

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ingeniería Química y Textil



TESIS

**ADSORCIÓN DE Cd(II) PRESENTE EN SOLUCIONES ACUOSAS
MEDIANTE LA ESPECIE VEGETAL *BRASSICA NIGRA***

Para obtener el título profesional de Ingeniero Químico

Elaborado por

Yesli Alarcón Mamani

 [0000-0002-6592-7435](https://orcid.org/0000-0002-6592-7435)

Asesor

M. Sc. Ing. Harold Patrick PAJAN LAN

 [0009-0005-3334-6205](https://orcid.org/0009-0005-3334-6205)

LIMA – PERÚ

2024

Citar/How to cite	Alarcón Mamani [1]
Referencia/Reference	[1] Y. Alarcón Mamani, “Adsorción de Cd(II) presente en soluciones acuosas mediante la especie vegetal <i>Brassica nigra</i> ” [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2024.
Estilo/Style: IEEE (2024)	

Citar/How to cite	(Alarcón, 2024)
Referencia/Reference	Alarcón, Y. (2024). Adsorción de Cd(II) presente en soluciones acuosas mediante la especie vegetal <i>Brassica nigra</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

*Este trabajo se lo dedico a mis padres y hermanos, sobre todo a mi mamá G.
Verónica por siempre confiar en mí y por apoyarme de todas las formas en este
estudio.*

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de muchas personas e instituciones. Primeramente, agradezco a mi asesor el M. Sc. Harold Patrick PAJAN por haberme orientado en este proyecto. A la Facultad de Ingeniería Química y Textil (FIQT) por haberme permitido desarrollar la tesis en las instalaciones de la facultad y específicamente en el laboratorio 21. Al Ing. Neira Montoya, a cargo del Laboratorio de Biomasa, por haberme permitido realizar algunos experimentos en los ambientes del laboratorio a su cargo. Al Dr. Jorge Breña Oré por facilitarme el préstamo de algunos equipos del Laboratorio 14 a su cargo. Agradezco también al laboratorio de la facultad de Ciencias, específicamente al Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnológicos (CEMAT) a cargo del profesor Clemente Luyo por realizar la medición de mis muestras con el Microscopio electrónico de barrido. Agradezco a la empresa CIMATEC S.A.C por haberme permitido la entera disposición para la utilizar su equipo de absorción atómica en las instalaciones de su laboratorio. Agradezco al Herbario Selva Central Oxapampa, que por medio de la Dra. Rocío del Pilar Rojas Gonzales, por su apoyo en la identificación taxonómica de la planta que usé en este estudio. Agradezco al colega, el Ing. Walter Cadenas, por presentarme su tesis en la que utilizó la misma especie vegetal para evaluar la adsorción de Pb(II) y recomendarme a desarrollar un proyecto que continúe y/o complemente al tema desarrollado por él. A mi amigo, MSc. Brayan Córdova por su orientación y recomendaciones en este trabajo. A mis compañeros, amigos y colegas Yndira Dolores Maldonado, Lizbeth León López, Emily Vivanco Cuba y César Timaná Beteta por la contribución con recomendaciones para resolver algunas dificultades que se me presentaron en el camino. Agradezco grandemente a mi mamá Verónica Mamani y a su esposo Andrés García por haberme brindado medios para iniciar esta tesis.

Resumen

Este trabajo es un estudio del uso de la especie *Brassica nigra*, específicamente de sus raíces y tallos, como bioadsorbente para la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas. La finalidad es conocer el potencial de esta planta como una alternativa para la eliminación de iones de Cd(II).

Este trabajo de investigación consistió en realizar inicialmente la caracterización de la planta por diversas técnicas como la espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), que permite determinar los posibles grupos funcionales que estarían interviniendo en la adsorción de los iones Cd(II) en la superficie del bioadsorbente, y la microscopía electrónica de barrido (SEM) que sirve en este estudio para conocer la viabilidad de adsorción debido a la porosidad de la superficie del bioadsorbente. Se realizó estudios de los efectos de la acidez del medio, del tamaño de partícula y de la dosis del adsorbente como factores que podrían ser determinantes en la bioadsorción. Se realizó estudios de las isothermas de equilibrio de adsorción con el objetivo de entender el mecanismo de adsorción y para conocer los parámetros termodinámicos implicados. Los estudios cinéticos para determinar el tiempo de residencia que posibilita la información para el diseño de un equipo de adsorción. Se realizó además el estudio de desorción para conocer si la *B. nigra* es un adsorbente de fácil desorción. A partir de este estudio se concluye que la *B. nigra* tiene potenciales para su uso como bioadsorbente.

Palabras clave: Adsorción, *B. nigra*, metales pesados, cadmio

Abstract

This work is a study of the use of the species *Brassica nigra*, specifically its roots and stems, as a bioadsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solutions. The purpose is to know the potential of this plant as an alternative for the elimination of Cd(II) ions.

This research work consisted of initially carrying out the characterization of the plant using various techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which allows determining the possible functional groups that would be involved in the adsorption of Cd(II) ions on the surface of the bioadsorbent, and scanning electron microscopy (SEM) that serves in this study to determine the viability of adsorption due to the porosity of the surface of the bioadsorbent. Studies were carried out on the effects of the acidity of the medium, the particle size and the dose of the adsorbent as potential determining factors in bioadsorption. Studies of adsorption equilibrium isotherms were carried out with the objective of understanding the adsorption mechanism and understand the thermodynamic parameters involved. The kinetic studies to determine the residence time that enables information for the design of adsorption equipment. Additionally, the desorption study was performed to ascertain if *B. nigra* is an adsorbent with easy desorption. From this study it is concluded that *B. nigra* has potential for use as a bioadsorbent.

Keywords: Adsorption, *B. nigra*, heavy metals, cadmium

Tabla de Contenido

	Pág
Resumen	v
Abstract	vi
Capítulo I: Parte introductoria del trabajo	1
1.1 Descripción del problema de investigación	1
1.2 Objetivos del estudio	3
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	3
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.3 Antecedentes Investigativos	4
Capítulo II: Marco teórico y conceptual	7
2.1 Marco teórico	7
2.1.1 <i>Metales pesados</i>	7
2.1.1.1 Cadmio (Cd)	7
2.1.2 <i>Brassicaceae</i>	9
2.1.2.1 <i>Brassica nigra</i>	9
2.2.2.1.1 Origen y distribución geográfica	9
2.2.2.1.2 Distribución en el Perú	9
2.2.2.1.3 Características físicas	10
2.2.2.1.4 Propiedades medicinales	10
2.2.2.1.4 Composición de ácidos grasos	10
2.2.2.1.5 La mostaza	10
2.1.2.2 <i>Brassica rapa</i>	11
2.1.2.3 <i>Brassica oleracea</i>	12
2.1.2.4 <i>Brassica juncea</i>	12
2.2 Marco conceptual	12
2.2.1 <i>Adsorción</i>	12
2.2.1.1 Proceso de adsorción	13
2.2.1.2 Tipos de adsorción	14
2.2.1.3 Naturaleza de los adsorbentes	15
2.2.2 <i>Equilibrios de adsorción</i>	15
2.2.2.2 Determinación experimental de los datos de equilibrio	17
2.2.2.3 Modelos de las isotermas de adsorción	17
2.2.2.3.1 Clasificación de las isotermas de equilibrio	17

2.2.2.4	Adsorción en monocapa e isoterma de Langmuir	20
2.2.2.5	La isoterma de Freundlich.....	21
2.2.3	<i>Equilibrios cinéticos</i>	21
2.2.3.1	Modelo de pseudo-primer orden	22
2.2.3.2	Modelo de pseudo-segundo orden	22
2.2.3.3	Determinación experimental de la cinética de adsorción.....	23
2.2.4	<i>Desorción y Reactivación</i>	23
2.2.4.1	Desorción en fase líquida.....	24
2.2.5	<i>Biosorción</i>	24
2.2.5.1	Mecanismos de bioadsorción	26
2.2.5.2	Factores que afectan la bioadsorción	27
2.2.6	<i>Técnicas Instrumentales</i>	29
2.2.6.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	29
2.2.6.2	Microscopia electrónica de barrido	30
2.2.6.3	Absorción atómica	31
Capítulo III: Desarrollo del trabajo de investigación		33
3.1	Materiales, reactivos y equipos	33
3.2	Recolección e identificación de la <i>B. nigra</i>	34
3.2.1	<i>Recolección de la especie vegetal</i>	34
3.2.2	<i>Caracterización de la especie vegetal</i>	34
3.3	Tratamiento de la biomasa	35
3.4	Caracterización del bioadsorbente.....	36
3.4.1	<i>Análisis de los grupos funcionales por la técnica FTIR-ATR.</i>	36
3.4.2	<i>Análisis de la superficie de las muestras de B. nigra por SEM y EDS.</i> ...	37
3.5	Procedimiento de adsorción experimental general.....	37
3.6	Medición de la concentración de Cd(II) en la solución por AAs.....	39
3.7	Estudio de los efectos de parámetros en la bioadsorción	40
3.6.1	<i>Estudio del efecto de pH en la bioadsorción.</i>	42
3.6.2	<i>Estudio del efecto de tamaño de partícula.</i>	42
3.6.3	<i>Estudio del efecto de la dosis del adsorbente</i>	43
3.7	Estudio de la cinética, equilibrio y desorción.....	43
3.7.1	<i>Estudio de la cinética de bioadsorción</i>	43
3.7.2	<i>Estudio del equilibrio</i>	44
3.7.3	<i>Desorción</i>	45
Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados		46

4.1	Resultados	46
4.1.1	<i>Determinación de la humedad del bioadsorbente preparado</i>	46
4.1.2	<i>Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier</i>	46
4.1.3	<i>Microscopio electrónico de barrido y microanálisis químico</i>	49
4.1.4	<i>Efectos de la acidez en la adsorción</i>	51
4.1.5	<i>Efectos del tamaño de la partícula en la adsorción</i>	53
4.1.6	<i>Efectos de la dosis del adsorbente</i>	55
4.1.7	<i>Cinética de la bioadsorción</i>	57
4.1.7.1	Modelo de pseudo-primer orden.....	59
4.1.7.2	Modelo de pseudo-segundo orden:.....	61
4.1.8	<i>Isotermas de equilibrio</i>	64
4.1.8.1	Modelo de monocapa-Isoterma de Langmuir.....	65
4.1.8.2	Isoterma de Freundlich.....	66
4.1.9	<i>Desorción</i>	67
4.2	Discusión de resultados	69
4.2.1	<i>Infrarrojo por transformadas de Fourier</i>	69
4.2.2	<i>Microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico</i>	70
4.2.3	<i>Efecto de la acidez en la bioadsorción</i>	71
4.2.4	<i>Efecto del tamaño de partícula</i>	73
4.2.5	<i>Efecto de la dosis del adsorbente</i>	73
4.2.6	<i>Cinética de la bioadsorción</i>	75
4.2.7	<i>Isotermas de equilibrio</i>	77
4.2.8	<i>Desorción</i>	78
	Conclusiones	79
	Recomendaciones	80
	Referencias bibliográficas	81
	Anexo	88

Lista de Tablas

Tabla 1: Ventajas y desventajas de la bioadsorción y la bioacumulación	25
Tabla 2: Diseño del estudio del efecto de la variación del pH	41
Tabla 3: Diseño del estudio de efecto de la variación de tamaño de partícula	41
Tabla 4: Diseño del estudio de la variación de la dosis del adsorbente.....	41
Tabla 5: Datos extraídos para la identificación de los grupos funcionales en la región IR46	
Tabla 6: Resultados de los ensayos del efecto del pH en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción	51
Tabla 7: Resultados de los ensayos del efecto del pH en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción	53
Tabla 8: Resultados de los ensayos del efecto de la dosis del adsorbente en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción	55
Tabla 9: Resultados obtenidos de la cinética de adsorción.....	57
Tabla 10: Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- primer orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm.....	59
Tabla 11: Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- primer orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm	60
Tabla 12: Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm.....	62
Tabla 13: Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm	63
Tabla 14: Parámetros hallados para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo- segundo orden cuando la concentración teórica inicial es de 5 ppm y 20 ppm.....	64
Tabla 15: Resultados obtenidos del estudio de equilibrio de adsorción	64
Tabla 16: Datos tabulados a partir de los resultados del estudio de equilibrio de adsorción para expresar el modelo de Langmuir.....	65
Tabla 17: Datos tabulados a partir de los resultados del estudio de equilibrio de adsorción para expresar el modelo de Freundlich.....	66
Tabla 18: Parámetros hallados del ajuste del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich	67
Tabla 19: Tabla de resultados del ensayo de desorción utilizando como sustancias eluyentes: HNO ₃ , HCl, EDTA y NaOH.....	68
Tabla 20: Cantidades de volumen a pipetear para preparar una solución de adsorbente a determinada concentración de Cd(II) en una fiola de 250 ml.....	1
Tabla 21: Cantidad volumen a pipetear para preparar la curva de calibración a distintas concentraciones de Cd(II)	2
Tabla 22: Dilución de la solución remanente de Cd(II) para la medición por adsorción atómica	3

Lista de Figuras

Figura 1: <i>B. nigra</i>	9
Figura 2: Representación del proceso de adsorción.....	13
Figura 3: Isotherma de adsorción.....	16
Figura 4: Curvas de equilibrio.....	18
Figura 5: Microscópio electrónico ZEISS EVO MA10 / CEMAT-UNI.....	31
Figura 6: Equipo de absorción Atómica: contrAA 800F / CIMATEC.....	32
Figura 7: A la izquierda, <i>B. nigra</i> en su lugar de origen y a la derecha, recolectada.....	34
Figura 8: Tratamiento de la biomasa: a) Planta <i>B. nigra</i> secando al aire libre, b) Tallos y raíces lavados con agua desionizada, c) Tallos y raíces secando al aire libre, d) Tallos y raíces secando en la estufa a 90°C, e) Molienda y tamizado de la biomasa y f) Almacenamiento del bioadsorbente a temperatura ambiente según el tamaño de partícula.....	36
Figura 9: Procedimiento de adsorción. a) Sistema de regulación de pH, b) Agitación de las muestras durante la bioadsorción.....	38
Figura 10: Procedimiento de medición de contenido de Cd(II). a) Dilución de las muestras con Cd(II) remanente luego del proceso de bioadsorción, para su medición por AAs, b) Medición del blanco por la técnica de llama y c) Software del equipo donde se visualiza un gráfico de barras (las barras verdes representan las señales de la curva de calibración y las azules, las muestras).....	40
Figura 11: Espectro vibracional en la región del infrarrojo del bioadsorbente de <i>B. nigra</i> antes del proceso de adsorción.....	47
Figura 12: Espectro vibracional en la región del infrarrojo del bioadsorbente de <i>B. nigra</i> después del proceso de adsorción.....	48
Figura 13: Imágenes obtenidas por SEM. a) Imagen de la <i>B. nigra</i> con magnificación de 500 antes de la adsorción, b) Imagen de la muestra de <i>B. nigra</i> aumentada a 2500 X antes de la adsorción, c) Imagen de la muestra de <i>B. nigra</i> aumentada 500 X después de la adsorción y d) Imagen de la muestra de <i>B. nigra</i> aumentada a 2500 X después de la adsorción.....	49
Figura 14: Imágenes obtenidas por EDX. a) Imagen del área de la sección barrida para el análisis químico de superficie por EDX, b) Imagen de la identificación de los átomos presentes en el área de la sección barrida. c) Gráfico del porcentaje en peso de los átomos cuantificados en el área de la sección barrida y d) Gráfico del porcentaje de átomos en el área barrida.....	50
Figura 15: Capacidad de adsorción (mg/g) vs pH.....	52
Figura 16: Porcentaje de remoción vs el pH.....	52
Figura 17: Capacidad de adsorción (mg/g) vs tamaño de partícula (µm).....	54
Figura 18: Porcentaje de remoción vs tamaño de partícula (µm).....	54
Figura 19: Capacidad de adsorción (mg/g) vs dosis del adsorbente (mg).....	56
Figura 20: Porcentaje de remoción vs dosis del adsorbente (mg).....	56
Figura 21: Porcentaje de remoción de Cd(II) vs tiempo (s) para una concentración teórica inicial de Cd(II) de 5 ppm y 20 ppm en un intervalo de tiempo de 90 min.....	58
Figura 22: Capacidad de adsorción (mg/g) vs tiempo (s) para una concentración teórica inicial de Cd(II) de 5 ppm y 20 ppm en un intervalo de tiempo de 90 min.....	58
Figura 23: Ln($q_e - q_t$) vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5ppm.....	60
Figura 24: Ln($q_e - q_t$) vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm.....	61

Figura 25: $1/q_e$ vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm.	62
Figura 26: $1/q_e$ vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm	63
Figura 27: q (mg/g) vs C_e (mg/l)	65
Figura 28: C_e (mg/l)/ q (mg/g) vs C_e (mg/l)	66
Figura 29: $\text{Log}(q_e$ (mg/g)) vs C_e (mg/l)	67
Figura 30: Gráfico de barras que representa el porcentaje de desorción que se alcanza con los eluyentes: HNO ₃ , HCl, EDTA y NaOH	68
Figura 31: Comparación de los espectros vibracionales en la región del infrarrojo de la B. nigra antes de la bioadsorción de Cd(II) y luego de la bioadsorción, B. nigra T.	70
Figura 32: q (mg/g) vs tiempo (t). Ajuste de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo-segundo orden nigra cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) en la solución fue 5 ppm.	76
Figura 33: q (mg/g) vs tiempo (t). Ajuste de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo-segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) en la solución fue 20 ppm.	77
Figura 34: q_e (mg/g) vs C_e (mg/g) en el cual se representa los datos en el equilibrio y los ajustes de los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir	77

Introducción

La descarga de metales pesados al medio ambiente ha ido acrecentándose debido a un aumento en la demanda de estos con el desarrollo de la industria y la tecnología (Kotrba, 2011). El cadmio es uno de los metales pesados más peligrosos debido a su alta toxicidad y no degradabilidad, representando un gran riesgo ecológico cuando se libera al medio ambiente (Nordic Council of Ministers , 2003). Entre las dolencias que este metal genera a los seres humanos incluyen: atrofia testicular, daño a los riñones y huesos, anemia y la muy conocida enfermedad denominada “itai-itai” que fue producto de la presencia de cadmio en los ríos debido a la actividad minera acontecido en la ciudad de Toyama – Japón (Ong et al., 2017).

Existen varios antecedentes reportados de contaminación de fuentes hidráulicas y suelos en el territorio peruano por metales pesados por parte principalmente de la actividad minera; por los cuales, la población ha sido severamente afectada causando daños irreparables que hasta la actualidad no han sido solucionados. Un ejemplo claro es la deplorable condición del río Moche en el departamento de La libertad. Estas aguas contienen trazas de metales pesados (Fe, Cd, Pb, Zn, Cu y As), residuos de actividades industriales, agrícolas y residuos domésticos (Huaranga et al., 2012) y (El comercio, 2022). Otro de los casos más conocidos es la contaminación de la región de Cerro de Pasco por la actividad minera que causó un gran impacto ambiental y condujo a serios problemas de salud a su población. Los estudios realizados por organismos de salud en la región determinaron que gran parte de la población joven presentó niveles de concentración de metales pesados en el cabello que superan los límites de concentración que indica el Organismo Mundial de la Salud (OMS) (Bianchini, 2009) y (Grassi & Bianchini, 2018).

Existen diferentes métodos desarrollados para el tratamiento de relaves con contenido de Cd(II) de procedencia industrial y minera, como puede ser: precipitación,

cementación, membrana de separación, intercambio iónico, extracción por solvente, adsorción, etc. (Rao et al., 2010). Cada uno de estos métodos es específico para su utilización, presentan ventajas y desventajas para determinados casos de estudio, lo cual depende principalmente de las características fisicoquímicas y la cantidad a tratar del efluente (Ong et al., 2017). Muchas de estas tecnologías presentadas, no siempre cubren las expectativas que se requieren para el tratamiento del residuo debido al costo de operación y/o la eficiencia de remoción y la generación de gran cantidad de residuos (Kotrba, 2011).

La bioadsorción es una propuesta que se ha ido desarrollando como una alternativa para complementar los métodos convencionales existentes debido al potencial demostrado de acuerdo con numerosos estudios realizados (Kotrba, 2011). Esta tecnología utiliza generalmente biomasa residual inactiva como: algas, plantas, residuos agroindustriales, residuos de frutas vegetales domésticas e industriales (Kumar et al., 2016).

Existe una cantidad no desestimable de especies de plantas conocidas como hiperacumuladoras, lo que significa que son capaces de absorber y acumular una variedad de compuestos tóxicos, principalmente metales pesados (Peña et al., 2013). La *B. nigra* es una especie de planta perteneciente a la familia Brassicaceae que está dentro del 25% de especies de esta familia que tiene la característica de hiperacumulación (Raza et al., 2020), aprovechando ello, se han realizado estudios de fitorremediación; en los cuales, se pudo verificar su potencial (Naser et al., 2012).

Capítulo I: Parte introductoria del trabajo

1.1 Descripción del problema de investigación

Los métodos y tecnologías convencionales existentes para la remediación de efluentes contaminados con cadmio presentan inconvenientes como: baja eficiencia, generación de lodos, condiciones operativas sensibles, altos costos de operación y mantenimiento y muchos de ellos, son inadecuados para bajas concentraciones del contaminante; debido a esto, se está en búsqueda de nuevas alternativas ecoamigables que puedan reemplazarlas en el futuro. La bioadsorción es una tecnología que ha demostrado poseer muchas ventajas frente a otros métodos; tales como: altos rendimientos en la remoción de contaminantes, fácil disponibilidad, bajos costo de operación, posibilidad de regeneración del adsorbente y utilización de desechos industriales, biológicos y domésticos como adsorbentes (Rao et al., 2010).

De acuerdo con estudios realizados en el campo de la fitorremediación, dentro la familia Brassicaceae existen diferentes especies que tienen la capacidad de acumular metales en su interior sin generar daños significativos en su crecimiento, a las cuales se las denominan: plantas hiperacumuladoras. Dentro de esta familia, la de mayor potencial de acumulación es la *B. juncea*, seguida de las demás especies como: *B. nigra*, *B. rapa*, *B. napus*, entre otras. Por ello, se han realizado estudios de estas especies en ecotecnologías como fitorremediación y bioadsorción de metales pesados; demostrando gran potencial para la captación de metales de suelos y fuentes acuosas (Hasanuzzaman, 2020) y (Ajmal et al., 2005).

En este trabajo de investigación se utilizó la especie *B. nigra*, previamente validada por el Herbario Selva Central Oxapampa – HOXA. Esta especie fue colectada del pueblo de la localidad de Utupampa en el distrito de Mancos, provincia de Yungay del departamento de Áncash, donde se encuentra dispersa en grandes cantidades en los campos de cultivo. Es denominada como “Itka” y es utilizada como alimento para personas y animales.

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de Cd(II) de la especie *B. nigra* realizando pruebas experimentales de adsorción a nivel de laboratorio. La metodología utilizada corresponde con métodos realizados en diferentes estudios de bioadsorción con otras especies de plantas, biomasa; así como también, la misma especie de *B. nigra*, utilizando otro ion metálico como adsorbato. Para este estudio, se realizó una previa preparación del bioadsorbente que consistió en un proceso de limpieza de las raíces y tallos de la *B. nigra* seca, tratamiento térmico en la estufa, reducción de tamaño por molienda y tamizado. La masa molida obtenida se almacenó en recipientes herméticos para su uso como bioadsorbente. Se preparó soluciones acuosas de agua desionizada tipo I con Cd(II) a diferentes concentraciones, a partir de un estándar de Cd(II) a 1000 ppm. A estas soluciones contaminadas con el metal pesado se realizaron procesos de adsorción realizando variaciones en parámetros como el pH, tamaño de partícula, concentración del Cd(II), cantidad de bioadsorbente con el propósito de optimizar el proceso. La lectura de las concentraciones de Cd(II) remanente en la solución luego del proceso de bioadsorción se realizó por medio del uso del equipo instrumental de absorción atómica. La caracterización de la biomasa a utilizar se realizó con la técnica de Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y la Microscopía electrónica de barrido (SEM).

1.2 Objetivos del estudio

1.2.1 Objetivo general

- Determinar la capacidad de adsorción de Cd(II) q.p., disuelto en soluciones de agua desionizada tipo 1, de la especie vegetal *B. nigra* utilizada como bioadsorbente a escala de laboratorio.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la especie *B. nigra*, por técnicas instrumentales tales como: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluar el proceso de bioadsorción de Cd(II) a nivel de laboratorio de la *B. nigra* mediante estudios de cinética y equilibrio de adsorción.
- Caracterizar el proceso de bioadsorción considerando parámetros como pH, tamaño de partícula y dosis del bioadsorbente.
- Evaluar la desorción del Cd(II) utilizando distintos eluyentes.

1.3 Antecedentes Investigativos

La contaminación de los sistemas acuáticos por metales pesados y en particular por el cadmio, representa una amenaza para la salud de los seres vivos. El cadmio es un elemento químico peligroso para todo el sistema trófico debido a su toxicidad, persistencia y a su naturaleza bioacumulable (Ali et al., 2019). Diversos estudios han demostrado afecciones al ser humano, como daño a los riñones; en el cual el cadmio se acumula para formar Cd(II)-metalotioneína; a los huesos, ya que es capaz de inhibir la absorción del calcio por su capacidad para imitar sus propiedades (Charles & Setyo, 2018); órganos reproductivos (Cai et al., 2019) y al potencial carcinogénico de sus compuestos para producir cáncer al pulmón (NIH, 2015). La concentración máxima que debe alcanzar el Cd(II) según los estándares de calidad ambiental (ECAs) en el Decreto Supremo N°004-2017-MINAM para el agua que puede ser potabilizada por desinfección es de 0,003 mg/L (MINAM, 2017).

Existen distintos métodos fisicoquímicos para la remoción de cadmio de efluentes industriales, los más recurrentes incluyen precipitación, extracción por solventes, cementación, técnicas de separación por membranas, intercambio iónico y adsorción (Rao et al., 2010). La precipitación es la tecnología más utilizada debido a su bajo costo, selectividad y simplicidad; el inconveniente que presenta es la gran cantidad de lodos generados que conlleva altos costos de mantenimiento (Caviedes et al., 2015). Se realizó un estudio de remoción de cadmio por precipitación electroquímica que consiguió eliminar más del 99 % de cadmio de aguas residuales industriales; para la aplicación de esta tecnología, la concentración inicial del analito es determinante para el tiempo de operación en el cual se alcanza la máxima eficiencia (Bazrafshan et al., 2006). La cementación de Cd(II) sobre láminas de zinc es un método muy efectivo para alcanzar un alto grado de eliminación de metales. Un estudio basado en esta tecnología reportó que se alcanzó a remover el 95.6 % de Cd(II) de aguas residuales en presencia de Dodecilsulfato de sodio (SDS), agente que mejora la tasa de cementación (Taha & El-Ghani, 2004). La remoción

de Cd(II) de las aguas residuales industriales por electrocoagulación puede alcanzar porcentajes de remoción mayores 99% a un pH=10 voltaje = 40V, la densidad de corriente puede aumentar la eficiencia de eliminación y a mayor potencial eléctrico el tratamiento se agiliza (Hossein & Bazrafshan, 2007). Un estudio de ultrafiltración mejorada con poliacrilato de sodio (PAAS) logró remover hasta el 100% de Cd(II) de aguas superficiales, donde el polímero PAAS sirvió como agente complejante. La deficiencia de esta tecnología es la saturación de la membrana que reduce la eficiencia de eliminación (Meng et al., 2021). La tecnología de membrana tiene la ventaja de no generar lodos; sin embargo, es ineficaz para concentraciones altas de iones metálicos en la corriente de alimentación (Ong et al., 2017). Un estudio realizó una comparación del rendimiento para la eliminación de Cd(II) y Pb(II) de soluciones acuosas con dos tecnologías convencionales, intercambio catiónico y adsorción. Se utilizaron una resina - Amberlite IR 120 y dolomita respectivamente. Se demostró que ambas tecnologías tienen buenas capacidades para remover Cd(II) de medios acuosos; sin embargo, se prefiere usar la adsorción por dolomita debido a los bajos costos (Kocaoba, 2007). El intercambio iónico no es una tecnología adecuada debido a los altos costos causados por el uso de agentes químicos para la regeneración de la membrana (Ong et al., 2017). La extracción por solvente puede dar un porcentaje de eliminación de hasta el 99%; sin embargo, no es recomendable para bajas concentraciones de iones metálicos debido al costo de la regeneración de la gran cantidad de solvente de la solución extraída (Rao et al., 2010).

La bioadsorción es una alternativa potencial para la remoción de metales y otros contaminantes. Es una tecnología de bajo costo y tiene la ventaja de no generar gran cantidad de residuos en su fabricación y disposición final (Kotrba, 2011). Es posible alcanzar altos porcentajes de rendimiento en su aplicación; así como también, es posible la regeneración del adsorbente, la separación y recuperación del metal (Tejada et al., 2015).

Rebaza & Valverde (2019) realizaron un estudio sobre la fitorremediación de suelos contaminados con arsénico y zinc usando *B. juncea*, demostraron su eficacia para ser utilizada en la recuperación de suelos agrícolas. Por otra parte, Guerrero & Hoyos (2014) utilizaron la especie *B. oleracea* para estudiar la bioacumulación de cadmio y plomo, sus estudios mostraron la distribución y acumulación de Cd(II) por absorción de estos metales en la planta, sobre todo en las partes aéreas. Estos estudios mencionados demuestran el potencial que posee la familia Brassicaceae como hiperacumuladoras de metales pesados.

Arenas & Hernández (2012) evaluaron la toxicidad del Cd(II) y Hg(II) en el proceso de crecimiento de la *B. nigra*. Los resultados de este estudio evidenciaron la capacidad de esta especie para tolerar y acumular estos metales sin efectos significativos durante su desarrollo. Otro estudio realizado el 2020 indican que la *B. nigra* tiene la capacidad de disminuir el contenido de metales pesados del suelo por fitoextracción (Sudhan et al., 2020).

Se estudió previamente el uso de la *B. nigra* como bioadsorbente para la remoción de Pb(II) de soluciones acuosas, alcanzando un porcentaje de remoción de 80.26%, atribuyendo en parte el resultado a los grupos carboxilo presente en la planta (Cadenas, 2018). El ion cadmio tiene afinidad por los radicales de los grupos carboxilo (López Tévez, 2016).

Capítulo II: Marco teórico y conceptual

2.1 Marco teórico

2.1.1 Metales pesados

No existe una definición establecida para los metales pesados; sin embargo, se generaron algunos conceptos. Son un grupo de elementos naturales que tienen un alto peso atómico y alta densidad (cinco veces mayor que el agua), suelen estar presentes en cantidad mínimas en la naturaleza (Masindi & Muedi, 2018). Son un grupo de elementos y no necesariamente metales, que debido a sus propiedades tóxicas a los seres vivos se clasifican en el mismo grupo como metales pesados; entre ellos: arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), selenio (Se), zinc (Zn) y arsénico (As) (Chojnacka, 2009).

2.1.1.1 Cadmio (Cd)

El cadmio es un metal no esencial cuya densidad es mayor que 5 g/cm^3 (Charles & Setyo, 2018). Se encuentra distribuido en la corteza terrestre a una concentración media de 0.1 mg/Kg (Tchounwou et al., 2012a). Se encuentra en la naturaleza formando compuestos con un estado de oxidación +2 (Stoeppler, 1992) y está distribuido como depósito mineral, en esquisto y en rocas ígneas, carbón, areniscas, calizas, suelos, rocas mineralizadas hidrotermalmente, sedimentos lacustres y marinos. Se conocen algunos minerales raros de cadmio como la greenockita (CdS), la hawlegita, la cadmoseite (CdSe), la monteponite (CdO) y la otavite (CdCO₃) (Scoullou et al., 2001). Es un subproducto en la refinación de extracción, fundición y refinación de minerales sulfurados de zinc, plomo y cobre, como la esfarelita (ZnS) en concentraciones de 0.1-0.5%, galena (PbS) y bornita (Cu₅FeS₄) respectivamente; no se encuentran en los minerales en una cantidad apreciable que pueda justificar su extracción por sí solo (Nordic Council of Ministers, 2003). Sus formas más comerciales están formando óxidos, sulfatos, nitratos, cloruros, seleniuros y sales orgánicas (Gamboa, 2013). La producción mundial de cadmio en el año 2021 alcanzó las 24 000 toneladas métricas, siendo el China el mayor productor con 10 000

toneladas métricas, seguida por República de Corea, Japón y Canadá. El consumo mundial del cadmio es para la producción de baterías de NiCd (Callaghan, 2022). Alrededor de dos tercios de la producción mundial de cadmio se usan en enchapado antioxidante de acero, Fe, Cu, bronce y otras aleaciones. Es utilizado en galvanoplastia; donde se deposita mecánicamente o electrolíticamente para proporcionar brillantes y resistencia contra la corrosión, en pigmentos; para la industria del plástico, cerámicos y pinturas donde los sulfuros de cadmio brinda colores dentro de amarillo a naranja y los sulfoselenuros de cadmio generan colores entre el rosa, rojo y granate; estabilizadores de plástico, se utiliza estereatos de cadmio como estabilizadores en la producción de cloruro de polivinilo (Moore & Ramamoorthy , 1984).

Es un elemento altamente tóxico, que se acumula en el cuerpo y es altamente persistente, lo que significa que posee una larga vida media biológica. La exposición prolongada al cadmio por medio del agua, aire y los alimentos provoca disfunción renal, afección al hígado, alta presión arterial, edemas pulmonares generando cáncer pulmonar, disfunción hepática, osteoporosis y toxicidad reproductiva (Sarkar, 2002).

La exposición del cadmio al ser humano se da debido a fuentes geogénicas y antropogénicas. La primera está referida a procesos naturales, a través de la erosión de las rocas que contienen metales y las erupciones volcánicas. La segunda se da en consecuencia del desarrollo de la industria y la tecnología que provoca un aumento en la movilización de este elemento en el medio ambiente y genera una alteración de sus ciclos biogeoquímicos (Ali et al., 2019). Las fuentes artificiales responsables de la exposición incluyen, industriales, agrícolas, farmacéuticas, efluentes domésticos y atmosféricas; las más prominentes son de la industria minería, fundiciones y otras operaciones industriales (Tchounwou et al., 2012).

2.1.2 *Brassicaceae*

2.1.2.1 *Brassica nigra*

Figura 1

B. nigra



Nota: De JardineríaON, 2024 (www.jardineriaon.com/brassica-nigra.html)

2.2.2.1.1 Origen y distribución geográfica

Originaria del Asia Menor-Irán. Se encuentra distribuida de forma silvestre en la región mediterránea, en toda Europa central, Medio Oriente, en las tierras altas de Etiopía, Australasia, América y el subcontinente de la India (Jabeen, 2020).

La *B. nigra* conocida como mostaza negra es importante debido a que ha contribuido en la evolución de varias especies del género Brassica (Thomas et al., 2000). Es una planta herbácea anual con un olor y sabor muy fuerte debido a la presencia de glucosinolatos, contiene sinigrina que representa del 90-99% de la concentración de glucosinolatos (Jabeen, 2020)

2.2.2.1.2 Distribución en el Perú

La *B. nigra* se encuentra en el departamento de Áncash en el distrito de Pueblo Libre, poblado de Antircán a 4100 - 4510 msnm en diferentes áreas de cultivo como hierbas

invasoras en áreas que se preparan para el cultivo. Se encuentra también en el Cerro Yanaico a 2400-2600 msnm (Monsalve & Cano, 2003), así como en Lima, Cuzco, Cajamarca y Loreto (Gilles, 2009).

2.2.2.1.3 Características físicas

Hierba erguida que alcanza hasta 1.8 m de altura. Tallos, cilíndricos, hispídos o glabros. Hojas alternas pecioladas y de color verde oscuro. Las hojas inferiores son grandes, rugosas, irregularmente sinuosas-dentadas, pinnadas con lóbulos terminales grandes y lóbulos inferiores pequeños. Las hojas superiores son lisas y moderadamente lobulares. Las flores son pequeñas de color amarillo brillante, cruciforme con cuatro pétalos, estambres tetradynamus, pistilo bicarpelado. El fruto siliqua, cuadrangular, liso con un pico corto y delgado. Las semillas son pequeñas, de color marrón rojizo a negro y tienen un tamaño aproximado de 2mm o menos (Thomas et al., 2000).

2.2.2.1.4 Propiedades medicinales

Los potenciales farmacológicos de *B. nigra* son: Anticancerígeno, antidiabético, antifúngico, antibacteriano, antioxidante, diurético, antiinflamatorio, inmunomoduladores, antiespasmódico, emético, expectorante, laxante, propiedades para combatir el resfriado y la gripe, estimula la producción de bilis en el hígado, y estimula el apetito. Puede ser usado para el cuidado oral; el masaje con aceite de *B. nigra* puede estimular la circulación sanguínea y restaurar la salud de las encías (Tanwar & Goyal, 2021; Van & Wink, 2017).

2.2.2.1.4 Composición de ácidos grasos

Contiene principalmente 7 ácidos: palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico(C18:1), linoleico(C18:2), linolénico(C18:3), eicosenoico(C22:0) y ácido erúcido (C22:1) (Jabeen, 2020).

2.2.2.1.5 La mostaza

Se conoce como mostaza al zumo de las semillas de tres tipos de especies (*B. juncea*, *B. nigra* y *B. alba*), o en algunos casos se denomina así a cualquiera de ellas sin referirse particularmente a un derivado de sus semillas. Está entre las especias más antiguas registradas, datan del 3000 a. C. La mostaza la usaron inicialmente los romanos como condimento y luego se difundió a toda Europa para condimentar carnes y pescados. Las semillas fueron usadas en Egipto para sepultar a sus reyes (Thomas et al., 2000). En Grecia fueron utilizadas como medicamento para curar picaduras de escorpión o mordidas de serpientes. En India y China estuvieron presentes en la medicina tradicional desde tiempos inmemorables para curar numerosas enfermedades y trastornos (Szollosi, 2011).

Se han utilizado popularmente tres tipos de mostaza como condimentos: mostaza amarilla pálida o blanca; *B. alba*, mostaza marrón u oriental; *B. juncea*, y mostaza negra; *B. nigra*. Las mostazas han sido utilizadas como hortalizas verdes, como cultivos de ensalada, como cultivo de semilla oleaginosas y para uso industrial en aceite (Thomas et al., 2000).

“En el Perú se encuentran registrados 40 especies de la familia Brassicaceae, agrupadas en 17 géneros y 5 tribus en el departamento de Áncash – Perú, los cuales, del total de especies, 3 son consideradas endémicas de Áncash y 3 endémicas nacionales”. Una de las tribus es la Brassiceae que contiene al género *Brassica* y *Raphanus*, entre ellas encontramos 5 especies cuyos nombres científicos son: *B. rapa* subsp. *campestris* (L.), *B. juncea* (L.), *B. nigra* (L.), *Raphanus raphanistrum* L. y *Raphanus sativus* L (Cano & Monsalve, 2005).

2.1.2.2 *Brassica rapa*

Brassica rapa o también conocida como nabo. Es una especie comestible anual y bianual constituida por muchas especies como nabo vegetal, nabo forrajero, colza, col china, mizuma, etc. (Warwick, 2011). Es originario del mediterráneo excluyendo las zonas costeras. Actualmente se cultiva en todo el mundo, siendo muy resistente y tolerante al

estrés por frío. Una característica importante es la forma de bulbo y las semillas son de color gris rojizo o negro (Raza et al., 2020).

2.1.2.3 *Brassica oleracea*

Brassica oleracea es originaria del mediterráneo, se cultivan en todo el mundo excepto en las zonas tropicales y es una especie perenne. Las formas silvestres crecen a lo largo de la costa del mar mediterráneo y el océano atlántico desde Gran Bretaña (Warwick, 2011). Está distribuida en Asia, Turquía y el sur de Grecia. La planta tiene un aspecto leñoso y sus hojas son carnosas (Raza et al., 2020).

2.1.2.4 *Brassica juncea*

Esta especie se produjo probablemente a partir de la hibridación de *B. nigra* y *B. rapa*, conserva el genoma completo de ambas especies iniciadoras; por tanto, es anfidiplóide (Szollosi, 2011). Esta hibridación probablemente sucedió entre los límites de sur oeste de Asia e India, donde ocurre una superposición natural de ambas especies progenitoras. Se introdujo originalmente en China desde el norte de India. Se le conoce popularmente como rai o mostaza de la India, comprende dos variedades, la oriental usada por los chinos y la marrón, más fuertes utilizada por los indios (Thomas et al., 2000). Es una planta herbácea anual, erecta y muy ramificada, y es la fuente de pungencia entre las mostazas cultivadas (Thomas y otros, 2000).

2.2 Marco conceptual

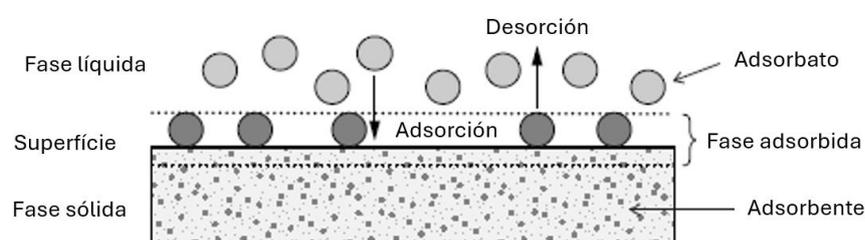
2.2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso de naturaleza física o química que se da cuando existe un movimiento de especies químicas de una fase fluida hacia la superficie de un sólido o un líquido. El material sólido que se proporciona para la adsorción se denomina adsorbente y las especies que serán adsorbidas se denominan adsorbato (Worch, 2012), Figura 1. Es un proceso muy eficiente para la eliminación de metales que se encuentran disueltos en

bajas concentraciones, ya que para altas concentraciones el adsorbente se satura muy rápido; debido a esto, no se utiliza a grande escala de eliminación de metales (Masindi & Muedi, 2018). En las separaciones, la mezcla por separar se pone en contacto con otra fase insoluble, el sólido adsorbente: La mezcla se distribuye entre la fase adsorbida en la superficie sólida y el fluido permite que se lleve a cabo la separación (Treybal, 1988). Las superficies sólidas poseen sitios activos ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente debido a sus propiedades electrónicas y espaciales específicas (Worch, 2012).

Figura 2

Representación del proceso de adsorción



Nota: Adaptado de Worch (2012)

2.2.1.1 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción puede ser realizado de cualquiera de las siguientes formas: adsorción por lotes, adsorción continua en lecho fijo, adsorción en tanque de flujo continuo, lecho móvil continuo, lecho fluidizado continuo y lecho pulsado. Los más utilizados son los procesos en lotes y los continuos, para eliminar contaminantes de un medio acuoso (Gusain et al., 2021).

Adsorción por lotes: En este proceso una cantidad fija de adsorbente (sólido) es agitado con un agitador magnético dentro de una cantidad fija de adsorbato (líquido) en un recipiente cerrado (Pourhakkak et al., 2021). La agitación se realiza en un baño maría para controlar la temperatura o en un agitador orbital. Se pesa una cantidad de adsorbente y se vierte en un tubo o Erlenmeyer conteniendo la solución de adsorbato preparada. Se agita

la mezcla hasta que la adsorción alcance el equilibrio. Luego, por centrifugación o filtración se separa el adsorbente de la solución del adsorbato y finalmente se toma una alícuota de la solución de adsorbato para determinar la concentración del adsorbato, el adsorbente recolectado puede pasar por un proceso de desorción (Gusain et al., 2021).

Adsorción continua en lecho fijo: Este proceso presenta varias ventajas sobre los procesos discontinuos ya que estos procesos están diseñados para procesos en gran escala y son más adecuados para usos industriales. Estos sistemas pueden diseñarse con flujo ascendente o descendente. El rendimiento de eliminación y la velocidad de operación depende de la concentración inicial de los contaminantes. Las propiedades del adsorbente, el caudal de ingreso, concentración inicial de contaminantes y la altura de la columna de adsorción son los parámetros necesarios para el diseño del sistema operativo continuo (Pourhakkak et al., 2021).

2.2.1.2 Tipos de adsorción

Adsorción física o adsorción de Van de Waals (interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión, fuerzas de inducción), los cuales son interacciones relativamente débiles. Es el resultado de la atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida por las fuerzas intermoleculares, es un fenómeno fácilmente reversible (Treybal, 1988).

Quimisorción: Es el resultado de la interacción química entre los sitios de la superficie sólida y la sustancia adsorbida. En esa interacción no necesariamente se pueden formar compuestos químicos; pero de igual forma la fuerza de adhesión es mayor a la de la adsorción física. El calor liberado en el proceso de quimisorción es grande, similar a la de una reacción química. Este proceso generalmente es irreversible, por lo cual se espera que la sustancia adsorbida haya sufrido un cambio químico (Treybal, 1988). La quimisorción puede ser disociativa o no disociativa, depende de si existe rompimiento completo de enlaces moleculares o no. Una especie quimisorbida puede permanecer en el

sitio de la superficie adsorbida o migrar a otros sitios de superficie y para ello debe atravesar una barrera denominada difusional (Fraga, 1987).

2.2.1.3 Naturaleza de los adsorbentes

Los adsorbentes más comunes utilizados en la industria son: el carbón activado, los minerales de arcilla, las zeolitas, los adsorbentes litológicos oxídicos y los adsorbentes poliméricos. En las últimas décadas hubo un incremento en el interés por el uso de adsorbentes de bajo costo, entre ellos: residuos agroindustriales, materiales naturales y residuos industriales (Worch, 2012). Los sólidos que se utilizan son de forma general granulares, con tamaños que van desde 12mm de diámetro hasta 50 μm . Los sólidos deben poseer ciertas características de ingeniería según la aplicación a la que se le someta. Para un lecho fijo por el que fluye un líquido o un gas, no deben ofrecer una caída de flujo de presión muy grande, no deben ser arrastrados por la corriente que fluye, deben ser de consistencia adecuada para evitar que se reduzca su tamaño o se rompan al soportar su propio peso en lechos del espesor requerido y en caso se necesita movilizar de recipiente a otro recipiente, deben fluir fácilmente (Treybal, 1988).

2.2.2 Equilibrios de adsorción

El estudio del equilibrio de adsorción y su descripción matemática brinda una importante información que sirve para evaluar los procesos de adsorción, particularmente el diseño de adsorbedores; así como también, sirve para caracterizar la capacidad de adsorción en un sistema adsorbato/adsorbente (Worch, 2012).

Cada estado de equilibrio de adsorción se define por las variables de concentración de adsorción, cantidad adsorbida (carga de adsorbente) y temperatura. Para un sistema de un solo soluto se puede expresar en forma general:

$$q_{\text{eq}} = f(C_{\text{eq}}, T) \quad (1)$$

De forma práctica se mantiene la temperatura constante se expresa la relación de equilibrio en forma de isoterma de adsorción (figura 3).

$$q_{eq} = f(C_{eq}); T = \text{constante} \quad (2)$$

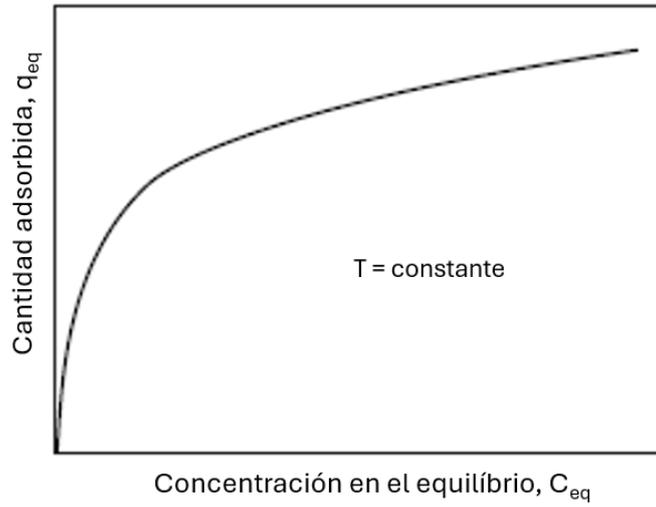
Donde:

q_{eq} : Cantidad adsorbida; carga de adsorbente en el estado de equilibrio

C_{eq} : Concentración del adsorbato en el estado de equilibrio

Figura 3

Isoterma de adsorción



Nota: fuente Worch (2012)

2.2.2.1 Cuantificación de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción del adsorbente se puede definir como la cantidad del adsorbato (iones metálicos) adsorbido por unidad del peso del adsorbente, expresada por la siguiente ecuación de balance de masa (Khrishna et al., 2018)

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

El porcentaje de remoción (R%) o eficiencia de adsorción:

$$\text{Remoción}(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato adsorbidos por el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

C_i = Concentración inicial del adsorbato (mg/L)

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

V = Volumen del medio (L)

m = Cantidad de masa del adsorbente utilizada en el proceso de adsorción (g)

2.2.2.2 Determinación experimental de los datos de equilibrio

Para la determinación de los puntos de equilibrio se realizó la técnica del punto-botella, donde cada botella o recipiente es utilizada para determinar un gran número de puntos de equilibrio en paralelo. Cada recipiente es llenado con una solución de adsorbato de volumen conocido, a una concentración inicial conocida. Luego se adiciona una masa definida de adsorbente, la solución es agitada hasta que el estado de equilibrio sea alcanzado (Worch, 2012).

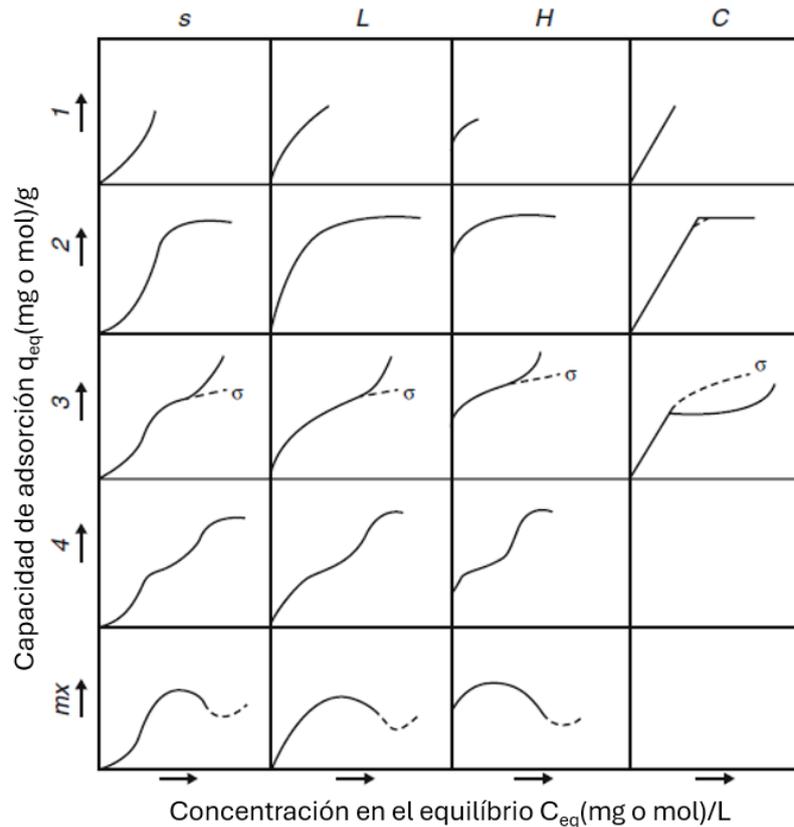
2.2.2.3 Modelos de las isotermas de adsorción

2.2.2.3.1 Clasificación de las isotermas de equilibrio

Las isotermas de equilibrio muestra una relación entre la cantidad de adsorbato en el equilibrio que puede ser adsorbida por el adsorbente q_{eq} y la concentración en equilibrio del adsorbato en fase fluida C_{eq} a una determinada temperatura. La forma de la curva de equilibrio de esta relación ayuda a explicar ciertos fenómenos que suceden en la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Las curvas de isoterma de equilibrio en fase acuosa se pueden clasificar de acuerdo como: curvas S o isoterma de orientación vertical, curvas L o isotermas normales o de "Langmuir", curvas H o isotermas de alta afinidad, y curvas C o isoterma de partición constante (Bonilla et al., 2017).

Figura 4

Curvas de equilibrio



Nota: Adaptado de Bonilla et al. (2017)

Curvas S: La molécula del soluto es monofuncional, existe una atracción intermolecular moderada que permite un empaquetamiento vertical homogéneo en la capa adsorbida y existe una fuerte competencia por los sitios del sustrato de parte de moléculas del solvente o cualquier otro adsorbente.

Curvas L: Conocidas como curvas de Langmuir, cuanto mayor es la concentración del soluto, mayor es la capacidad de adsorción hasta saturar los sitios activos. Cumple con lo siguiente: Es más probable que las moléculas se adsorban de forma plana sobre la superficie. Son sistemas con soluto y sustrato altamente polares. Esta isoterma indica que la adsorción ocurre debido a fuerzas relativamente débiles como las fuerzas de Van de Waals.

Curvas H: Este tipo de isoterma indica quimisorción y adsorción por fuerzas electrostáticas.

Curvas C: Este tipo de Isotherma sigue la ley de Henry, donde la capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del soluto hasta la máxima adsorción posible. En este caso la afinidad del soluto por el sólido es mayor que por el solvente (Bonilla et al., 2017).

Respecto a las sub-clases: 1, 2, 3 y 4:

Sub-clase 1: Para la curva S implica un comportamiento vertical que puede indicar que el soluto se precipitó en la superficie del adsorbente. Para las curvas L, H y C, sucede cuando los sitios activos no están totalmente llenos.

Sub-clase 2: En este caso no hay una interacción intermolecular entre el soluto, indica una saturación de la monocapa. Para que ocurra adsorción adicional se debería superar una barrera de energía. El soluto tiene mayor afinidad por el solvente que por las moléculas del soluto ya adsorbidos; este caso puede ser representado por la curva de equilibrio de Langmuir para la clase L y H.

Sub-clase 3: Esta curva expresa que el soluto adsorbido tiene una capacidad para adsorber más soluto tanto como la superficie del adsorbente. Esto se interpreta como alguna interacción intermolecular entre el soluto en el solvente y el soluto adherido al adsorbente, permitiendo así la formación de multicapas.

Sub-clase 4: Esta curva se interpreta como la saturación de una primera capa, seguido de la formación de una nueva capa lo cual se satura completamente. Esto puede suceder debido a la reorientación de moléculas ya adsorbidas por interacciones intermoleculares, formación de nuevos sitios de adsorción o partes expuestas que permiten la formación de dos capas.

Sub-clase mx: Esto puede suceder cuando la interacción soluto – soluto comienza a aumentar más rápidamente que la interacción soluto adsorbente (Bonilla et al., 2017).

2.2.2.4 Adsorción en monocapa e isoterma de Langmuir

El adsorbente y el adsorbato se encuentran en equilibrio dinámico, la cobertura de superficie depende de la cantidad de adsorbato. La extensión de la cobertura de la superficie se expresa como la cobertura fraccionada " θ " (Piccin et al., 2017).

$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{número de sitios de adsorción disponibles}} \quad (5)$$

Asunciones (Piccin et al., 2017):

- La adsorción no puede ocurrir más allá de la cobertura monocapa.
- Cada sitio puede contener solo una molécula de adsorbato.
- Todos los sitios son energéticamente equivalentes y la superficie es uniforme.
- La capacidad de una molécula de adsorberse en un sitio determinado es independiente de la ocupación de los vecinos.

La ecuación de Langmuir está representada por:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

Donde:

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio.

q_m : Capacidad máxima de adsorción, cuando todos los sitios de adsorción están ocupados.

C_e : Concentración en el equilibrio del adsorbato.

k_L : Constante de Langmuir.

Linealizando la ecuación (6) se obtiene:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k_L} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (7)$$

2.2.2.5 La isoterma de Freundlich

Asume que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea y la cantidad adsorbida aumenta indefinidamente con la concentración (Piccin et al., 2017). La adsorción es menos fuerte cuando la solubilidad del soluto en el solvente es mayor.

La ecuación de Freundlich también es útil cuando se ignora la identidad del soluto, debido a que la concentración del soluto se puede medir mediante un colorímetro en el caso de soluciones coloradas o un espectrofotómetro, siempre y cuando la escala de color varíe linealmente con las concentraciones del soluto que causa tal variación de color (Treybal, 1988).

Para la fase líquida la ecuación viene dada por:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

Donde:

k_F : Constante de Freundlich

n_F : Factor heterogéneo

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio.

C_e : Concentración en el equilibrio del adsorbato.

Linealizando la ecuación (8) se obtiene:

$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \frac{1}{n_F} \text{Log}C_e \quad (9)$$

2.2.3 Equilibrios cinéticos

Se define como la tasa de eliminación del adsorbato de la fase fluida hacia el adsorbente o el tiempo en que demora la transferencia de masa de uno o más componentes del fluido hacia el sólido adsorbente. Es importante analizar la cinética de adsorción debido a que nos proporciona datos sobre su mecanismo, características y posibilidades de aplicación. Los datos obtenidos por los estudios cinéticos permiten conocer el tiempo con la cual el adsorbente trabaja de forma óptima posibilitando el diseño

y operación de un equipo de adsorción (Dotto et al., 2017). Los modelos de reacción más utilizados son: Modelo de pseudo-primero orden y de pseudo-segundo orden.

2.2.3.1 Modelo de pseudo-primero orden

Está basado en el supuesto en que la variación de la absorción del soluto con el tiempo es directamente proporcional a la concentración en el equilibrio con la concentración en un tiempo determinado (Ranjan & Prelot, 2020). Se aplica generalmente a la primera etapa del proceso de adsorción y viene representada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Donde:

q_e y q_t ($\frac{mg}{g}$): son la capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t (min).

k_1 : Es la constante de velocidad de pseudoprimer orden del modelo cinético (min^{-1}).

Resolviendo la ecuación (10) usando como condiciones iniciales $q_t = 0$ en $t = 0$ y $q_t = q_t$ en $t = t$, se tiene (Dotto et al., 2017):

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (11)$$

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (12)$$

Linealizando la ecuación (12) se obtiene:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 t + \text{Ln}(q_e) \quad (13)$$

2.2.3.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Está basado en el supuesto que el paso limitante de la adsorción es la quimisorción. La tasa de adsorción depende de la capacidad de adsorción y no de la concentración inicial del soluto en la fase fluida (Ranjan & Prelot, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

k_2 : Es la constante de velocidad de pseudosegundo orden del modelo cinético ($\frac{g}{mg \text{ min}}$).

Resolviendo la ecuación (14) usando como condiciones iniciales $q_t = 0$ en $t = 0$ y $q_t = q_e$ en $t = t$, se tiene (Dotto et al., 2017):

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (15)$$

2.2.3.3 Determinación experimental de la cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción consiste en poner en contacto un volumen de solución del adsorbato con una masa fija de adsorbente y se mide el cambio de concentración resultante con el tiempo. Las muestras se toman en intervalos definidos (Worch, 2012).

2.2.4 Desorción y Reactivación

Una característica muy importante en la elección de un adsorbente para las aplicaciones industriales es la capacidad de regenerarse (Pham & Lee, 2019). La durabilidad de un adsorbente depende de su capacidad de adsorción, cuando un adsorbente llega a su capacidad máxima de adsorción, se satura, es necesario reemplazarla y esto genera impactos económicos, así como también ambientales. Durante la regeneración las sustancias adsorbidas se desorben de la superficie y se transfieren a la fase adyacente. Todas las condiciones que conducen a una disminución de la adsorción aumentan la capacidad de desorción (Worch, 2012).

La selección del proceso de reactivación depende de los siguientes factores:

- Características de la solución a tratar.
- Objetivos de tratamiento además de la regeneración del adsorbente, como recuperación de sustancias valiosas.
- Naturaleza del adsorbente

- La cantidad y naturaleza de los adsorbatos adsorbidos.
- Eficiencia económica

Dependiendo de la fase donde el adsorbato es transferido se da la desorción gaseosa y la desorción líquida que puede ser desorción por extracción con solvente con fluidos supercríticos o CO₂ supercrítico.

2.2.4.1 Desorción en fase líquida

Esta desorción puede ocurrir si el adsorbente se pone en contacto con una fase líquida en la cual el adsorbato se adsorbe en menor medida que en la fase líquida original. La fase líquida por transferir puede ser un solvente donde el adsorbato sea más soluble que en el agua, o también puede ser una solución acuosa en la que propiedades como la concentración, temperatura, pH influyan en la desorción (Worch, 2012).

2.2.5 Biosorción

Es un proceso físico químico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas, intercambio iónico, interacciones electrostáticas, complejación. Es una adsorción pasiva de sustancias tóxicas una biomasa no viva y no metabolizada (Derco & Vrana, 2018a). En el caso del uso la biomasa muerta como bioadsorbente, cuyo proceso se denomina bioadsorción, el secuestro del adsorbato se realiza independientemente del metabolismo, mediante mecanismos iónicos, químicos o físico. Al utilizar la biomasa viva el proceso se vuelve más complejo debido a la actividad metabólica que se suma a los mecanismos pasivos, llamado bioacumulación donde el adsorbato o contaminantes se adhieren a la célula (Torres, 2020).

Bioacumulación: Es una variante de las técnicas de sorción en las cuales el adsorbente es de origen biológico. Es el proceso por el cual los metales tóxicos o los compuestos orgánicos se unen a las estructuras celulares internas. La bioacumulación solo se puede dar mediante el uso de células metabólicamente activas (Chojnacka, 2009). El

transporte de los contaminantes en este proceso se da mediante dos mecanismos, inicialmente por métodos pasivos (adsorción) y consecuentemente dependiendo del metabolismo, el contaminante es trasladado a través de la membrana celular hasta el interior de la célula (Torres, 2020).

Bioadsorción: Es un proceso fisicoquímico metabólicamente pasivo implicado en la unión de iones metálicos (adsorbato) a la superficie del bioadsorbente de origen biológico. Este proceso incluye el uso de microorganismos, materiales derivados de las plantas, desechos agrícolas o industriales, biopolímeros, etc (Tejada et al., 2015). Es un proceso reversible y rápido que involucra la unión de un ion metálico presente en soluciones acuosas a los grupos funcionales del bioadsorbente, mediante distintos tipos de interacciones tales como intercambio iónico, complejación, coordinación, interacciones electrostáticas, quimisorción, fisorción, microprecipitación y reducción (Khrishna et al., 2018).

Tabla 1

Ventajas y desventajas de la bioadsorción y la bioacumulación

	Bioadsorción	Bioacumulación
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> -Proceso irreversible, rápido y de una sola etapa, la biomasa se puede regenerar. -No necesita nutrientes adicionales. -No requiere mantenimiento y puede ser almacenada por grandes periodos de tiempo sin alteración de sus propiedades como bioadsorbente. -No tiene peligro de toxicidad -Baja cantidad de generación de lodos. -Alta eficiencia. -Bajo costo operativo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Proceso parcialmente reversible. -Es un proceso más eficiente que la adsorción porque los contaminantes pueden incorporarse al interior de la célula. -Existe la posibilidad de biotransformación o biodegradación, aumentando de esta forma la capacidad de eliminar una mayor cantidad de contaminantes.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> -Generalmente no es tan eficiente como la biomasa viva. -Puede generar costos adicionales en el proceso de regeneración. -Rápida saturación. 	<ul style="list-style-type: none"> -Ocurre la biodegradación de la biomasa utilizada. -Es un proceso lento de dos etapas -Necesita un sistema de cultivo, aporte de nutrientes. -El costo principalmente es más elevado.

Fuente: Adaptado de (Khrishna et al., 2018; Torres, 2020)

2.2.5.1 Mecanismos de bioadsorción

Los mecanismos involucrados en la bioadsorción son fisisorción, quimisorción, microprecipitación, intercambio iónico y quelación, estos mecanismos no están relacionados con el metabolismo (Derco & Vrana, 2018). En los mecanismos de interacción con metales, los grupos funcionales mejoran el proceso de bioadsorción; estos grupos funcionales pueden ser: cetonas, aldehídos, amida, aminas aromáticas, imidazol, éteres, sulfonato, carbonilo, sulfhídrico, grupo carboxilo, fosfodiéster, fenólico, imina y grupo fosfatos que pueden atraer y secuestrar iones metálicos (Kumar et al., 2016) y (Khrishna et al., 2018). El mecanismo de bioadsorción puede ser evidenciado por el estudio de espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) (Kumar et al., 2016).

Complejación: Es el mecanismo de formación de complejos donde sucede la unión de dos o más especies. Se pueden formar complejos mononucleares o polinucleares. Los complejos mononucleares solo poseen un centro metálico el cual está unido de varios aniones o ligando; mientras que, el complejo polinuclear posee más de dos centros metálicos que puede tener carga positiva, negativa o neutra dependiendo del número de ligandos que posea. El ion metálico interactúa con los ligandos por medio de enlaces covalentes (Naja & Volesky, 2011).

Coordinación: Es el resultado de la unión que se da entre el átomo central de un complejo cuando está unido a sus vecinos inmediatos por enlaces covalentes, donde este acepta un par de electrones de cada átomo no metálico, átomo coordinador. El enlace formado se denomina enlace coordinado. Los compuestos que tienen tales estructuras se denominan compuestos coordinados (Khrishna et al., 2018).

Quelación: Se denomina quelación al proceso en el cual se forma un anillo de quelato a partir de la unión de un agente quelante con el ion metálico en más de dos sitios disponibles. Un aumento en los sitios de unión aumenta la estabilidad de la estructura (Khrishna et al., 2018).

Intercambio iónico: Es un proceso en el cuál sucede un intercambio de iones, donde los iones del adsorbente son reemplazados por los iones de la solución. Es uno de los principales mecanismos en la bioadsorción (Jia et al., 2021).

Precipitación: Es un proceso de formación de sólidos durante la adsorción de iones metálicos, trabaja de forma cooperativa con la interacción electrostática, el intercambio iónico y la complejación en la superficie del adsorbente (Dubey et al., 2021).

Los factores que caracterizan estos mecanismos (Khrishna et al., 2018).

- Las características químicas, estereoquímicas y de coordinación de los iones metálicos como el peso molecular, el radio iónico y el estado de oxidación de las especies metálicas objetivo.
- Propiedades del bioadsorbente; estructura y naturaleza.
- Tipo de sitio de unión (ligando biológico).
- Parámetros del proceso como pH, temperatura, concentración del sorbato y bioadsorbente, tamaño de partícula del adsorbato.
- Disponibilidad de los sitios activos.

2.2.5.2 Factores que afectan la bioadsorción

De acuerdo con (Torres, 2020):

- Temperatura: Para el proceso de bioadsorción es importante investigar la temperatura óptima del proceso que generalmente puede estar entre 20 y 35°C. Las altas temperaturas pueden afectar al bioadsorbente.

- pH: El pH afecta la carga de los grupos funcionales presentes en el bioadsorbente; por tanto, la cantidad de metales adsorbidos. Cuanta más carga negativa tenga el bioadsorbente, mayor será la cantidad de metal adsorbido. A pH más bajos, los iones hidrógeno y los iones metálicos compiten por los sitios de unión y a pH más altos sucede la precipitación de iones metálicos formando hidróxidos y reduciendo así la cantidad de metal adsorbido.
- Naturaleza del bioadsorbente: Tipo y cantidad de grupos funcionales; así como también la porosidad del bioadsorbente (La microporosidad disminuye la capacidad de bioadsorción y la mesoporosidad la incrementa).
- Relación superficie/ volumen: Aumenta el contacto del sorbato con el solvente.
- Concentración de la biomasa.
- Velocidad de agitación.
- Concentración inicial de los iones metálicos y presencia de otros contaminantes que puedan hacer competencia.
- Afinidad del metal por el bioadsorbente.

2.2.6 Técnicas Instrumentales

2.2.6.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica instrumental utilizada en química ciencia de materiales que permite analizar vibraciones moleculares de muestras sólidas, líquidas y gaseosas (Wade, 2011). Esta excitación vibracional es alcanzada al hacer pasar una fuente de radiación de banda ancha en la región del infrarrojo que va generalmente desde los $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{ a }50\text{ }\mu\text{m}$) por una muestra, esta radiación interactúa con los enlaces de las moléculas de la muestra y algunas longitudes de ondas son absorbidas por las vibraciones moleculares de estas (Lin-Vien et al., 1991). El proceso de absorción IR involucra la absorción de energía por parte de la molécula, solo si la vibración provoca un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración para la molécula (Coates, 2000).

El espectro infrarrojo que representa la cantidad de luz absorbida respecto de una longitud de onda específica se obtiene trazando la intensidad (absorbancia o transmitancia) en las ordenadas, respecto al número de onda en las abscisas (Larkin, 2011). Este espectro generado brinda información sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, debido a que cada grupo funcional tiene vibraciones características vibracionales que se reflejan en el espectro (Coates, 2000).

Reflectancia total atenuada (ATR)

Es una tecnología de la espectroscopia infrarroja muy utilizada, ya que permite un análisis limpio de las muestras líquidas y sólidas. En el ATR, la energía luminosa pasa a través de un material óptico, un elemento óptico conocido como elemento de reflexión interna (IRE), y se refleja cuando encuentra una interfaz con un material de bajo índice de reflexión (Robinson et al., 2005). El sensor mencionado tiene las siguientes características: Es ópticamente transparente a determinada frecuencia de energía; con el objetivo de que el material del sensor absorba la mínima cantidad de radiación. El material del que está

elaborado tiene un índice de reflexión superior al medio circundante para permitir la reflexión interna. En el IRE (Milosevic, 2004). La cantidad de luz reflejada depende del ángulo de incidencia en la interfaz. Cuando el ángulo de interfaz es más grande que el ángulo crítico, que depende de la relación entre los dos índices de refracción, la reflexión completa de la luz ocurre en la interfase que es la superficie entre el IRE y la muestra. La reflectancia ocurrida provoca una onda evanescente que se extiende más allá de los límites del IRE y penetra la muestra a una profundidad entre 0.5 y 5 μm . La radiación adsorbida por la muestra permitirá que la onda evanescente se atenúe, hasta que luego de varias reflexiones en el IRE, el haz de luz abandona el cristal y se registra en el detector (Blum & John, 2011).

2.2.6.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una herramienta que permite la observación y la caracterización de materiales en escala nanométrica a micrométrica (Goldstein et al., 2003).

En el SEM, el área a examinar se irradia con un haz de electrones finamente focalizado haciendo un barrido por toda la superficie de la muestra, luego de estas interacciones se generan varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones de Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc.) las cuales son colectadas por un detector específico por cada tipo de ellas para obtener las imágenes y la composición química de la superficie. SEM proporciona información sobre la estructura, composición y defectos superficiales de los materiales analizados. Se utiliza para crear imágenes de materiales como metales, aleaciones, cerámicas, polímeros, minerales rocosos, superficies fracturadas, muestras biológicas, etc. Pueden medir muestras tanto conductoras como no conductoras, muestras secas o húmedas (Ul-Hamid, 2018).

La tecnología SEM se utiliza incluso para realizar análisis químicos cuantitativos en muestras sólidas a niveles micrométricos utilizando rayos X característicos, este objetivo

se logra mediante un instrumento para el análisis químico localizado de muestras sólidas, denominado: Microanalizador de sonda electrónica (EPMA). Cuando se mide en función de la energía, se utiliza un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) y cuando se mide en función de la longitud de onda, se utiliza un espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WDS) (González & Noguez, 2006).

Figura 5

Microscópio electrónico ZEISS EVO MA10 / CEMAT-UNI



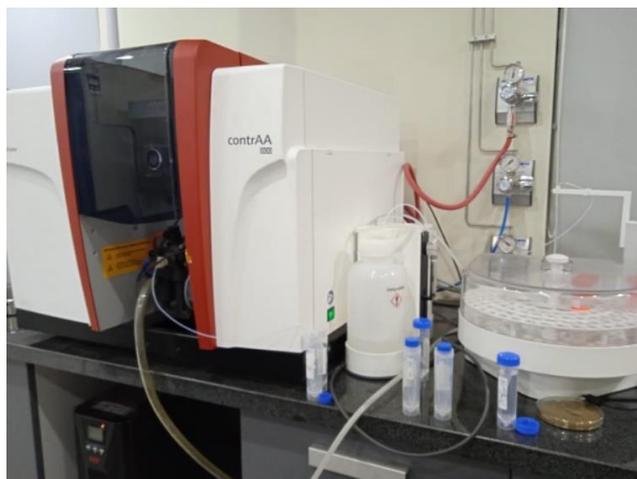
2.2.6.3 Absorción atómica

La absorción atómica (AAs) es una técnica en el cual los átomos en estado gaseoso y fundamental pasan al estado excitado superior absorbiendo radiación electromagnética en una cantidad proporcional a la cantidad de átomos en la muestra (Ebdon et al., 1998). Los electrones en un átomo se encuentran en varios niveles de energía. Si al átomo se le aplica una energía equivalente a su propia longitud de onda única, la energía podrá ser absorbida por el átomo y un electrón externo será promovido a una configuración menos estable o al estado excitado, para regresar nuevamente al estado estable emitiendo una radiación equivalente a la cantidad de energía absorbida cuando este átomo alcanzó el estado excitado (Beaty & Kerber, 1993).

El proceso para conseguir que la muestra alcance las condiciones para absorber energía en su estado gaseoso fundamental ocurre de la siguiente manera. Un nebulizador neumático aspira la muestra que se encuentra en forma de iones en solución acuosa y la convierte en aerosol dentro de la cámara de mezcla, esta se junta con el gas de combustión y con el gas oxidante para salir por el quemador, al entrar en contacto con una chispa se enciende la llama donde ocurre la atomización. En la llama ocurre un proceso complejo de procesos interconectados, primeramente, comienza con la desolvatación del aerosol, en la que el disolvente se evapora para obtener un aerosol molecular que es una mezcla de la sal (sólido) y el gas, esta mezcla se volatiliza para obtener las moléculas en estado gaseoso. La disociación de la mayor parte de estas moléculas produce un gas atómico. Este átomo que se encuentra en su estado gaseoso fundamental dentro de la llama absorbe energía de la fuente de radiación de luz hasta llegar al estado excitado y el detector contabiliza la energía restante luego de la absorción. Debido a la alta energía que recibe los átomos es posible que este se vuelva a ionizar para producir cationes y electrones, alcancen el estado basal y se exciten nuevamente para absorber energía. También es posible la formación de otras moléculas y átomos debido a la presencia de los gases de combustión que interaccionan con otras sustancias de la muestra, etc. (Skoog, 1992) y (Analytik Jena , 2021).

Figura 6

Equipo de absorción Atómica: contraAA 800F / CIMATEC



Capítulo III: Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Materiales, reactivos y equipos

Reactivos:

- Estándar de Cd 1000 mg/L para AAs (nitrato de cadmio en HNO₃ 0,5 mol/l), Scharlab
- Ácido nítrico concentrado 65% PA, Merck
- EDTA puro al 98% PA, Merck
- Hidróxido de sodio en perlas, Merck
- HCl 37% fumante PA, Merck

Materiales

- Tubo de plástico de 50 ml
- Tubos de plástico de base cónica de 15 ml
- Fiola de 10, 50, 100 a 500 ml
- Papel de filtro Whatman N°42
- Espátula de metal
- Bagueta
- Embudo
- Luna de reloj
- Probeta de 50 ml
- Frascos herméticos de vidrio
- Frascos de plástico de 200 ml, 1 L
- Micropipeta de 100 – 1000 uL y de 10 a 100ul
- Jeringas de 10 ml
- Filtros de jeringa de 45 um
- Vasos de precipitado de 300 ml, 500 ml, 50 ml
- Parafilm
- Barra magnética

Equipos

- Agitador orbital Wisd SHO-2D
- Agitador magnético IKA RT-15
- Estufa Ecocell 111L con ventilación natural
- Balanza analítica Boeco
- Tamices con número de malla desde 70, 80 y 100 marca Endecotts
- Molino de cuchillas para moler café
- Centrifuga K-Model: Universal centrifuge PLC-012E
- pH metro Si Analytics Lab 855, electrodo: BlueLine 24 pH IDS
- Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR, Bruker, Alpha II)
- Microscopio electrónico ZEISS EVO MA10
- Evaporador EMS 250 de marca Microscopy Electron Science
- Espectrómetro de absorción atómica CONTRA 800 F Analytik Jena

3.2 Recolección e identificación de la *B. nigra*

3.2.1 Recolección de la especie vegetal

La especie vegetal *B. nigra* fue recolectada en el departamento de Ancash, provincia de Yungay, distrito de Mancos en la localidad de Utupampa, el día 22 de marzo del 2022.

Figura 7

A la izquierda, *B. nigra* en su lugar de origen y a la derecha, recolectada.



3.2.2 Caracterización de la especie vegetal

La especie *B. nigra* fue identificada por la Blga. Rocío del Pilar Rojas Gonzales en la Institución Científica Herbario Selva Central Oxapampa, HOXA de la estación biológica Jardín botánico de Missouri, el día 18 de abril del 2022.

Nombre científico: *Brassica nigra* (L.) W.D.J. Koch

Familia: BRASSICACEAE

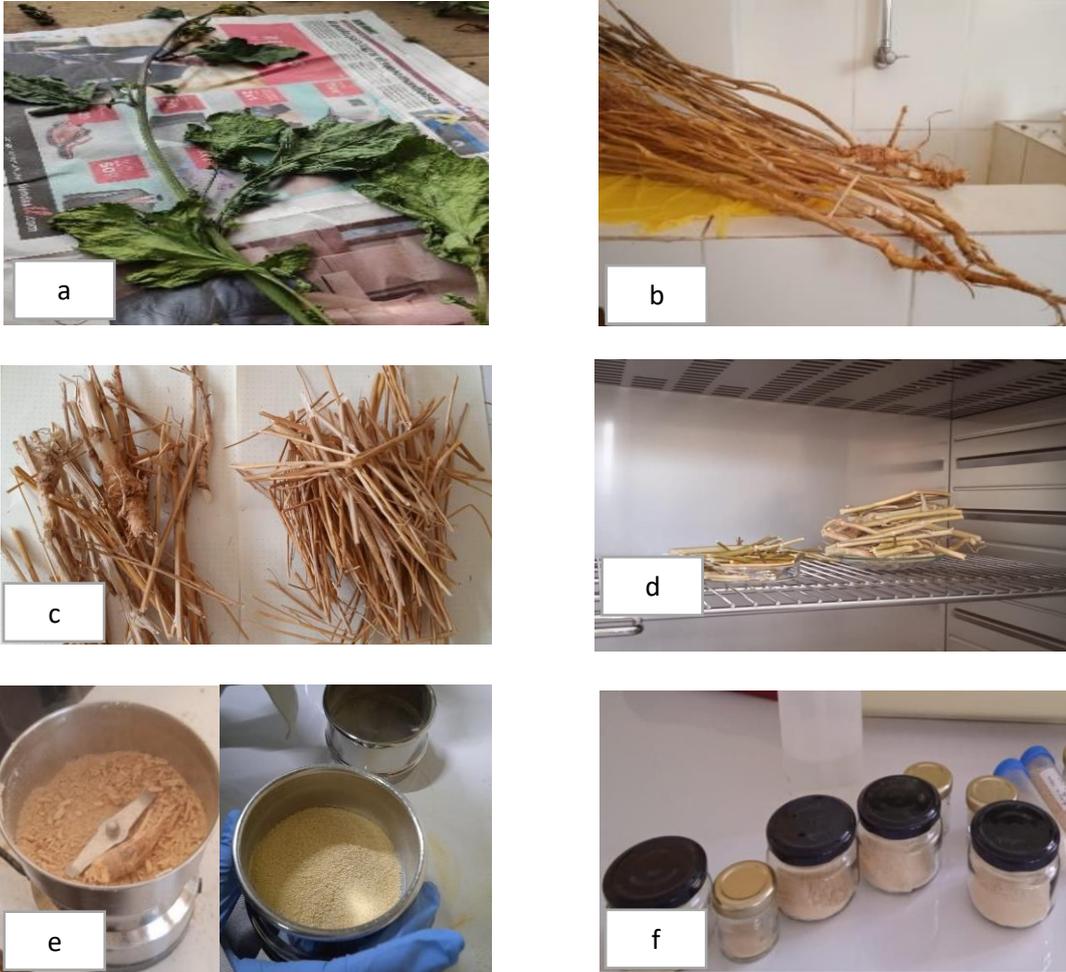
Género: *Brassica*

3.3 Tratamiento de la biomasa

1. Se lavó la especie vegetal *B. nigra* con agua de caño hasta eliminar residuos de tierra y dejar secar al aire libre por dos semanas aproximadamente hasta que las hojas se desprendan del tallo como muestra la Figura 8a.
2. Se recolectó la planta seca sin hojas y se lavó al menos tres veces con agua desionizada como se observa en la Figura 8b y se dejó secar al aire libre en una superficie limpia por aproximadamente 2 días, Figura 8c.
3. Se secó los tallos y ramas en la estufa a 90°C durante 24 horas, Figura 8d, para luego molerlas utilizando un molinillo con aspas, Figura 8e.
4. Se tamizó la biomasa obtenida utilizando mallas de número: ASTM N ° 70, 80 y 100 y luego se almacenó en recipientes de vidrio herméticos rotulados en la parte inferior. Estos productos obtenidos son el bioadsorbente a diferentes tamaños de partícula que se utilizó en todo el desarrollo de la parte experimental, Figura 8f.

Figura 8

Tratamiento de la biomasa a) Planta *B. nigra* secando al aire libre, b) Tallos y raíces lavados con agua desionizada, c) Tallos y raíces secando al aire libre, d) Tallos y raíces secando en la estufa a 90°C, e) Molienda y tamizado de la biomasa y f) Almacenamiento del bioadsorbente a temperatura ambiente según el tamaño de partícula.



3.4 Caracterización del bioadsorbente

3.4.1 Análisis de los grupos funcionales por la técnica FTIR-ATR.

Para determinar los posibles grupos funcionales que fueron responsables de la captación de iones Cd(II) de las soluciones acuosas se utilizó la técnica de FTIR-ATR. Este análisis instrumental se aplicó al bioadsorbente, secado y molido con un tamaño de partícula menor que $150\ \mu\text{m}$, antes y después del proceso de adsorción. Para realizar este análisis se volvió a secar el bioadsorbente que teníamos almacenado a 95°C por una hora para asegurarnos que no haya un porcentaje de humedad alto que no permita una buena lectura.

3.4.2 Análisis de la superficie de las muestras de *B. nigra* por SEM y EDS.

Para realizar la caracterización de la superficie del bioadsorbente, antes y después del proceso de adsorción de Cd(II) se hace uso del SEM y EDS. El material analizado es el bioadsorbente con un tamaño menor que 150 μm antes y después del proceso de bioadsorción.

Para realizar el análisis de la composición química del bioadsorbente en una determinada superficie fue necesario realizar un recubrimiento por evaporación con carbón; debido a que la muestra, bioadsorbente de *B. nigra*, no es un material conductor. En este proceso de recubrimiento por carbón; se calienta un hilo de carbón trenzado al hacer circular una corriente sobre ella con el objetivo de evaporar el carbón y como resultado se recubre la muestra.

3.5 Procedimiento de adsorción experimental general

El proceso fue realizado de acuerdo con las siguientes etapas:

1. Las muestras se prepararon a partir de una solución estándar de Cd(II) a 1000 mg/L en ácido nítrico, obteniéndose soluciones a concentraciones iniciales de Cd(II) específicas requeridas; revisar el Anexo 1, Tabla 20. Luego, para cada caso se reguló el pH a un grado de acidez específico; revisar la consideración “a” de esta sección.
2. Las muestras preparadas se colocaron en tubos de 50 ml y las soluciones de referencia en tubos cónicos de 15 ml; revisar la consideración “b” de esta sección.
3. A los tubos de 50 ml se agregaron cierta cantidad del bioadsorbente preparado con cierto tamaño de partícula.
4. Los tubos se agitaron a 200 rpm por un intervalo de tiempo dependiendo del tipo de estudio realizado, ver Figura 9b.
5. Se centrifugó las muestras inmediatamente luego de la agitación.

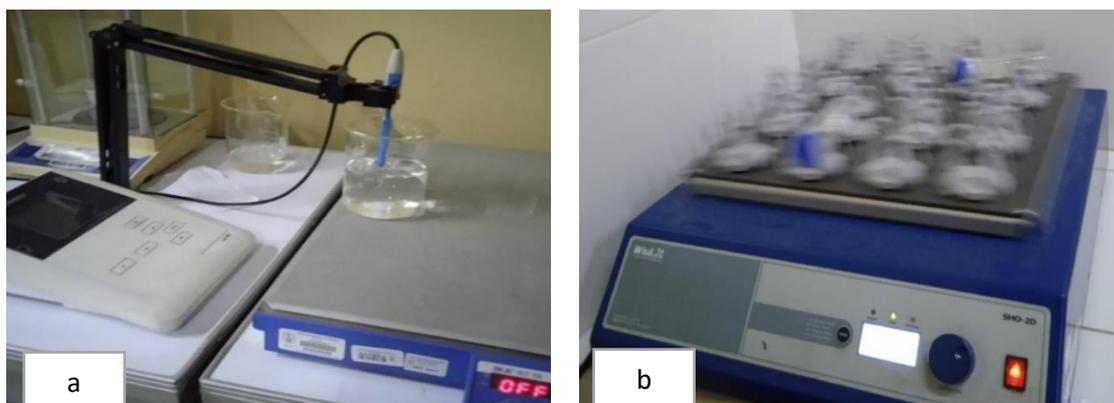
6. Se separó alícuotas de aproximadamente 10 ml de la solución sobrenadante, con una jeringa adaptada a un filtro en caso se tuviese partículas suspendidas, en los tubos cónicos de 15 ml. Las soluciones obtenidas representan el remanente de Cd(II) luego del proceso de bioadsorción.

Consideraciones para el procedimiento de adsorción:

- a) Para regular el pH de ser necesario (etapa 1), se utilizó ácido nítrico al 1% e Hidróxido de sodio 0.1 N, 1N y 5N, ambos reactivos de grado q.p. este procedimiento se realizó con un sistema que consistió en la colocación del vaso de precipitado que contenía la solución sobre una plancha de agitación. Dentro de la solución se colocó una barra magnética, ver Figura 9a.
- b) Para todos los estudios se separó una solución de referencia. Una vez preparada la solución a una concentración y pH específico, y antes de adicionar el adsorbente. Esto debido a que, al regular la concentración de pH, el aumento de unas gotas de solución ácida o básica era un factor que alteraba la concentración inicial del analito en la muestra. La medición del contenido de Cd(II) en esta solución de referencia nos daba el contenido real de Cd(II) inicial antes del proceso de bioadsorción.
- c) Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Figura 9

Procedimiento de adsorción. a) Sistema de regulación de pH, b) Agitación de las muestras durante la bioadsorción.



3.6 Medición de la concentración de Cd(II) en la solución por AAs

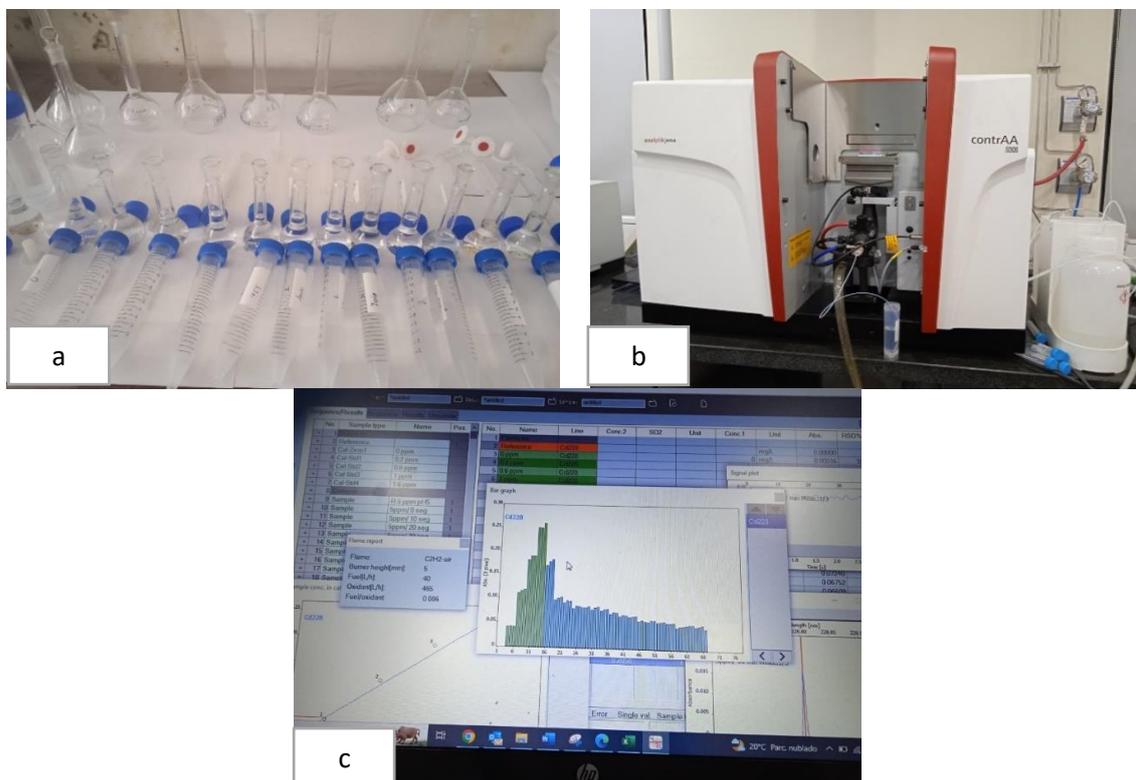
En este trabajo se utilizó un equipo de absorción atómica de alta resolución con fuente de radiación continua, ContrAA 800F de Analytik Jena, que está configurado de la siguiente manera: Una fuente de radiación (lámpara de arco corto de xenón), atomizador (sistema mechero pulverizador, tecnología de flama), monocromador (alta resolución) y un detector (dispositivo de carga acoplada, CCD). La longitud de onda aplicada a la medición fue de 228 nm. La llama utilizada fue una mezcla de aire y gas acetileno cuyo flujo usado fue de 40 y 465 L/h respectivamente y la altura y longitud del quemador fue de 5 mm y 50 mm respectivamente.

Para medir la concentración final de Cd(II) en la solución se diluyó la muestra con ácido nítrico al 1% de tal forma que su concentración esté dentro del rango óptimo, cuando la curva de calibración del Cd(II) tenga un comportamiento lineal que es aproximadamente entre 0.2 ppm a 1,8 ppm; y para esto se asumió que el porcentaje de remoción fue nulo, ver Anexo 1, Tabla 22. Observación: Para diluir las muestras en los límites requeridos no se utilizó diluciones sucesivas; para ello, se contó con micropipetas, ver Figura 10a.

1. Se preparó una curva de calibración de 0.2 ppm, 0.6 ppm, 1 ppm, 1.6 ppm y 1.8 ppm, ver Anexo 1, Tabla 21.
2. Se generó el método de medición en el software del equipo ContrAA 800 F, se tomó como blanco la solución de ácido nítrico al 1% y se midió en forma manual, ver Figura 10b.
3. Se realizó el análisis de datos obtenidos asegurándose de que los resultados se encuentren dentro del rango de la curva de calibración, ver Figura 10c.

Figura 10

Procedimiento de medición de contenido de Cd(II). a) Dilución de las muestras con Cd(II) remanente luego del proceso de bioadsorción, para su medición por AAs, b) Medición del blanco por la técnica de llama y c) Software del equipo donde se visualiza un gráfico de barras (las barras verdes representan las señales de la curva de calibración y las azules, las muestras).



3.7 Estudio de los efectos de parámetros en la bioadsorción

Las metodologías utilizadas en este trabajo para evaluar los efectos de la variación de pH, tamaño del bioadsorbente, y dosis del bioadsorbente; corresponden a “procesos de adsorción por lotes” descrito en la sección 2.2.1.1. y se basa también en los trabajos de Cadenas (2018) y Deshmukh & Talokar (2011). Los parámetros de operación tales como: la temperatura, el tiempo y velocidad de agitación, dosis de adsorbente y concentración inicial del analito, fueron estudiados realizando pruebas experimentales previas que tomaron como punto de referencia diferentes artículos para remoción de metales pesados de soluciones acuosas como los trabajos de Cadenas (2018), (Yu et al., 2020) y (Lara et al., 2013).

Para estudiar el efecto de los parámetros de bioadsorción, en los tres casos, se preparó soluciones acuosas de Cd(II) a concentraciones de 5 ppm, 10 ppm y 20 ppm. En la Tabla 2, 3 y 4 se observa resumidamente el diseño de experimentación para cada parámetro. La operación de agitación del adsorbente con el adsorbato en solución fue de 2 horas y a 200 rpm para los tres estudios. Finalizando el proceso de adsorción en cada caso, se llevó a centrifugación por un tiempo de 9 min y seguidamente se tomó una alícuota de aproximadamente 10 ml con la ayuda de una jeringa y fue transferida en tubos de 15 ml pasando por un filtro de jeringa de 45 μm para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

Tabla 2

Diseño del estudio del efecto de la variación del pH

Concentración Cd(II) (ppm)	5			10			20		
pH	2.00	4.00	5.00	2.00	4.00	5.00	2.00	4.00	5.00
Tamaño de partícula (μm)	x<150			x<150			x<150		
Dosis adsorbente (mg)	50.00			50.00			50.00		

Tabla 3

Diseño del estudio de efecto de la variación de tamaño de partícula

Concentración Cd(II) (ppm)	5			10			20		
Tamaño de partícula (μm)	180<x<212	150<x<180	x<150	180<x<212	150<x<180	x<150	180<x<212	150<x<180	x<150
pH	5.00			5.00			5.00		
Dosis adsorbente (mg)	50.00			50.00			50.00		

Tabla 4

Diseño del estudio de la variación de la dosis del adsorbente

Concentración Cd(II) (ppm)	5			10			20		
Dosis adsorbente (mg)	30.00	50.00	100.00	30.00	50.00	100.00	30.00	50.00	100.00
pH	5.00			5.00			5.00		
Tamaño de partícula (μm)	x<150			x<150			x<150		

3.6.1 Estudio del efecto de pH en la bioadsorción.

Preparación de las soluciones acuosas de Cd(II) a concentraciones iniciales aproximadas de 5 ppm a pH=2, pH=4 y pH=5.

Se preparó 250 ml de solución acuosa de Cd(II) a 5 ppm. Se transfirió esta solución a un vaso de precipitado de 300 ml y se llevó a pH=2. Se tomó 60 ml de esta solución (10 ml para la solución de referencia y 50 ml para el proceso de bioadsorción). La solución restante se llevó a pH=4 y se tomó 60 ml (10 ml para la solución de referencia y 50 ml para el proceso de bioadsorción). Finalmente, la solución restante se llevó a pH = 5 y se tomó 10 ml para la solución de referencia, 50 ml para el proceso de bioadsorción.

Para la concentración de 5 ppm, en total obtenemos 6 tubos, 3 tubos con las soluciones de referencia y 3 tubos con las soluciones para el proceso de bioadsorción, a pH=2, pH= 4 y a pH=5. A cada uno de estos se le agregó 50 mg de bioadsorbente de un tamaño de partícula menor que 150 μm y se llevaron a agitación constante. Luego se centrifugó, filtró para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

3.6.2 Estudio del efecto de tamaño de partícula.

Preparación de las soluciones acuosas de Cd(II) a concentraciones iniciales aproximadas de 5 ppm. Tamaños de partícula: $180\mu\text{m} < x < 220 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m} < x < 180 \mu\text{m}$ y $x < 150 \mu\text{m}$.

Se preparó 250 ml de solución acuosa de Cd(II) a 5 ppm. Se transfirió esta solución a un vaso de precipitado de 300 ml y se llevó a pH=5. Alcanzado este grado de acidez, se dispuso de 3 tubos de plástico de 50 ml para el proceso de bioadsorción y uno de 15 ml para la solución de referencia y se llenó cada uno de dicha solución. Seguidamente para empezar el proceso de bioadsorción, a cada tubo se le añadió 50 mg de bioadsorbente; al primero, 50 mg de bioadsorbente con un tamaño de partícula: $180\mu\text{m} < x < 220 \mu\text{m}$; al segundo, con 50 mg de bioadsorbente con un tamaño de partícula: $150 \mu\text{m} < x < 180 \mu\text{m}$; y finalmente al tercero, 50 mg de bioadsorbente con un tamaño de partícula: $x < 150 \mu\text{m}$ y se

llevaron a agitación constante. Luego se centrifugó, filtró para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

3.6.3 Estudio del efecto de la dosis del adsorbente

Preparación de las soluciones acuosas de Cd(II) a concentraciones iniciales aproximadas de 5 ppm. Las dosis de adsorbente a variar son: 30 mg, 50 mg y 100 mg en 50 ml de solución acuosa.

Se preparó 250 ml de solución acuosa de Cd(II) a 5 ppm. Se transfirió esta solución a un vaso de precipitado de 300 ml y se llevó a pH=5. Alcanzado este grado de acidez, se dispuso de 3 tubos de plástico de 50 ml para el proceso de bioadsorción y uno de 15 ml como solución de referencia y se llenó cada uno de dicha solución. Seguidamente para empezar el proceso de bioadsorción se añadió el bioadsorbente con un tamaño de partícula $x < 150 \mu\text{m}$ a cada tubo de la siguiente manera: De los 3 tubos, al primero se le añade 30 mg, al segundo 50 mg; y al tercero, 100 mg de bioadsorbente y se llevaron agitación constante. Luego se centrifugó, filtró para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

3.7 Estudio de la cinética, equilibrio y desorción

Las metodologías utilizadas para el estudio de la cinética, equilibrio y la desorción están descritas en la sección: 2.2.2.1, 2.2.3.3, y 2.2.4.1. La elección de los eluyentes fue de acuerdo con la disponibilidad de reactivos y tomando en cuenta otros trabajos de investigación realizados por Cadenas (2018), Kordialik (2010) y Yin et al. (2001). El tiempo de agitación para alcanzar el equilibrio en adsorción fue determinado gracias a ensayos experimentales previos, y la velocidad de agitación 200 rpm.

3.7.1 Estudio de la cinética de bioadsorción

Se preparó 1L de solución acuosa de Cd(II) a 5 ppm. Se vertió en un vaso de precipitado de 1L y se llevó a pH=5. Alcanzado este grado de acidez, se dispuso de 20 tubos de plástico de 50 ml y se llenó cada uno de dicha solución.

Para empezar el proceso de bioadsorción, a cada tubo se le añadió 50 mg de bioadsorbente con un tamaño de partícula de $x < 150 \mu\text{m}$, excepto a un tubo que se utiliza como solución de referencia.

Todos los tubos se llevaron a agitación constante a 200 rpm por los siguientes intervalos de tiempo: 10 s, 20 s, 30 s, 45 s, 60 s, 90 s, 120 s, 180 s, 300 s, 420 s, 600 s, 900 s, 1380 s, 1800 s, 3600 s, 5400 s, 7200 s y 12000 s. Finalizado el proceso de bioadsorción en cada intervalo de tiempo correspondiente, se tomó de forma inmediata una alícuota de 10 ml con la ayuda de una jeringa y fue transferida en tubos de 15 ml pasando por un filtro de jeringa de $45 \mu\text{m}$ para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

Se realizó el mismo proceso a una concentración de 20 ppm.

3.7.2 Estudio del equilibrio

Para el estudio del equilibrio se preparó soluciones diluidas de Cd(II) a las concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm y 100 ppm; usando 50 mg de bioadsorbente con un tamaño de partícula de $x < 150 \mu\text{m}$.

Para ello se preparó 200 ml de solución acuosa de Cd(II) a 5 ppm. Se transfirió esta solución a un vaso de precipitado de 300 ml y se llevó a pH=5. Alcanzado este grado de acidez, se dispuso de 3 tubos de plástico de 50 ml y se llenó cada uno de dicha solución. Seguidamente, para empezar el proceso de bioadsorción a cada tubo se le añadió el bioadsorbente con un tamaño de partícula de $x < 150 \mu\text{m}$, excepto al tubo que se utiliza como solución de referencia.

Todos los tubos se llevaron a agitación constante a 200 rpm por 4 horas. Finalizada el proceso de bioadsorción, se tomó de forma inmediata una alícuota de 10 ml con la ayuda de una jeringa y fue transferida en tubos de 15 ml pasando por un filtro de jeringa de $45 \mu\text{m}$ para su posterior análisis de contenido de Cd(II).

3.7.3 Desorción

Para el estudio de la desorción se utilizó los siguientes eluyentes: HNO₃, HCl, EDTA y NaOH; todos a 0.1N.

Para ello, se preparó 250 ml de solución acuosa de Cd(II) a 15 ppm. Se transfirió esta solución a un vaso de precipitado de 300 ml y se llevó a pH=5. Alcanzado este grado de acidez, se dispuso de 5 tubos de plástico de 50 ml y se llenó cada uno de dicha solución. Seguidamente para empezar el proceso de bioadsorción a cada tubo se le añadió 50 mg del bioadsorbente con un tamaño de partícula de $x < 150 \mu\text{m}$, excepto a un tubo que se utiliza como solución de referencia.

Todos los tubos se llevaron a agitación constante a 200 rpm por 2 horas. Finalizada el proceso de adsorción, se llevó a centrifugación por un tiempo de 9 min, seguidamente se tomó una alícuota de 10 ml de la solución sobrenadante de cada tubo con la ayuda de una jeringa y se vertieron en tubos de 15 ml pasando por un filtro de jeringa de 45 μm para su posterior análisis del contenido de Cd(II). Seguidamente se dispuso a filtrar el contenido restante de cada tubo de 50 ml con la finalidad de recuperar el bioadsorbente (para la filtración se utilizó papel Whatman de 45 μm). El bioadsorbente obtenido de cada tubo se llevó a secar a la estufa a una temperatura de 90°C por 3 horas.

Se dispuso de 4 tubos de 50 ml cada uno conteniendo los siguientes reactivos de desorción: HNO₃, HCl, EDTA y NaOH. Una vez seco el bioadsorbente se introdujo correspondientemente en cada uno de los reactivos de desorción. Se llevó a agitación de 200 rpm por un intervalo de tiempo de dos horas. Se llevó a una centrifugación por un intervalo de tiempo de nueve minutos y finalmente se tomó una alícuota de 10 ml de la solución con la ayuda de una jeringa y fue transferido en tubos de 15 ml pasando por un filtro de jeringa de 45 μm para su posterior análisis del contenido de Cd(II).

Capítulo IV: Resultados y discusión de resultados

4.1 Resultados

4.1.1 Determinación de la humedad del bioadsorbente preparado

Para la determinación de la humedad se tomó una muestra de 1g del bioadsorbente preparado de *B. nigra* y se llevó a la estufa a una temperatura de 105°C hasta que el peso se hizo constante. El ensayo se realizó por duplicado, resultando que la muestra tenía un porcentaje humedad de 8.703%.

4.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

Los espectros vibracionales en la región del infrarrojo fueron obtenidos a partir de la muestra del bioadsorbente antes y después del proceso de adsorción. La tabla 5 representa datos extraídos de la bibliografía de acuerdo con varios trabajos de investigación consultados referente a estudios de bioadsorción con diferentes adsorbentes. La intención es relacionar las bandas del espectro del bioadsorbente *B. Nigra* con los grupos funcionales correspondientes.

Tabla 5

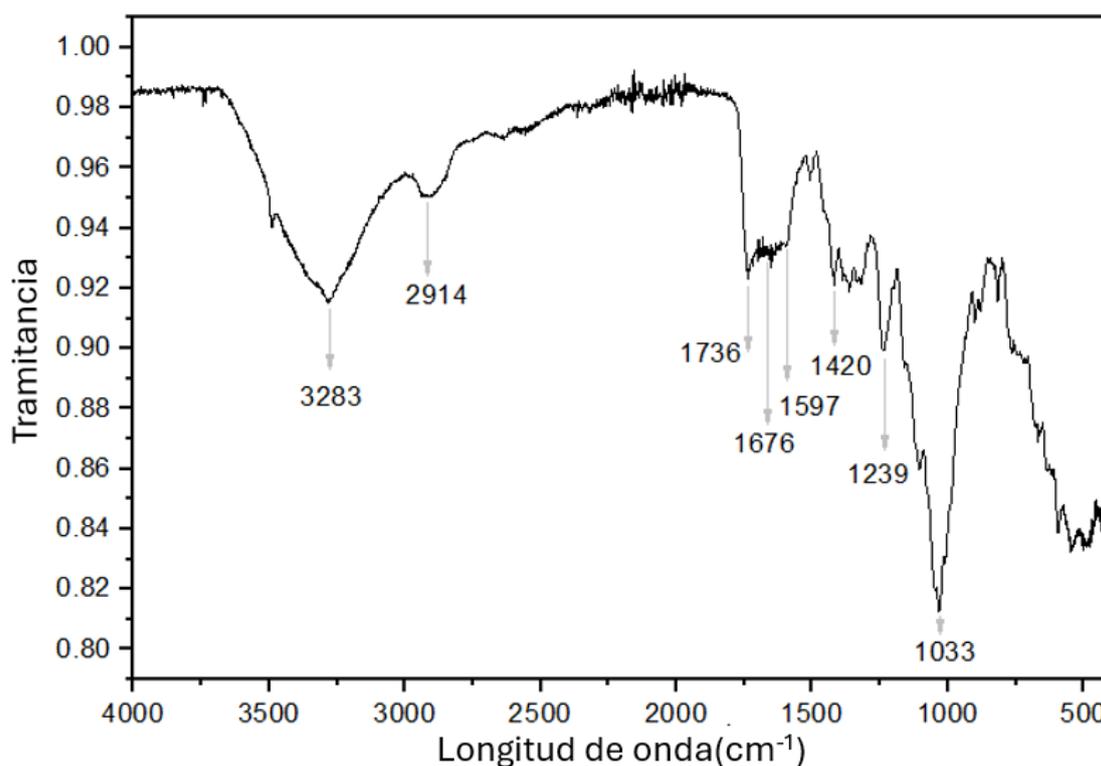
Datos extraídos para la identificación de los grupos funcionales en la región IR

Grupo Funcional	Región	Intensidad	Comentarios
	cm ⁻¹	IR	
Compuestos del grupo hidroxilo, O-H	3300-2500	w-m	Parte de ácidos carboxílicos -COOH
Alcano, C-H	2945-2880	m-s	Vibración de Tensión
Ácido carboxílico, C=O	1740-1700	vs	Vibración de Tensión
Amida secundaria, -CO-N-	1680-1630	s	Vibración de Tensión
Amina primaria saturada, N-H	1650-1580	m-s	Amplio, Vibración de tijeras.
Ácidos carboxílicos, -COOH (dímero)	1440-1395	w	Deb. vib estiramiento C-O y deformación O-H C-O a veces un doblete
	1320-1210	m-s	
Compuestos con SO ₂ , ión sulfato SO ₄ ²⁻	1130-1080	vs	
	1065-955	w	
Éter cíclico	1270-1030	s	Tensión simétrica C-O-C
Anhídridos de ácido carboxílico, -CO-O-CO	1310-1210	s	Vibración de Tensión, C-O-C
	1135-980	s	Vibración de Tensión, C-O-C

Nota: Donde: w: débil, m: medio, vs: muy fuerte, s: fuerte. De Socrates, 2001.

Figura 11

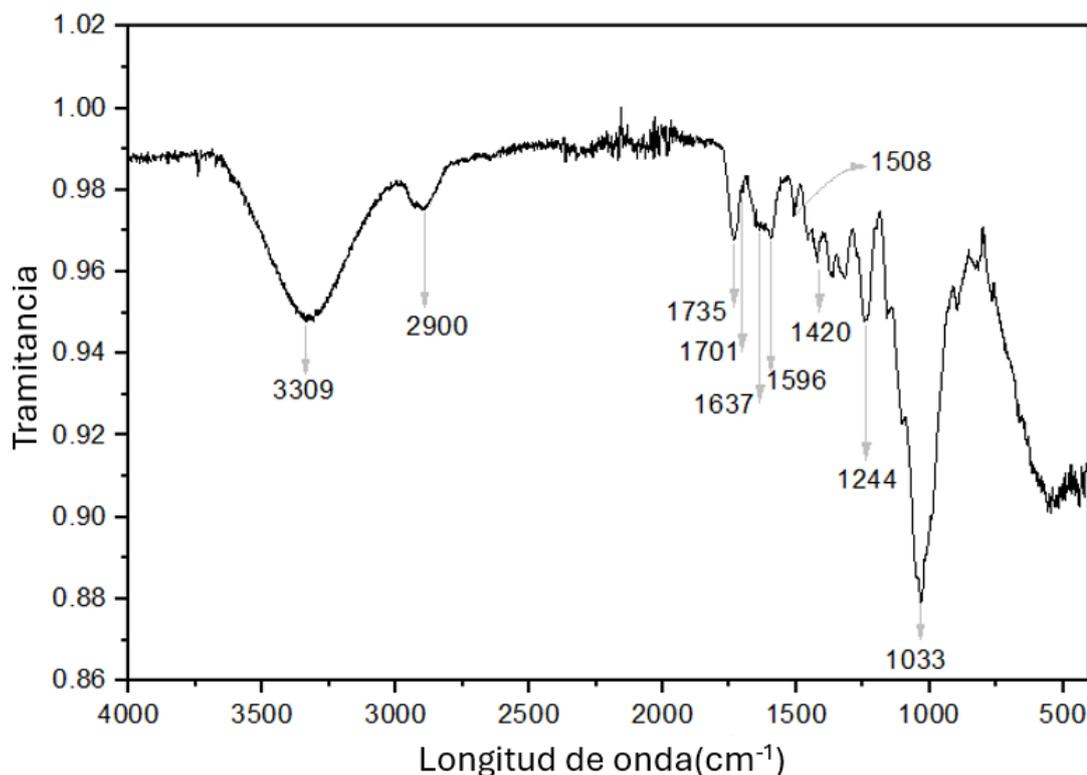
*Espectro vibracional en la región del infrarrojo del bioadsorbente de *B. nigra* antes del proceso de adsorción*



Como muestra en la Figura 11, la amplia banda alrededor de 3283 cm^{-1} , podría indicar que se trata del grupo hidroxilo, O-H. La banda observada a 2914 cm^{-1} es asignado a la vibración de tensión al grupo de alcanos, C-H. Por otro lado; la banda a 1736 cm^{-1} , puede ser asignada a las vibraciones de tensión del ácido carboxílico C=O; la banda a 1676 cm^{-1} , podría corresponder al grupo amida secundaria -CO-N-; la banda en 1597 cm^{-1} , podría corresponder al grupo de la amina primaria N-H; la banda a 1420 cm^{-1} puede ser asignada a la combinación de la vibración de tensión de C-O y deformación de O-H. La banda a 1239 cm^{-1} presente puede asignarse a la vibración de los ácidos carboxílicos, -COOH, o también puede corresponder al pico de éter cíclico. Finalmente, la intensa banda a 1033 cm^{-1} puede ser asignada al grupo anhídrido de ácidos carboxílicos o al de un éter cíclico.

Figura 12

*Espectro vibracional en la región del infrarrojo del bioadsorbente de *B. nigra* después del proceso de adsorción*



Como muestra en la Figura 12, la amplia banda alrededor de 3309 cm^{-1} , podría indicar la existencia de grupos hidroxilos, O-H. La banda observada a 2900 cm^{-1} , podría ser asignada a la vibración de tensión del grupo de alcanos, C-H. Por otro lado; la banda observada a 1735 cm^{-1} y a 1701 cm^{-1} podrían corresponder a las vibraciones de tensión asignada al ácido carboxílico C=O; la banda a 1637 cm^{-1} , podría asignarse al grupo amida secundaria -CO-N-; la banda en 1596 cm^{-1} , podría corresponder al grupo de la amina primaria N-H; la banda a 1420 cm^{-1} , puede ser asignada a la combinación de la vibración de tensión de C-O y deformación de O-H. La banda a 1244 cm^{-1} , podría ser debido a la vibración de tensión de los ácidos carboxílicos, -COOH y también puede corresponder a la banda del éter cíclico. Finalmente, la intensa banda a 1033 cm^{-1} puede ser asignado a las vibraciones de tensión de los grupos anhídrido de ácidos carboxílicos o del éter cíclico.

4.1.3 Microscopio electrónico de barrido y microanálisis químico

Las imágenes por SEM del bioadsorbente antes y después del proceso de adsorción del Cd(II) con un aumento de 500 X y 2500 X son representadas en la Figura 13. Las imágenes por EDX del bioadsorbente después del proceso de adsorción del Cd(II) con un aumento de 500 X son representadas en la Figura 14.

Figura 13

Imágenes obtenidas por SEM. a) Imagen de la B. nigra con magnificación de 500 antes de la adsorción, b) Imagen de la muestra de B. nigra aumentada a 2500 X antes de la adsorción, c) Imagen de la muestra de B. nigra aumentada 500 X después de la adsorción y d) Imagen de la muestra de B. nigra aumentada a 2500 X después de la adsorción.

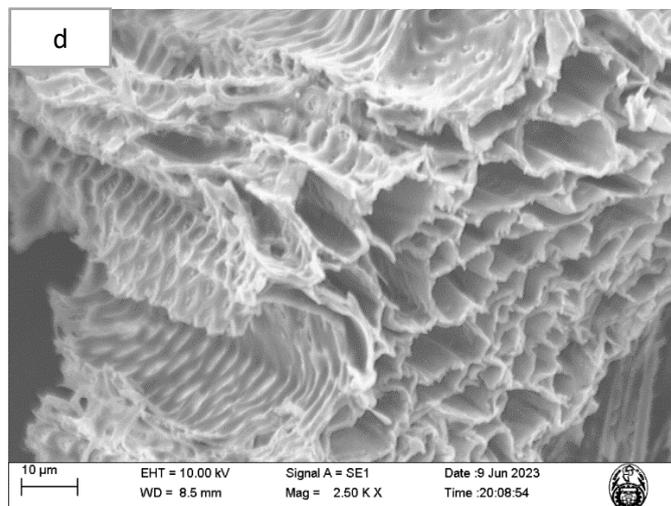
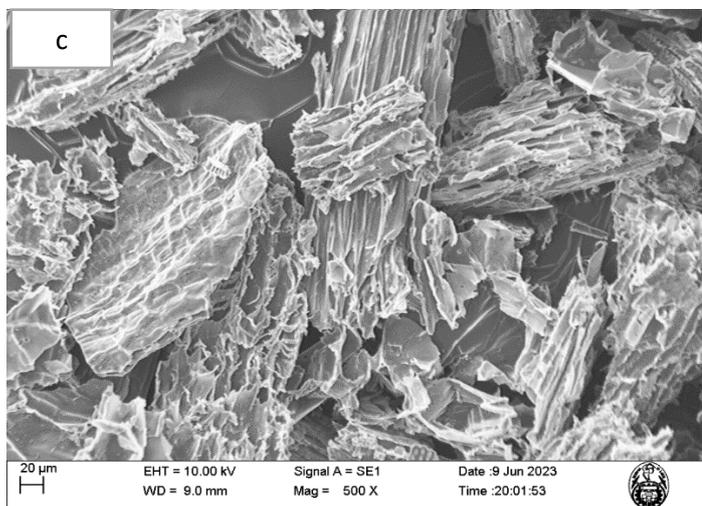
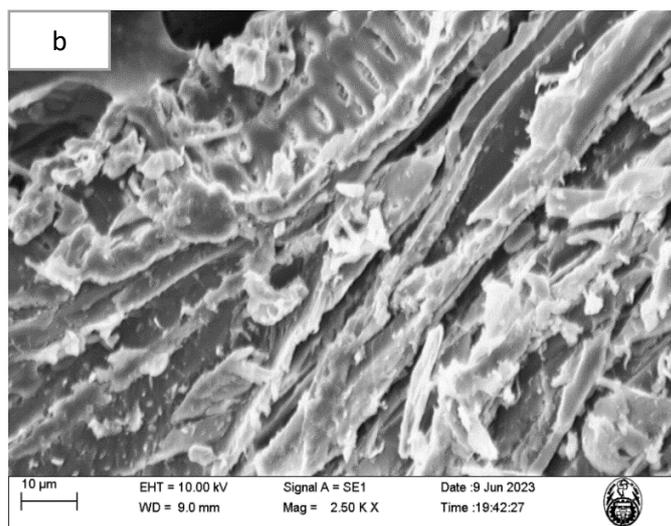
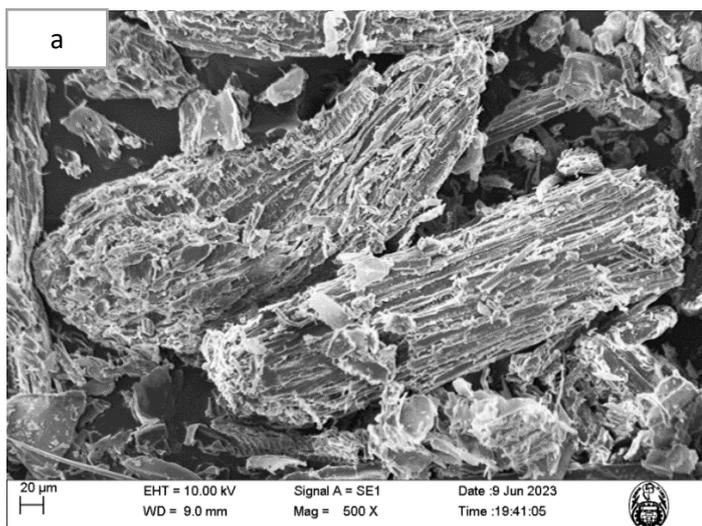
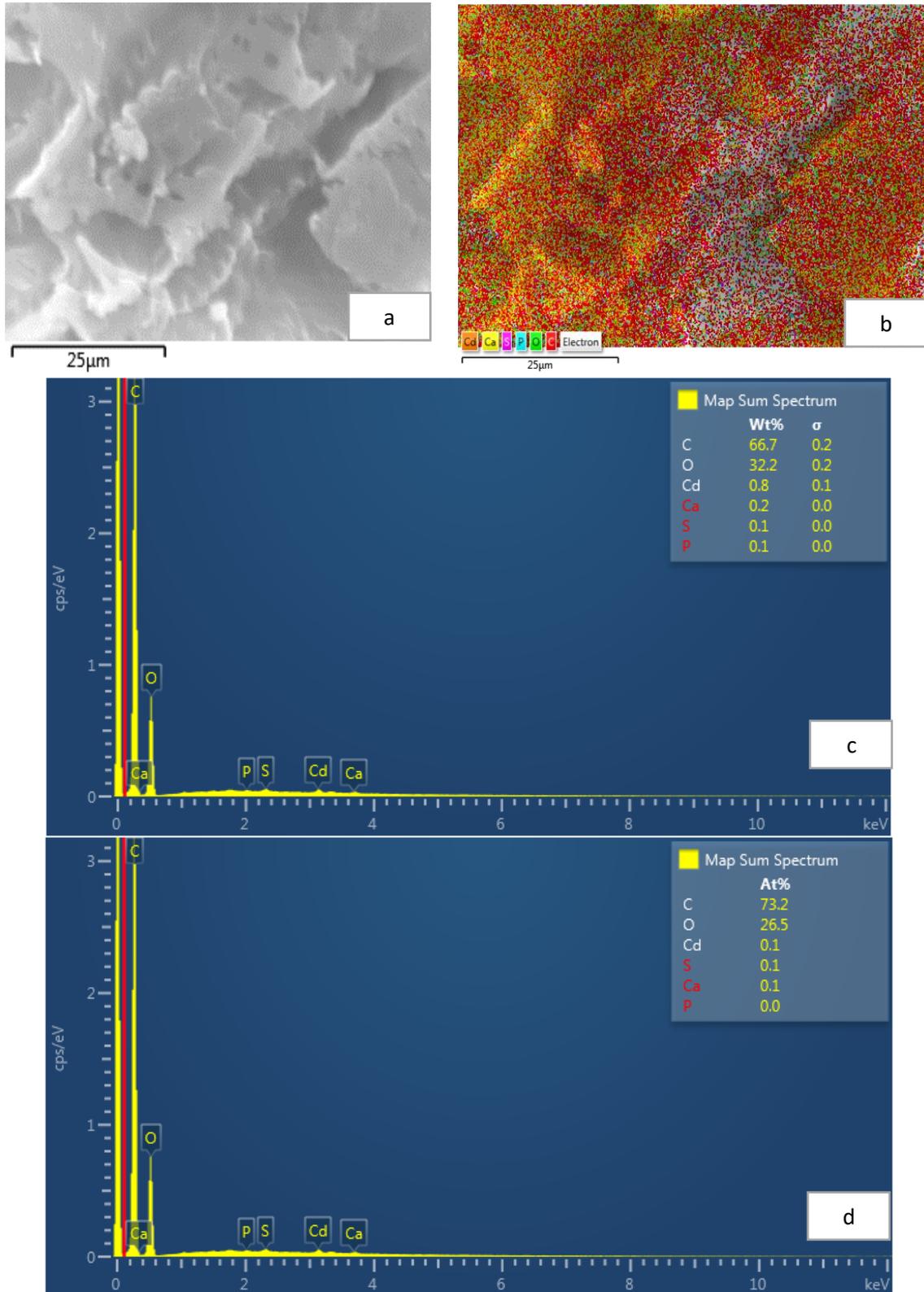


Figura 14

Imágenes por EDX. a) Imagen del área de la sección barrida para el análisis químico de superficie por EDX, b) Imagen de la identificación de los átomos presentes en el área de la sección barrida. c) Gráfico del porcentaje en peso de los átomos cuantificados en el área de la sección barrida y d) Gráfico del porcentaje de átomos en el área barrida



4.1.4 Efectos de la acidez en la adsorción

Los resultados obtenidos en el experimento indican que la adsorción de Cd(II) en la superficie de la *B. nigra* aumenta con un incremento del pH hasta un pH límite óptimo, como muestra la tabla 6.

Tabla 6

Resultados de los ensayos del efecto del pH en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción

Concentración Cd (II) (ppm)	5			10			20		
pH	2.00	4.00	5.00	2.00	4.00	5.00	2.00	4.00	5.00
q (mg /g)	0.23	3.43	3.71	0.42	5.66	6.25	0.56	9.56	10.07
% Remoción	4.92	75.51	79.81	4.64	64.08	68.70	2.98	51.91	55.33
C ₀ (mg /L)	4.65	4.54	4.65	9.07	8.84	9.10	18.78	18.42	18.19
C _f (mg /L)	4.43	1.11	0.94	8.64	3.17	2.85	18.22	8.86	8.13
Δx (μm)	x<150	x<150	x<150	x<150	x<150	x<150	x<150	x<150	x<150
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Dosis adsorbente (mg)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

Nota: pH: grado de acidez de la solución, q (mg/g): capacidad de adsorción, C₀ (mg /L): concentración inicial del Cd(II), C_f (mg /L): concentración final del Cd(II), Δx (μm): tamaño de partícula del adsorbente y V (L): Volumen de la solución.

En una solución Cd(II) con concentración teórica de 5 ppm, la capacidad de adsorción del bioadsorbente a pH=2 es menor que a pH=5. Fue observado que la eficiencia del bioadsorbente fue de 0.23 mg/g (4.92%) y 3,7 mg/g (79.81 %) respectivamente, según se muestra en la Tabla 6.

Se observa además que con un incremento de la concentración inicial del Cd(II), la capacidad de adsorción incrementa, como indica la Figura 15. Para una concentración teórica de 20 ppm a pH=5 se obtiene una capacidad de adsorción de 10.07 mg/g y para una concentración teórica de 5 ppm a pH=5 se obtiene una capacidad de adsorción de 3.71 mg/g como indica la Tabla 6; sin embargo, el porcentaje de remoción de Cd(II) disminuye con un incremento en la concentración del Cd(II) como se aprecia en la figura 16, a 5 ppm y pH=5 la capacidad de remoción de 3.71.

Figura 15

Capacidad de adsorción (mg/g) vs pH

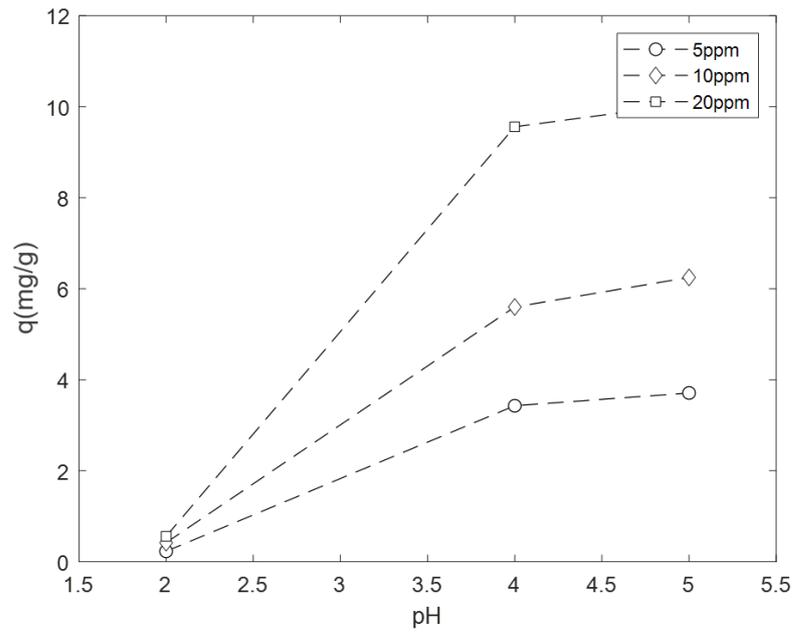
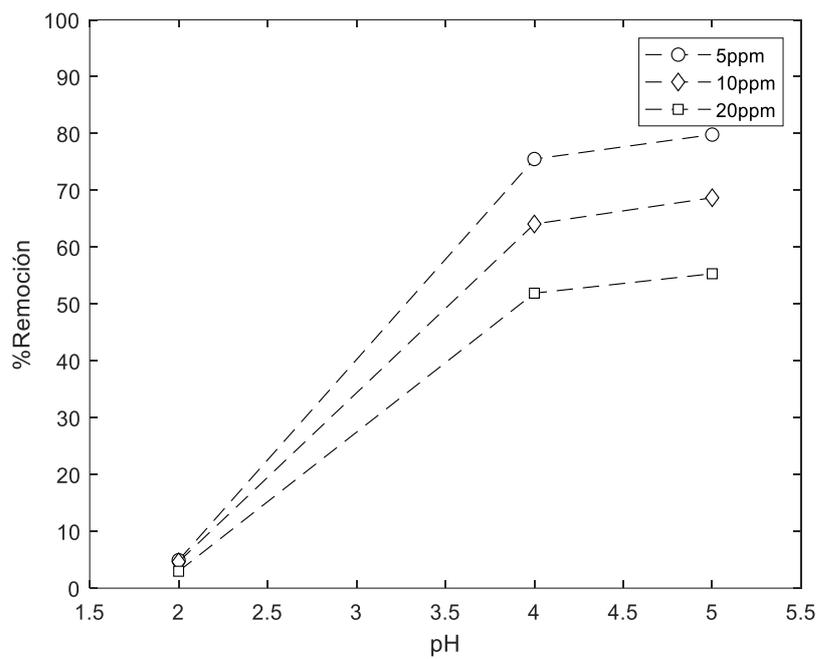


Figura 16

Porcentaje de remoción vs el pH



4.1.5 Efectos del tamaño de la partícula en la adsorción

Los resultados obtenidos en el experimento indican que la adsorción de Cd(II) en la superficie de la *B. nigra* aumenta mientras más pequeño es el adsorbente, como muestra la tabla 7.

Tabla 7

Resultados de los ensayos del efecto del pH en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción

Concentración Cd(II) (ppm)	5			10			20		
Δx (μm)	180<x<212	150<x<180	x<150	180<x<212	150<x<180	x<150	180<x<212	150<x<180	x<150
q (mg/g)	3.43	3.62	4.31	4.23	5.09	6.64	6.38	8.01	10.74
%Remoción	70.42	74.35	88.21	44.65	53.69	70.11	33.13	40.55	55.02
C ₀ (mg/L)	4.65	4.54	4.65	9.48	9.48	9.48	19.26	19.76	19.51
C _f (mg/L)	4.43	1.11	0.94	5.24	4.39	2.83	12.88	11.75	8.78
pH	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Dosis adsorbente (mg)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

Nota: q (mg/g): capacidad de adsorción, C₀ (mg /L): concentración inicial del Cd(II), C_f (mg /L): concentración final del Cd(II), Δx (μm): tamaño de partícula del adsorbente y V (L): Volumen de la solución.

En una solución Cd(II) con concentración teórica de 5 ppm, la capacidad de adsorción cuando el tamaño de partícula del bioadsorbente es 180<x<212, es menor que a x<150. Fue observado que la eficiencia del bioadsorbente fue de 3.43 mg/g (70.42%) y 4.31 mg/g (88.21 %) respectivamente, según se muestra en la Tabla 7.

Se observa además que con un incremento de la concentración del Cd(II), la capacidad de adsorción incrementa como se aprecia en la figura 17. Para una concentración teórica de 20 ppm a un tamaño del adsorbente menor que 150 μm se obtiene una capacidad de adsorción de 10.74 mg/g; sin embargo, con un incremento de la concentración de Cd(II) el porcentaje de remoción de Cd(II) disminuye, como se puede observar en la figura 18, a 5 ppm y tamaño del adsorbente menor que 150 μm la capacidad de remoción de 4.31.

Figura 17

Capacidad de adsorción (mg/g) vs tamaño de partícula (μm)

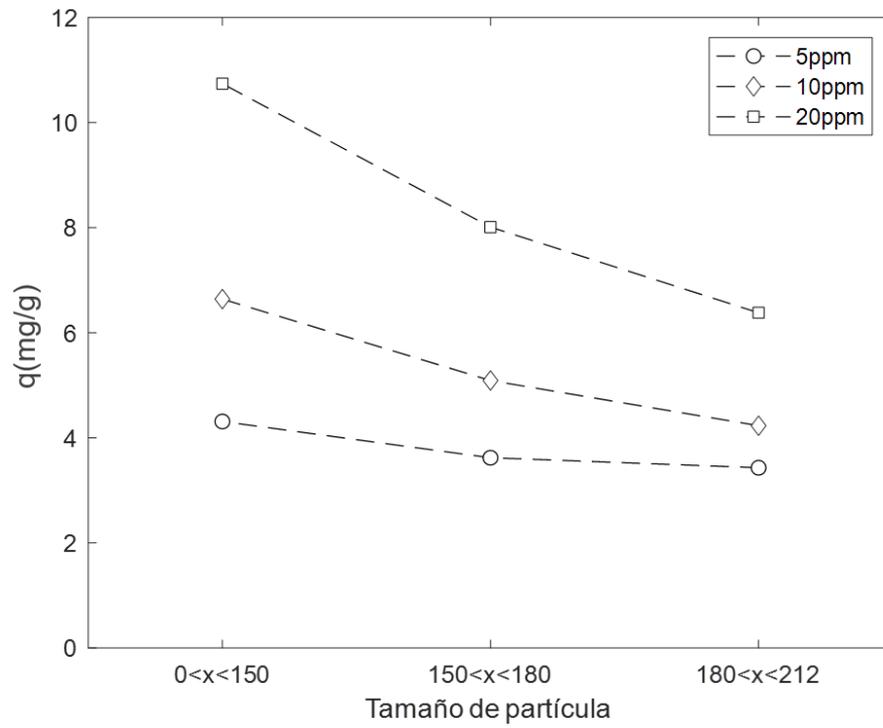
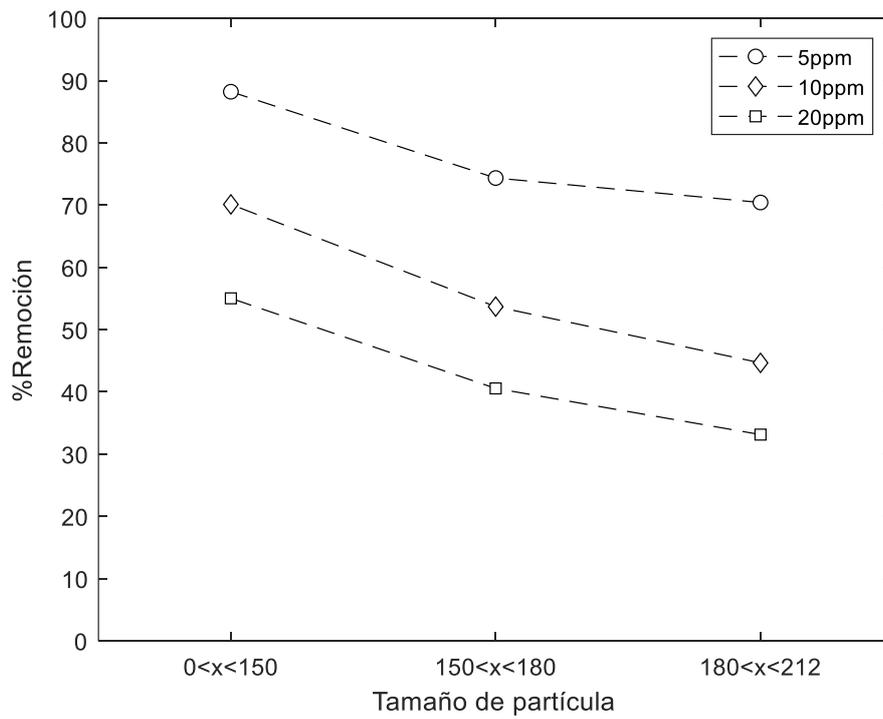


Figura 18

Porcentaje de remoción vs tamaño de partícula (μm)



4.1.6 Efectos de la dosis del adsorbente

Los resultados obtenidos en el experimento indican que la adsorción del Cd(II) en la superficie de la *B. nigra* aumenta con un aumento de la dosis del adsorbente, como muestra la tabla 8.

Tabla 8

Resultados de los ensayos del efecto de la dosis del adsorbente en la remoción de Cd(II). Muestra la concentración real inicial del analito y la final luego de la adsorción

Concentración Cd(II) (ppm)	5			10			20		
Dosis adsorbente (mg)	30.00	50.00	100.00	30.00	50.00	100.00	30.00	50.00	100.00
q (mg/g)	6.72	4.32	2.26	8.90	7.07	3.87	9.94	8.97	6.50
%Remoción	77.19	82.66	86.52	55.48	70.88	77.59	27.73	41.67	60.42
C ₀ (mg/L)	5.22	5.22	5.22	9.63	9.98	9.98	21.51	21.51	21.51
C _f (mg/L)	1.19	0.91	0.70	4.29	2.91	2.24	15.55	12.55	8.52
pH	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Δx (μm)	x<150								
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

Nota: pH: grado de acidez de la solución, q (mg/g): capacidad de adsorción, C₀ (mg/L): concentración inicial del Cd(II), C_f (mg/L): concentración final del Cd(II), Δx (μm): tamaño de partícula del adsorbente y V (L): Volumen de la solución.

En una solución Cd(II) con concentración teórica de 5 ppm, la capacidad de adsorción cuando la dosis del adsorbente es 30 mg, es mayor que a 100 mg; mientras que el porcentaje de remoción es menor. Fue observado que la eficiencia del bioadsorbente fue de 6.72 mg/g (77.19%) y 2.26 mg/g (86.52 %) respectivamente, según se muestra en la Tabla 8.

Se observa en las gráficas 19 y 20 que si disminuimos la concentración inicial de contenido de Cd(II) se obtiene una mayor eficiencia en la remoción y una disminución en la capacidad de adsorción. A una concentración inicial teórica de 5ppm y una dosis de adsorbente de 100mg en 50 ml, obtenemos una eficiencia de remoción de 86.52% y una capacidad de remoción de 2.26 mg/g.

Figura 19

Capacidad de adsorción (mg/g) vs dosis del adsorbente (mg)

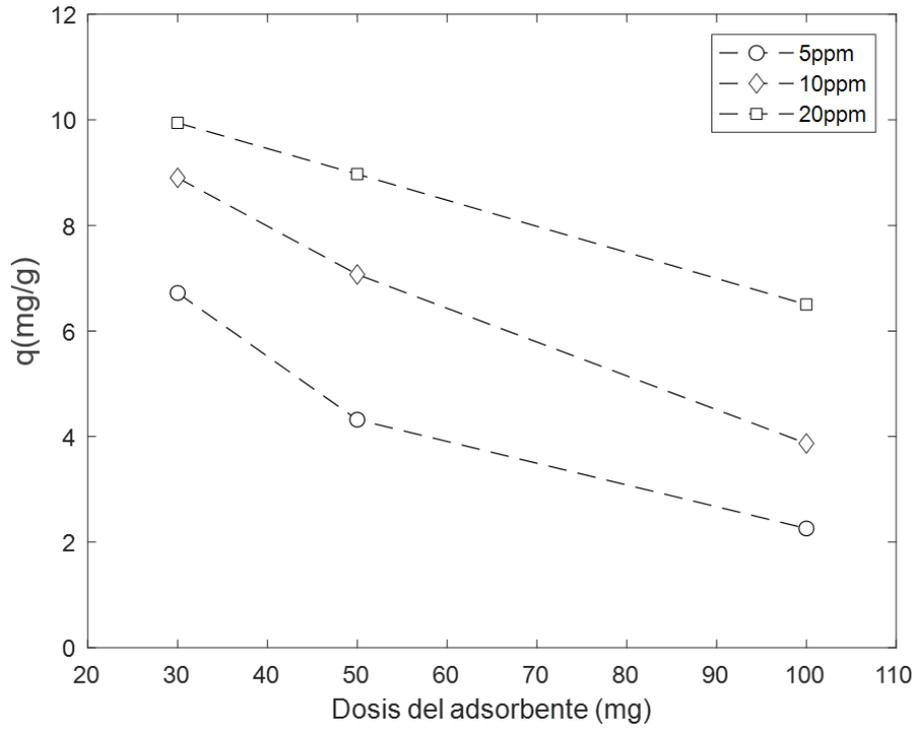
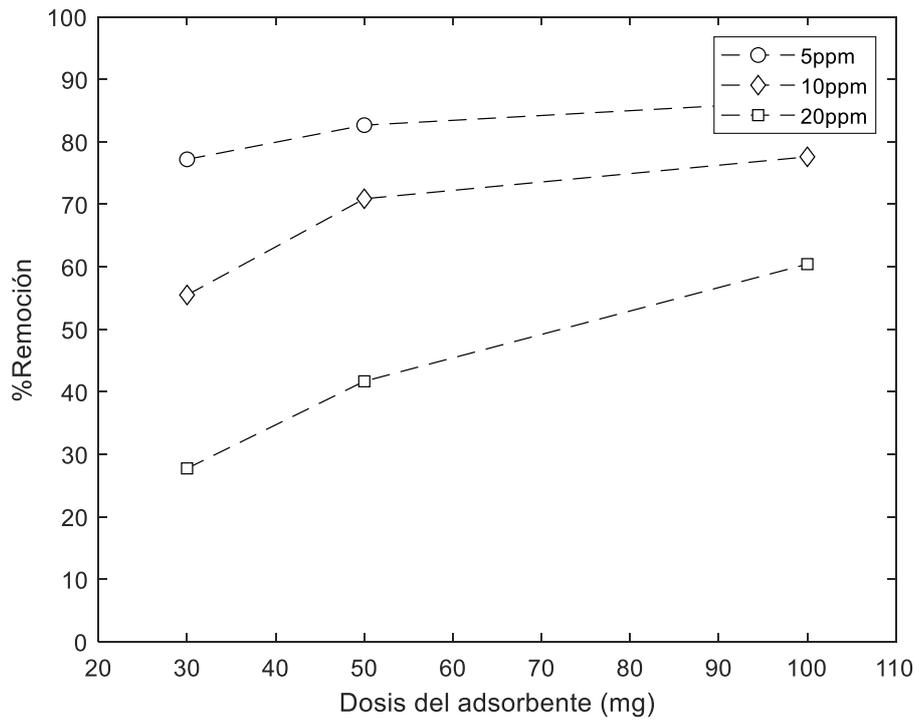


Figura 20

Porcentaje de remoción vs dosis del adsorbente (mg)



4.1.7 Cinética de la bioadsorción

Se evaluó los efectos del tiempo de contacto en función de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción como muestra la Tabla 9.

Tabla 9

Resultados obtenidos de la cinética de adsorción

t (s)	C _f (ppm)		q(mg/g)		%Remoción	
	5ppm	20ppm	5ppm	20ppm	5ppm	20ppm
3.00	2.83	16.97	2.35	4.95	45.41%	22.60%
10.00	2.62	17.80	2.56	4.12	49.51%	18.79%
20.00	2.28	16.77	2.90	5.15	55.90%	23.48%
30.00	2.28	17.49	2.90	4.43	56.01%	20.23%
45.00	2.22	17.22	2.96	4.70	57.08%	21.45%
60.00	2.15	16.28	3.03	5.64	58.50%	25.72%
90.00	1.94	15.51	3.24	6.41	62.54%	29.22%
120.00	1.79	15.07	3.39	6.85	65.47%	31.25%
180.00	1.74	14.80	3.44	7.12	66.33%	32.50%
300.00	1.47	14.51	3.71	7.41	71.66%	33.79%
420.00	1.48	14.11	3.70	7.81	71.42%	35.65%
600.00	1.41	14.01	3.77	7.91	72.80%	36.08%
900.00	1.36	14.17	3.82	7.75	73.77%	35.37%
1800.00	1.25	13.49	3.93	8.43	75.89%	38.44%
3600.00	1.19	14.07	3.99	7.85	77.02%	35.79%
5400.00	1.08	14.23	4.10	7.69	79.18%	35.08%
7200.00	1.18	13.95	4.00	7.97	77.23%	36.37%
12000.00	1.18	13.77	4.00	8.15	77.19%	37.20%

Nota: q (mg/g): capacidad de adsorción y C_f (mg /L o ppm): concentración final de Cd(II).

Para representar gráficamente la capacidad de adsorción y el % remoción de Cd(II) vs el tiempo se prescindió de los tres últimos puntos que muestra la Tabla 9 debido a que la gráfica se mantiene constante ya que alcanza el equilibrio en los primeros 90 min aproximadamente en ambos casos.

Figura 21

Porcentaje de remoción de Cd(II) vs tiempo (s) para una concentración teórica inicial de Cd(II) de 5 ppm y 20 ppm en un intervalo de tiempo de 90 min.

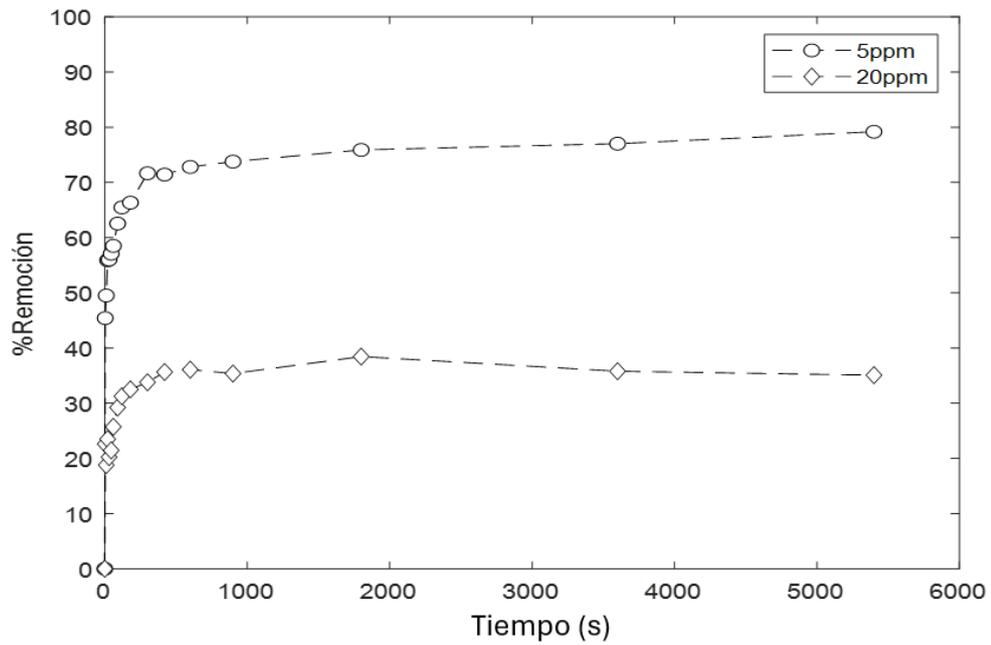
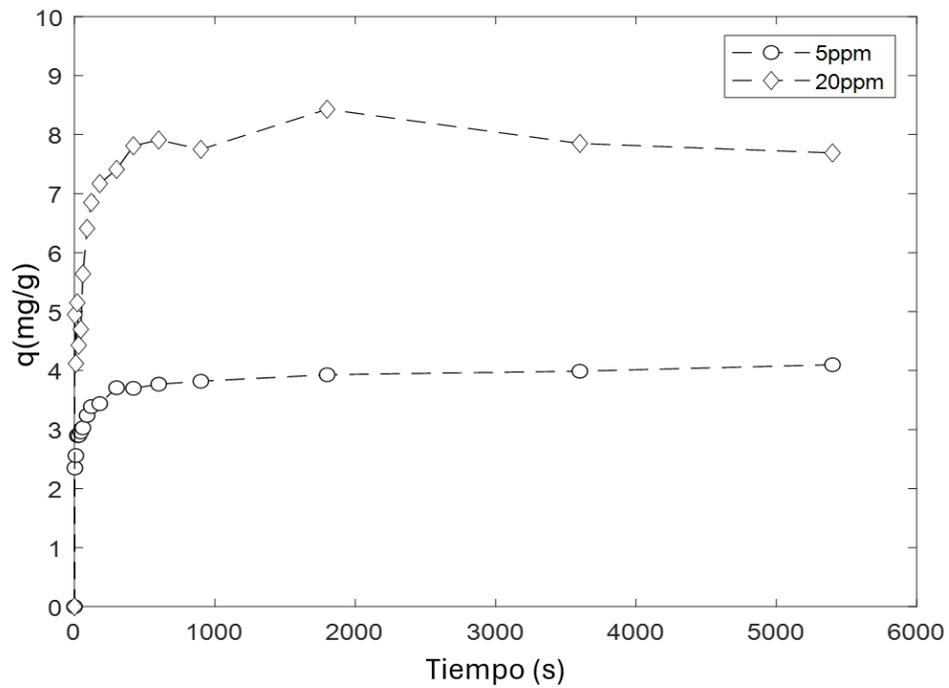


Figura 22

Capacidad de adsorción (mg/g) vs tiempo (s) para una concentración teórica inicial de Cd(II) de 5 ppm y 20 ppm en un intervalo de tiempo de 90 min



El tiempo en el cual se alcanza el equilibrio para una concentración inicial teórica del adsorbato a 5 ppm se da a los 90 min aproximadamente y a 20 ppm se da a los 120 min aproximadamente como se puede observar en la gráfica 21 y 22.

4.1.7.1 Modelo de pseudo-primer orden

Para determinar si los datos cinéticos obtenidos del proceso de adsorción tienen un comportamiento de pseudo-primer orden, se realiza un ajuste de estos tomando como referencia la ecuación linealizada para este modelo, ecuación (13), se obtuvo la Tabla 10 y Tabla 11 para 5 y 20 ppm respectivamente y se determina k_1 para ambas concentraciones.

A partir de los datos obtenidos para una concentración de 5 ppm, asumimos el $q_e=4.1$ mg/g, para ello retiramos el punto 4.1 a 5400 s y para una concentración de 20 ppm, tomamos el $q_e=8.43$ retiramos 8.43 a 1800 s. Retiramos tales puntos debido a que el logaritmo en esos puntos no existe.

Nota:

- q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio
- q_t : Capacidad de adsorción en un tiempo t .

Para 5 ppm:

Tabla 10

Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- primer orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm

t	5ppm
	Ln(q_e-q_t)
3.00	0.56
10.00	0.43
20.00	0.19
30.00	0.18
45.00	0.13
60.00	0.07
90.00	-0.15

120.00	-0.34
180.00	-0.41
300.00	-0.94
420.00	-0.91
600.00	-1.11
900.00	-1.27
1800.00	-1.77
3600.00	-2.19
7200.00	-2.29
12000.00	-2.27

Figura 23

Ln(q_e-q_t) vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5ppm

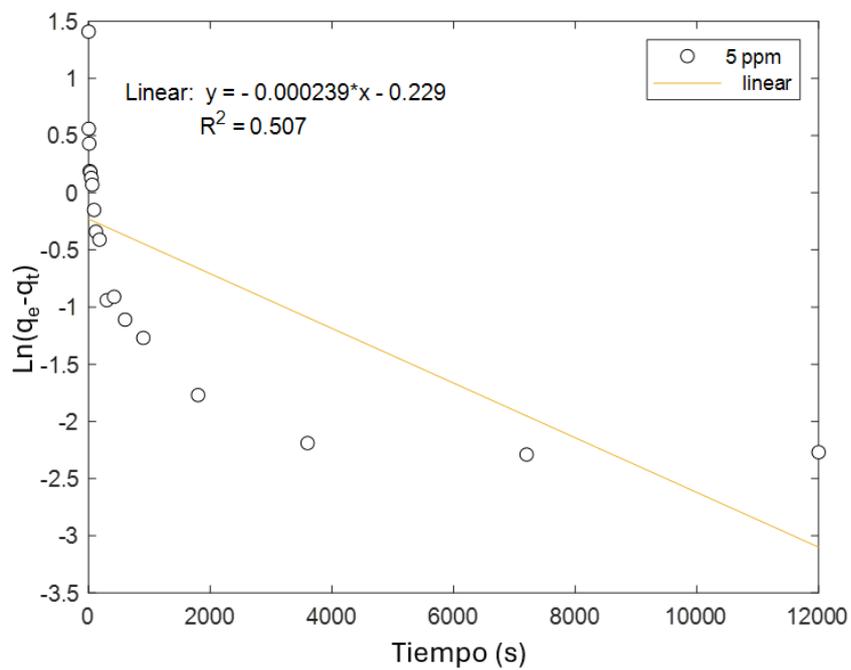


Tabla 11

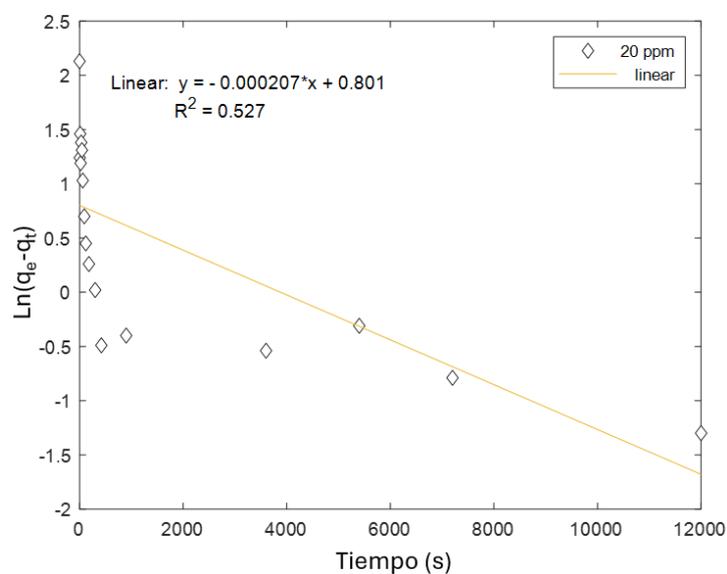
Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- primer orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm

t	20ppm
	Ln(q _e -q _t)
3	1.24
10	1.46
20	1.19
30	1.38
45	1.31

60	1.03
90	0.70
120	0.45
180	0.26
300	0.02
420	-0.49
900	-0.40
3600	-0.54
5400	-0.31
7200	-0.79
12000	-1.30

Figura 24

$\ln(q_e - q_t)$ vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm



En la figura 23 y 24 se puede notar que el modelo de pseudo-primer orden no se ajusta a los datos obtenidos en la cinética de la adsorción de Cd(II) en la biomasa *B. nigra*.

4.1.7.2 Modelo de pseudo-segundo orden:

Para determinar si los datos cinéticos obtenidos del proceso de adsorción tienen un comportamiento de pseudo-segundo orden, se realiza un ajuste de estos tomando como referencia la ecuación linealizada para este modelo, ecuación (15), se obtuvo la Tabla 12 y la Tabla 13 para 5 y 20 ppm respectivamente y se determina k_2 para ambas concentraciones.

Tabla 12

Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo-segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm

t (s)	5ppm	
	q _t (mg/g)	t/q _t
3.00	2.35	1.28
10.00	2.56	3.90
20.00	2.90	6.91
30.00	2.90	10.34
45.00	2.96	15.22
60.00	3.03	19.80
90.00	3.24	27.78
120.00	3.39	35.38
180.00	3.44	52.39
300.00	3.71	80.82
420.00	3.70	113.53
600.00	3.77	159.11
900.00	3.82	235.51
1800.00	3.93	457.90
3600.00	3.99	902.37
5400.00	4.10	1316.59
7200.00	4.00	1799.78
12000.00	4.00	3001.13

Figura 25

1/q_e vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 5 ppm

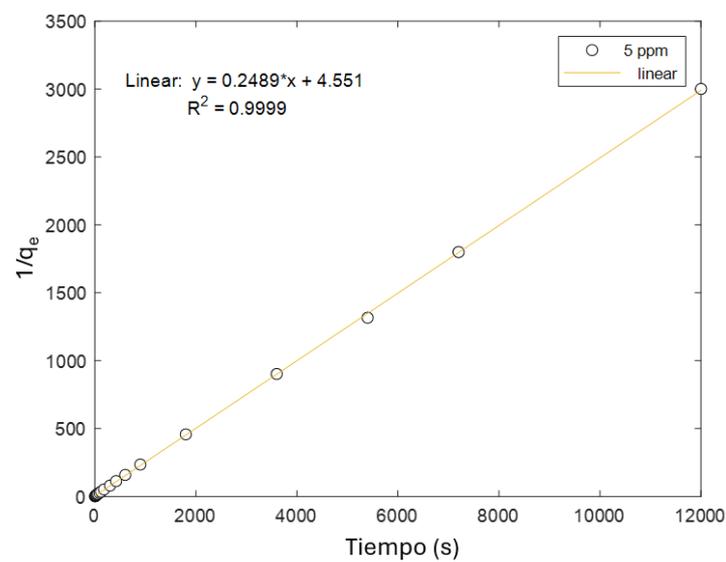


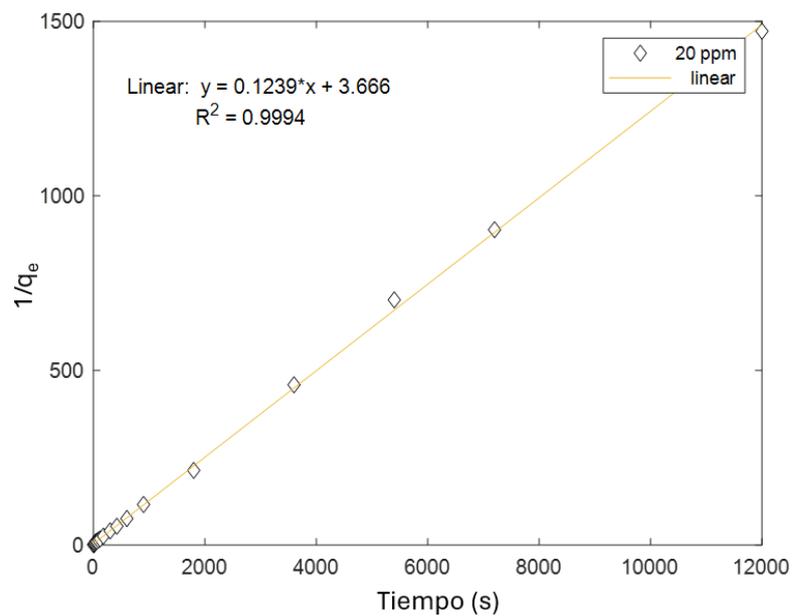
Tabla 13

Tabulación de los resultados en función de la linealización del modelo de pseudo- segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm

t (s)	20 ppm	
	qt(mg/g)	t/qt
3	4.95	0.61
10	4.12	2.43
20	5.15	3.89
30	4.43	6.77
45	4.70	9.57
60	5.64	10.64
90	6.41	14.05
120	6.85	17.52
180	7.12	25.27
300	7.41	40.51
420	7.81	53.75
600	7.91	75.87
900	7.75	116.07
1800	8.43	213.62
3600	7.85	458.83
5400	7.69	702.21
7200	7.97	903.16
12000	8.15	1471.67

Figura 26

1/q_e vs tiempo (s) cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) es 20 ppm



En la figura 25 y 26 se puede notar que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta bastante bien a los datos obtenidos en la cinética de la adsorción de Cd(II) en la biomasa *B. nigra*.

Tabla 14

Parámetros hallados para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden cuando la concentración teórica inicial es de 5 ppm y 20 ppm

	5 ppm			20 ppm		
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	k ₁	R ²	q _e (mg/g)	k ₁	R ²
	0.7953	0.0002	0.5070	2.2277	0.0002	0.5270
Pseudo-segundo orden	q _e (mg/g)	k ₂	R ²	q _e (mg/g)	k ₂	R ²
	4.0160	0.0136	0.9999	8.0645	0.0042	0.9994

De acuerdo con la evaluación de los datos experimentales expresados en la tabla 14, la cinética del proceso de adsorción se ajusta más a un modelo de pseudo-segundo orden donde se obtiene para 5 ppm una regresión lineal con un R²=0.9999 y para 20 ppm un R²=0.9994.

4.1.8 Isotermas de equilibrio

Para la construcción de las isotermas de adsorción; Figura 27, se necesita datos de adsorción en el equilibrio en la fase líquida en distintas concentraciones con su respectiva capacidad de adsorción a una temperatura determinada. Para este experimento, tales concentraciones teóricas en equilibrio fueron: 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 50 ppm y 100 ppm; como muestra la Tabla 15.

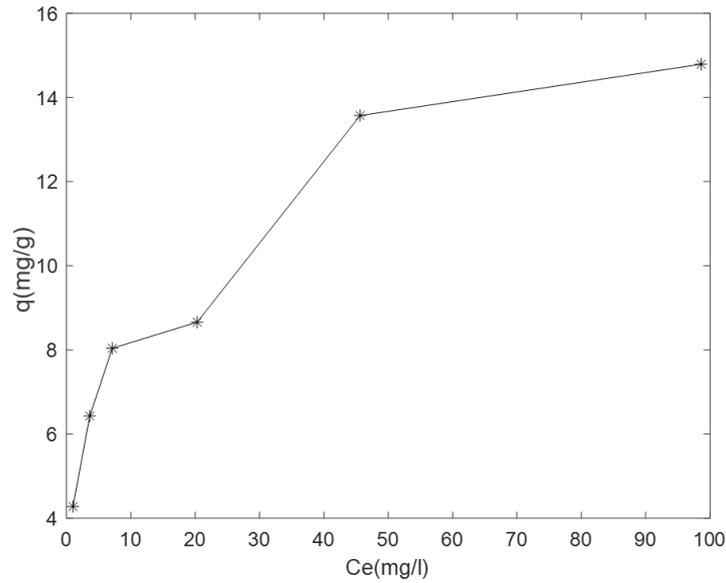
Tabla 15:

Resultados obtenidos del estudio de equilibrio de adsorción

Conc. Teórica (mg/l)	Conc. Inicial (mg/l)	Conc. Equilibrio C _e (mg/l)	Q(mg/g)
5	5.29	1.01	4.28
10	10.05	3.62	6.43
15	15.16	7.12	8.04
30	28.97	20.31	8.66
50	59.2	45.63	13.57
100	113.4	98.61	14.79

Figura 27

$q(\text{mg/g})$ vs $C_e (\text{mg/l})$



4.1.8.1 Modelo de monocapa-Isoterma de Langmuir

Para determinar si la isoterma de equilibrio de adsorción obtenida se ajusta al modelo Isoterma de Langmuir, se realizó un ajuste de estos datos mostrados en la Tabla 16 tomando como referencia la ecuación linealizada para este modelo, ecuación (7), luego se determinó las constantes q_m y k_L .

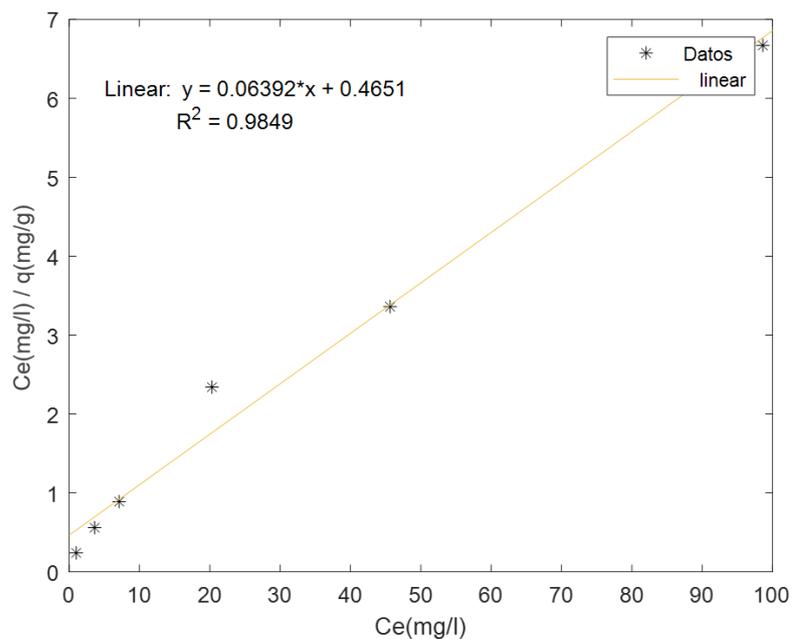
Tabla 16

Datos tabulados a partir de los resultados del estudio de equilibrio de adsorción para expresar el modelo de Langmuir

Conc. Teórica (mg/l)	Conc. Inicial (mg/l)	C_e (mg/l)	q (mg/g)	C_e/q_e
5	5.29	1.01	4.28	0.24
10	10.05	3.62	6.43	0.56
15	15.16	7.12	8.04	0.89
30	28.97	20.31	8.66	2.35
50	59.2	45.63	13.57	3.36
100	113.4	98.61	14.79	6.67

Figura 28

$C_e(\text{mg/l})/q(\text{mg/g})$ vs $C_e(\text{mg/l})$



4.1.8.2 Isoterma de Freundlich

Para determinar si la isoterma de equilibrio de adsorción obtenida se ajusta al modelo Isoterma de Freundlich, se realizó un ajuste de estos datos mostrados en la Tabla 17 tomando como referencia la ecuación linealizada para este modelo, ecuación (9), luego se determina las constantes n_F y k_f .

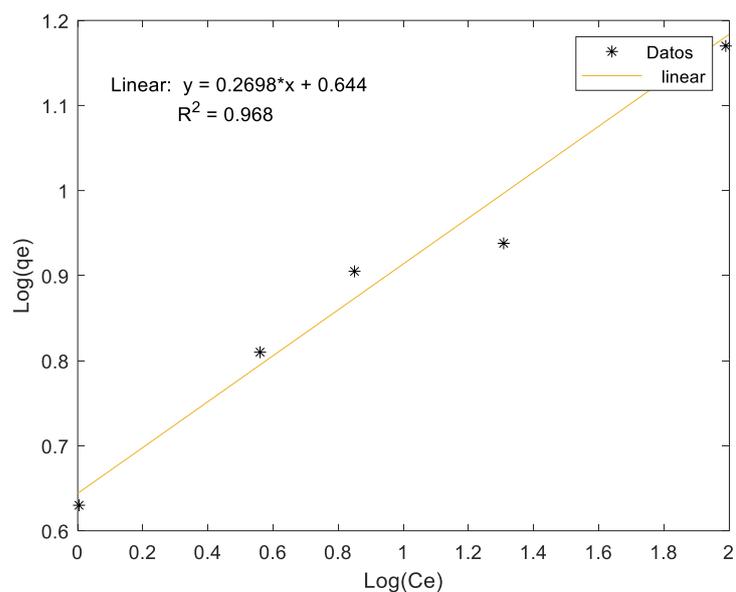
Tabla 17

Datos tabulados a partir de los resultados del estudio de equilibrio de adsorción para expresar el modelo de Freundlich

Concentración Teórica	Concentración Inicial	C_e	$q(\text{mg/g})$	$\text{Log}(C_e)$	$\text{Log}(q_e)$
5 mg/l	5.29	1.01	4.28	0.004	0.631
10 mg/l	10.05	3.62	6.43	0.559	0.808
15 mg/l	15.16	7.12	8.04	0.852	0.905
30 mg/l	28.97	20.31	8.66	1.308	0.938
50 mg/l	59.2	45.63	13.57	1.659	1.133
100 mg/l	113.4	98.61	14.79	1.994	1.170

Figura 29

$\text{Log}(q_e(\text{mg/g}))$ vs $\text{Ce}(\text{mg/l})$



En la figura 28 y 29 se puede notar que el modelo de Langmuir se ajusta mejor a los datos de equilibrio obtenidos.

Tabla 18

Parámetros hallados del ajuste del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich

Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	$k_L(\text{L/mg})$	R^2
	15.6495	0.1374	0.9849
Freundlich	n_F	$k_f(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	R^2
	3.7065	4.4076	0.9671

De acuerdo con la evaluación de los datos experimentales expresados en la Tabla 18, la isoterma de adsorción se ajusta más a un modelo de Langmuir donde se obtiene un $R^2=0.9849$.

4.1.9 Desorción

Entre los cuatro reactivos probados, el HNO_3 fue el de mayor eficiencia, con el mayor porcentaje de remoción de $\text{Cd}(\text{II})$ de alrededor del 65%. Este porcentaje de remoción no es muy diferente al que se consigue con los demás reactivos, excepto, el hidróxido de

sodio, con el cual se alcanzó una desorción desestimable como muestra la Tabla 19 y la Figura 30.

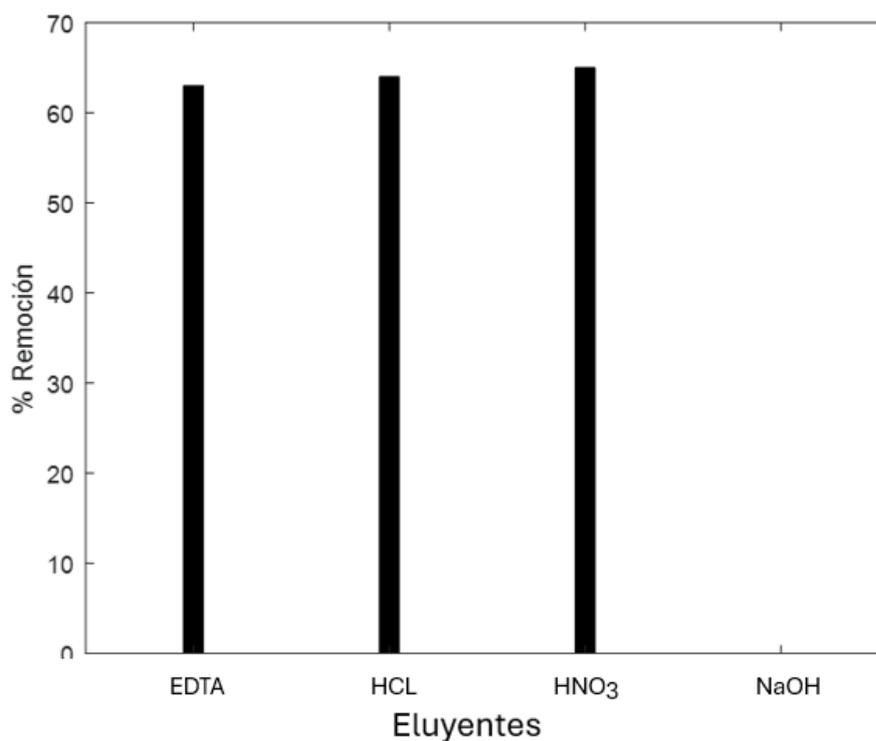
Tabla 19

Tabla de resultados del ensayo de desorción utilizando como sustancias eluyentes: HNO₃, HCl, EDTA y NaOH

Eluyente	Conc. inicial Cd (II) (ppm)	Conc. Cd (II) final de adsorción (ppm)	Masa Cd (II) en el adsorbato (mg)	Conc. Cd (II) en la solución luego de la desorción (ppm)	Masa Cd (II) en la solución con el líquido extractante (mg)	Masa Cd (II) en el adsorbato luego de la desorción (mg)	Remoción %
HNO ₃ 0.1N	15.65	5.26	0.52	6.80	0.34	0.18	65 %
HCl 0.1N	15.65	5.42	0.51	6.53	0.33	0.19	64 %
EDTA 0.1N	15.65	5.31	0.52	6.51	0.33	0.19	63%
NaOH 0.1N	15.65	5.17	0.52	0.00	0.00	0.52	-

Figura 30

Gráfico de barras que representa el porcentaje de desorción que se alcanza con los eluyentes: HNO₃, HCl, EDTA y NaOH



4.2 Discusión de resultados

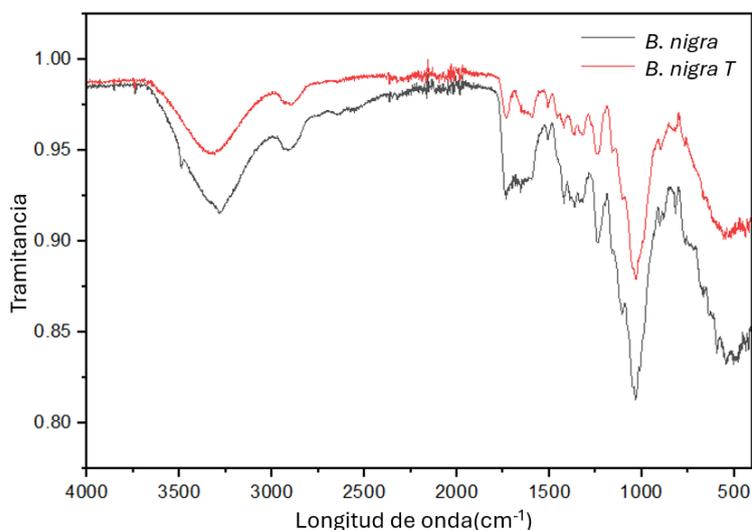
4.2.1 Infrarrojo por transformadas de Fourier

El análisis FTIR que se realizó al bioadsorbente preparado de *B. nigra* nos indica la posible presencia de los grupos carboxilo en la muestra; además de eso, se pudo evidenciar que existe una variación en la señal que corresponde a las vibraciones de tensión de este grupo carboxilo C=O a 1736 cm^{-1} ; después de la adsorción del Cd(II) se verifica una disminución de la intensidad de esta banda. También destaca la variación en la banda de -OH hacia la izquierda; por ello, se puede inferir que los iones de Cd(II) podrían haber interactuado con los grupos carboxilo C=O y -OH que corresponden al ácido carboxilo como se observa en la Figura 31.

De acuerdo con Cadenas (2018), quien utilizó la *B. nigra* para adsorber Pb(II), el grupo carboxilo puede ser un contribuyente responsable de la remoción de Pb(II) de soluciones acuosas. En la bioadsorción del Zn(II), Cr(III) y Fe(III) usando la cáscara de nuez se infiere que los grupos que interactúan con el bioadsorbente son el -OH y C=O de ácido carboxílico (Vaguetti et al., 2009). En la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas usando biomasa de residuos agrícolas, el autor indica que los grupos -OH y C=O son las responsables de formar interacciones con el Cd(II) (Garg et al., 2007) y en otro ejemplo en el cual se utiliza cáscara de maracuyá amarilla como bioadsorbente, se sugiere que el grupo C=O es el responsable de la remoción de Cr(III) y Pb (II) de soluciones acuosas (Rosangela, 2007).

Figura 31

Comparación de los espectros vibracionales en la región del infrarrojo de la *B. nigra* antes de la bioadsorción de Cd(II) y luego de la bioadsorción, *B. nigra* T.



Nota: *B. nigra*, donde T: tratada (luego del proceso de adsorción)

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico

La morfología superficial del bioadsorbente antes del proceso de adsorción obtenidas por (SEM), muestra unas alargadas cavidades fibrosas de forma frontal y por la lateral se observa una superficie con poros profundos menores que 10 μm . Dentro de toda el área de esas varillas alargadas ya mencionadas, se observan unos poros poco profundos distribuidos ordenadamente con un diámetro al parecer menor que 5 μm , indicando que la *B. nigra* presenta cavidades de unión disponibles para los iones Cd(II); por tanto, el material tiene buenas características para ser empleado como bioadsorbente.

Luego de la adsorción se aprecia una pequeña diferencia en la morfología de la superficie, al parecer está más ordenada. Esto se puede suceder debido a que se pueda tratar de otra área analizada o debido a la interacción del ion Cd(II) con la superficie del bioadsorbente.

El análisis por EDX dio como resultado la composición química de la superficie del bioadsorbente después del proceso de adsorción. La composición en peso de Cd(II) en una determinada área respecto a otros átomos es de 0.8% y la composición atómica del

cadmio es de 0.1%; estos valores no representan un valor real de la composición del cadmio, ya que se realizó un recubrimiento a la muestra con carbón lo cual hizo que relativamente la composición del cadmio disminuya.

4.2.3 Efecto de la acidez en la bioadsorción

El potencial de hidrógeno (pH) juega un rol determinante en la adsorción de Cd(II). En este estudio se trabajó con pH de 2, 4 y 5 resultando que, a medida que el pH era más alto, la capacidad de adsorción era mayor. El pH al cuál se realiza los estudios de remoción de Cd(II) ha sido limitado a un grado de acidez menor que 6 en este estudio, debido a que existen estudios previos que señalan que trabajar con este grado de acidez evita la precipitación del Cd(II), dicho en otras palabras, disminuye la solubilidad de este metal en las soluciones acuosas (Gusain et al., 2021).

El hecho de que a mayores pH se incremente el porcentaje de remoción de Cd(II) puede ser explicado por algunos fenómenos que existen en la interacción entre los grupos funcionales de la superficie del sustrato y los iones disueltos a un determinado pH.

La variación del pH cambia la carga superficial del adsorbente, así como también influencia en la protonación y desprotonación del adsorbato. La carga superficial del adsorbente sí influye en la adsorción debido a que el adsorbato es un ion positivo (Worch, 2012).

Debido a que en este estudio se atribuye en parte la remoción de los iones Cd(II) de la solución acuosa a la presencia de grupos carboxílicos del bioadsorbente. Si ocurre una disminución del pH, la disociación del ácido carboxílico se limitará y; por tanto, no habrá formación de iones carboxilato que capturen los iones metálicos. Este fenómeno se puede explicar con la ayuda de la ecuación de Henderson-Hasselbalch ya que los ácidos carboxílicos son ácidos débiles cuyo rango de valores del pka se encuentra entre: 2.66 - 5 (Christen, 1975) y (Brown, 2014).

Otro punto importante para considerar es que a pH bajos se incrementa la cantidad de iones H^+ disueltas, esta acidez del medio afecta la adsorción debido a que los iones hidrógeno pueden competir con los iones metálicos por los sitios activos del adsorbente.

Se han realizado diversos estudios que muestran la relación de la variación de la acidez del medio con la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción de iones metálicos utilizando la biomasa como bioadsorbente, en el cual se evidenció el aumento de la bioadsorción con un aumento del pH. Se realizó un estudio para remover metales tóxicos tales como los iones $Cr(III)$, $Fe(III)$, y $Zn(II)$ utilizando como bioadsorbente cáscaras de nuez-pecana evaluado en un rango de pH de 2 a 8. Para el $Cr(III)$ y $Zn(II)$ la adsorción máxima se dio en un rango de pH de 5-6 y para el $Fe(III)$ la adsorción máxima se dio a pH igual a 4 (Vaguetti et al., 2009). Se evaluó la remoción del $Cd(II)$ de una solución acuosa mediante adsorción en biomasa agrícola en un rango de pH de 2-6. La máxima adsorción de $Cd(II)$ se dio a un pH igual a 7 (Garg et al., 2007). Se realizó un estudio que usó la cáscara de maracuyá amarilla como bioadsorbente para eliminar $Cr(III)$ y $Pb(II)$ de una solución acuosa. En este estudio, se varió el pH en un rango de 2 a 8, resultando que a pH igual 5 se dio la mayor adsorción (Jaques et al., 2007). Se realizó también un estudio utilizando la madera de la papaya como bioadsorbente para remover metales pesados como el $Cu(II)$, $Cd(II)$ y $Zn(II)$ de soluciones acuosas donde el pH fue un factor determinante, se tomó un rango de pH de 2 a 6. Los resultados indicaron que a un pH igual a 2, los porcentajes de remoción fueron: 17,3% para el $Cu(II)$, 10,3% para el $Cd(II)$, y 11,6% $Zn(II)$; en un rango de pH de 3 a 4, los porcentajes de remoción aumentaron a: 95,5% para el $Cu(II)$, 87,7% para el $Cd(II)$ y 62,7% para el $Zn(II)$. A estos resultados los autores le atribuyen la disminución entre la competencia de los iones hidrógeno y el metal por los sitios activos del adsorbente y una disminución de la carga formal positiva de la superficie, que genera una menor repulsión electrostática entre la superficie del adsorbente y los iones metálicos. La adsorción óptima para los tres metales se alcanzó un pH 5: 97,3% para el $Cu(II)$, 95,3% para el $Cd(II)$ y 66,6% para el $Zn(II)$. A un pH igual a 6 estos porcentajes de

remoción disminuyeron. Este fenómeno se le atribuye a la disminución de la solubilidad del metal en las soluciones acuosas (Saeed et al., 2004). Por último, un trabajo previo utilizando la *B. nigra* para remover Pb(II) de soluciones acuosas evaluó el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción desde un pH igual a 2 hasta un pH igual a 5. El pH óptimo para remover pb (II) de soluciones acuosas fue igual a 5 (Cadenas, 2018).

4.2.4 Efecto del tamaño de partícula

Los resultados obtenidos en este estudio indican que, a menor tamaño de partícula, mayor eficiencia de adsorción. Estos resultados son similares a la mayoría de los estudios de bioadsorción que indican que, mientras más pequeño sea el tamaño de partícula del bioadsorbente, mayor será el área superficial del adsorbente, ya que aumenta los sitios activos en las cuales el adsorbato puede ser adsorbido por la superficie del adsorbente.

Panjabrao et al., (2011), realizaron un estudio de remoción de Cr(II) de aguas residuales utilizando biomasa agrícola de bajo coste, con un tamaño de partícula que variaba en el rango de 4.75 mm a 125 μ m en el cual corroboró esta tendencia. La misma relación se obtuvo en un trabajo previo utilizando la *B. nigra* para remover Pb(II) de soluciones acuosas (Cadenas, 2018).

El tamaño de partícula puede afectar en la utilidad de este bioadsorbente para su aplicabilidad en ciertos procesos operacionales. En los equipos de desorción de las torres empaquetadas de lecho fijo, el adsorbente debe ser capaz de resistir la cantidad de flujo del fluido que lo atraviesa, la velocidad, presión y temperatura. Otro factor para considerar es que, a mayor reducción de tamaño, se necesita mayor energía y esto influye directamente en los costes de operación.

4.2.5 Efecto de la dosis del adsorbente

Los resultados mostraron que a mayor dosis del adsorbente mayor porcentaje de remoción del Cd(II) en la solución y menor capacidad de adsorción. Este fenómeno se atribuye al incremento del área superficial del adsorbato que conduce a un aumento en el

número de sitios activos de adsorción disponibles y, por tanto, a una disminución del adsorbato en solución. Es importante considerar que, para un proceso de adsorción a mayor escala, un aumento del dosaje del bioadsorbente genera una mayor cantidad de residuos.

Se han realizado varios estudios donde se cumple esta relación, a mayor dosis del adsorbente, mayor porcentaje de remoción. Se realizó un estudio del efecto de la dosis de adsorbente para la remoción de los iones Cr(III), Fe(III), y Zn(II) usando cáscara de nuez pecana como bioadsorbente, donde se evaluó la dosis en un rango de (115 g L⁻¹) a una concentración de 200 ppm de las soluciones metálicas. La dosis óptima para adsorber estos iones metálicos fue: 4 g L⁻¹ ya que, a dosis mayores, la remoción permaneció casi constante (Vaguetti et al., 2009). Otro estudio de adsorción para la remoción de Cd(II) de una solución acuosa utilizando biomasa agrícola con una dosis del bioadsorbente en un rango de 0.25 – 2 g por 100 ml de solución acuosa de Cd(II) indicó que se obtuvo la máxima remoción de Cd(II) a una dosis de 2 g por 100 ml (Garg et al., 2007). Se estudió también la biosorción del Ni(II) y Cu(II) usando alga tratada, *Undaria pinnatifida*. Los resultados mostraron que la capacidad de bioadsorción disminuye con el aumento de la dosis del adsorbente; sin embargo, la remoción incrementa con el aumento de la dosis del adsorbente. En el caso del Ni(II) aumentó desde un 66% hasta un 82% y en caso del Cu(II) de 70% hasta un 88% (Chen et al., 2007). Kaleem et al. (2023), afirmó que al aumentar la dosis de el adsorbente es posible la formación de agregados y, por tanto, ocurre una disminución de los sitios activos para la adsorción y con ello una disminución en la eficiencia.

Por último, un trabajo previo utilizando la *B. nigra* evaluó el efecto de la relación biomasa/ solución para remover Pb(II) de soluciones acuosas en el cual se evaluó las dosis del adsorbente que indica que al aumentar la masa del bioadsorbente a la solución de Pb(II) se obtiene un mayor porcentaje de remoción, así como también una mayor capacidad de adsorción (Cadenas, 2018).

4.2.6 Cinética de la bioadsorción

La cinética de adsorción es otro de los factores significativos en el proceso de adsorción; permite determinar la tasa de eliminación del adsorbato de la fase fluida, brinda información del tiempo óptimo en el cual se da la máxima adsorción. También permite conocer el mecanismo de adsorción. De acuerdo con los resultados generados en este trabajo, se encontró que el tiempo de adsorción del Cd(II) en la superficie del bioadsorbente *B. nigra* es muy rápido. Como se muestra en la Tabla 9, en 1 min ya se había alcanzado un 58.50 % de remoción para una solución con concentración inicial de Cd(II) de 5 ppm, sabiendo que en 60 min el porcentaje de remoción en las mismas condiciones alcanzó un 77.02 %. Por otro lado, para una solución con concentración inicial de Cd(II), en 1 min se alcanzó un porcentaje de remoción del 25.72%, lo cual indica que, para una solución menos concentrada del adsorbato, la adsorción de los iones Cd(II) en la superficie del adsorbato es muy rápida. Se han realizado diversos estudios del tiempo de contacto con relación al porcentaje de remoción de iones metálicos en soluciones acuosas utilizando biomasa como bioadsorbente. Un estudio de adsorción de los iones metálicos: Cu(II), Cd(II) y Zn(II) en la madera de la papaya, indicó que todos estos metales presentaron una rápida sorción, alcanzando un porcentaje de remoción de 84%, 72% y 75% respectivamente, en los primeros 60 minutos a un pH igual a 5 y una concentración inicial de los iones metálicos alrededor de 10 ppm (Saeed et al., 2004).

Los datos de estudios cinéticos también permiten conocer el mecanismo de adsorción. En este estudio y al igual que muchos otros, el estudio cinético de adsorción se adecua perfectamente al modelo de pseudo-segundo orden que nos indica que la tasa de adsorción obtenida está íntimamente relacionado a la sorción química. Kaleem et al., (2023), indicó que la cinética de adsorción que más se ajustaba al estudio de biosorción de Pb(II) y Cd(II) utilizando biomasa seca de *Nostoc* es la de pseudo-segundo orden y; por tanto, la tasa de sorción está limitado por la sorción química. El modelo cinético, entre el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden e inter-partícula que más se ajustó en el

estudio de la bioadsorción de Ni(II) y Cu(II) con alga tratada fue el de pseudo segundo orden en el cual se asume que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la biosorción (Chen et al., 2007).

Las figuras 32 y 33 muestran una comparación entre el ajuste de un modelo cinético de pseudo- primer orden y pseudo – segundo orden para una concentración de analito en solución de 5 ppm y 20 ppm en función de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción donde se visualiza que la cinética del proceso no se ajusta a la de pseudo – primer orden y es más ajustable al modelo de pseudo – segundo orden.

Figura 32

q (mg/g) vs tiempo (t). Ajuste de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo-segundo orden cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) en la solución fue 5 ppm.

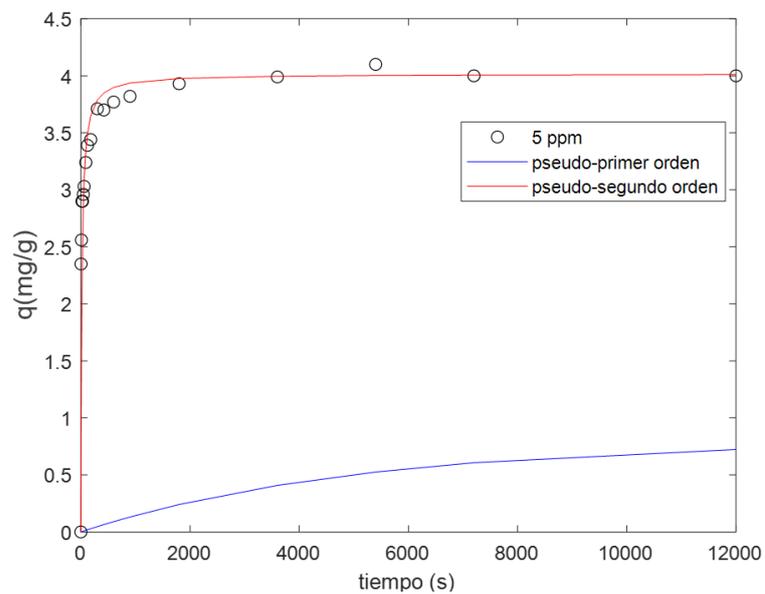
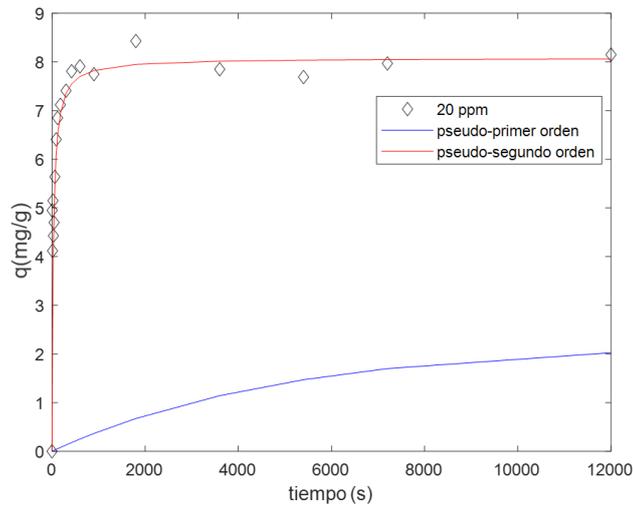


Figura 33

q (mg/g) vs tiempo (t). Ajuste de los modelos de pseudo – primer orden y pseudo-segundo cuando la concentración teórica inicial de Cd(II) en la solución fue 20 ppm.

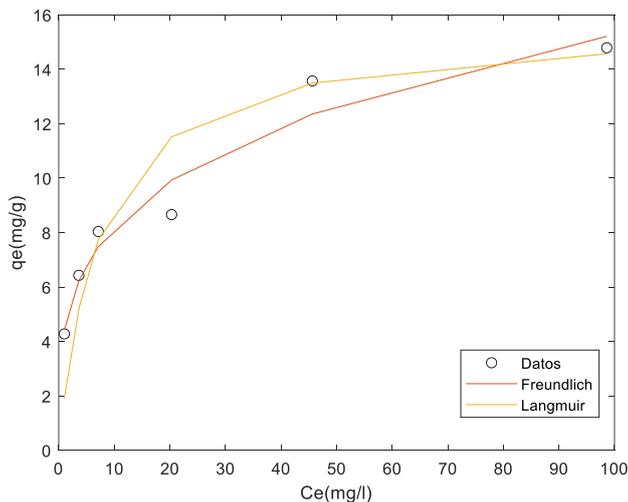


4.2.7 Isotermas de equilibrio

Los datos de equilibrio de adsorción fueron modelados con las isotermas de Freundlich y Langmuir, como muestra la Figura 34. La isoterma de Langmuir es el modelo de adsorción que mejor explica el proceso de adsorción; por tanto, la adsorción de los iones de Cd(II) sobre el bioadsorbente es una adsorción de monocapa. Además, indica que la cobertura de la superficie del adsorbente va a depender principalmente de la cantidad de adsorbato, y cada sitio solo puede contener una unidad de adsorbato (Piccin et al., 2017).

Figura 34:

q_e (mg/g) vs C_e (mg/l). Ajuste de los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir para los datos de equilibrio de adsorción.



4.2.8 Desorción

La desorción es un estudio importante que se realiza al material adsorbente con distintos eluyentes para asegurarnos de la viabilidad de la recuperación de este. Los resultados obtenidos indican que tanto el HNO₃, HCl y EDTA a 0.1N alcanzan un porcentaje de desorción similar cerca del 65%; sin embargo, este valor es relativamente bajo respecto a otros estudios realizados de desorción de Cd(II) de la superficie de biomasa utilizando los mismos eluyentes a concentraciones diferentes.

La eficiencia de los eluyentes para la recuperación de metales depende particularmente del bioadsorbente utilizado. Kordialik (2010), investigó la viabilidad de aplicación de distintos eluyentes como: HCl, HNO₃, H₂SO₄, Na₂SO₄, Na₂CO₃, EDTA y NaOH en concentraciones entre 0.05 – 0.5 M para recuperar Cd(II) y Pb(II) de la biomasa *Saccharomyces*. Sus resultados indicaron que el EDTA, HCl, HNO₃ fueron los más eficaces para removilizar el Pb(II) unido a la biomasa. El EDTA y los ácidos minerales fueron más eficaces para movilizar el Cd(II); en ambos casos, el porcentaje de desorción alcanzado fue mayor a 80%. Otro estudio indicó que, el EDTA a 0.02 M, el HCl a 0.2 M y el H₂SO₄ a 0.2 M eran eluyentes eficientes para la reversibilidad de la adsorción de Cd(II), capaces de extraer casi todo el metal unido a la biomasa *Laminaria Japonica* (Yin et al., 2001).

Conclusiones

A partir de este estudio se puede concluir que, el bioadsorbente natural *B. nigra* es una alternativa potencial para la remoción de Cd(II) de soluciones acuosas, alcanzando una eficiencia de remoción de hasta un 88% a una concentración inicial teórica de 5 ppm de Cd(II), un pH igual a 5, una dosis de adsorbente de 50 mg/ 50 ml de solución y un tamaño de partícula menor que 150 μm .

A partir de los estudios del efecto del pH, del tamaño de partícula y de la dosis del adsorbente se concluyó que, el porcentaje de remoción se incrementa a medida que aumenta el pH (hasta pH=5, donde se alcanza la mayor eficiencia de remoción), a medida que disminuye el tamaño de partícula y aumenta la dosis del adsorbente, respectivamente.

A partir del análisis del bioadsorbente *B. nigra* por FTIR, se concluyó que, el grupo carboxilo podrían ser el principal responsable de la adsorción de Cd(II) en la superficie del bioadsorbente. A partir del estudio por SEM, se concluyó que, la superficie del bioadsorbente *B. nigra* es porosa, tiene cavidades que permitirían el alojamiento de iones cadmio.

A partir del análisis cinético de adsorción, se pudo concluir que, la bioadsorción del Cd(II) por *B. nigra* tiene un comportamiento cinético de pseudo-segundo orden, que indica que, la etapa limitante del proceso de adsorción es la quimisorción.

A partir del estudio de las isotermas de adsorción, se concluye que, el proceso de adsorción es de monocapa (modelo de Langmuir); por lo cual, no hay la posibilidad que ocurra una adsorción más allá de la monocapa y que la capacidad que tiene el Cd(II) para adsorberse en un sitio no depende de la ocupación de los sitios vecinos.

Respecto de los estudios de desorción del Cd(II), se concluye que, el método utilizado para movilizar los iones utilizando los eluyentes: EDTA, HNO₃, HCl y NaOH a 0.1N en todos los casos, probablemente no fue el más adecuado ya que solo alcanzó una remoción del 65% con el HNO₃.

Recomendaciones

Se recomienda modificar el tratamiento inicial de la biomasa utilizada *B. nigra*, especialmente en el proceso de secado antes de la reducción de tamaño. El objetivo es optimizar la temperatura y el tiempo de secado, para ello se considera realizar un análisis termogravimétrico luego del secado.

Este trabajo se realizó con soluciones patrones a 1000 ppm de Cd(II) de Sharlab. Esta solución podría estar acomplejada con estabilizantes del propio producto que pudieron afectar la eficiencia de adsorción. Se recomienda realizar el estudio con soluciones de Cd (II) preparadas a partir de una sal, como: nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ o cloruro de cadmio CdCl_2 .

Se recomienda realizar un estudio piloto en columnas empaquetadas o sistemas en lotes para la adsorción de metales pesados utilizando la *B. nigra* como bioadsorbente.

Se recomienda la investigación del uso de la biomasa de *B. nigra* para la remoción de metales de relaves reales u otras fuentes contaminadas con metales pesados en general.

Sería importante hacer más estudios de adsorción a nivel de laboratorio con las especies de la misma familia de la *B. nigra*, así como la *B. rapa* y la *B. juncea*, ya que podrían presentar mejores resultados.

Referencias bibliográficas

- Ajmal, M., Rao, R. A., & Khan, M. A. (2005). Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake). *Journal of Hazardous Materials*, 122, 177-183. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.029>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Hindawi*, 2019, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Analytik Jena . (2021). *Manual de usuario contraA 800*.
- Arenas, S., & Hernández, S. (2012). Fitotoxicidad del Cadmio (Cd) y el Mercurio (Hg) en la especie *Brassica nigra*. *UNIVERSIDAD DE MEDELLÍN*, 13, 14 Y 59.
- Bazrafshan, Mostafapoor, K., Zazouli, & Eskandari. (2006). Study on Removal of Cadmium from Plating Baths Wastewater by Electrochemical Precipitation Method. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2.
- Beaty, R., & Kerber, J. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. The Perkin-Elmer Corporation.
- Bianchini, F. (2009). *Evaluación de la calidad de los recursos hídricos en la provincia de Pasco y de la Salud en el Centro Poblado Paragsha*. Depósito Legal de la Biblioteca Nacional del Perú.
- Blum, M.-M., & John, H. (2011). Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Wiley Online Library*, 300. <https://doi.org/DOI 10.1002/dta.374298>
- Bonilla, A., Mendoza, D. I., & Reynel, H. E. (2017). *Adsorption Processes for water Treatment and Purification*. Mexico: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Brown, T. (2014). *Chemistry : the central science*. Pearson Australia.
- Cadenas, W. (2018). Evaluación de la adsorción de Pb (II) en soluciones acuosas utilizando como bioadsorbente la especie vegetal *Brassica nigra*. *UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA*, 153.
- Cai, K., Yu, Y., Zhang, M., & Kim, K. (2019). Concentration, Source, and Total Health Risks of Cadmium in Multiple Media in Densely Populated Areas, China. *Environmental Research and Public Health*, 1. <https://doi.org/10.3390/ijerph16132269>
- Callaghan, R. (Enero de 2022). *U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries*: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/cadmium-statistics-and-information>
- Cano, A., & Monsalve, C. (2005). Avances en el conocimiento de la diversidad de la familia Brassicaceae. *Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM*, 107-124.
- Caviedes, D., Muñoz, R., & Perdomo, A. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. *Revista Ingeniería y Región.*, 78-79.

- Charles, C., & Setyo, D. (2018). Cadmium contamination and the role of bioaccumulator plant as a remediation agent. *AIP Conference Proceedings*, 2,3. <https://doi.org/doi.org/10.1063/1.5054530>
- Chen, Z., Ma, W., & Han, M. (2007). Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifada*): Application of isotherm and kinetic models. *Elsevier*, 155, 327-333. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.064>
- Chojnacka, K. (2009). *Biosorption and Bioaccumulation in Practice*. New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Christen, H. R. (1975). *Química General*. Reverté.
- Coates, J. (2000). Encyclopedia of Analytical Chemistry. En *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach* (págs. 10815–10837). R.A. Meyers.
- Derco, J., & Vrana, B. (2018a). Capítulo introductorio de Biosorción. *IntechOpen*, 20. <https://doi.org/DOI: 10.5772/intechopen.78961>
- Deshmukh, P., & Talokar. (2011). Studies on removal of chromium from waste water by adsorption using low cost agricultural biomass as adsorbents. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 2(4), 452-456.
- Dotto, G. L., Gonçalves Salau, N. P., Piccin, J. S., Sant'Anna, T. R., & Almeida, L. A. (2017). Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. En A. Bonilla, D. I. Mendoza, & H. E. Reynel, *Adsorption Processes for Water Treatment and purification* (págs. 53-55). Springer.
- Dubey, S., Gusain, D., Chandra, Y., & Bux, F. (2021). Adsorbents, classifications, characteristics, chemical, nature and interactions with contaminants. En D. Gusain, & F. Bux, *Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water* (pág. 25). CRC Press.
- Ebdon, Evans, Fisher, & Hill. (1998). *An introduction to Analytical atomic Spectrometry*. Wiley.
- El comercio. (15 de Diciembre de 2022). *Conexión Ambiental*. <https://conexionambiental.pe/mina-quiruvilca-pasivos-ambientales-e-irregularidades/>
- Fraga, S. (1987). *Química Teórica: estructura, interacciones y reactividad*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Press.
- Gamboa, N. (2013). El cadmio, ¿Su presencia nos alerta de la contaminación antropogénica? *Revista PUCP*, 33(1-2), 3.
- Garg, U., Kaur, Jawa, Sud, D., & Garg. (2007). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 1150-1157.
- Gilles, B. (08 de 08 de 2009). *Trópicos*. Tropicos.org. Missouri Botanical Garden: <http://legacy.tropicos.org/Name/4100069?projectid=5>
- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Lyman, C., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Springer Science.
- González, G., & Noguez, M. E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Grassi, L., & Bianchini, F. (2018). *Estudios en poblaciones afectadas por metales pesados en Pasco*. Depósito Legal de la Biblioteca Nacional del Perú.
- Guerrero, A., & Hoyos, M. (2014). Bioacumulación de plomo y cadmio en Brassica oleracea SUBSP.CAPITATA (L.) METZG. Y Raphanus sativusL. *Facultad de Ciencias Biológicas – Universidad Nacional de Trujillo*, 1-13.
- Gusain, D., Dubey, S., Chandra, Y., & Bux, F. (2021). Impact of Factors on Remediation of Mayor Toxic Elements (Vanadium, Chromium, Nickel, Arsenic, Strontium, Cadmium, Mercury, Lead, Uranium) Via Batch Adsorption Process. En D. Gusain, & F. Bux, *Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water*. Boca Raton: CRC Press.
- Hasanuzzaman, M. (2020). *The Plant Family Brassicaceae Biology and Physiological Responses to Environmental Stresses*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-6345-4>
- Hosseini, A., & Bazrafshan, E. (2007). Removal of Cadmium from Industrial Effluents by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *World Applied Sciences Journal*, 1-6.
- Huaranga, F., Méndez, E., Quilcat, V., & Huaranga, F. (2012). Contaminación por metales pesados en la Cuenca del Río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú. *Scientia Agropecuaria*, 235-247.
- Jabeen, N. (2020). Agricultural, Economic and Societal Importance of Brassicaceae. En M. Hasanuzzaman, *The Plant Family Brassicaceae* (pág. 49). Dhaka, Bangladesh: Springer.
- Jaques, R., Lima, E., Dias, S., Mazzocato, A., & Pavan, F. (2007). Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr (III) and Pb (II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 194-198.
- JardineríaON. (02 de 10 de 2024). <https://www.jardineriaon.com/brassica-nigra.html>
- Jia, F., Dai, M., & Yang, B. (2021). Adsorption of Anions on Minerals. En S. Song, & B. Li, *Adsorption of Anions on Minerals /Water Interfaces* (pág. 161). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-54451-5>
- Kaleem, M., Anjum, L., Zafar, M., Ajmal, M., Mahmoud, R., Saqib, S., Zaman, W., Nazish, M., Samad, A. (2023). Biosorption of Cadmium and Lead by Dry Biomass of Nostoc sp. MK-11: Kinetic and Isotherm Study. *MDPI*, 28(5), 5. <https://doi.org/10.3390/molecules28052292>
- Krishna, L., Kumar, V., & Muddada, S. (2018). Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Intechopen*, 9. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77315>
- Kocaoba, S. (2007). Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Science direct*, 147, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.037>
- Kordialik, E. (2010). Cadmium and lead recovery from yeast biomass. *Versita*, 320-325. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0001-2>

- Kotrba, P. (2011). Microbial Biosorption of Metals—General Introduction. En P. Kotrba, M. Mackova, & T. Macek, *Microbial Biosorption of Metals* (pág. 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0443-5>
- Kumar, C., Singh, D., & Kumar, A. (2016). Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review. *Springer*, 497. <https://doi.org/DOI 10.1007/s40710-016-0143-5>
- Lara, M., Blázquez, Ronda, & Calero. (2013). Development and Characterization of Biosorbents to Remove Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemical Treatment of Olive Stone. *I&EC*, 10811. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie401246c>
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principle and spectral Interpretation*. Amsterdam: Elsevier.
- Lin-Vien, D., Colthup, N., Fateley, W., & Grasselli, J. (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. London: Academic Press.
- López Tévez, L. L. (2016). ESTUDIO DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LIGANDOS DE INTERÉS BIOLÓGICO. *UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA*, 23. <https://doi.org/https://doi.org/10.35537/10915/55585>
- Masindi, V., & Muedi, K. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals. *IntechOpen*, 20. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- Meng, Q., Nan, J., Mu, Y., Zu, X., & Guo, M. (2021). Study on the treatment of sudden cadmium pollution in surface water by a polymer enhanced ultrafiltration process. *Royal Society of Chemistry*(13), 1-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/D0RA10818A>
- Milosevic, M. (2004). Internal Reflection and ATR Spectroscopy. *Taylor & Francis*, 39(3), 365–384. <https://doi.org/10.1081/ASR-200030195>
- MINAM. (7 de Junio de 2017). *Reglamento de Calidad de Agua para Consumo Humano -DS N° 031-2010-SA*. Ministerio del Ambiente: <https://www.minam.gob.pe/disposiciones/decreto-supremo-n-004-2017-minam/>
- Monsalve, C., & Cano, A. (2003). La familia Brassicaceae en la provincia de Huaylas, Áncash. *Facultad de Ingeniería Biológica UNMSM*, 25.
- Moore, J., & Ramamoorthy. (1984). *Heavy Metals in Natural Waters*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5210-8>
- Naja, G., & Volesky, B. (2011). The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. En P. Kotrba, M. Mackova, & T. Macek, *Microbial Biosorption of Metals* (pág. 31). Berlín: Springer.
- Naser, A., Ahmad, I., Pereira, E., Duarte, A., Umar, S., & Khan, N. (2012). The Plant Family Brassicaceae. *Springer*, 21, 11-12. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-3913-0>
- NIH. (20 de MARZO de 2015). *NIH*. Retrieved 21 de JULIO de 2021, from (NIH) INSTITUTO NACIONAL DEL CÁNCER: <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/cadmio>
- Nordic Council of Ministers. (2003). Cadmium Review. *Nordic*, 3.

- Ong, S.-T., Ha, S.-T., Keng, P.-S., Lee, S.-L., & Hung, Y.-T. (2017). Removal of Heavy Metals by Low-Cost Adsorption Materials. En L. Wang, J. P. Chen, M.-H. Sung Wang, H. Yung-Tse, & S. Nazih, *Remediation of Heavy Metal in the Environment*. CRC Press.
- Panjabrao, T., Deshmukh, K., & Vidyapeeth, A. (2011). Studies on removal of chromium from waste water by adsorption using low cost agricultural biomass as adsorbent. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 452-456.
- Peña, E., Madera, C., Sanches, J., & Medina, J. (2013). Bioprospección de Plantas Nativas para su uso en Procesos de Biorremediación. *Ciencias Naturales*, 470.
- Pham, T.-H., & Lee, B.-K. (2019). Improved Removal of Toxic Contaminants in Water by Green Adsorbents: Nanozeolite and Metal Nanozeolite for the removal of Heavy Metals and Phenolic Compounds. En J. Singh, & N. Verma, *Aqueous Phase Adsorption Theory, Simulations and Experiments* (pág. 182). CRC PRESS.
- Piccin, J. S., Sant'Anna, T. R., Almeida, L. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. En A. Bonilla P, D. Mendoza C, & H. Reynel A', *Adsorption Processes for Water Treatment and purification* (págs. 31-33). México: Springer.
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Mohsen, T., Ghaedi, M., & Haghdoost, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. En M. Ghaedi, *Adsorption: Fundamental Processes and Applications* (págs. 50-51). Elsevier.
- Ranjan, T., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. En B. Bonelli, F. Freyria, I. Rossetti, & R. Sethi, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (pág. 177). Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2018-0-02642-0>
- Rao, Mohapatra, Anand, & Venkateswarlu. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(7), 81 - 103.
- Raza, A., Hafeez, M., Zahra, N., Shaukat, K., Umbreen, S., Tabassum, J., . . . Hasanuzzaman, M. (2020). The Plant Family Brassicaceae: Introduction, Biology, And Importance. En M. Hasanuzzaman, *The Plant Family Brassicaceae* (págs. 15,16). Springer.
- Rebaza, D., & Valverde, K. (2019). Evaluación del potencial fitorremediador de la especie Brassica juncea en suelos contaminados con Zin y Arsénico provenientes de relaves mineros. *Universidad Nacional de Trujillo*, 91.
- Robinson, J., Skelly, E., & Frame, G. (2005). *Undergraduate Instrumental Analysis*. Marcel Dekker.
- Rosangela, A. (2007). Yellow Passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Science Direct*, 195.
- Saeed, A., Akhter, W., & Iqbal, M. (2004). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 45(1), 25-31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.004>
- Sarkar, B. (2002). *Heavy Metals in the environment*. MARCEL DEKKER, INC. <https://doi.org/ISBN: 0-8247-0630-7>

- Scoullou, M., Vonkeman, G., Thornton, I., & Makuch, Z. (2001). *MERCURY - CADMIUM - LEAD - HANDBOOK FOR SUSTAINABLE HEAVY METALS POLICY AND REGULATION* (Vol. 31). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0403-9>
- Skoog, D. (1992). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. West Sussex PO19 1UD, England: JOHN WILEY & SONS, LTD.
- Stoeppler, M. (1992). *Instrumentation in Analytical Chemistry*. Hazardous Metals in the Environment.
- Sudhan, H., Anuradha, Jayadevsivani, & Gokul. (2020). Polluted Landfill adaptation into agricultural soil: heavy metal phytoremediation with Indian Black Mustard (*Brassica Nigra*) and Dolomitic Lime Fertilizer. *Materials Science and Engineering*, 1-7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1026/1/012005>
- Szollosi, R. (2011). Indian Mustard (*Brassica juncea* L.) Seeds in Health. En U. o. Department of Plant Biology, *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention* (pág. 671). Hungary: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375688-6.10078-7>
- Taha, & El-Ghani, A. (2004). Effect of surfactants on the cementation of cadmium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.023>
- Tanwar, B., & Goyal, A. (2021). *Oilseeds: Health Attributes and Food Applications*. Springer.
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., & Sutton, D. (2012a). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Springer*, 140. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Thomas, Kuruvilla, & Hrideek. (2000). Mustard. En K.V.Peter, *Handbook of herbs and spices*. Woodhead Publishing Limited.
- Torres, E. (2020). Biosorption: A Review of the Latest Advances. *MDPI*. <https://doi.org/10.3390/pr8121584>
- Treybal, R. (1988). *Operaciones de transferencia de masa*. Mc Graw Hill.
- Ul-Hamid, A. (2018). *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Dhahran, Saudi Arabia: Springer.
- Vaguetti, J., Lima, E., Betina, R., Cardoso, N., Martins, B., & Calvete, T. (2009). Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. *Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 615-640.
- Van, B.-E., & Wink, M. (2017). *Medicinal plants of the world and illustrated scientific guide to important medicinal plants and their uses*. CABI.
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica* (Séptima Edición ed.). Naucalpan de Juárez, México: Pearson.
- Warwick, S. (2011). Brassicaceae in Agriculture. En R. Schmidt, & I. Bancroft, *Genetics and Genomics of the Brassicaceae*. Springer.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*. De Gruyter.

- Yin, Yu, Lin, & Kaewsarn. (2001). Biosorción y desorción de cadmio (II) por biomasa de *Laminaria Japonica*. *Selper*, 22, 509-514.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1080/09593332208618254>
- Yu, H., Wang, J., Yu, J.-x., Wang, Y., & Chi, R.-a. (2020). Effects of surface modification on heavy metal adsorption performance and stability of peanut shell and its extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose. *Springer*, 26503.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-020-09055-x>

Anexo

Índice de Anexo

	Pág.
Anexo 1	1
Anexo 2	4

Anexo 1: Cálculos

Cálculos realizados para el estudio de los efectos de variación del pH, variación del tamaño de partícula y dosis del adsorbente

La preparación de soluciones de adsorbato a concentraciones de 5, 10 y 20 ppm se realizó como se muestra en la tabla 20.

Tabla 20

Cantidades de volumen a pipetear para preparar una solución de adsorbente a determinada concentración de Cd(II) en una fiola de 250 ml

Concentración de la solución patrón de Cd(II)	Volumen para pipetear (ml)	Concentraciones a preparar (ppm)	Volumen de la fiola (ml)
1000	1,25	5	250
1000	2,5	10	250
1000	5	20	250

Diluciones:

$$C_{conc\ inicial} \times V_{volumen\ a\ pipetear} = C_{conc\ a\ preparar} \times V_{volum\ de\ la\ fiola}$$

Para 5 ppm:

$$1000\ ppm \times V_x = 5\ ppm \times 250\ mL$$

$$V_x = 1.25\ mL$$

Para 10 ppm:

$$1000\ ppm \times V_x = 10\ ppm \times 250\ mL$$

$$V_x = 2.5\ mL$$

Para 20 ppm:

$$1000\ ppm \times V_x = 20\ ppm \times 250\ mL$$

$$V_x = 5\ mL$$

Cálculos realizados para la obtención de las curvas de calibración

Para la realización de curvas de calibración de Cd(II) se partió de un patrón de 1000 ppm de Sharlab para absorción atómica. El rango óptimo para obtener una curva de calibración lineal en el equipo cayó dentro de la curva de 0.2 – 2 ppm.

Tabla 21

Cantidad volumen a pipetear para preparar la curva de calibración a distintas concentraciones de Cd(II)

Concentración de la solución patron de Cd(II)	Volumen para pipetear (μL)	Concentraciones a preparar (ppm)	Volumen de la fiola (ml)
1000	20	0.2	100
1000	60	0.6	100
1000	100	1	100
1000	80	1.6	50
1000	90	1.8	50

$$C_{\text{conc inicial}} \times V_{\text{volumen a pipetear}} = C_{\text{conc a preparar}} \times V_{\text{volum de la fiola}}$$

Para 0.2 ppm:

$$1000 \text{ ppm} \times V_x = 0.2 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_x = 20 \mu\text{L}$$

Para 0.6 ppm:

$$1000 \text{ ppm} \times V_x = 0.6 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_x = 60 \mu\text{L}$$

Para 1 ppm:

$$1000 \text{ ppm} \times V_x = 1 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_x = 100 \mu\text{L}$$

Para 1.6 ppm:

$$1000 \text{ ppm} \times V_x = 1.6 \text{ ppm} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_x = 80 \mu\text{L}$$

Para 1.8 ppm:

$$1000 \text{ ppm} \times V_x = 1.8 \text{ ppm} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_x = 90 \mu\text{L}$$

Cálculos realizados para la determinación de la concentración de Cd(II) remanente para la medición por AAs.

Para la medición por AAs del Cd(II) remanente en las soluciones se hizo la suposición de que el porcentaje de remoción del adsorbato fue nulo con el objetivo de que al diluir tales soluciones en ácido nítrico al 1% la concentración caiga dentro de la curva de

preparación a prepararse. El objetivo fue diluir la muestra con una concentración hipotética hasta una concentración de 1 ppm, dado que el límite inferior de medición es de 0.2 ppm. En caso la dilución de la muestra no caiga dentro del rango esperado se vuelve a diluir la muestra. Ver Tabla 22. Observación: Se diluyó en fioles de 10 ml para evitar el gasto innecesario de ácido nítrico.

Tabla 22

Dilución de la solución remanente de Cd(II) para la medición por adsorción atómica

Concentración (ppm) referencial de la muestra	Volumen para pipetear (µl) de la muestra	Concentraciones a preparar (ppm)	Volumen de la fiola (ml)
5	2000	1	10
10	1000	1	10
20	500	1	10

$$C_{conc\ referencial} \times V_{volumen\ a\ pipetera} = C_{conc\ a\ preparar} \times V_{volum\ de\ la\ fiola}$$

Para una concentración referencial de 5 ppm:

$$5\ ppm \times V_x = 1\ ppm \times 10\ mL$$

$$V_x = 2\ mL$$

Para 10 ppm:

$$10\ ppm \times V_x = 1\ ppm \times 10\ mL$$

$$V_x = 1\ mL$$

Para 20 ppm:

$$20\ ppm \times V_x = 1\ ppm \times 10\ mL$$

$$V_x = 0.5\ mL$$

Para determinar la concentración real del analito solo se multiplicó la concentración obtenida de la muestra diluida por el factor de dilución.

JARDÍN BOTÁNICO DE MISSOURI

CONSTANCIA N° 004_2022

La que suscribe, deja constancia que la muestra botánica enviada al **Herbario Selva Central Oxapampa - HOXA**, para su identificación taxonómica, por la Srta. **YESLI ALARCÓN MAMANI**, corresponde al nombre científico:

Nombre científico	Familia
<i>Brassica nigra</i> (L.) W.D.J. Koch	BRASSICACEAE

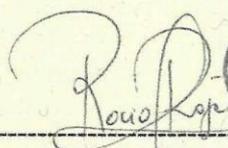
De acuerdo con la información entregada la muestra corresponde al Proyecto de Tesis:

“Adsorción de Cd presente en soluciones acuosas mediante la especie vegetal *Brassica nigra*”

Cabe indicar que el **HOXA**, es una Institución Científica Nacional Depositaria de Material Biológico con Código de Autorización N°AUT-ICND-2016-012.

Se expide la presente constancia a solicitud de la interesada para los fines que considere conveniente.

Oxapampa 18 de abril 2022




Blga. Rocío Del P. Rojas González
CURADOR
Herbario Selva Central Oxapampa
HOXA