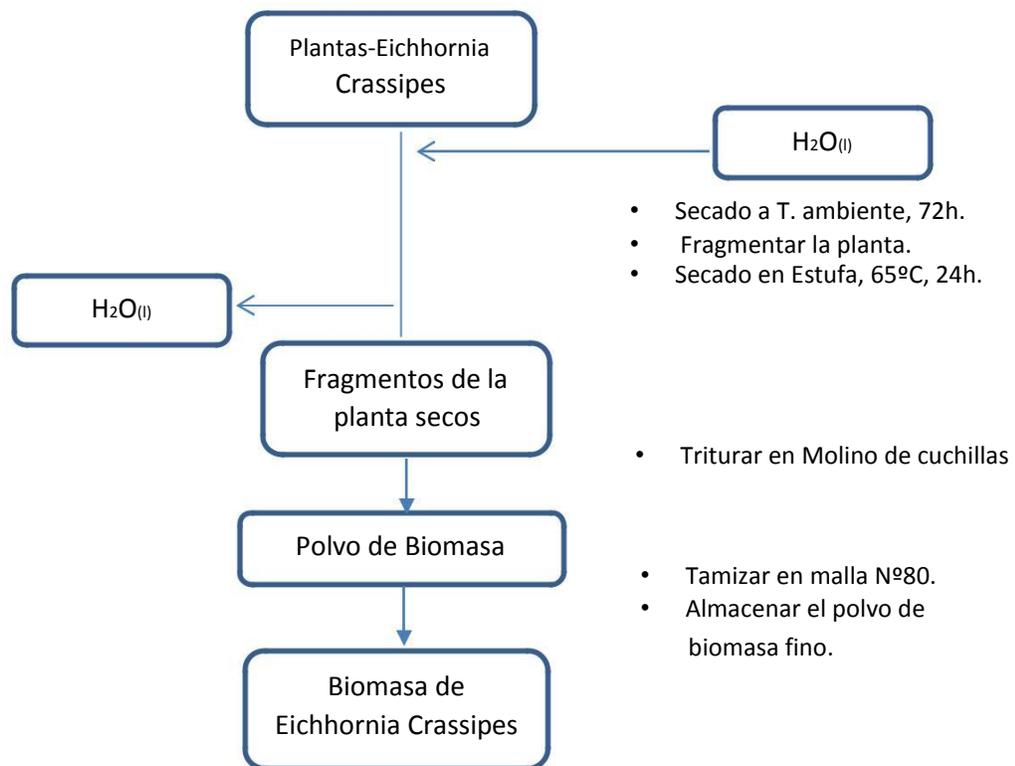
### **4. Obtención de la Biomasa de *Eichhornia Crassipes***

Para obtener la Biomasa se recogieron distintas plantas de Jacinto de agua ubicadas en un humedal en el valle del Río Chillón en el Distrito de Carabayllo (Fotografía III.1). Se procedió a lavar las plantas recogidas, primero con agua potable para retirar todos los restos de lodo y luego repetidas veces con agua desionizada.



**Fotografía III.1.** Plantas de Jacinto de agua, ubicadas en humedal en el distrito de Carabayllo (Fuente original)

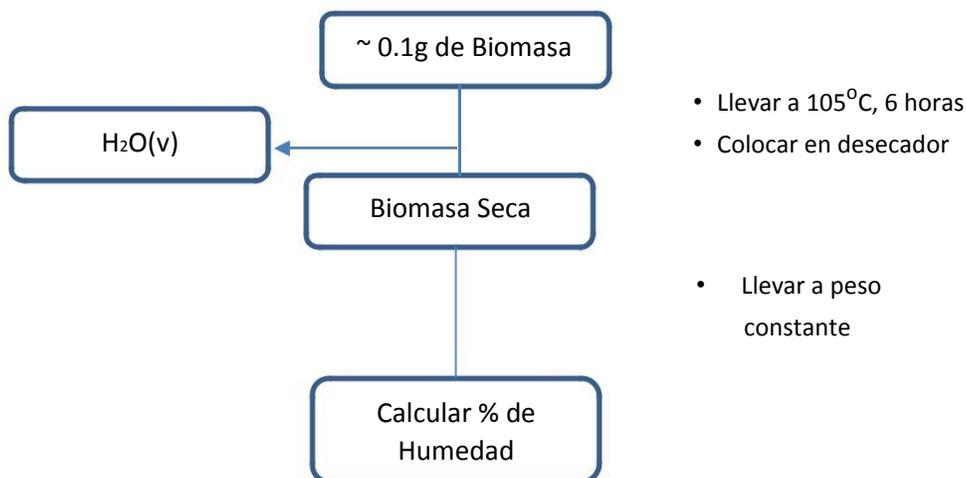
Una vez limpias, cada una de las plantas se trituró a mano, procurando separar bien los tallos, raíces y hojas, esto se hizo con la finalidad de facilitar el secado. Luego, se procedió a secarlas a temperatura ambiente durante 72 horas, colocando cada fragmento sobre una superficie plana y limpia. Finalizado el drenado estático, los fragmentos se colocaron en una estufa para un secado a 65°C durante 24 horas. Una vez que los fragmentos de la planta estuvieron bastante secos, se procedió a molerlos utilizando un molino de cuchillas, obteniendo un compuesto de toda la planta (Tallos, hojas y raíces). Finalmente, utilizando un tamiz de malla 80 µm, se procedió a tamizar el material molido, obteniendo así la Biomasa de Jacinto de Agua, la cual fue almacenada debidamente en un frasco de vidrio hermético. A continuación, se muestra un diagrama experimental para la obtención de la biomasa (Diagrama III.1).



**Diagrama III.1.** Procedimiento para la obtención de Biomasa de *Eichhornia Crassipes*.

## 5. Determinación del porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad se determinó por gravimetría, para ello, se llevó a peso constante una muestra calentada en un horno a 105 °C durante 6 horas (Diagrama III.2).



**Diagrama III.2.** Procedimiento para la determinación del % de humedad en la Biomasa de *Eichhornia Crassipes*.

## 6. Análisis Textural por Adsorción-Desorción de Nitrógeno

El análisis textural (área superficial y distribución de poros) de la biomasa se realizó aplicando la técnica de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en el equipo Gemini VII 2390 V1.02, del Laboratorio de Fisicoquímica, en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Mediante esta técnica se determinaron las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre la Biomasa. Las isotermas se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> versus la presión relativa P/P<sub>0</sub>.

Usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), y con los datos experimentales de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, se pudo calcular el área superficial de la Biomasa (SBET). Los parámetros descritos en la Ec. 18 son los mismos a los mencionados en la sección 2.3.2 del capítulo II.

$$\frac{1}{V_0 \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{c-1}{V_m - c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{(V_m)c} \quad \text{Ecuación 18}$$

Por otro lado, el tamaño promedio de poro se obtiene utilizando el método de BJH y la ecuación de Halsey, el cual fue introducido inicialmente para estudiar espesor de materiales no-porosos sobre los cuales se adsorbía nitrógeno gaseoso a 77K (Lippens and de Boer, 1965)

$$t \text{ (nm)} = 3.54 \left( \frac{-5}{\log \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{0.33} \quad \text{Ecuación 19}$$

Las condiciones a las cuales se realizó el experimento se muestran en la Tabla III.1.

**Tabla III.1.** Condiciones de trabajo para la determinación de área superficial por BET.

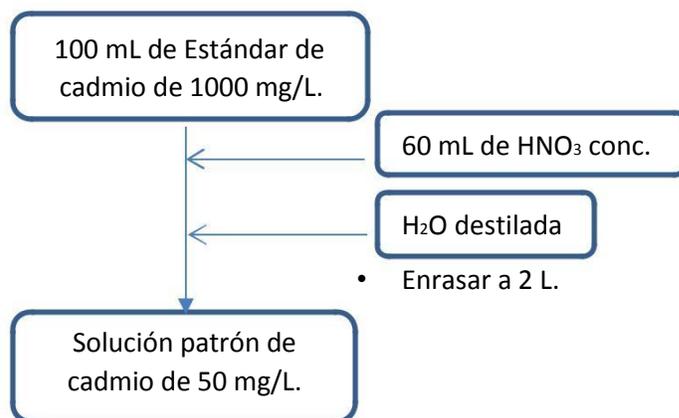
Ítem	Característica
Adsorbato	N <sub>2</sub>
Presión de Sat.	760 mmHg
Masa de Muestra	0.0112 g
Velocidad de Evacuación	800 mmHg/min

## 7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

EL espectrómetro FT-IR Shimadzu, modelo IR-prestige-21, fue utilizado para obtener el espectro IR de la biomasa de Jacinto de agua, tanto antes como después de la sorción de Cd<sup>2+</sup>. Para la obtención de este espectro IR se utilizó la técnica de Reflectancia total atenuada (ATR), en un rango de 4000-650 cm<sup>-1</sup>, y una velocidad de barrido igual a 2 mm.s<sup>-1</sup>, con una resolución de medida de 4 cm<sup>-1</sup> (Shimadzu, 2018). Para la obtención del espectro IR de la Biomasa-Cd<sup>2+</sup>, se sometió 0.1g de biomasa en una solución de 1000 mg/L de cadmio (II), a una velocidad de agitación de 300 RPM durante 2 horas.

## 8. Preparación de las Soluciones Patrón

Durante este trabajo de investigación, se mantuvo constante una concentración de 50 mg/L de cadmio (II). Por tanto, se decidió preparar 2L de solución patrón de 50 mg/L de Cd<sup>2+</sup>, a partir de un estándar de 1000 mg/L de este ion metálico. La solución Patrón se mantuvo en un medio de ácido nítrico al 3% (v/v). (Diagrama III.3)



**Diagrama III.3.** Procedimiento para la preparación de Solución Patrón de 50 mg/L.

## 9. Diseño del Experimento

Para determinar el diseño el número de experimentos que serían llevados a cabo, se utilizó el software de herramientas estadísticas MINITAB 16. Para esto se decidió, utilizar tres factores, lo cuales serían pH, tiempo de agitación, y concentración de biomasa, manteniendo constante el nivel de concentración del metal pesado igual a 50mg/L de cadmio (II) y la velocidad de agitación 300RPM. La variable de

respuesta medida será el factor Q (Masa Cd<sup>2+</sup>(mg)/Masa Biomasa (g)). A continuación, se muestran los respectivos factores, así como sus niveles altos y bajos (Tabla III.2).

**Tabla III.2.** Factores involucrados en el diseño experimental y sus respectivos niveles altos y bajos.

Factor	Nivel Bajo	Nivel Alto
pH	4	6
Tiempo (min.)	30	90
[Biomasa] (mg/L)	3	7

### 9.1 Diseño de Compuesto Central (DCC)

Se optó por un diseño de compuesto central (DCC) para ajustar un modelo de segundo orden al experimento realizado. A continuación, se muestra la matriz de diseño del experimento DCC, considerando una sola réplica, rotabilidad de  $\alpha_{rot} = 1.68$  y seis puntos de corridas centrales.

**Tabla III.3.** Matriz de diseño para el diseño de compuesto central del experimento.

Orden de corrida	pH	Tiempo (min.)	[Biomasa](g/L)
1	4	30	3
2	6	30	3
3	4	90	3
4	6	90	3
5	4	30	7
6	6	30	7
7	4	90	7
8	6	90	7
9	3.3	60	5
10	6.7	60	5
11	5	9.6	5
12	5	110.5	5
13	5	60	1.6
14	5	60	8.4
15	5	60	5
16	5	60	5
17	5	60	5
18	5	60	5
19	5	60	5
20	5	60	5

## 10. Ensayo del punto óptimo

Luego de llevar a cabo los experimentos correspondientes de acuerdo el Diseño de compuesto central (DCC), se utilizó el Software Minitab16 para realizar un pronóstico de las condiciones de pH, tiempo (min) y concentración de Biomasa (mg/L), a las cuales se obtendrá un factor de remoción Q (Masa  $Cd^{2+}$ (mg)/Masa Biomasa (g)) óptimo. El experimento se llevó a cabo por duplicado.

## 11. Isotermas de Adsorción

Una vez determinadas las condiciones de pH, tiempo (min) y concentración de Biomasa (mg/L), a las cuales se obtiene un valor de la respuesta Q óptima, se procederá a evaluar si el procedimiento de biosorción se ajusta mejor a un modelo de Langmuir o Freundlich. A continuación, se observará en la siguiente tabla las condiciones para cada experimento llevado a cabo.

Tabla III.4. Matriz de experimentos para llevar a cabo los ensayos de Isotermas de adsorción

Experimento	[ $Cd^{2+}$ ] inicial (ppm)	pH	Tiempo (min)	[Biomasa] (mg/L)
A1	25	Nivel óptimo	Nivel óptimo	Nivel óptimo
A2	50			
A3	75			
A4	100			

## 12. Cinética de Adsorción

Los ensayos para el análisis de adsorción de cadmio (II), fueron llevados a cabo en las condiciones óptimas de pH y [Biomasa] determinadas por el DCC, manteniendo la concentración inicial de cadmio (II) de 50 ppm, constante. El intervalo de tiempos considerado fue de 5 min – 120 min. Los datos experimentales obtenidos aquí fueron ajustados a modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden respectivamente, para evaluar el mecanismo de la adsorción. A continuación, se observará en la siguiente tabla las condiciones para cada experimento llevado a cabo.

Tabla III.5. Matriz de experimentos para llevar a cabo los ensayos de cinética de adsorción

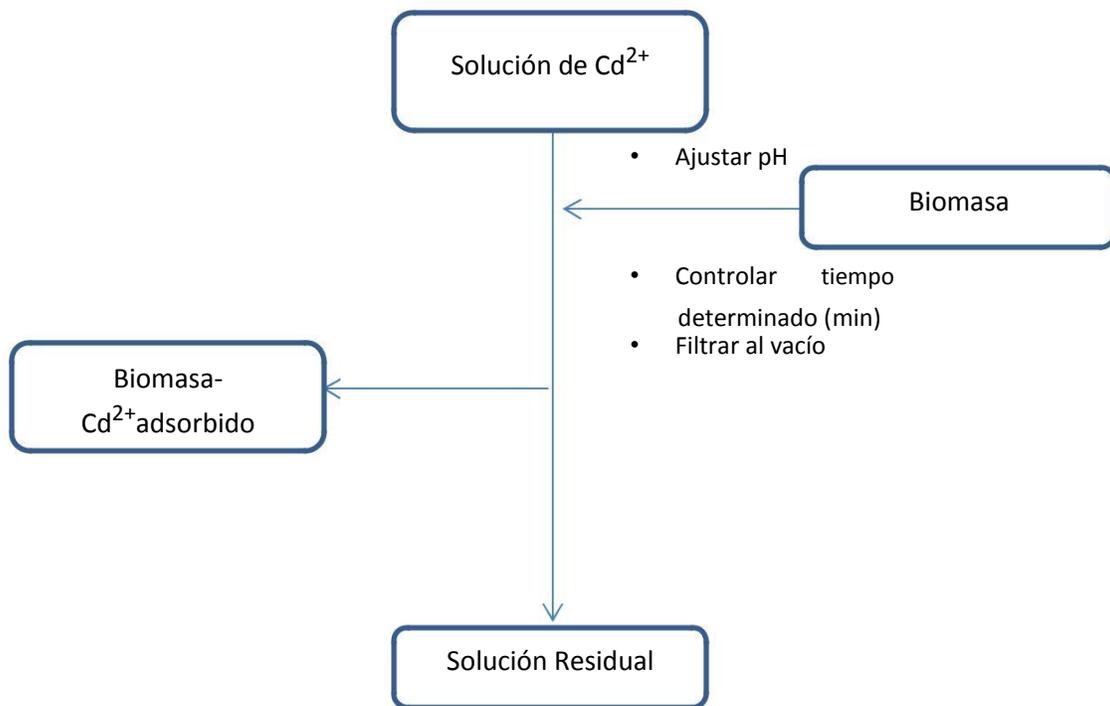
Experimento	Tiempo (min)	pH	[ $Cd^{2+}$ ] inicial (ppm)	[Biomasa] (mg/L)
C1	25	Nivel óptimo	50	Nivel óptimo
C2	50			
C3	75			
C4	100			

### 13. Ensayos de Sorción con Biomasa Gruesa

Una vez determinadas las condiciones óptimas pH, tiempo (min), y concentración de Biomasa (mg/L), se realizó un ensayo de sorción, por duplicado, utilizando el residuo de Biomasa Gruesa, es decir aquel material que no pasó por el tamiz. Esto con el fin de evaluar cómo varía la capacidad de sorción con respecto al material más fino.

### 14. Realización de los Experimentos

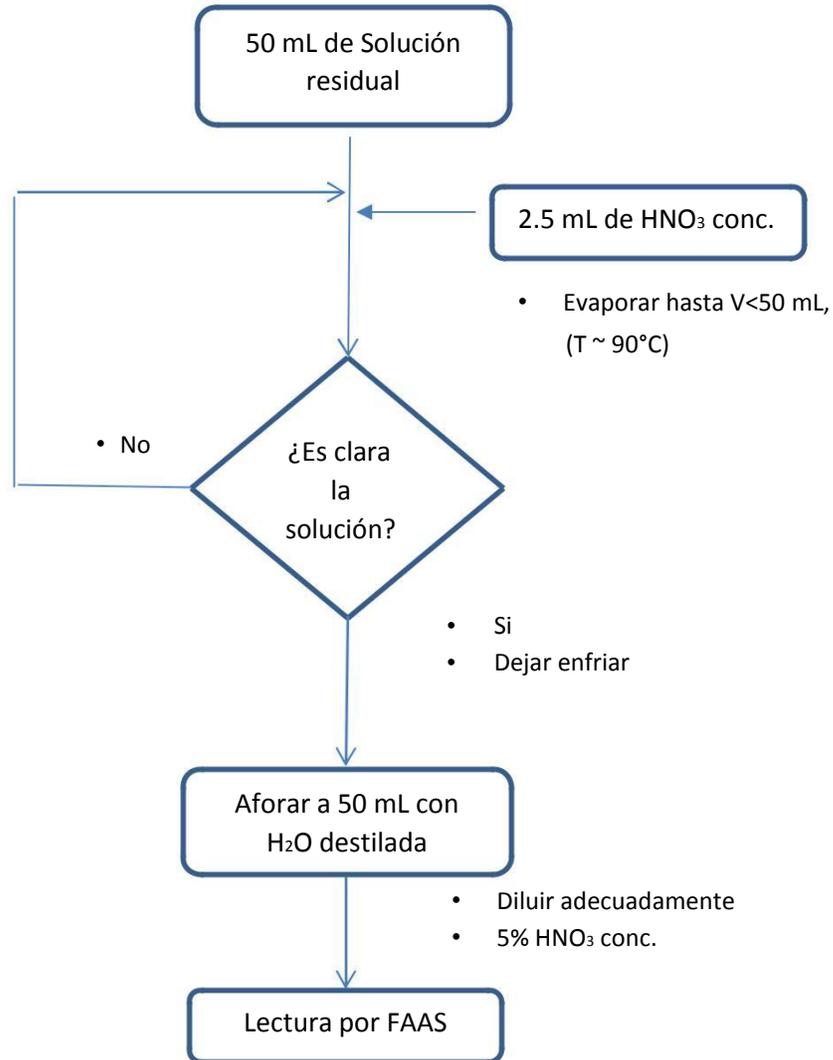
Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo según las condiciones de pH, tiempo de agitación y concentración de biomasa, que se establecieron en las matrices de diseño experimental utilizando el Software Minitab 16. Los valores de pH deseados se ajustaron utilizando soluciones de HNO<sub>3</sub> y NaOH de concentraciones 0.1M. Al finalizar la agitación, cada solución fue filtrada al vacío a través de un papel de filtro Whatman N°42. (Diagrama III.4).



**Diagrama III.4.** Procedimiento para llevar a cabo cada serie del experimento.

## 15. Digestión de Soluciones residuales

Las soluciones residuales fueron digeridas según el método estandarizado (Nitric acid digestion. APHA 3030, 21) y la determinación de cadmio (II) se realizó mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica en llama (FAAS, por sus siglas en inglés). A continuación, se muestra el procedimiento realizado esquematizado en un diagrama de flujo (Diagrama III.5).



**Diagrama III.5.** Procedimiento APHA 3030-e, para la digestión de aguas residuales.

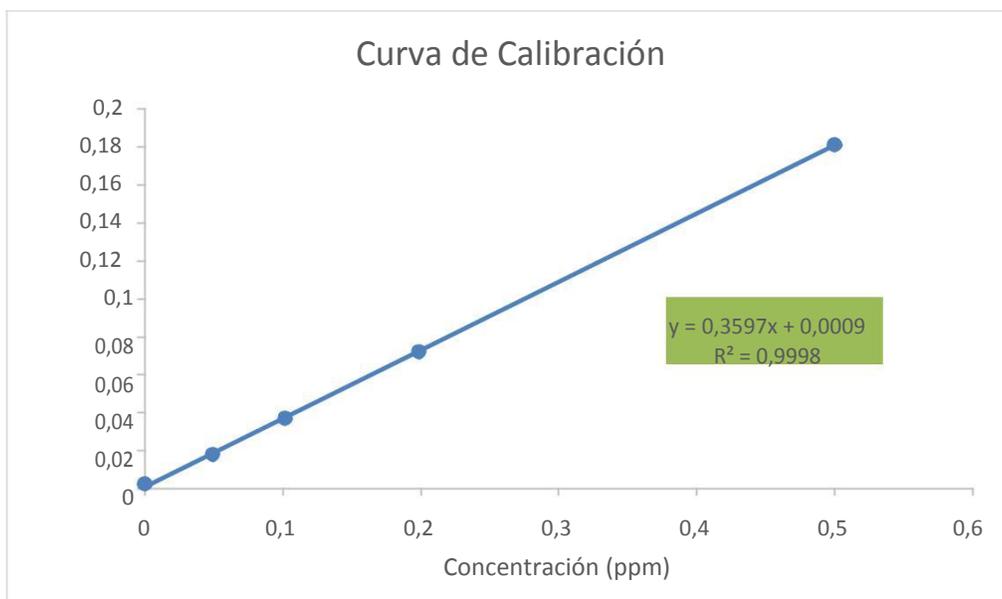
## 16. Análisis de Cadmio (II) por Absorción atómica en flama (FAAS)

Para analizar el contenido de cadmio en las aguas residuales, se prepararon cuatro estándares para realizar la curva de calibración, verificando así una óptima correlación lineal entre la absorbancia y la concentración de cadmio. llama. A continuación, se presenta una tabla en la cual se especifica las condiciones a las cuales se realizó el análisis de cadmio (Tabla III.6).

Nota: todas las soluciones fueron preparados en un medio de HNO<sub>3</sub> al 5% y enrasadas con agua destilada.

**Tabla III.6.** Especificaciones para el análisis de cadmio (II) en aguas residuales, utilizando Absorción atómica en llama (FAAS).

Elemento	Longitud de onda (nm)	STD No1 (ppm)	STD No2 (ppm)	STD No3 (ppm)	STD No4 (ppm)
Cadmio (II)	228.8	0.5	1	2	5



**Figura III.1.** Curva de Calibración para las lecturas de [Cd<sup>2+</sup>] por Absorción atómica en Flama

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 1. Obtención y caracterización de la Biomasa de *Eichhornia Crassipes*

#### 1.1 Obtención de la biomasa

Luego de seguir el procedimiento establecido en el diagrama III.1, se obtuvo la biomasa deseada con diámetros de partícula menores a 80 µm. La biomasa obtenida fue debidamente almacenada en un frasco hermético (Fotografía IV.1), para evitar que adsorba agua del ambiente y afecte los resultados obtenidos. Es importante señalar que la biomasa es un material orgánico cuya composición reportada es de principalmente los siguientes polímeros: 50% de hemicelulosa, y 27% de una mezcla entre celulosa y lignina, mientras que el porcentaje de masa restante (aproximadamente 23%) correspondería a su contenido en agua, compuestos volátiles y materiales inorgánicos (Atehortua and Gartner, 2013).



**Fotografía IV.1.** Biomasa de Jacinto de agua debidamente almacenada.

#### 1.2 Determinación del porcentaje de humedad

De acuerdo al procedimiento establecido en diagrama III.2, se obtuvieron los siguientes datos en el análisis de humedad que se indican en la tabla IV.1.

**Tabla IV.1.** Masas de la biomasa húmeda y seca

Ítem	Masa(g)		
	Biomasa Húmeda	0.0504	0.0507
Biomasa Seca	0.0476	0.0474	0.0478

Por tanto, el porcentaje (%) de humedad se calcula como:

$$\% \text{Humedad} = \frac{M_{\text{biomasa húmeda}} - M_{\text{biomasa seca}}}{M_{\text{biomasa húmeda}}} \times 100\%$$

Ecuación 20

Con lo cual obtenemos:

$$\%Humedad = 6.0 \pm 0.5\%$$

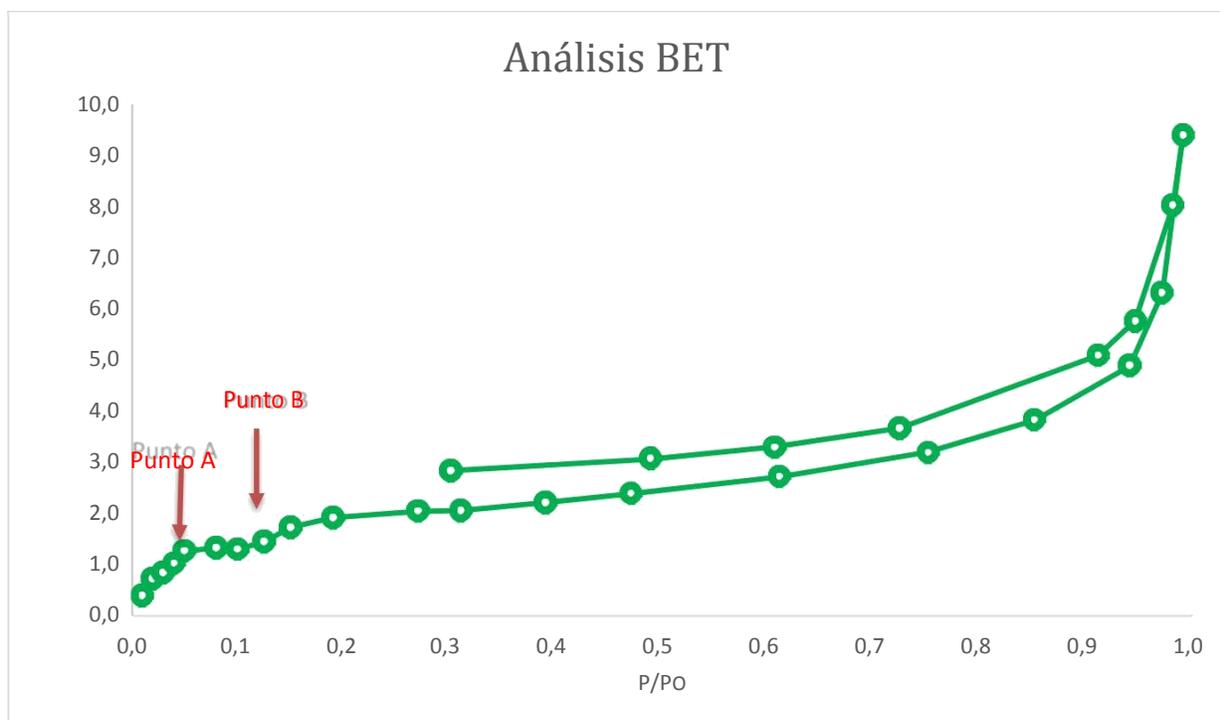
Este resultado es importante para conocer que pese a que la biomasa fue sometida a un proceso de secado por varias horas, aún conserva un pequeño porcentaje de humedad. Por otro lado, si es requerido, este dato es importante también para calcular un rendimiento de remoción del cadmio (II), en relación a la masa de biomasa seca.

### 1.3 Análisis textural por Adsorción-desorción de Nitrógeno.

Luego de obtener los resultados de adsorción-desorción se obtuvieron los siguientes resultados, resumidos en la Tabla IV.2. Es importante señalar que el Área superficial, se calculó a partir de los datos experimentales obtenidos y utilizando la ecuación 2 explicada en la sección 2.3.2 del presente texto.

**Tabla IV.2.** Resultados texturales de la Biomasa aplicando el ensayo de Isotherma de adsorción y desorción de  $N_{2(g)}$

Característica	Valores
Área superficial BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	6.8
Área de Microporos t-plot ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	2.3
Volumen de Microporos t-plot ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	0.000695
Diámetro promedio del poro (nm)	$13.8 \pm 1.9$

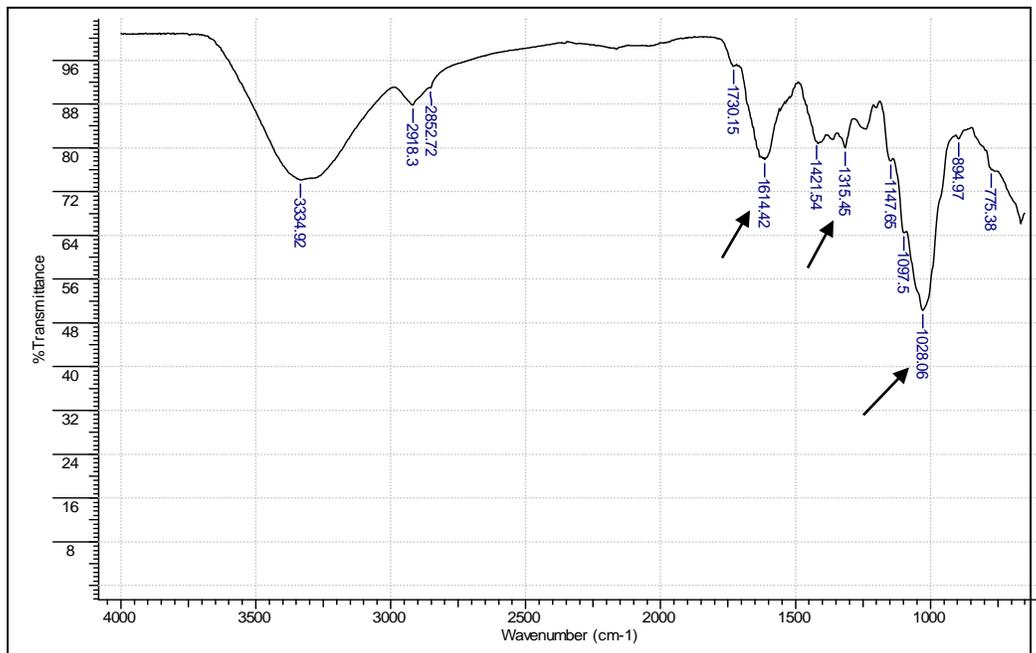


**Figura IV.1.** Curva de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>(g) sobre la Biomasa.

El análisis superficial por BET, mostró que el compuesto de Biomasa de *Eichhornia crassipes* posee un área superficial de 6.8 m<sup>2</sup>/g, lo cual es superior a lo reportado anteriormente en la bibliografía, el cual fue de 1.4 m<sup>2</sup>/g (Atehortua and Gartner, 2013). Por otro lado, la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura IV.1), se asemeja a una isoterma de tipo IV. Sin embargo, en esta gráfica BET se aprecia claramente dos puntos importantes donde hay un cambio en la pendiente de la curva. En primer lugar, el punto “A” indicaría que se ha comenzado a depositar el adsorbato sobre un tipo determinado de poros con un diámetro suficientemente pequeño para ser clasificados como microporos. Por otro lado el punto “B”, indicaría el comienzo de deposición de adsorbato sobre un tipo de poro diferente al primero, lo que sería en este caso, el cubrimiento de los mesoporos. Todo este proceso, hasta un valor de presión parcial (P/P<sub>0</sub>) de 0.3, correspondería a la formación de una monocapa de adsorbato sobre los sitios activos, que, al seguir aumentando la presión, daría lugar a la formación de multicapas de adsorbato. Sin embargo, debido al tipo de análisis y a la instrumentación utilizada, no fue posible detectar macroporos (del orden de micrómetros), lo cual si fue observado en las micrografías SEM obtenidas. Ahora bien, esta observación de diferentes tamaños de poro es coherente con el tipo de material que se tiene, pues al ser un “compósito” de biomasa obtenido a partir de diferentes partes de la planta (raíces, tallos y hojas), es de esperarse que este biomaterial tenga una superficie con una distribución heterogénea de diámetros de sitios activos. Finalmente, en la misma figura IV.1, se observa un ciclo de histéresis que no logra cerrarse, conocido también como histéresis de baja presión, la cual es observada principalmente sólidos ricos en materia orgánica. Este fenómeno está relacionado con un equilibrio incompleto durante las mediciones, debido a la lenta difusión en pequeños microporos y acceso restringido a fracciones significativas de volumen de poro a través de microporos (Bertier et al., 2016).

## 1.4 Espectroscopía Infrarroja

Estudios previos han reportado que la biomasa seca de jacinto de agua, estaría compuesta principalmente por una mezcla los polímeros celulosa y lignina, y que en su intimidad molecular, poseería a los monómeros de ambos polímeros unidos por un enlace O-glucosídico (Ibrahim et al., 2012). Por tanto, en este trabajo se caracterizó la biomasa utilizando la espectroscopía infrarroja (Figura IV.2), del cual se señalan algunos picos que corresponderían a los grupos funcionales más característicos de la estructura propuesta en la literatura y que estarían relacionados con la sorción de cadmio (II) (Tabla IV.3)

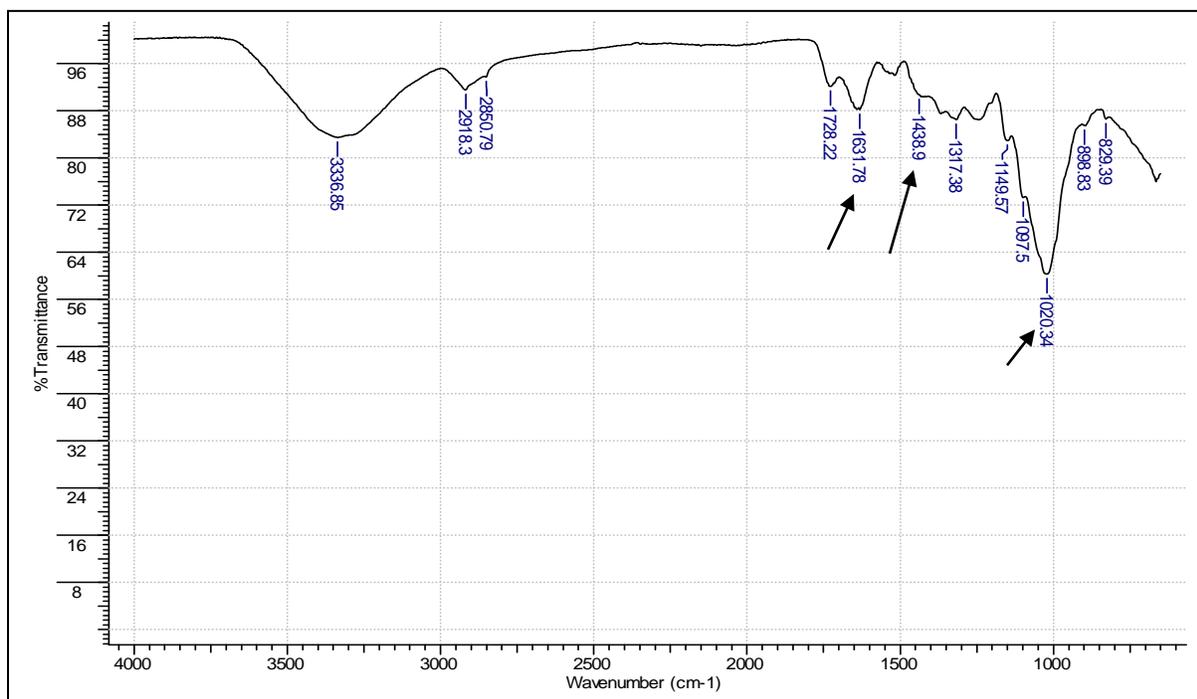


**Figura IV.2.** Espectro IR de la Biomasa original de *Eichhornia crassipes*. Se muestran las frecuencias de vibración de los principales grupos funcionales, donde aparecen señaladas con una flecha, aquellas que sufrirán un desplazamiento significativo al someterse al experimento de sorción de cadmio (II).

**Tabla IV.3.** Principales grupos funcionales y sus respectivas frecuencias de vibración, encontrados en el espectro FTIR de la Biomasa original de *Eichhornia crassipes*.

Nº	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Banda Asignada
1	775	M	C-H Breathing Vib.
2	895	M	C-H Vib. Ecuatorial
3	1028	VS	C-O-C backbone
4	1097.5	S	C-O anillo de celulosa
5	1147.7	M	CH-C-CH
6	1315.5	M	H-OCO
7	1421.5	M	CO-OH
8	1614.4	M	C=O de COOH
9	1730.2	W	C=O de COH
10	2852.7	W	O-C de OCH3
11	2918.3	W	CH2
12	3334.9	M	OH

Por otro lado, luego de someter aproximadamente 0.1 g de biomasa en una solución de 1000 mg/L de  $\text{Cd}^{2+}$ , durante 2 horas, se recuperó el compuesto Biomasa -  $\text{Cd}^{2+}$  y se realizó su análisis por FTIR (Figura IV.3 y Tabla IV.4).



**Figura IV.3.** Espectro IR del compuesto Biomasa- $\text{Cd}^{2+}$  luego de la sorción. Se muestran las frecuencias de vibración de los principales grupos funcionales, donde aparecen señaladas con una flecha color amarillo, aquellas que sufrieron un desplazamiento considerable luego de la sorción de cadmio (II)

**Tabla IV.4.** Principales grupos funcionales y sus respectivas frecuencias de vibración, encontrados en el espectro IR del compuesto Biomasa- $\text{Cd}^{2+}$  luego de la sorción.

Nº	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Banda Asignada
1	829	M	
2	899	M	C-H Vib. Ecuatorial
3	1020	VS	C-O-C backbone
4	1097.5	S	C-O anillo de celulosa
5	1149.6	M	CH-C-CH
6	1317.4	M	H-OCO
7	1438.9	W	CO-OH
8	1631.8	M	C=O de COOH
9	1728.2	W	C=O de COH
10	2850.8	W	O-C de OCH3
11	2918.3	W	CH2
12	3336.9	M	OH

El espectro IR de la biomasa (Fig. IV.2, Tabla IV.3) muestra picos característicos a 895, 1028, 1097, 1614, 2852 y 3334  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales, según sus bandas asignadas son característicos de frecuencias de vibración de enlaces involucrados en la estructura de polímeros como la hemicelulosa, celulosa y lignina. Por otro lado, en el espectro IR de la Biomasa luego de haber sido sometida a una solución de 1000 mg/L de cadmio (II) durante 2 horas (Fig. IV.3, Tabla IV.4), se puede apreciar claramente un desplazamiento considerable, para los picos ubicados a frecuencias de **1028, 1421 y 1614  $\text{cm}^{-1}$** , los cuales se desplazaron a **1020, 1438 y 1631  $\text{cm}^{-1}$**  respectivamente. El primer desplazamiento es de 8  $\text{cm}^{-1}$  mientras que los dos últimos desplazamientos, de 17  $\text{cm}^{-1}$  cada uno (aproximadamente 2 y 4 veces por encima del límite de resolución de las medidas). Por tanto, estos desplazamientos podrían atribuirse a que estos grupos funcionales estarían involucrados en la sorción del catión cadmio (II), y esto debido a la aparición de grupos carboxilato producto de la deprotonación de los grupos carboxílicos que probablemente se encuentren unidos a las estructuras poliméricas en algunas de sus posiciones axiales. Esta hipótesis es coherente con el nivel de pH óptimo de sorción, puesto debido a que los grupos carboxílicos tienen un valor de pKa alrededor de 4.0, esto significaría que están deprotonados a niveles de pH mayores a 4, convirtiéndose en principales sitios de adsorción ya que habría una interacción iónica entre los grupos carboxilatos, cargados negativamente y los cationes metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ . Sin embargo, un nivel de pH muy elevado, según los diagramas de Pourbaix para el cadmio, originaría la formación de hidróxidos del ion metálico en cuestión, lo cual originaría una menor sorción de parte de la biomasa. Por otro lado, a niveles de pH muy bajos, la remoción del metal pesado es bastante pobre, puesto que no hay un gran número de grupos carboxílicos deprotonados, y la cantidad de sitios activos para la sorción es menor (Meitei et al., 2013; Ibrahim et al., 2012).

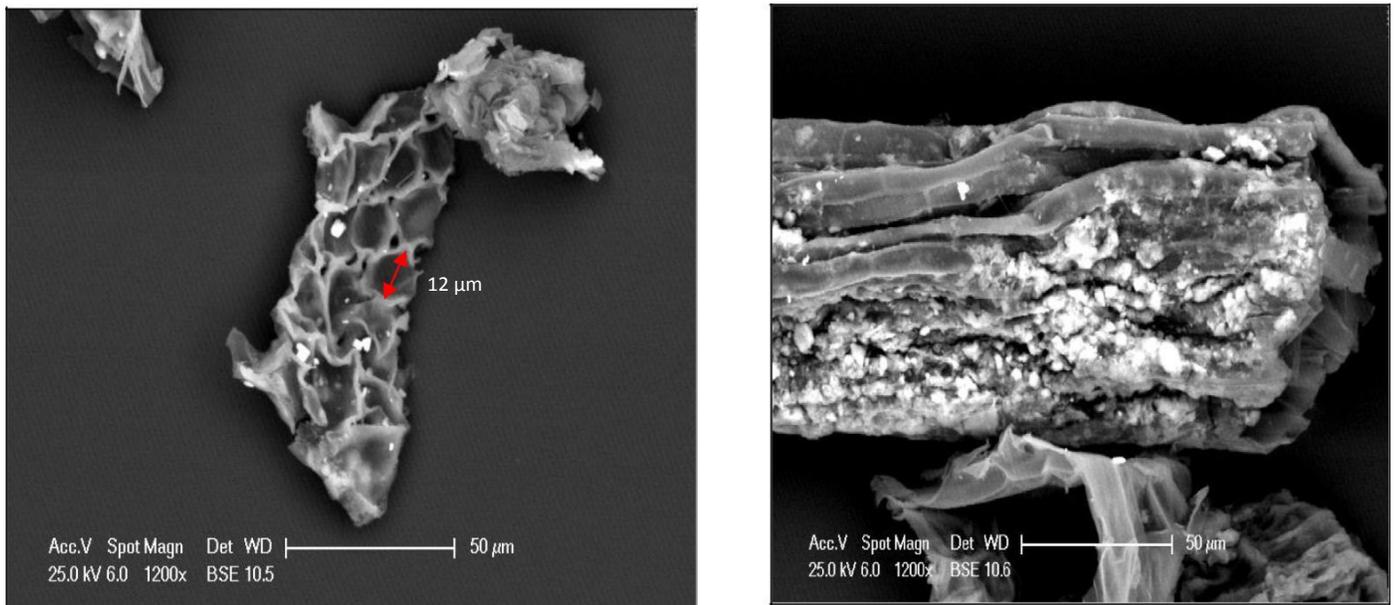
### 1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó la Microscopía SEM de la biomasa, usando un microscopio electrónico JEOL 5900-LV. Además del estudio por microscopía electrónica de barrido realizado, utilizando el mismo equipo, pero en un modo de operación diferente, se llevó a cabo análisis semi-cuantitativo del área seleccionada, utilizando la espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS).

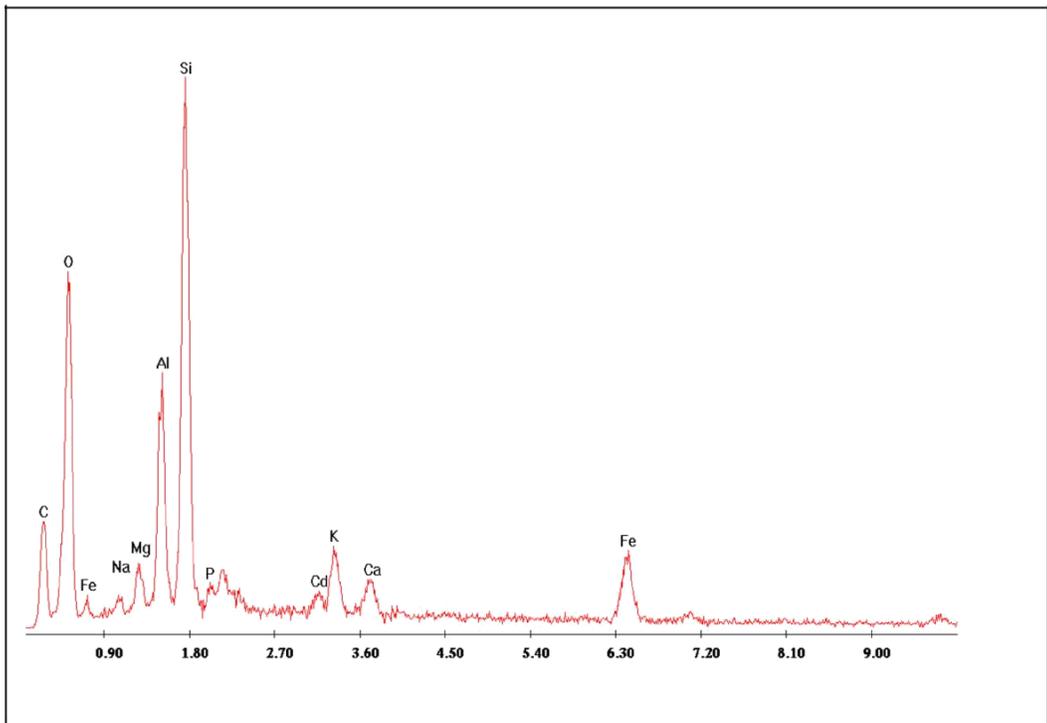
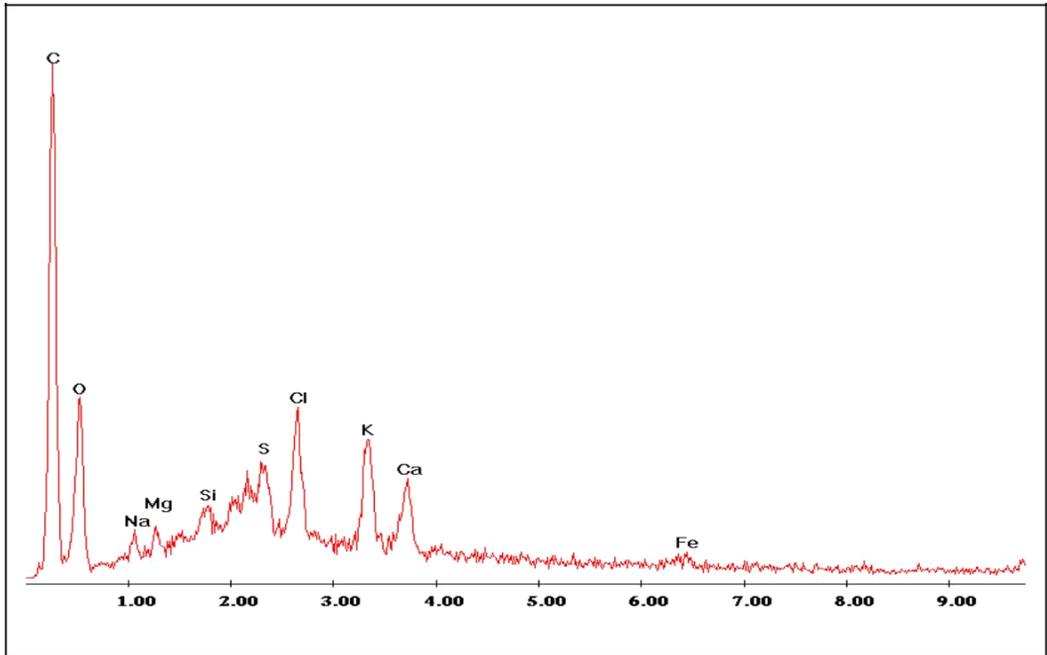
En las micrografías SEM (Fig. IV.4), se pudo observar que la Biomasa original tiene una superficie porosa con diámetros de poro que oscilan entre 10  $\mu\text{m}$  – 18  $\mu\text{m}$ . Mientras que en la micrografía obtenida de la biomasa sometida a sorción de cadmio (II), se observa claramente las paredes celulares que conforman el material orgánico y sobre estos hay notable presencia de adsorbato (manchas blancas densas) lo cual puede atribuirse a la sorción del ion metálico, puesto que son las moléculas orgánicas como la celulosa y lignina, las que conforman principalmente las paredes de las células vegetales ("Celulosa", 2018) El análisis por EDS complementa a lo observado en las micrografías por SEM, pues podemos ver como la señal de cadmio (II) aparece, únicamente, alrededor de 3eV en el espectro obtenido para la muestra de biomasa que fue sometida a una solución contaminada (Fig. IV.5). En los mismos espectros EDS para ambas muestras de biomasa, se pueden observar las señales correspondientes a los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  Todas estas están presentes debido a que la planta es naturalmente bio-acumuladora de cationes metálicos, como se ha reportado anteriormente (Meitei et al., 2013). Por otro lado, algunos de estos cationes metálicos

podrían estar presentes también debido a que no se utilizó agua ultra-pura para este estudio, sino únicamente agua destilada. Por otro lado, también es posible observar en los mismos espectros EDS, señales intensas de carbono y oxígeno, lo cual no hace más que corroborar la composición orgánica del material.

A continuación, se muestran las imágenes SEM recolectadas tanto de la biomasa de partida, así como la biomasa obtenida luego de ser sometida a la sorción de cadmio (II). En ambos casos se muestra el Espectro EDS obtenido para cada micrografía.



**Fig.IV.4** Micrografías SEM de Biomasa de partida (izquierda), y biomasa luego de la sorción de cadmio (derecha). Análisis realizado con el Microscopio JEOL 5900-LV en las instalaciones de la universidad Rey Juan Carlos, España.



**Fig. IV.5** Espectros obtenidos por EDS de la biomasa de partida (arriba) y biomasa luego de la sorción de cadmio (II) (abajo). En el espectro correspondiente a la biomasa sometida a sorción de cadmio, se puede observar claramente que aparece la señal del ion metálico Cd (II) alrededor de los 3 KeV.

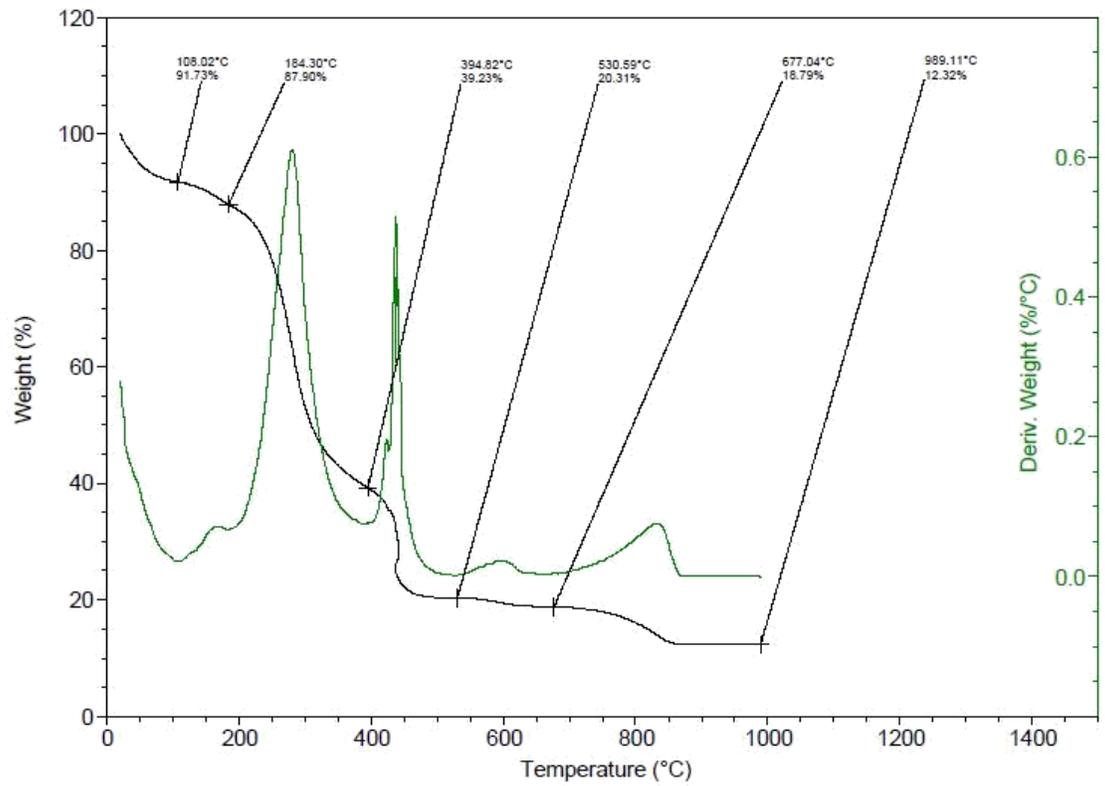
## 1.6 Análisis termo gravimétrico (TGA)

El análisis termo gravimétrico se realizó en el Instituto de Química de Sao Carlos, en la ciudad de Sao Paulo, Brasil. Para este análisis se utilizó un equipo análisis simultáneo DSC-TGA, de la marca TA instruments, modelo SDT2960, usando las siguientes condiciones:

- ✓ Rango de Temperaturas (°C): 0 – 1000
- ✓ Rampa de Calentamiento: 10°C/min
- ✓ Masa de la muestra: 4.8518 mg
- ✓ Atmosfera inerte de Nitrógeno gaseoso.

A continuación, se muestra la curva TG (línea negra) y su correspondiente derivada (DTG, curva en verde) obtenidos en el análisis de la biomasa de partida.

El perfil térmico obtenido de la muestra de biomasa nos permite concluir información importante acerca de la composición de este material. La curva TG (Fig. IV.6), muestra en el intervalo de 25 a 110°C, una primera disminución del ~10% de la masa, lo cual correspondería a la pérdida del agua asociada a la estructura del material. Seguidamente, entre 110°C y 200°C se observa una disminución más lenta del 4.83% de la masa, lo que correspondería a la eliminación de algunos compuestos volátiles. Continuando con el análisis, entre 200°C-400°C se evidencia que el material sufre una descomposición más rápida que la anterior, y pierde el 48.7% de su masa, en este intervalo ocurriría la descomposición de la hemicelulosa. Por último, entre 500°C-600°C, ocurre la descomposición de la celulosa y el material pierde alrededor del 20% de su masa y a la temperatura aproximada de 677°C se da la descomposición de lignina y el material pierde el 6% de su masa quedando un residuo de 12.32% de su masa lo cual correspondería a materiales inorgánicos. Estos resultados son coherentes con lo reportado anteriormente en la literatura para cada uno de estos materiales orgánicos por separado y con los estudios previos realizados para la biomasa del jacinto de agua (Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007; Atehortua and Gartner, 2013)



**Fig. IV.6** Termograma de la muestra de Biomasa original realizado con una rampa de temperatura de 10°C (Línea negra). Se puede observar también la curva de la primera derivada del %Peso vs la Temperatura (°C).

## 2. Diseño Experimental y Remoción del cadmio (II)

### 2.1 Diseño de Compósito Central (DCC)

De la misma manera que en el diseño experimental anterior, para cada experimento del DCC, el porcentaje de remoción de cadmio (II) se determinó siguiendo el procedimiento establecido en el diagrama III.4. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla IV.5.** Resultados del porcentaje (%) de adsorción de  $Cd^{2+}$  para cada experimento llevado a cabo en el diseño de compósito centra.

N <sup>o</sup> Experimento	pH	Tiempo(min)	[Biomasa](g/L)	Q = Cadmio (mg)/Biomasa (g)
1	4	30	3	11.5
2	6	30	3	12.02
3	4	90	3	11.42
4	6	90	3	11.88
5	4	30	7	5.56
6	6	30	7	5.57
7	4	90	7	5.57
8	6	90	7	5.70
9	3.32	60	5	7.46
10	6.68	60	5	7.58
11	5	9.55	5	7.78
12	5	110.45	5	7.67
13	5	60	1.64	17.63
14	5	60	8.36	4.80
15	5	60	5	7.72
16	5	60	5	7.60
17	5	60	5	7.72
18	5	60	5	7.61
19	5	60	5	7.72
20	5	60	5	7.61

En el análisis de varianza (ANOVA) obtenido de este diseño (Tabla IV.6), se puede observar que para el factor **concentración de biomasa** ([Biomasa]), el estadístico de Fisher,  $F=15.115$ , es considerablemente mayor que el estadístico de Fisher crítico ( $F_{crítico} = 4.965$ ) para el ensayo de un lado, a un nivel de confianza del 95% y con  $t_1 = 1$  y  $t_2 = 10$  grados de libertad, lo cual pone en evidencia que la concentración de biomasa es un factor que afecta de manera significativa a la masa de cadmio (en mg) removida por gramo de biomasa (parámetro de respuesta Q). Por otro lado, se puede observar también que las interacciones binarias entre los factores, no tienen un efecto significativo aparente en la respuesta.

Se puede observar también, en la tabla IV.6, que el estadístico de Fisher para el parámetro falta de ajuste es igual a 109.2, considerablemente mayor a el  $F_{crítico}$  igual a 5.05, ubicado en tablas para el ensayo de un lado, a un nivel de confianza del 95%,  $\tau_1=\tau_2=5$  grados de libertad. Esto podría indicar que la variabilidad de los valores del parámetro de respuesta Q no son bien explicados por el modelo cuadrático generado. Sin embargo, en la tabla IV.7 se puede observar como valor obtenido para el parámetro  $R^2$  muestra que un 98.72% de la variabilidad de los resultados son explicados por el modelo cuadrático, así como también el valor obtenido del parámetro  $R^2$ -predicción, muestra que un 90.32% de la variabilidad de nuevas observaciones serán predichas por el modelo de segundo orden.

Finalmente, se puede observar en las figuras IV.8, IV.9 y IV.10, como el varía el parámetro de respuesta Q [Masa Cd(mg)/Masa Biomasa (g)] con respecto a los parámetros fisicoquímicos por intervalos de pH: 5-6, [Biomasa]: 6-8 g/L y tiempo: 0-120 minutos.

Además, se obtuvo el siguiente análisis de varianza (ANOVA) para las unidades codificadas:

**Tabla IV.6.** Parámetros estadísticos obtenidos a partir del ANOVA para los factores involucrados en el Diseño de compuesto central.

Término	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Estadístico F	P-valor
pH	1	0.022	0.97	0.349
tiempo	1	0.001	0.0	0.948
[Biomasa]	1	15.115	65.03	0
pH <sup>2</sup>	1	0.155	0.67	0.433
Tiempo <sup>2</sup>	1	0.013	0.06	0.816
[Biomasa] <sup>2</sup>	1	21.398	92.06	0
pHxTiempo		0.001	0.0	0.950
pHx[Biomasa]	1	0.082	0.35	0.565
[Biomasa]xTiempo	1	0.018	0.08	0.786
Residual	10	2.32	-	-
Falta de ajuste	5	2.30	109.22	-
Error Puro	5	0.021	$F_{crítico} = 4.965$	-

A continuación, se muestran los coeficientes obtenidos para las variables no codificadas, así como también se algunos parámetros estadísticos que ayudarán verificar el grado de ajuste del modelo.

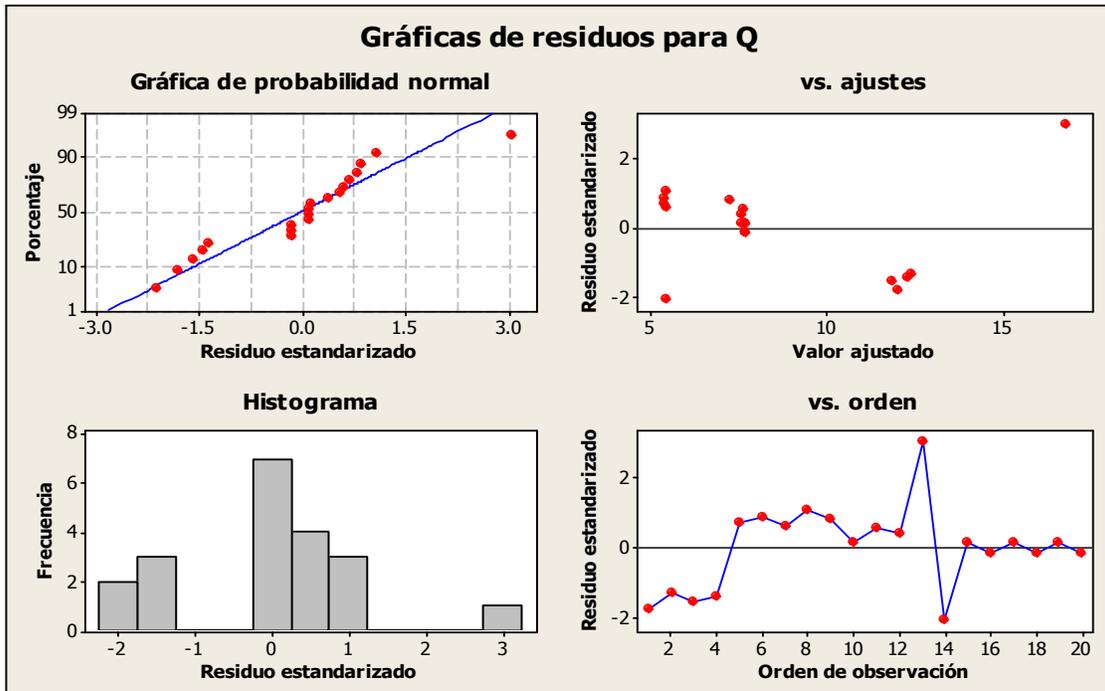
**Tabla IV.7.** Coeficientes que definirán el modelo de segundo orden ajustado al diseño experimental. Además se muestran parámetros estadísticos que indican el grado de ajuste del modelo de primer

<b>Término</b>	<b>Coeficientes</b>
pH	1.364
tiempo	-0.002
[Biomasa]	-4.531
pH <sup>2</sup>	-0.104
Tiempo <sup>2</sup>	0
[Biomasa] <sup>2</sup>	0.305
pHx[Biomasa]	-0.051
[Biomasa]xTiempo	0.0008
pHxTiempo	0.0004
Constante	19.672
R <sup>2</sup>	98.72%
R <sup>2</sup> (Predicción)	90.32%
Desv. Std	0.48

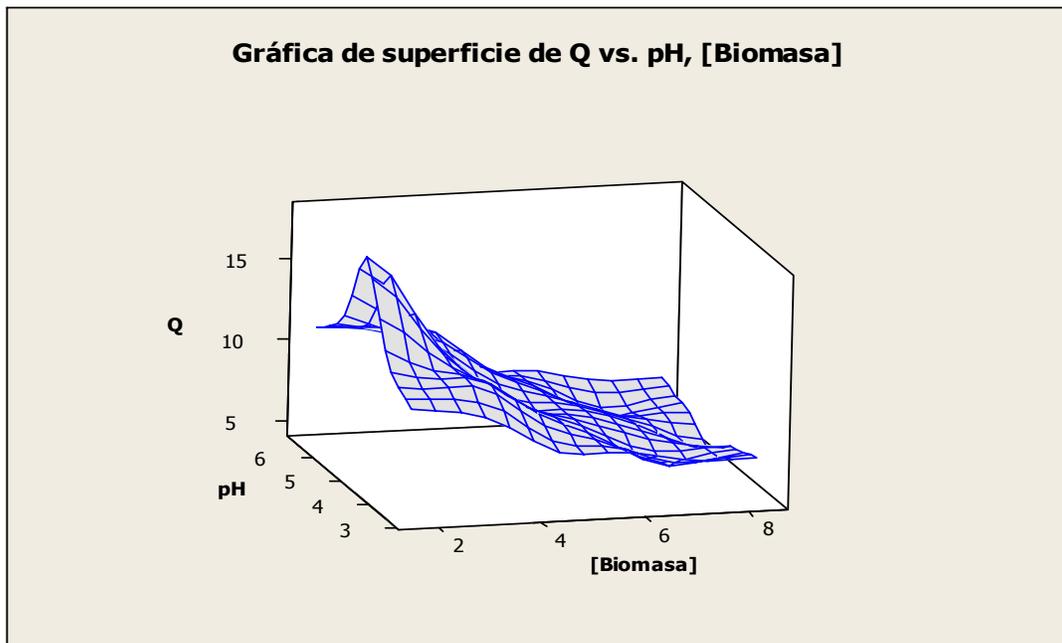
Los coeficientes anteriores definen el Modelo de segundo orden utilizado para determinar la relación entre la variable de respuestas y los parámetros independientes.

$$Q\left(\frac{mgCd}{gBio}\right) = 1.4P - 0.002T - 4.5B - 0.1P.P - 0.305B.B - 0.05P.B + 0.0008B.T + 0.0004P.T + 19.7$$

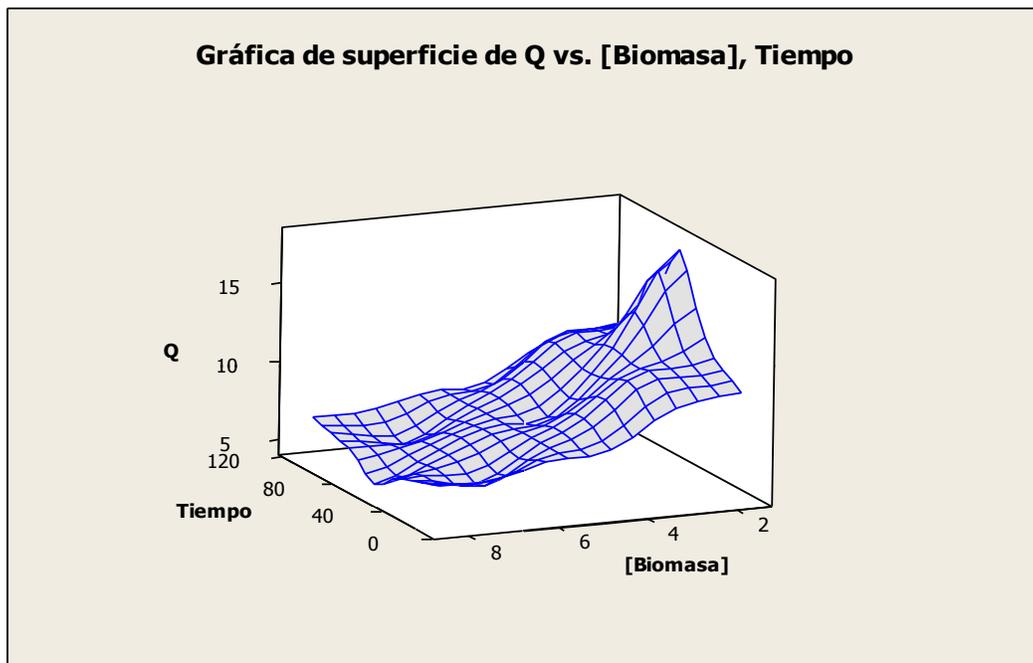
Finalmente, se muestran los gráficos obtenidos para los residuos estandarizados, así como también se pueden observar los gráficos de superficie obtenidos, en los cuales se observa cómo varía el coeficiente Q, en función de los distintos niveles que pueden tomar los factores estudiados: pH, tiempo de agitación y concentración de biomasa.



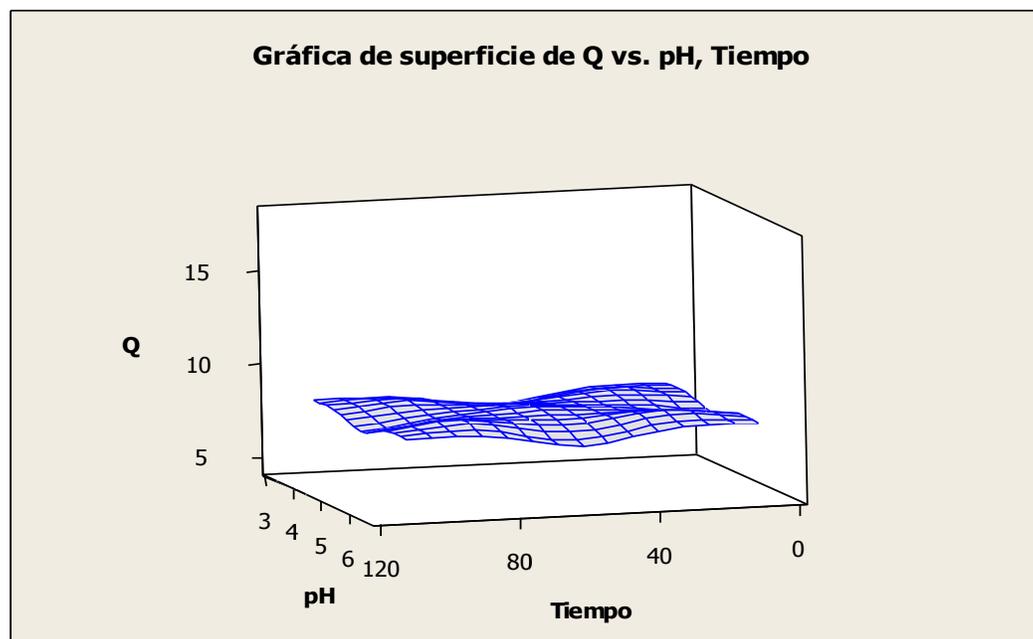
**Figura IV.7.** Gráficos de Residuos estandarizados para el diseño de compósito central. Se muestran la distribución normal, histogramas, etc.



**Figura IV.8.** Gráficos de superficie en el que se observa el comportamiento de la respuesta Q en función de los parámetros [Biomasa] y pH.



**Figura IV.9.** Gráficos de superficie en el que se observa el comportamiento de la respuesta Q en función de los parámetros [Biomasa] y Tiempo.



**Figura IV.10.** Gráficos de superficie en el que se observa el comportamiento de la respuesta Q en función de los parámetros pH y Tiempo.

## 2.2 Optimización del Porcentaje de remoción de Cadmio (II)

Utilizando las herramientas que posee el Software de herramientas estadísticas MINITAB 16, se realizó una estimación del nivel de cada factor, con los cuales se maximiza la respuesta **Q (mg Cd/g Biomasa)**, todo esto basado en los resultados obtenidos por el diseño de compuesto central (DCC). A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la estimación de la respuesta máxima

Solución Global:

**Tabla IV.8.** Condiciones óptimas de los factores pH, Tiempo y [Biomasa], para maximizar el rendimiento en la Remoción del Cd<sup>2+</sup>

Parámetro	Valor
pH	6.2
Tiempo(min)	16.7
[Biomasa](g/L)	1.6

Respuestas pronosticadas:

$$Q = 18 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g Biomasa}$$

Se realizó un duplicado del punto óptimo, de acuerdo a los parámetros de la solución global. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el parámetro de respuesta Q promedio.

**Tabla IV.9.** Resultado de sorción por Biomasa tamizada para las condiciones óptimas de pH, tiempo y concentración de Biomasa

Nombre	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>prom</sub> + ΔQ (mg.g <sup>-1</sup> )
STD-50ppm	-	17.0 ± 0.5
E1	16.7	
E2	17.4	

Para los parámetros optimizados por el Software MINITAB 16, según se indican en la Tabla IV.9, el ensayo por duplicado arrojó una variable de respuesta promedio de 17.0 ± 0.5 mg Cd<sup>2+</sup>/g Biomasa. La condición de pH pronosticada es coherente con la disponibilidad de sitios activos para la adsorción del ion metálico, y el alto rendimiento obtenido en estas condiciones

### 2.3 Ensayo de Sorción con Biomasa no tamizada

Las condiciones para este ensayo fueron las mismas que en el ensayo anterior (TABLA IV.8). Los resultados obtenidos para la biomasa no tamizada se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla IV.10.** Resultado de sorción por Biomasa no Tamizada para las condiciones óptimas de pH, tiempo y concentración de Biomasa

Nombre	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>prom</sub> +ΔQ (mg.g <sup>-1</sup> )
STD-50ppm	-	15.7 ± 0.6
P1	15.25	
P2	16.07	

La adsorción de cadmio (II) utilizando biomasa no tamizada en las condiciones optimizadas, mostró un parámetro de respuesta de 15.7 ± 0.6 (mg Cd<sup>2+</sup>/g Biomasa). Comparando este valor de remoción con el obtenido en el punto óptimo de la biomasa tamizada (Tabla IV.9), se pudo observar que los datos son en primer lugar, homocedásticos (Fo = 1.44 < Fc = 647) para el ensayo a dos colas con 1 grado de libertad para cada uno y a un nivel de confianza del 95%. Luego, se pudo determinar que el parámetro de respuesta Q para la biomasa no tamizada es significativamente menor al obtenido por la biomasa tamizada, a un nivel de confianza del 95% (t<sub>obs</sub> = 5.6 > t<sub>c</sub> = 2.9, g.l = 1).

### 2.4 Isotermas de Adsorción

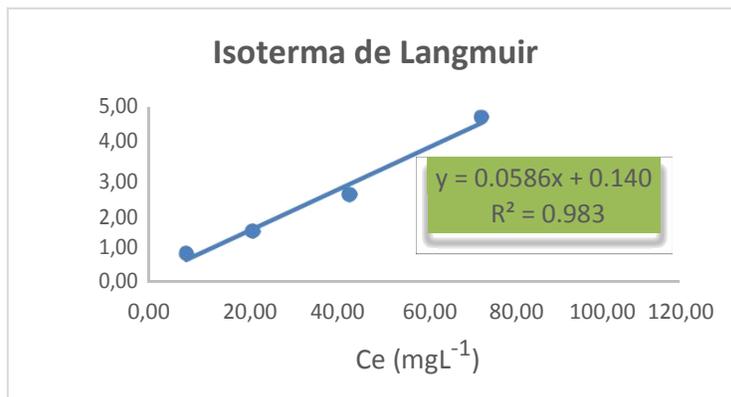
Los ensayos para evaluar las isotermas de adsorción se llevaron a cabo en las condiciones óptimas especificadas en la Tabla IV.8, pero considerando una concentración inicial de cadmio (II) diferente para cada uno de los experimentos. A continuación, las condiciones de cada corrida experimental, así como los parámetros obtenidos luego de ajustar los datos experimentales a cada modelo matemático, se muestran a continuación.

#### 2.4.1 Modelo de Langmuir

El ajuste al modelo del Langmuir se hace según la **ecuación 5**, los resultados se muestran a continuación.

**Tabla IV.11.** Resultados de remoción de Cadmio (II) a condiciones óptimas de pH, tiempo y [Biomasa]. Co es la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup> y Ce es su concentración en el equilibrio. Se muestran también parámetros resultantes de ajustar los datos al modelo de Langmuir

Nombre	Co (ppm)	Ce(ppm)	Q(mg.g <sup>-1</sup> )	Ce/Qe	Parámetros	R <sub>L</sub>
A1	25	8.5	10.4	0.8	<b>Qmax:</b> 17.1 mg.g <sup>-1</sup> <b>b:</b> 2.4Lmg <sup>-1</sup>	0.04
A2	50	23.6	16.2	1.5		0.02
A3	75	45.4	18.1	2.5		0.01
A4	100	75	15.9	4.7		0.01



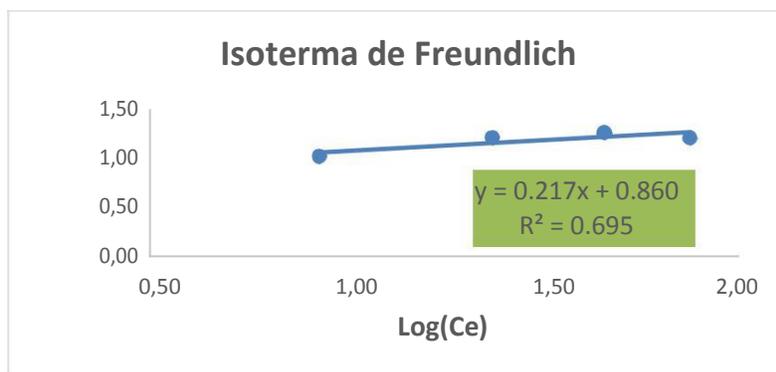
**Figura IV.11.** Ajuste de los datos experimentales de Isotermas de adsorción a un modelo linealizado de Langmuir.

### 2.4.2 Modelo de Freundlich

El ajuste al modelo del Freundlich se hace según la **ecuación 7**, los resultados se muestran a continuación.

**Tabla IV.12.** Resultados de remoción de Cadmio (II) a condiciones óptimas de pH, tiempo y [Biomasa]. Co es la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup> y Ce es su concentración en el equilibrio. Se muestran también parámetros resultantes de ajustar los datos experimentales al modelo de Freundlich.

Nombre	Co (ppm)	Ce(ppm)	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Log(Ce)	Log(Qe)	Parámetros
A1	25	8.50	10.4	0.90	1.0	<b>Kf:</b> 7.2 mg.g <sup>-1</sup> <b>n:</b> 4.6 Lmg <sup>-1</sup>
A2	50	23.6	16.2	1.40	1.2	
A3	75	45.4	18.1	1.70	1.3	
A4	100	75.0	15.9	1.90	1.2	



**Figura IV.12.** Ajuste de los datos experimentales de Isotermas de adsorción a un modelo linealizado de Freundlich.

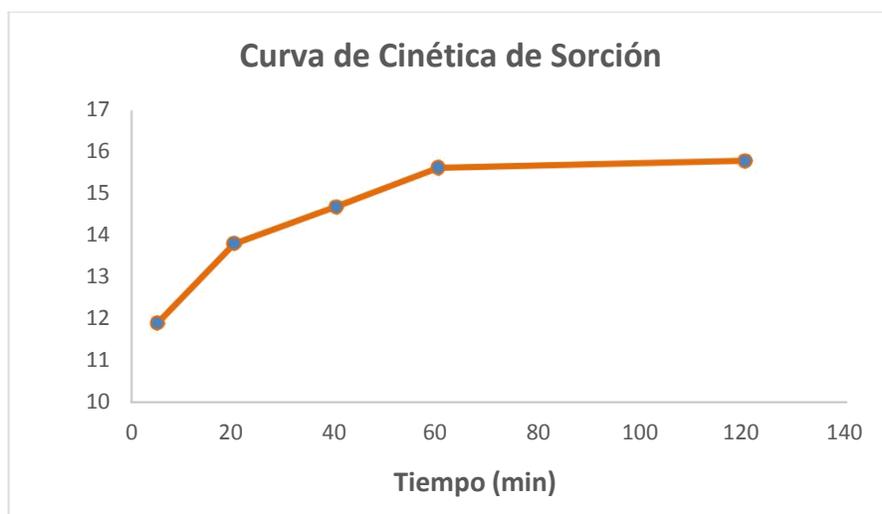
En el ajuste al modelo lineal de Freundlich, la figura IV.12 muestra que se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  igual a 0.695, esto refleja que este modelo solo explica la variabilidad del ~70% de los datos experimentales. En cuanto al modelo de Langmuir, se puede observar en la Figura IV.11 que se obtuvo un coeficiente de determinación igual a 0.98. Por tanto, este modelo explica la variabilidad del 98% de los datos experimentales. Se observa también, en la tabla IV.11, que debido al ajuste en el modelo de Langmuir y haciendo uso de la **Ecuación 6**, se calculó un factor de separación  $R_L$ , resultando su valor en el intervalo entre cero y uno ( $0 < R_L < 1$ ), lo cual, de acuerdo a los expresado en la sección 2.4.1 del capítulo II, correspondería a una sorción favorable del ion cadmio (II) sobre la biomasa. Por último, debido a que los resultados presentados, muestran que el modelo de Langmuir es el que mejor explica la variabilidad de los resultados experimentales, se puede inferir que la adsorción se da con la formación de una monocapa de adsorbato sobre la Biomasa, la cual tienen una distribución de un número finito de sitios activos los cuales presentan una afinidad equivalente por el adsorbato.

## 2.5 Cinética de Sorción

Los ensayos de cinética de sorción se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de pH, concentración de Biomasa (especificadas en la tabla IV.8), y partiendo de una concentración inicial de cadmio (II) de 50 ppm. Los tiempos de agitación para cada corrida, así como los parámetros de respuesta Q obtenidos se muestran a continuación.

**Tabla IV.13.** Resultados de remoción de Cadmio (II) para el ensayo de cinética de sorción a condiciones óptimas de pH, tiempo y [Biomasa].  $C_e$  es  $[Cd^{2+}]$  en el equilibrio.  $Q_t$  es el parámetro de respuesta que expresa la cantidad de cadmio (mg) removidos por gramo de biomasa para cada tiempo de agitación.  $Q_{e,exp}$ , es el parámetro de respuesta alcanzado en el equilibrio.

Nombre	Tiempo (min)	$C_e$ ( $mg.L^{-1}$ )	$Q_t$ ( $mg.g^{-1}$ )	$Q_{e,exp}$ ( $mg.g^{-1}$ )
Sol. Inicial	-	48.0	-	15.8
Sol-1	5	29.0	11.9	
Sol-2	20	25.7	13.8	
Sol-3	40	24.2	14.7	
Sol-4	60	22.9	15.6	
Sol-5	120	21.2	15.8	



**Figura IV.13.** Gráfico que muestra los resultados experimentales para el ensayo de cinética de sorción. En la curva obtenida se observa claramente como a medida que aumenta el tiempo de agitación la reacción de sorción va alcanzando el equilibrio, esto se ve reflejado en que el parámetro Q va adoptando una tendencia a un valor constante ( $Q_e$ )

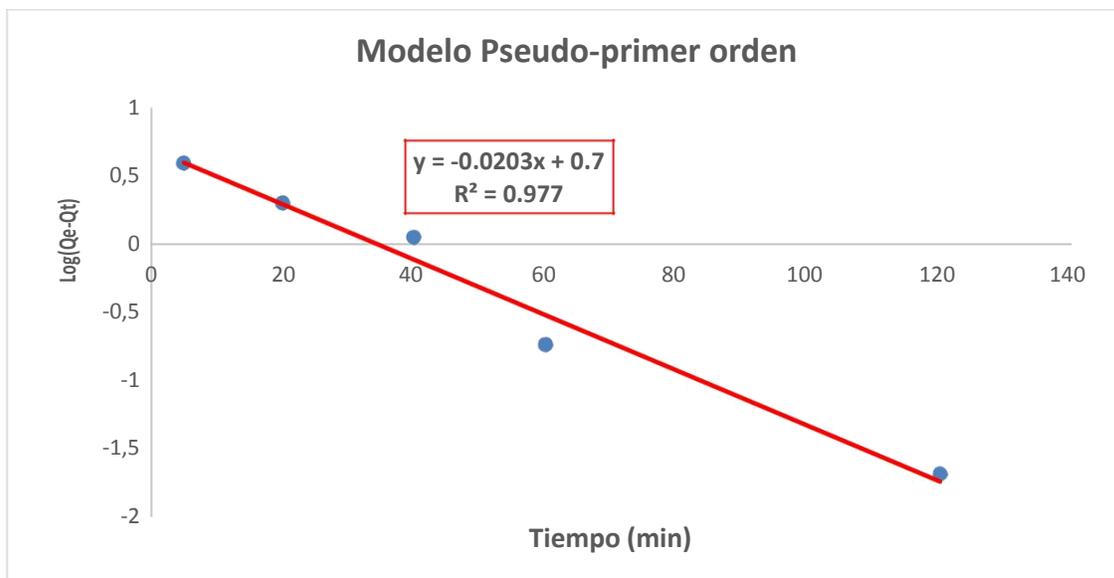
A partir de los ensayos de cinética de sorción, se pudo obtener el coeficiente experimental de remoción de cadmio en el equilibrio,  $Q_{e,exp}$  con un valor igual a  $15.8 \text{ mg.g}^{-1}$  (tabla IV.13 y figura IV.13).

### 2.5.1 Modelo Cinético de pseudo-primer orden

Luego de determinar la relación de sorción en el equilibrio a partir de los datos experimentales, estos se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden de acuerdo a la **Ecuación N°8**, obteniéndose los siguientes parámetros.

**Tabla IV.14.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a un modelo de pseudo-primer orden.

Nombre	Tiempo (min)	$\text{Log}(Q_{e,exp}-Q_t)$	$K_{1,ads}$	$Q_{e,cal}$
Sol.Inicial	-	-	0.0467	5.01
Sol-1	5	0.592		
Sol-2	20	0.301		
Sol-3	40	0.049		
Sol-4	60	-0.738		
Sol-5	120	-1.69		



**Figura IV.14.** Gráfico que muestra los resultados experimentales para el ensayo de cinética de sorción ajustados a un modelo de pseudo-primer orden de acuerdo a la **Ecuación N°8**.

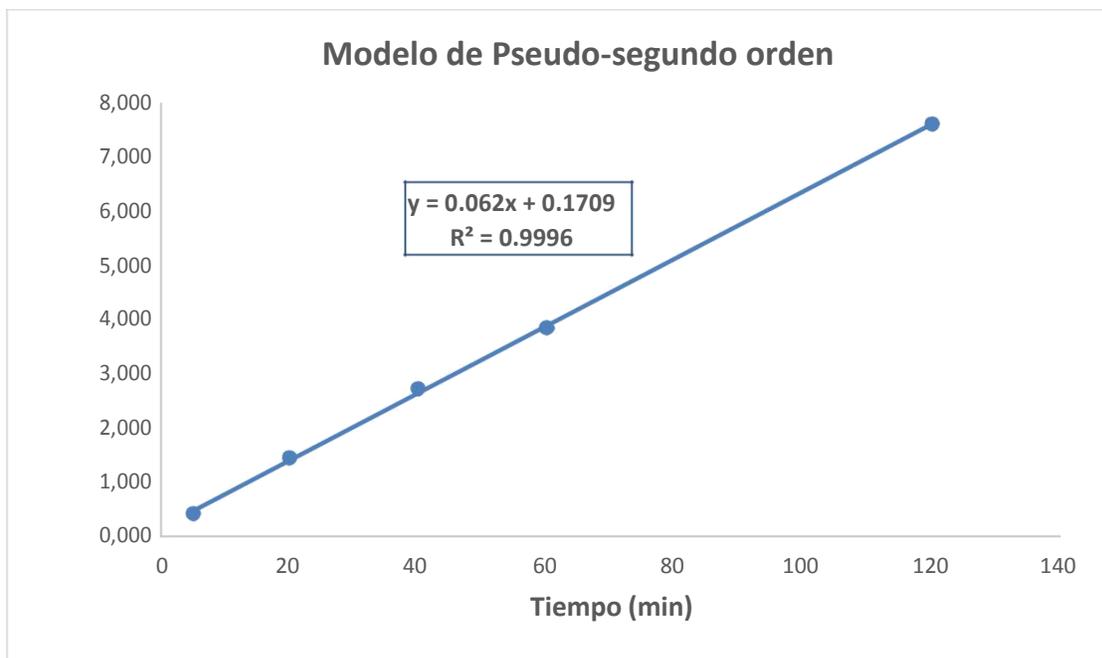
Tras ajustar los datos experimentales a un modelo de pseudo-primer orden, según la ecuación N°8, se pudieron obtener los parámetros de la constante cinética de adsorción para este modelo,  $K_{1,ads}$ , siendo igual a  $0.02 \text{ min}^{-1}$ , mientras que el parámetro  $Q_e$  calculado fue de  $5.01 \text{ mg.g}^{-1}$ , significativamente diferente y menor al valor experimental obtenido. Por otro lado, según la curva de ajuste para este modelo (figura IV.14), se obtuvo un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.977.

### 2.5.2 Modelo Cinético de pseudo-segundo orden

Para el modelo de pseudo-segundo orden, los datos experimentales obtenidos se ajustaron de acuerdo a la **Ecuación N°9**, obteniéndose los parámetros en la tabla IV.15 e la figura IV.15.

**Tabla IV.15.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a un modelo de pseudo-segundo orden.

Nombre	Tiempo (t,min)	$t/Q_t$ ( $\text{min.g.mg}^{-1}$ )	$K_{1,ads}$	$Q_{e,cal}$
Sol.Inicial	-	-	0.0225	16.1
Sol-1	5	0.420		
Sol-2	20	1.45		
Sol-3	40	2.73		
Sol-4	60	3.84		
Sol-5	120	7.6		



**Figura IV.15.** Gráfico que muestra los resultados experimentales para el ensayo de cinética de sorción ajustados a un modelo de pseudo-segundo orden, de acuerdo a la **Ecuación N°9**.

Respecto al ajuste de los datos experimentales de cinética de sorción a un modelo de pseudo-segundo orden, de acuerdo a la ecuación N°9, se obtuvieron los parámetros como la constante cinética de reacción,  $K_{2,ads}$  igual a  $0.0225 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , así como también se obtuvo a partir de este modelo el valor calculado del coeficiente de remoción  $Q$  igual a  $16.1 \text{ mg.g}^{-1}$  (Tabla IV.15). Por otro lado, la figura IV.15, muestra el gráfico lineal de los datos ajustados a este modelo, obteniéndose un coeficiente de determinación  $R^2$  igual a 0.9996. Por lo antes expuesto, es el modelo de pseudo-segundo orden el que explicaría mejor la variabilidad de los datos experimentales en la cinética de sorción (aproximadamente 99.9% de los datos), además se obtiene a partir de este modelo, un coeficiente de remoción  $Q_{e,cal}$  calculado, que no es significativamente diferente al valor obtenido experimentalmente ( $Q_{e,exp}$ ). Que los datos se ajusten mejor a un modelo de pseudo-segundo orden, indica que, en primer lugar, la etapa limitante de la velocidad del fenómeno estudiado involucra a dos tipos de moléculas (biomasa y  $\text{Cd}^{2+}$ ). Por otro lado, también indica que esta etapa limitante de velocidad sería un proceso químico de biosorción del cadmio (II) sobre la superficie de la biomasa. Estos resultados concuerdan con estudios previos de biosorción de metales pesados ( $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ) utilizando biomazas de otras especies vegetales, los cuales mostraron además, que el proceso de adsorción de estos cationes por parte de la materia orgánica, serían a través de mecanismos químicos o de intercambio iónico entre el adsorbente y el adsorbato (Jarayam et al., 2009; Meitei et al., 2013).

## V.CONCLUSIONES

1. Se logró obtener la biomasa de Jacinto de agua tamizada, con un diámetro de partícula menor a 80  $\mu\text{m}$ . Se determinó que este material poseía un porcentaje de humedad del  $6.0 \pm 0.5 \%$ , así como un área superficial de  $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro promedio de poro de  $12.4 \mu\text{m}$
2. Se obtuvo el espectro IR, tanto para la biomasa de partida, como para la biomasa luego de haber realizado la sorción de cadmio (II). Gracias a estos espectros, se logró identificar que los grupos funcionales presentes en los ácidos carboxílicos, los cuales se encuentran probablemente en las zonas axiales de las cadenas poliméricas de la biomasa, están involucrados directamente en la sorción del cadmio (II).
3. Mediante las micrografías obtenidas por SEM, se pueden verificar claras diferencias entre los poros de la biomasa de partida y de la biomasa que ha sido sometida a la remoción de cadmio (II). Puede verse en la micrografía con un aumento de 1200X, que los poros del material adsorbente parecen estar cubiertos luego que este ha sido utilizado para la remoción del contaminante, mientras en la micrografía perteneciente a la biomasa de partida, esto no es apreciable. Además, se observó también en las micrografías SEM, la presencia de microporos sobre la superficie de la biomasa.
4. En el Análisis por EDS, se puede observar en el espectro obtenido del análisis hecho sobre la biomasa sometida a la sorción, la presencia de una señal alrededor de los 3eV, la cual corresponde al cadmio (II). En la biomasa de partida, no se observa tal señal en el espectro obtenido.
5. Se determinó que el diseño de compósito central explica el 98% de la variabilidad de los resultados de remoción de cadmio. Por otro lado, se pudo observar que el mismo modelo, predeciría un 90.32% de la variabilidad de nuevas observaciones experimentales. Con todo esto, se puede concluir que el diseño de compósito central (DCC) es un modelo adecuado para explicar las observaciones experimentales de adsorción de cadmio (II) por Biomasa.
6. Utilizando el diseño de compósito central, y el Software MINITAB16, se pudo estimar el nivel de cada factor para maximizar la remoción de cadmio.
7. Realizando un duplicado del escenario óptimo, se logró determinar que para un nivel de pH igual a 6.2, un tiempo de agitación de 16.7 minutos y una concentración de biomasa igual a 1.6 g/L, se obtiene un nivel óptimo de remoción promedio de  $\text{Cd}^{2+}$  igual a  $17.0 \pm 0.5$  (mg de  $\text{Cd}^{2+}/\text{g}$  de Biomasa).

8. Realizando el ensayo óptimo de sorción utilizando la Biomasa no tamizada, se obtuvo una relación de remoción de  $15.7 \pm 0.6$  (mg Cd<sup>2+</sup>/g Biomasa), significativamente menor al valor obtenido por la biomasa tamizada.
9. De acuerdo a los ensayos de isotermas de adsorción, se puede concluir que el fenómeno de sorción ocurre se ajusta mejor a un modelo de adsorción de Langmuir, suponiendo la formación de una monocapa de cadmio (II) sobre los poros de la biomasa, la cual tendría una distribución equivalente de sitios activos. Es decir, la biomasa tendría una superficie lisa con energías uniformes que permite que la adsorción de la monocapa se produzca sin ninguna interacción entre los iones adsorbidos.
10. De acuerdo a los datos experimentales de cinética de adsorción, se demostró que el fenómeno de sorción de cadmio (II) por parte de la biomasa, se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden, el cual asegura que la velocidad de ocupación de sitios de sorción es proporcional al cuadrado del número de sitios activos desocupados.

## **VI. RECOMENDACIONES**

1. Realizar el estudio termodinámico de la sorción de la biomasa y el ion metálico pesado cadmio (II), para evaluar posteriormente el rendimiento de la remoción frente a la variabilidad de la temperatura.
2. Realizar un modelo teórico, en el que se planteen posibles estructuras de los componentes poliméricos de la biomasa, se identifiquen sus sitios reactivos, y se obtenga su información espectroscópica para ser comparada con la información experimental.
3. Evaluar la capacidad de la biomasa para la sorción de otros iones metálicos como mercurio (II), plomo (II), cromo (VI), etc.
4. Evaluar la capacidad de la Biomasa para la remoción de metales pesados presentes en efluentes reales.
5. Modificar la estructura de la biomasa, con el objetivo de generar mayor cantidad de sitios activos para la sorción, ya sea por interacción iónica, o adicionando grupos funcionales con capacidad de coordinación hacia el ion metálicocontaminante.
6. Investigar por posibles soluciones para el tratamiento de la biomasa luego de la remoción del cadmio. Estas soluciones podrían estar orientadas hacia la producción de combustibles a partir de la descomposición de la biomasa por parte de agentes biológicos, y al mismo tiempo a la recuperación del ion contaminante en su forma reducida.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Abdel-Ghani, N.T., and Hefny, M.& E.-C. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4, 67–73.

AENOR,ISO 92277:2009, and st ed. 2005. AENOR: Norma UNE-ISO 9277:2009.

Atehortua, E., and Gartner, C. (2013). Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichhornia crassipes* como adsorbente de plomo y cromo em aguas. *Rev. Colomb. Mater.* 0, 81–92.

ATSDR, E. H. and M. E. (2006). Cadmium (Cd) Toxicity: What Are the U.S. Standards for Cadmium Exposure? ATSDR - Environmental Medicine & Environmental Health Education - CSEM. Retrieved March 14, 2018, from <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=6&po=7>

Batería de níquel cadmio. Accesado em 2017, Marzo 30. En *Wikipedia, la enciclopedia libre*. Obtenido de:

[https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Bater%C3%ADa\\_de\\_n%C3%ADquel\\_cadmio&oldid=97971752](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Bater%C3%ADa_de_n%C3%ADquel_cadmio&oldid=97971752)

Barra de control de Fisión nuclear. Accesado em 2017, marzo 30. Obtenido de: <http://hrgll.blogspot.com.br/>

Berglund, M., Akesson, A., Nermell, B., and Vahter, M. (1994). Intestinal absorption of dietary cadmium in women depends on body iron stores and fiber intake. *Environ. Health Perspect.* 102, 1058–1066.

Bertier, P., Schweinar, K., Stanjek, H., Ghanizadeh, A., Clarkson, C. R., Busch, A., Pipich, V. (2016). On the use and abuse of N<sub>2</sub> physisorption for the characterization of the pore structure of shales (pp. 151–161). <https://doi.org/10.1346/CMS-WLS-21.12>

Brack Egg, A. (2011). Minería aurífera en Madre de Dios y contaminación con mercurio: Una bomba de tiempo.

Cassarett & Doull's (2008). TOXICOLOGY, THE BASIC SCIENCE OF POISONS (Estados Unidos de América: McGraw-Hill).

Celulosa. (2018, February 22). In *Wikipedia, la enciclopedia libre*. Retrieved from <https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Celulosa&oldid=105757274>

Cristina de Santiago Buey, 2012 La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental" Informe CEDEX.

Davis, T.A., Volesky, B., and Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37, 4311–4330.

Delgado, M., Guardiola, E., and Bigeriego, M. (1995). Organic and inorganic nutrients removal from pig slurry by water hyacinth. *J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng. Toxicol.* 30, 1423–1434.

Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., Ingerman, L., and Rudisill, C. (2012). Public health statement.

Foluso O Agunbiade, B.I.O.-O. (2009). Phytoremediation Potential of Eichornia Crassipes in Metal-Contaminated Coastal Water. *Bioresour. Technol.* *100*, 4521–4526.

Foo, K.Y., and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* *156*, 2–10.

Ibrahim, H.S., Ammar, N.S., Soylak, M., and Ibrahim, M. (2012). Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using dried water hyacinth as a biosorbent. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* *96*, 413–420.

Jarup, L., Hellstrom, L., Alfven, T., Carlsson, M., Grubb, A., Persson, B., Pettersson, C., Spang, G., Schutz, A., and Elinder, C. (2000). Low level exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR study. *Occup. Environ. Med.* *57*, 668–672.

Jayaram, K., Murthy, I.Y.L.N., Lalhruaitluanga, H., and Prasad, M.N.V. (2009). Biosorption of lead from aqueous solution by seed powder of *Strychnos potatorum* L. *Colloids Surf. B Biointerfaces* *71*, 248–254.

Lippens, B.C., and de Boer, J.H. (1965). Studies on pore systems in catalysts. *J. Catal.* *4*, 319–323.

Meitei, M.D., and Prasad, M.N.V. (2013). Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass. *J. Environ. Chem. Eng.* *1*, 200–207.

Montgomery, C. D. (2004). Analisis y diseño de experimentos (segunda edicion). Mexico, DF: Limusa Wiley.

Moreno, F.H., García, E.F.M., León, V.Q., and Arévalo, F.H. (2012). Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 - 2010, La Libertad - Perú. *Sci. Agropecu.* *3*, 235–247.

Nitric acid digestion. APHA 3030, 21 Standard Methods 21st ed - Part 3000 - Metals.

Obregón Valencia, D.C. (2014). Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna.

Reuer, Matthew K., Nathan W. Bower, Jed H. Koball, Esther Hinostroza, María Erlinda De la Torre Marcas, Jaime Alberto Hurtado Surichaqui, and Sherly Echevarria. 2012. “Lead, Arsenic, and Cadmium Contamination and Its Impact on Children’s Health in La Oroya, Peru.” *ISRN Public Health* 2012: 1–12. <https://doi.org/10.5402/2012/231458>

Sandra Soto Bayó (2007). *Eichhornia crassipes*.

Satarug, S., and Moore, M.R. (2004). Adverse Health Effects of Chronic Exposure to Low-Level Cadmium in Foodstuffs and Cigarette Smoke. *Environ. Health Perspect.* *112*, 1099–1103.

Schneider, I.A.H., Smith, R.W., and Rubio, J. (1999). Effect of mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of the macrophyte *Potamogeton lucens*. *Miner. Eng.* *12*, 255–260.

Schneider, I.A.H., Rubio, J., and Smith, R.W. (2001). Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? *Int. J. Miner. Process.* *62*, 111–120.

Shimadzu, E. in science. (2018). Espectrofotómetro de FTIR IRPrestige-21 : SHIMADZU. Retrieved March 15, 2018, from <http://www.shimadzu.com.br/analitica/productos/spectro/ftir/irprestige-21.shtml>

Skoog, Douglas, F. James Holler, Timothy A. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Edición. MC Graw-Hill. España. 2001

Téllez, T.R., López, E., Granado, G., Pérez, E., López, R., and Guzmán, J. (2008). The Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain). *Aquat. Invasions* 3, 42–53.

Universidad Nacional Autónoma de México, 2009 Fenómenos de Superficie, UNAM, 2009.

Valencia, O., and Cristopher, D. (2014). Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de Cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna.

Weber, T.W., and Chakravorti, R.K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.* 20, 228–238.

(2016). BET theory.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>