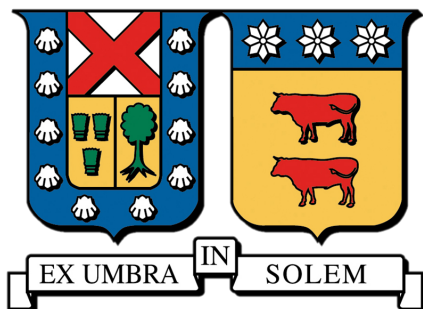


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO – CHILE



**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO Y CINÉTICA DEL PROCESO DE
BIOSORCIÓN DE Cu^{2+} Y/O Cd^{2+} DESDE SOLUCIONES SINTÉTICAS
CON RESTOS VEGETALES**

FELIPE IGNACIO ARÉVALO VIVEROS

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

PROFESORA GUÍA

DRA. ANDREA LAZO

PROFESORAS CORREFERENTES

MSc. CLAUDIA GUTIÉRREZ

DRA. PAMELA LAZO

MARZO 2023



RESUMEN

La contaminación por metales pesados es un gran problema medioambiental, que provoca efectos nocivos para la salud de los seres humanos, animales y vegetales. Los metales pesados son elementos químicos no biodegradables, por lo cual se acumulan en el ambiente, por tal razón, las tecnologías de remoción de metales pesados que sean eficientes y de bajo costo son de gran interés en la actualidad, entre ellas se puede mencionar a la biosorción, que cumple un rol fundamental debido a su potencial como alternativa de tratamiento, utilizando materiales provenientes de desechos agroindustriales. El objetivo de esta investigación es determinar la afinidad y la capacidad de retención de cobre y cadmio, que poseen los residuos de tres especies de vegetales: *Opuntia ficus indica*, *Cucumis sativus* y *Punica granatum*; y a partir de este análisis, estudiar el proceso de biosorción para la dupla biosorbente-metal con mejores resultados.

En primer lugar, se analiza el porcentaje de remoción de ambos metales obtenido al utilizar cáscara de tuna, cáscara de pepino, cáscara de granada y semillas de granada como biosorbentes. Si bien los cuatro biosorbentes logran retener tanto el cobre como el cadmio, las semillas de granada presentan mejores resultados, alcanzando una remoción máxima del 68,8% de Cu^{2+} y un 62,4% de Cd^{2+} . Por lo cual, el resto de la investigación se enfoca en la biosorción de cobre utilizando semilla de granada como biosorbente.

Se estudian los efectos del tamaño de partícula y de la razón masa/volumen para optimizar el proceso de biosorción con una concentración inicial de Cu^{2+} de 100 [mg/L] y un pH de 4,5; los valores óptimos obtenidos corresponden al rango de tamaño entre 150 y 425 [μm] y razón M/V de 15 [g/L]. Posteriormente se realiza el estudio cinético, demostrando que dentro de los primeros 30 [min] las semillas de granada presentan el mayor aumento en la retención, logrando el equilibrio a los 120 [min] con una retención de 5,14 [mg/g]. Finalmente, se realiza el estudio del equilibrio al variar la concentración inicial de cobre entre 10 y 100 [mg/L], mediante la construcción de la isoterma de adsorción del proceso.

Comparando los resultados experimentales con los modelos teóricos, el modelo de Ho y McKay presenta un mejor ajuste a la cinética de biosorción. Por otro lado, la isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Brunauer, Emmett y Teller, el cual describe la adsorción multicapa, fenómeno presentado por las semillas de granada en la biosorción de cobre.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	2
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
2. ANTECEDENTES GENERALES	12
2.1. METALES PESADOS.....	12
2.1.1. Cadmio	13
2.1.2. Cobre	14
2.1.3. Normativa ambiental	16
2.2. TRATAMIENTOS DE RESIDUOS LÍQUIDOS CON METALES PESADOS	20
2.2.1. Filtración por membrana	20
2.2.2. Intercambio iónico.....	22
2.2.3. Precipitación química	23
2.2.4. Coagulación–floculación.....	23
2.2.5. Tratamientos electroquímicos	24
2.2.6. Adsorción	24
2.3. BIOSORCIÓN	27
2.3.1. Biosorbentes	28
2.3.2. Mecanismos de biosorción	30
2.3.3. Factores que afectan la biosorción	32
3. ANTECEDENTES TEÓRICOS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	35
3.1. CÁLCULO DE LA RETENCIÓN	35
3.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE EQUILIBRIO.....	37
3.3. MODELOS TEÓRICOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO	40
3.3.1. Isoterma de Langmuir	40
3.3.2. Isoterma de Freundlich.....	41
3.3.3. Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller	42
3.4. MODELOS TEÓRICOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	43
3.4.1. Modelo de Pseudo Primer Orden	43
3.4.2. Modelo de Pseudo Segundo Orden	44
3.5. EVALUACIÓN DEL AJUSTE DE LOS MODELOS	44
3.5.1. Suma de los errores al cuadrado.....	45
3.5.2. Coeficiente de determinación.....	45
3.5.3. Coeficiente de determinación ajustado	46



3.5.4. Chi cuadrado	46
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
4.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	47
4.1.1. Materiales	47
4.1.2. Equipos.....	48
4.1.3. Reactivos	49
4.2. PREPARACIÓN DE LOS BIOSORBENTES	49
4.2.1. Materia prima	50
4.2.2. Lavado	50
4.2.3. Secado	50
4.2.4. Reducción de tamaño	52
4.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	54
4.3.1. Soluciones de cadmio y cobre	54
4.3.2. Soluciones para ajuste de pH	54
4.4. EXPERIMENTOS DE BIOSORCIÓN	55
4.5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	56
4.6. EXPERIENCIAS DE BIOSORCIÓN.....	58
4.6.1. Determinación de biosorbentes y metal a estudiar (<i>screening</i>).....	58
4.6.2. Determinación de tamaño de partícula óptimo	59
4.6.3. Determinación de razón masa/volumen óptima	59
4.6.4. Determinación de la Cinética de Biosorción.....	60
4.6.5. Determinación de Isotermas de Adsorción	61
5. RESULTADOS.....	63
5.1. DETERMINACIÓN DE BIOSORBENTES Y METAL A ESTUDIAR (<i>SCREENING</i>)	63
5.1.1. Biosorción de cobre.....	63
5.1.2. Biosorción de cadmio.....	64
5.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMO.....	66
5.3. DETERMINACIÓN DE LA RAZÓN MASA/VOLUMEN ÓPTIMA.....	67
5.4. DETERMINACIÓN DE CINÉTICA DE BIOSORCIÓN.....	68
5.5. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	69
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	70
6.1. SELECCIÓN DEL BIOSORBENTE Y METAL A ESTUDIAR (<i>SCREENING</i>)	70
6.2. SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMO	73
6.3. SELECCIÓN DE LA RAZÓN MASA/VOLUMEN ÓPTIMA	75
6.4. CINÉTICA DE BIOSORCIÓN.....	76
6.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	81
6.5.1. Isoterma de Langmuir	83



6.5.2. Isoterma de Freundlich.....	84
6.5.3. Isoterma BET	85
6.5.4. Comparación de Isotermas de Adsorción.....	86
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	88
REFERENCIAS	90
ANEXOS.....	96
A. CONDICIONES DEL SECADO DE BIOSORBENTES EN LA LITERATURA.....	96
B. CONDICIONES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN EN LA LITERATURA.....	97
C. GRÁFICAS CINÉTICA DE BIOSORCIÓN	98
D. DATOS DE RETENCIÓN DE EQUILIBRIO TEÓRICOS	99



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de biosorción de iones metálicos.....	27
Figura 2. Diagrama del proceso de biosorción batch.	36
Figura 3. Clasificación de Isotermas de Adsorción según Giles et al. (1960).....	38
Figura 4. Materiales biosorbentes.....	50
Figura 5. Estufa BINDER modelo FD-S 115.	51
Figura 6. Equipos para molienda y tamizado.	53
Figura 7. Esquema general del procedimiento de estudios de biosorción.....	56
Figura 8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN SpectrAA 55.	57
Figura 9. Retención de Cobre (II) en el tiempo.	70
Figura 10. Retención de Cadmio (II) en el tiempo.	71
Figura 11. Remoción máxima de cobre y cadmio según tipo de biosorbente.	72
Figura 12. Cinética de biosorción de Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 10$ [g/L]).	73
Figura 13. Efecto del tamaño de partícula en la retención de cobre.....	74
Figura 14. Efecto de la razón masa/volumen en la retención y remoción de cobre.	75
Figura 15. Cinética de biosorción de Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 15$ [g/L]).	76
Figura 16. Modelo de Lagergren.	78
Figura 17. Modelo de Ho y McKay.....	79
Figura 18. Comparación del ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales.....	80
Figura 19. Isoterma de Equilibrio experimental – Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 15$ [g/L]).	81
Figura 20. Isoterma de Langmuir.	83
Figura 21. Isoterma de Freundlich.....	84
Figura 22. Isoterma BET.	85
Figura 23. Comparación del ajuste de los modelos de Isotermas de Adsorción.	87
Figura 24. Cinética de Biosorción – Modelo de Lagergren.	98
Figura 25. Cinética de Biosorción – Modelo de Ho y McKay.	98



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°609/1998.	16
Tabla 2. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°90/2000.	17
Tabla 3. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°46/2002.	18
Tabla 4. Ventajas y desventajas de las principales técnicas de remoción de metales de aguas residuales. ...	26
Tabla 5. Clasificación de Biosorbentes.	29
Tabla 6. Pruebas de secado de biosorbentes.	51
Tabla 7. Resumen de Experiencia de Screening.	58
Tabla 8. Resumen de Experiencia de Determinación de Tamaño de Partícula Óptimo.	59
Tabla 9. Resumen de Experiencia de Determinación de Razón M/V Óptima.	60
Tabla 10. Resumen de Experiencia de Determinación de Cinética de Biosorción.	60
Tabla 11. Resumen de Experiencia de Determinación de Isotermas de Adsorción.	61
Tabla 12. Resumen de las Experiencias de Biosorción.	62
Tabla 13. Resultados experimentales, CG - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	63
Tabla 14. Resultados experimentales, CP - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	63
Tabla 15. Resultados experimentales, CT - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	64
Tabla 16. Resultados experimentales, SG - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	64
Tabla 17. Resultados experimentales, CG - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	65
Tabla 18. Resultados experimentales, CP - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	65
Tabla 19. Resultados experimentales, CT - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	65
Tabla 20. Resultados experimentales, SG - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).	66
Tabla 21. Resultados experimentales, determinación del tamaño de partícula óptimo ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t = 180[\text{min}]$).	66
Tabla 22. Resultados experimentales, determinación de razón masa/volumen óptima ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $t = 180[\text{min}]$).	67
Tabla 23. Resultados experimentales, determinación de cinética de biosorción ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $M/V = 15[\text{g/L}]$).	68
Tabla 24. Resultados experimentales, determinación de isotermas de adsorción ($t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $M/V = 15[\text{g/L}]$, $t = 120[\text{min}]$).	69
Tabla 25. Ecuaciones modelos cinéticos - Biosorción de Cu^{2+} - semillas de granada.	77
Tabla 26. Parámetros de modelos cinéticos.	80



Tabla 27. Ecuaciones Isotermas de Adsorción - Biosorción de Cu^{2+} - semillas de granada.	82
Tabla 28. Parámetros de isotermas de adsorción.	86
Tabla 29. Temperaturas y tiempos de secado de los biosorbentes en la literatura.	96
Tabla 30. Datos de biosorción de los biosorbentes en estudio en la literatura.	97
Tabla 31. Datos de retención – Isoterma de Langmuir.	99
Tabla 32. . Datos de retención – Isoterma de Freundlich.	99
Tabla 33. Datos de retención – Isoterma BET.	100



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Uno de los principales problemas de la sociedad del siglo XXI es la contaminación ambiental generada por el desarrollo industrial no sostenible a través de los años, donde la contaminación del agua es uno de los problemas más importante. Para sus procesos, las industrias utilizan gran cantidad de agua generando efluentes contaminados. Debido a que los recursos de agua dulce son limitados, el uso de aguas residuales tratadas para procesamiento industrial se está convirtiendo gradualmente en una práctica familiar en todo el mundo.

Varias tecnologías tanto físicas, químicas y biológicas han demostrado ser útiles para enfrentar el problema de la contaminación como, por ejemplo, procesos de flotación, precipitación, adsorción, filtración por membrana, biodegradación y fitorremediación. Sin embargo, no existe un único método capaz de lograr una remoción efectiva de los contaminantes, principalmente debido a la naturaleza compleja de los efluentes industriales. En la práctica, a menudo se utiliza una combinación de diferentes métodos para lograr la calidad de agua deseada de la manera más económica (Kurniawan et al., 2006).

Uno de los mayores problemas medioambientales son los metales pesados, los cuales se encuentran naturalmente en la corteza terrestre, pero se caracterizan por su toxicidad incluso estando en concentraciones muy bajas. La contaminación por metales pesados se ve aumentada debido a las actividades industriales y mineras, cuyos residuos pueden llegar a contaminar los cursos de agua, por lo que es de vital importancia el tratamiento de los efluentes con el fin de remover los contaminantes que puedan afectar la vida humana (Inamuddin et al., 2021).

Chile es reconocido a nivel mundial como un país minero, ya que su territorio es principalmente rico en yacimientos y depósitos metalíferos, además de rocas y minerales industriales. Los yacimientos de minerales metálicos constituyen el pilar de la gran minería en Chile, donde los metales que predominan las faenas mineras extractivas corresponden a cobre, molibdeno, oro, plata, hierro, plomo, zinc y manganeso, logrando ser uno de los principales productores de cobre a nivel mundial (SERNAGEOMIN, 2022).



La minería es una actividad que produce enormes cantidades de residuos con alto contenido de metales pesados, los cuales muchas veces no son sometidos a algún tipo de tratamiento, siendo acumulados en depósitos de relaves. Debido a que es la actividad productiva más relevante en la industria nacional, se debe poner énfasis en los residuos generados y en su respectivo tratamiento de remoción de metales pesados.

Diversos tratamientos convencionales de residuos líquidos se utilizan para la remoción de metales pesados. La adsorción con carbón activado es el método más versátil y ampliamente usado en la industria debido a su costo-efectividad, simplicidad de diseño y operación, y su alta capacidad de remoción. No obstante, a pesar de que el carbón activado es considerado como un adsorbente universal para el tratamiento de efluentes, su uso es restringido debido a su alto costo (Bhatnagar et. al, 2015).

Es por ello, que se ha estudiado la biosorción como una técnica de remoción de metales pesados, cuyo proceso consiste en la utilización de adsorbentes de origen biológico, denominados biosorbentes, que poseen la capacidad de retener ciertos metales pesados sobre su estructura, de igual manera que el proceso de adsorción con carbón activado. Además, la biosorción es considerada como un método de remediación ambiental limpio, ya que es posible la regeneración del material biosorbente y la recuperación de los metales captados por este (Michalak et al., 2013).

Existe un amplio rango de biosorbentes disponibles en la naturaleza, ya que toda clase de biomasa microbiana, vegetal, animal y sus derivados pueden ser útiles para la retención de contaminantes. En los últimos años, debido al enfoque sustentable, las investigaciones se han dirigido hacia materiales de origen vegetal provenientes de desechos agrícolas e industriales, contribuyendo a una economía circular. Dentro de los más estudiados se encuentran los residuos de frutas, vegetales y granos, como las cáscaras y semillas, puesto que generalmente estos son descartados sin ninguna otra aplicación (Ahmad & Zaidi, 2020). También al ser materiales abundantes, renovables y de fácil obtención, son biosorbentes prometedores para su utilización en técnicas de tratamiento de aguas y aguas residuales.



Por todo lo anterior, en esta investigación se decide estudiar el efecto en la biosorción monocomponente de cobre y cadmio al utilizar como biosorbente desechos provenientes de tres especies de vegetales de la estación: *Opuntia ficus indica* (tuna), *Cucumis sativus* (pepino) y *Punica granatum* (granada). Al cabo de este estudio se espera demostrar la capacidad de retención del biosorbente y encontrar las condiciones óptimas de trabajo para obtener la mayor capacidad de biosorción.

De esta manera, el objetivo principal de este trabajo es evaluar el potencial que presentan la cáscara de tuna, cáscara de pepino, cáscara de granada y semillas de granada en la biosorción tanto de cobre como de cadmio, mediante la determinación de la capacidad de retención y porcentaje de remoción del metal de interés, buscando generar materiales de fácil acceso y bajo costo que puedan ser utilizados como adsorbentes naturales en tratamientos de remoción de metales pesados desde residuos líquidos.

Además, se tienen los siguientes objetivos específicos:

- Realizar pruebas preliminares de remoción de Cu^{2+} y Cd^{2+} desde soluciones sintéticas ácidas con cuatro biosorbentes: cáscara de pepino, cáscara de tuna, y cáscara y semillas de granada. De manera de determinar, en función del porcentaje de remoción, el metal a remover y el biosorbente a utilizar.
- Determinar el tamaño de partícula, razón masa/volumen y tiempo de contacto adecuados para optimizar la capacidad de retención y porcentaje de remoción del biosorbente.
- Determinar la cinética de biosorción para observar el comportamiento del proceso en función del tiempo de contacto, ajustando los datos experimentales con los modelos cinéticos teóricos.
- Determinar y analizar los datos de equilibrio del proceso de biosorción mediante la generación de las isothermas de adsorción, y seleccionar un modelo matemático que ajuste de mejor forma los datos experimentales.

2. ANTECEDENTES GENERALES

2.1. METALES PESADOS

Se denominan metales pesados a un grupo de elementos químicos cuya densidad es superior a $4 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, presentan un peso atómico entre 20 a 200 $[\text{g/mol}]$ y, su número atómico es superior a 20. Los metales pesados exhiben elevada toxicidad y han estado asociados durante años a la contaminación (Londoño Franco et al., 2016).

Estos elementos se encuentran naturalmente en la corteza terrestre y, al no ser biodegradables, se bioacumulan y biomagnifican, es decir, tienden a permanecer durante mucho tiempo en el entorno acumulándose en el medio y en los seres vivos (Lenntech, 2022a). A través de las cadenas alimentarias, los metales pesados se acumulan en el cuerpo humano provocando graves trastornos a la salud, debido a que la presencia de metales pesados en humanos puede ser tóxica, neurotóxica, cancerígena o mutagénica.

Algunos metales pesados, como el cobre (Cu) y zinc (Zn), son esenciales para el correcto funcionamiento de los organismos vivos en bajas concentraciones, pero cuando su concentración es elevada tienden a provocar efectos tóxicos sobre los organismos (Lenntech, 2022a). Por otro lado, otros elementos tales como el cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) son tóxicos para los seres vivos en cualquier concentración, por lo que se consideran contaminantes para el medioambiente. Además de los mencionados anteriormente, otros metales pesados son la plata (Ag), cromo (Cr), hierro (Fe), cobalto (Co), entre otros (Lenntech, 2022a).

Las fuentes de metales pesados en el ambiente se clasifican en fuentes naturales y fuentes antropogénicas (provocadas por el humano). Varios procesos naturales como las erupciones volcánicas terrestres y marinas, incendios forestales, erosión de suelos, vientos superficiales, entre otros, son fuentes de emisión de metales pesados en el ambiente. Por otro lado, las fuentes antropogénicas incluyen la minería, los relaves, desechos industriales, residuos agrícolas, industria de pinturas y pigmentos, baterías, entre otras. Entre las fuentes antropogénicas, las

industrias son las principales fuentes de contaminación por metales pesados debido a la emisión de aire contaminado y a la descarga de aguas residuales (Inamuddin et al., 2021).

2.1.1. CADMIO

El cadmio (Cd) es conocido como uno de los mayores contaminantes del medio ambiente. Es un metal dúctil y maleable, de color blanco ligeramente azulado. Su número atómico es 48, su peso atómico es 112,4 [g/mol] y tiene una densidad de 8,65 [g/cm³]. Se puede encontrar en forma de ocho isótopos y, por lo general, su estado de oxidación es +2 (Lenntech, 2022b). En la naturaleza no se encuentra en estado libre y solo existe un mineral que lo contiene en cantidad apreciable: la greenockita o sulfuro de cadmio (CdS); además, se puede encontrar junto con el cobre, plomo y zinc (Londoño Franco et al., 2016).

El cadmio se usa en aleaciones, tales como cobre-cadmio, plomo-cadmio y otras aleaciones de plata y zinc; pilas y baterías, en particular baterías de níquel-cadmio; pinturas y pigmentos, para producir una gama de tonos limón, amarillo, naranja, rojo y granate; en revestimientos, para hierro, acero, latón y aluminio; como estabilizador de plásticos; en reactores nucleares, debido a su capacidad de absorber neutrones, por lo que se utiliza como barrera para controlar la fisión nuclear; joyería; tecnología de detección infrarroja; materiales fotovoltaicos; entre otros (ICdA, 2021; Lenntech, 2022b; Londoño Franco et al., 2016).

Las principales causas de la presencia de cadmio en el medio ambiente es la minería de cobre, la producción de metales no ferrosos (procesamiento de minerales de cobre, plomo y zinc), la producción de hierro y acero, la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento y la incineración de residuos municipales. Los fertilizantes de fósforo también tienen un alto contenido de cadmio, y su uso contribuye a aumentar la absorción de este metal tóxico en el suelo, desde donde cae rápidamente a las aguas subterráneas (Inamuddin et al., 2021).

Para la mayoría de los seres vivos, la principal fuente de exposición al cadmio son los alimentos (vegetales y productos animales) y el agua. Pequeñas partículas de cadmio son absorbidas por el aparato respiratorio, especialmente en trabajadores de la industria del cadmio y en personas

expuestas al humo del tabaco. En animales, los rangos de absorción son muy diversos, pero más bajos que en humanos (Londoño Franco et al., 2016).

La Organización Mundial de la Salud (2011) menciona que la presentación y severidad de los signos, síntomas y alteraciones en el organismo se relaciona con las cantidades, el tiempo de exposición y con la vía de entrada del cadmio. En exposición crónica se observa anemia, disfunción renal, cálculos renales, osteoporosis, osteomalacia, trastornos respiratorios, hipertensión, trastornos nerviosos, pérdida de peso y apetito, cáncer de próstata y pulmón. En intoxicación aguda hay neumonitis y edema pulmonar, gastroenteritis, náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, fallo renal, y finalmente pueden ocurrir aberraciones cromosómicas, efectos teratogénicos y congénitos.

2.1.2. COBRE

El cobre (Cu) es un metal no ferroso de color rojizo, dúctil y maleable, que es un excelente conductor de calor y electricidad. Su número atómico es 29, su peso atómico es 63,5 [g/mol] y tiene una densidad de 8,96 [g/cm³]. Posee un punto de fusión de 1085 [°C] y un punto de ebullición de 2310 [°C] (Lenntech, 2022c). Tiene dos isótopos naturales estables ⁶³Cu y ⁶⁵Cu y nueve isótopos inestables (radiactivos). En la mayoría de los compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común +2 (cúprico), aunque también hay algunos con estado de oxidación +1 (cuproso) y además, existen algunos compuestos inestables con estado de oxidación +3 (Londoño Franco et al., 2016).

El cobre es un elemento fácil de encontrar en la naturaleza, con bastante frecuencia en estado nativo, pero en su mayor parte, se presenta asociado o combinado con otros metales o metaloides. La mayor parte del cobre se obtiene de los minerales sulfurados como la calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y enargita (Cu_3AsS_4); o de los minerales oxidados como la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO) (Londoño Franco et al., 2016).



El cobre se usa en aleaciones, tales como bronce, latón y cobre-níquel; equipo eléctrico; maquinaria industrial; en materiales de construcción, como clavos, pernos, tuberías y techos; objetos decorativos; monedas; utensilios de cocina; joyería; muebles; maquillaje; pinturas; instrumentos musicales; medios de transporte; etc. Además, el sulfato de cobre es uno de los primeros compuestos utilizados en alimentación animal como pesticida, ya que las sales de cobre poseen efectos fungicidas y algicidas (Londoño Franco et al., 2016).

La evolución de los animales, vegetales y seres humanos ha sido posible gracias a la presencia natural del cobre, estos organismos vivos presentan mecanismos internos de absorción para su utilización. El cuerpo humano absorbe pequeñas cantidades de cobre cada día debido a que es esencial para la salud, el sistema digestivo asimila la cantidad necesaria para mantener una buena salud a través de un sistema efectivo de absorción, excretándolo si se encuentra en exceso. El cobre es un oligoelemento esencial, que es necesario para el crecimiento infantil, el fortalecimiento de los huesos, la maduración de los glóbulos blancos y rojos, el transporte de hierro, la contracción del músculo cardíaco, el metabolismo de la glucosa y del colesterol y, por último, en el desarrollo cerebral (Inamuddin et al., 2021).

No obstante, la exposición a altas concentraciones de cobre puede provocar efectos indeseados. Altas concentraciones en el aire pueden producir irritación de la nariz, ojos y garganta. La ingesta de altos niveles de cobre puede causar náuseas, vómitos, dolor abdominal y diarrea, incluso puede dañar severamente el hígado y los riñones llegando a provocar la muerte. No existe evidencia de efectos cancerígenos del cobre o sus compuestos por ninguna vía de exposición (Inamuddin et al., 2021).

2.1.3. NORMATIVA AMBIENTAL

2.1.3.1. Decreto Supremo N°609/1998: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado (MOP, 1998).

La presente norma tiene como objetivo mejorar la calidad ambiental de las aguas servidas que se vierten a los cuerpos de aguas terrestres o marítimos, mediante el control de los contaminantes líquidos de origen industrial que se descargan en los alcantarillados.

De esta forma, al proteger también los sistemas de recolección y disposición de aguas servidas, se evita que los contaminantes transportados por estos puedan ser liberados sin tratamientos al medio ambiente urbano, pudiendo afectar la calidad de este, y la salud de las personas.

La norma establece los límites máximos de contaminantes permitidos para residuos industriales líquidos, descargados por establecimientos industriales a los servicios públicos de recolección de aguas servidas de tipo separado o unitario. Los valores que establece el Decreto para el Cobre y Cadmio se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°609/1998.

Detalle de descarga	Límite Máximo Permitido [mg/L]	
	Cobre	Cadmio
Caracterización de aguas servidas domésticas correspondiente a 100 habitantes	1	0,01
Descargas de efluentes a redes de alcantarillado que no cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas	3	0,5
Descargas de efluentes a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas	3	0,5

2.1.3.2. Decreto Supremo N°90/2000: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales (MINSEGPRES, 2000).

La presente norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores.

Con lo anterior, se logra mejorar sustancialmente la calidad de las aguas, de manera que estas mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República.

La norma clasifica cinco tipos de receptores, para los cuales establece valores máximos que las descargas líquidas deberán cumplir: Cuerpos de Agua Fluviales, Cuerpos de Agua Fluviales con Capacidad de Dilución, Cuerpos de Agua Lacustres, Cuerpos de Agua Marinos dentro de la zona de protección litoral y Cuerpos de Agua Marinos fuera de la zona de protección litoral. Los valores que establece el Decreto para el Cobre y Cadmio se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°90/2000.

Detalle de descarga	Límite Máximo Permitido [mg/L]	
	Cobre	Cadmio
Descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Fluviales	1	0,01
Descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Fluviales considerando la Capacidad de Dilución del Receptor	3	0,3
Descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Lacustres	0,1	0,02
Descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Marinos dentro de la Zona de Protección Litoral	1	0,02
Descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Marinos fuera de la Zona de Protección Litoral	3	0,5

2.1.3.3. Decreto Supremo N° 46/2002: Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas (MINSEGPRES, 2002).

La presente norma determina las concentraciones máximas de contaminantes permitidas en los residuos líquidos que son descargados por la fuente emisora, a través del suelo, a las zonas saturadas de los acuíferos, mediante obras destinadas a infiltrarlo.

La norma establece límites máximos permitidos para descargas de residuos líquidos a aguas subterráneas considerando la vulnerabilidad intrínseca del acuífero. Esta dice relación con la velocidad con la que un contaminante puede migrar hasta la zona saturada del acuífero. Se definirá como alta, media y baja, en términos tales que, en general, a mayor rapidez mayor vulnerabilidad. Los valores que establece el Decreto para el Cobre y Cadmio se presentan en la Tabla 3.

Para determinar la vulnerabilidad se considerará la profundidad del punto de descarga; propiedades del suelo, de la zona saturada y de la zona no saturada; características intrínsecas del acuífero, niveles freáticos más desfavorables y tipo de acuífero; características de la recarga.

Tabla 3. Límites Máximos Permitidos de Cobre y Cadmio para la descarga de residuos líquidos según Decreto Supremo N°46/2002.

Detalle de descarga	Límite Máximo Permitido [mg/L]	
	Cobre	Cadmio
Establecimiento Emisor	1	0,01
Descarga de Residuos Líquidos en Condiciones de Vulnerabilidad Media	1	0,002
Descarga de Residuos Líquidos en Condiciones de Vulnerabilidad Baja	3	0,002



2.1.3.4. Decreto Supremo N° 735/1969: Reglamento de los Servicios de Agua destinados al Consumo Humano (MINSAL, 1969).

Establece que el agua destinada al consumo humano no debe contener elementos o sustancias químicas en concentraciones totales mayores a las que se indican en el Reglamento. El Cobre es catalogado como Elemento Esencial y su límite máximo establecido es de 2,0 [mg/L]; mientras que el Cadmio es considerado como Elemento o Sustancia No Esencial y su límite máximo es de 0,01 [mg/L].

2.2. TRATAMIENTOS DE RESIDUOS LÍQUIDOS CON METALES PESADOS

En los últimos años, varios métodos para la remoción de metales pesados han sido estudiados. Estos elementos pueden ser removidos con cierto grado de eficiencia utilizando tecnologías convencionales como la precipitación química, coagulación-floculación, flotación, adsorción, intercambio iónico, procesos de membrana, procesos electroquímicos, entre otros; de las cuales, las más comúnmente estudiadas y aplicadas son la adsorción, intercambio iónico y procesos de membrana (Krstić, 2021).

A continuación, se procede a describir algunas de las principales técnicas de remoción de iones de metales tóxicos de residuos líquidos, en la Tabla 4 se presentan las ventajas y desventajas que conlleva la aplicación de estas técnicas.

2.2.1. FILTRACIÓN POR MEMBRANA

Los procesos de filtración por membrana consisten en la separación física de los solutos presentes en el agua residual, la membrana es capaz de detener el paso en forma selectiva, de ciertos tipos de iones. Las membranas se pueden clasificar de diversas maneras según sus características como su peso molecular de corte, el material de la membrana, permeabilidad, solubilidad del soluto y el solvente, superficie y espesor activo de la película, así como la carga de su superficie (Yadav et al., 2021).

Dependiendo del tamaño de partícula que puede ser retenida, se pueden emplear diferentes técnicas de filtración por membrana para la remoción de metales pesados como, por ejemplo, la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis reversa.

Uno de los problemas más importantes de estos procesos es el ensuciamiento de la membrana, conocido comúnmente como *fouling*, que reduce el flujo de agua limitando la capacidad del sistema. Para reducir el ensuciamiento y alargar la vida útil de las membranas, se requiere de un pretratamiento del agua a tratar y de un mantenimiento o cambio continuo de las membranas.



Esta técnica presenta altas eficiencias y es fácil de operar, no obstante, entre sus mayores inconvenientes están los altos costos de operación, provocados por el fouling y el trabajar con altas presiones, y la generación de grandes cantidades de lodos que contienen metales removidos del efluente.

2.2.1.1. Electrodialisis

Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante. Esta técnica tiene la capacidad de remover iones contaminantes cargados de hasta $0,0001 \text{ } [\mu\text{m}]$, mediante membranas de hojas o laminas porosas de resinas de intercambio iónico con una baja permeabilidad relativa para el agua. Según Kurniawan (2006), la literatura indica que los procesos de electrodialisis no son efectivos para el tratamiento de efluentes inorgánicos con concentraciones de metal mayores a $1000 \text{ } [\text{mg/L}]$, sino que es más apropiado para tratar concentraciones de metal menores a $20 \text{ } [\text{mg/L}]$.

2.2.1.2. Ultrafiltración

La ultrafiltración (UF) es un proceso de fraccionamiento selectivo que utiliza presiones de hasta $10 \text{ } [\text{bar}]$. La separación de metales pesados, macromoléculas y sólidos en suspensión de soluciones inorgánicas se produce en función del tamaño de poro de la membrana ($5 - 20 \text{ } [\text{nm}]$) y del peso molecular de los componentes a separar ($1000 - 100000 \text{ } [\text{Da}]$) (Yadav et al., 2021). Dependiendo de las características de la membrana, la ultrafiltración puede lograr más de un 90% de eficiencia de remoción para concentraciones de metal de interés entre 10 y $112 \text{ } [\text{mg/L}]$, con un rango de pH entre 5 a 9 y presiones entre 2 a $5 \text{ } [\text{bar}]$ (Kurniawan et al., 2006).

2.2.1.3. Nanofiltración

La nanofiltración es una técnica de remoción relativamente reciente, su mecanismo de separación involucra tanto efectos estéricos como eléctricos, ya que las membranas de nanofiltración se caracterizan por el pequeño tamaño de poro y por su carga superficial. La

técnica utiliza membranas con poros menores a 1 [nm] y requiere de presiones de funcionamiento en el rango de 10 – 50 [bar]. En general, la nanofiltración puede tratar efluentes inorgánicos con concentraciones de metal de hasta 2000 [mg/L] y, dependiendo del material de la membrana, puede operar con un amplio rango de pH entre valores de 3 y 8 (Kurniawan et al., 2006).

2.2.1.4. Ósmosis reversa

Se basa en la aplicación de una presión hidrostática superior a la presión osmótica de la corriente de alimentación, consiguiendo la retención de los compuestos a separar, mientras que el agua pasa a través de esta. Se utiliza una membrana densa, normalmente de acetato de celulosa o de poliamidas aromáticas, cuyo espesor debe ser relativamente elevado para soportar las elevadas presiones a las que es sometida. El tamaño de las partículas retenidas se encuentra entre 0,001 y 0,0001 [μm] y las presiones de trabajo entre 5 y 80 [bar]. Comparando con ultrafiltración y nanofiltración, la ósmosis reversa es más efectiva para la remoción de metales pesados de soluciones inorgánicas (Kurniawan et al., 2006).

2.2.2. INTERCAMBIO IÓNICO

Además de la filtración por membrana, el intercambio iónico es uno de los tratamientos más utilizados para desechos líquidos cargados con metales pesados. El intercambio iónico es un proceso por el cual los iones presentes en un material de intercambio son reemplazados por iones de una especie diferente que se encuentran en la disolución (Yadav et al., 2021). El material de intercambio se conoce con el nombre de resina de intercambio iónico y la forma más habitual de operación es con la resina en forma de columna empaquetada. Cuando la resina se agota tras cierto tiempo de funcionamiento, se hace necesaria su regeneración.

En general, el tratamiento por intercambio iónico es efectivo para tratar efluentes con concentración de metal entre 10 – 100 [mg/L] y, dependiendo de las características de la resina de intercambio iónico, la remoción de metales pesados puede trabajar en condiciones ácidas con un rango de pH entre 2 y 6. Sin embargo, el intercambio iónico tiene ciertas desventajas como



que es necesario un pretratamiento del efluente, la falta de resinas aptas para tratar todos los metales pesados y los altos costos de capital y operación (Kurniawan et al., 2006).

2.2.3. PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La precipitación química consiste en la separación de los iones metálicos de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH. El efecto del pH convierte a los iones en sulfuro, hidróxido, carbonatos o cualquier otro compuesto menos soluble que pueda eliminarse por métodos físicos como la sedimentación, la filtración o la flotación. Algunos de los agentes precipitantes que son ampliamente utilizados para la precipitación de metales pesados son el carbonato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio, sulfuro de sodio y sulfhidrato de sodio (Yadav et al., 2021).

La precipitación química es uno de los métodos que más se practica en la industria, debido principalmente a su eficiencia, costo-efectividad, control del proceso, y aplicabilidad a un amplio rango de temperaturas, siendo la más efectiva en la eliminación de iones metálicos como Cu (II), Cd (II), Mn (II) y Zn (II). También puede ser aplicada a efluentes con concentración de metal mayor a 1000 [mg/L]. Otras ventajas del uso de hidróxido de calcio son la simplicidad del proceso y que requiere equipamiento de bajo costo (Kurniawan et al., 2006).

Las desventajas de la precipitación química son la gran cantidad de químicos necesarios para reducir la concentración de metales a un nivel aceptable para su descarga, la producción excesiva de lodos que requiere un tratamiento adicional, el costo creciente de la eliminación de lodos, la precipitación lenta de metales, el asentamiento deficiente, la agregación de precipitados metálicos y los impactos ambientales a largo plazo de la eliminación de lodos.

2.2.4. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Este es el método mediante el cual se logra la desestabilización de un coloide para su posterior aglomeración. En una primera etapa, la coagulación elimina la doble capa eléctrica que

caracteriza a los coloides y con la floculación estos se aglomeran mediante la atracción de partículas con el aglutinamiento de los floculantes (Yadav et al., 2021).

Entre los factores más importantes a tener en cuenta para esta técnica está la dosis química apropiada de coagulantes, pH, temperatura, alcalinidad, el efecto energético de la mezcla y el tiempo de la misma. Los coagulantes utilizados en este proceso son sulfato de aluminio (alumbre), cloruro de magnesio (MgCl_2), óxido e hidróxido de aluminio, entre otros.

2.2.5. TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS

El proceso electroquímico es uno de los métodos más eficientes para la eliminación de iones metálicos solubles peligrosos de las aguas residuales industriales. Los gases de electrólisis proporcionan aireación para mejorar la cinética de reacción del proceso. En este método, la electricidad pasa a través de una solución acuosa que contiene iones metálicos, una placa de cátodo y un ánodo insoluble. Esto se basa en el mecanismo de aplicar una corriente eléctrica a los electrodos conjugados. Los metales pesados precipitan como hidróxidos en electrolitos débilmente ácidos o neutralizados. Por lo tanto, la elección del electrodo proporciona una aplicación específica y también juega un papel crucial en la mejora de la competencia del proceso para los contaminantes (Yadav et al., 2021).

2.2.6. ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de transferencia de masa mediante el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido y se une mediante interacciones físicas y/o químicas, principalmente por fuerzas de atracción de van der Waals o enlaces de hidrógeno. Se denomina adsorbato al soluto, o contaminante a remover, y adsorbente a la fase sobre la cual se acumula (Yadav et al., 2021). Tiene varias ventajas sobre otros métodos convencionales: se minimizan los lodos producidos, es rentable, es un proceso ecológico y altamente eficiente, existiendo también la posible regeneración de adsorbentes y la recuperación de los metales.



El mecanismo de este método depende del equilibrio sólido-líquido y de la tasa de transferencia de masa. Existe una gran variedad de adsorbentes tales como: carbones activados, arcillas, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice y plantas o desechos lignocelulósicos; estos generalmente son pretratados con procesos variados de modificación química.

Debido a su gran área superficial, alta capacidad de adsorción y reactividad superficial, la adsorción utilizando carbón activado puede remover metales tales como Ni^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} de efluentes inorgánicos (Kurniawan et al., 2006). La forma más habitual de operación es en columnas de lecho fijo, en las cuales se introduce la solución que contiene los solutos a eliminar, quedando retenidos sobre el lecho de carbón activado, el cual va saturándose con el tiempo. Cuando la concentración en el efluente de la columna alcanza el máximo valor permitido, debe cesarse la alimentación y proceder a la regeneración del lecho de adsorbente. El inconveniente principal de esta operación es el elevado coste del carbón activado, por lo que hace ya algunos años se investigan procesos de adsorción basados en otros materiales de menor coste.

En los últimos años, la adsorción se ha convertido en una de las técnicas de remoción de metales pesados de aguas residuales más estudiada, debido principalmente a la búsqueda de nuevos adsorbentes que sean de fácil acceso y bajo costo, llegando al uso de materiales biológicos (biosorbentes) provenientes de biomasa abundante y residual o de desechos agrícolas, introduciendo el término biosorción cuando el proceso involucra la utilización de un biosorbente como fase sólida.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de las principales técnicas de remoción de metales de aguas residuales.

Método	Ventajas	Desventajas
Filtración por membrana	- Alta eficiencia de remoción. - Bajo consumo de químicos. - Poca cantidad de residuos sólidos producidos. - Poco espacio requerido para la instalación.	- Alto costo inicial y de funcionamiento. - Alto consumo de energía. - Necesidad de personal experimentado para ejecutar el proceso. - Ensuciamiento de la membrana (<i>fouling</i>).
Intercambio Iónico	- Alta eficiencia de eliminación. - Recuperación de metales. - Regeneración de resinas. - Buen rendimiento. - Bajo consumo de energía. - Productos químicos regenerantes económicos.	- Agotamiento rápido de la resina. - Alto costo de las resinas sintéticas. - La regeneración de las resinas puede causar una contaminación secundaria grave.
Precipitación Química	- Bajo costo de capital. - Fácil operación. - Aplicable para operación con control automático. - Puede operar a altos flujos. - Puede tratar residuos con altas concentración de metales.	- Gran cantidad de químicos. - Gran cantidad de lodos peligrosos. - Costos elevados e impactos ambientales a largo plazo por la eliminación de los lodos. - Baja eficiencia para bajas concentraciones de metales.
Coagulación-Floculación	- Mejora la sedimentación del lodo. - Mejora las características de deshidratación y la estabilidad del lodo.	- Alto consumo de productos químicos. - Gran producción de lodos peligrosos. - Debe ser seguido por otras técnicas de tratamiento. - Baja eficiencia para bajas concentraciones de metales.
Proceso Electroquímico	- Sin consumo de reactivos químicos. - Metal selectivo. - Recuperación de metales de alta pureza.	- Gran inversión de capital. - Alto consumo de energía eléctrica. - Costes de funcionamiento y mantenimiento a largo plazo.
Adsorción	- Alta eficiencia de remoción. - Flexibilidad en el diseño y operación. - Simple instalación y mantenimiento. - Gran variedad de adsorbentes disponibles.	- Rendimiento depende del tipo de adsorbente. - Material particulado en la alimentación puede causar problemas. - Alto costo de los adsorbentes.

Fuente: (Krstić, 2021)

2.3. BIOSORCIÓN

Hay dos términos básicos generales de sorción: absorción y adsorción. La absorción es un proceso en el que un átomo o molécula de una fase se incorpora de manera prácticamente uniforme dentro de otra fase para formar una solución con él, por ejemplo, líquidos absorbidos por un sólido o gases absorbidos por agua. Por otra parte, la adsorción es la adherencia por medio de mecanismos fisicoquímicos sobre la superficie de un material sólido. En este caso, el material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. De esta manera, la biosorción es una subcategoría de la adsorción, donde el adsorbente utilizado es una matriz biológica (Naja & Volesky, 2011).

La biosorción es una operación que utiliza biomateriales para sorber, secuestrar e inmovilizar tanto compuestos orgánicos e inorgánicos desde soluciones acuosas, lo que resulta en la acumulación del complejo adsorbato–biosorbente y, en la disminución de la concentración del adsorbato en la solución a tratar. La biosorción comprende la captura pasiva de adsorbatos a través de biomasa muerta, siendo dicha biomasa una sustancia químicamente compleja que posee diferentes tipos de sitios activos, que evidencian distintas tendencias al momento de unirse con otras moléculas o iones, atrayéndolos desde la solución y uniéndolos a la fase sólida: el biosorbente (Chojnacka, 2009). Este mecanismo de muestra en la Figura 1.

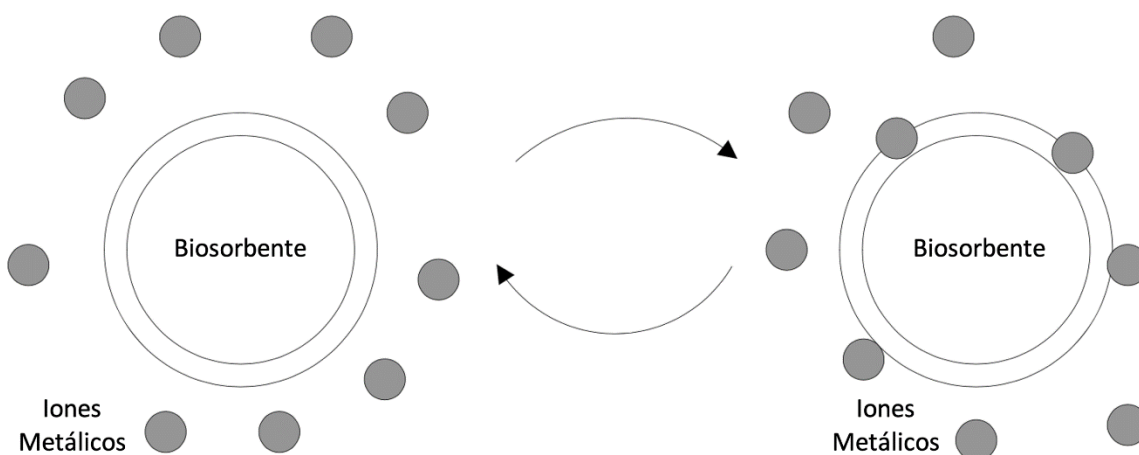


Figura 1. Proceso de biosorción de iones metálicos.

Fuente: Adaptado de Chojnacka (2009).



De este modo, las partículas de adsorbato, que fueron atraídas y secuestradas, enriquecen a la masa sólida o partículas de biosorbente utilizadas. El biosorbente cargado de adsorbato es fácilmente separado de la fase líquida mediante procesos de separación sólido-líquido, como filtración o centrifugación-decantación. La biosorción es un método de sorción muy útil y efectivo que es capaz de eliminar y extraer especies químicas específicas desde una solución, por ejemplo, remover metales pesados de aguas residuales.

En la industria, la biosorción es utilizada ya que es un proceso eficiente y selectivo que permite la eliminación de iones tóxicos metálicos y no metálicos y, de pequeñas partículas de las aguas residuales provenientes de industrias, tales como la de refinación de metales, metalúrgica, fertilizantes, papel, baterías, entre otras (Ahmad & Zaidi, 2020). Una de las ventajas de este proceso es que no requiere de una alta inversión de capital por lo que los costos operativos son más bajos que en otras tecnologías, puesto que los biosorbentes suelen ser económicos y pueden obtenerse de la agricultura o de desechos industriales. En comparación con los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, la biosorción posee: bajo costo, alta eficiencia, minimización de lodos químicos o biológicos, no requiere adición de nutrientes, puede regenerarse el biosorbente y es posible la recuperación de metales.

2.3.1. BIOSORBENTES

Una amplia gama de biomateriales disponibles en la naturaleza se ha utilizado como biosorbente para la eliminación de contaminantes. En los últimos años la atención se ha dirigido hacia materiales de desechos agrícolas e industriales, contribuyendo a una economía circular (Michalak et al., 2013). Los biosorbentes pueden ser clasificados como naturales, biológicos y derivados de desechos, como se muestra en la Tabla 5. Dentro de los biosorbentes naturales se encuentran la arcilla, la zeolita y los materiales silíceos; los biológicos pueden provenir de microorganismos como bacterias, hongos, algas y levaduras; o de otras fuentes biológicas como la quitina y el quitosano, la turba y la biomasa. Los desechos industriales y agrícolas también pueden ser utilizados como biosorbentes, siendo los más estudiados los residuos de frutas, vegetales y granos como, por ejemplo, las cáscaras de plátano y naranja, coronta de maíz,

cáscara de arroz, cáscara de nuez, cuesco de palta, granos de café, entre otros (Ahmad & Zaidi, 2020).

Tabla 5. Clasificación de Biosorbentes.

Clasificación	Ejemplos
Natural	<i>Zeolitas</i> Clinoptilolita, natrolita, etc.
	<i>Materiales Silíceos</i> Vidrios, perlas de sílice, dolomita, etc.
Biológico	<i>Turba</i> Turba leñosa, sedimentaria y herbácea.
	<i>Biomasa</i> Algas y hongos de pudrición blanca.
Desechos	<i>Sólidos (carbón activado)</i> Bagazo, cáscara de arroz, coronta de maíz, cáscara de nuez, aserrín, etc.
	<i>Agrícolas</i> Cáscara de coco, cáscaras de huevo, cáscaras de plátano y naranja, etc.
	<i>Industriales</i> Lodo rojo, cenizas volantes de bagazo, cenizas volantes de carbón, escoria de alto horno, etc.

Fuente: Adaptado de Ahmad & Zaidi (2020).

Dado al amplio espectro de dónde obtener un nuevo material biosorbente, este debe cumplir con ciertas características para hacer de la biosorción de metales pesados un proceso efectivo y eficiente, tales como:

- Ser abundante o de fácil obtención.
- Tener alta velocidad y eficiencia de retención de metales pesados o afinidad por alguno en específico.
- Tener bajo costo y ser reutilizable.
- Poder ser utilizado sin aplicar algún proceso de transformación, ya que aumentaría el costo del material.
- No deshacerse con facilidad, pudrirse o liberar otros componentes que contribuyan a la contaminación del agua.
- No verse afectado mayormente por condiciones extremas de pH, temperatura u otro factor.
- El biosorbente debe tener tamaño, forma y propiedades mecánicas deseables para el uso en sistemas de flujo continuo (lecho empacado, lecho fluidizado u otro).

Los biosorbentes contienen ciertos grupos químicos o grupos funcionales que les entregan la capacidad de atraer y secuestrar iones metálicos, como los grupos amina, amida, sulfonato, carbonilo, sulfhidrilo, carboxilo, fenólico, fosfato, entre otros. Esto provoca que el proceso de biosorción sea selectivo y complejo, dado que mediante diferentes mecanismos ocurre la captación de adsorbatos por el biosorbente.

2.3.2. MECANISMOS DE BIOSORCIÓN

Como ya se ha mencionado, la biosorción es un proceso complejo que involucra la adhesión del sorbato en el biosorbente. La captación de los iones metálicos puede producirse por varios mecanismos como quelación, formación de complejos, reducción, intercambio iónico, adsorción química, precipitación y adsorción en los poros y superficie del biosorbente. En el proceso de biosorción puede ocurrir una combinación de varios mecanismos, o se puede llevar a cabo cada uno de forma independiente, lo que permite contribuir a la captación total del metal por parte del biosorbente. En investigaciones recientes sobre biosorción, no se han realizado estudios para conocer qué mecanismos ocurren, sino que se analiza la retención total de metal por parte del biosorbente, sin considerar el aporte de cada uno de los mecanismos (Naja & Volesky, 2011; Ahmad & Zaidi, 2020).

2.3.2.1. Quelación

Es el mecanismo en el cual se forman complejos llamados quelatos, los que se producen debido a que un agente orgánico (quelante) se une a los iones metálicos en más de un lugar a la vez para formar una estructura de anillo, denominado quelato. Debido a la compleja estructura de los biosorbentes, estos poseen ligandos que permiten la formación de complejos ligando-metal, de esta manera, atraen y capturan los iones metálicos disminuyendo su concentración en la solución a biosorber (Ahmad & Zaidi, 2020).



2.3.2.2. Complejación

Es definida como la formación de un complejo o compuesto de coordinación, debido a la capacidad de ciertos compuestos orgánicos que poseen varios grupos donadores de electrones de formar enlaces covalentes coordinados con los iones metálicos (Ahmad & Zaidi, 2020).

2.3.2.3. Quimisorción

También conocida como adsorción química, este es un proceso de adsorción que involucra una reacción química entre la superficie del biosorbente y el adsorbato. Principalmente, esta ocurre cuando el adsorbato y el biosorbente son atraídos a través de un enlace químico o debido a las fuerzas químicas de atracción. Durante el proceso de quimisorción, solo se forma una sola capa de adsorbato sobre el biosorbente (Ahmad & Zaidi, 2020).

2.3.2.4. Intercambio iónico

Es un proceso de vital importancia en adsorción. Durante el proceso de biosorción, se intercambian los iones metálicos binarios con los contraiones presentes en la superficie del biosorbente. Este proceso puede ser tanto intercambio aniónico como intercambio catiónico, por ejemplo, los grupos amino son intercambiadores de aniones y los grupos carboxilo son intercambiadores de cationes (Ahmad & Zaidi, 2020).

2.3.2.5. Precipitación

Es un proceso en el cual los iones metálicos presentes en la solución acuosa forman precipitados con los grupos funcionales que están presentes en la superficie del biosorbente, también se puede producir como consecuencia de un cambio en las condiciones locales como pueden ser los cambios de pH localizados ocasionados por la propia presencia de la superficie del sólido (Ahmad & Zaidi, 2020).



2.3.2.6. Reducción

En este proceso, el metal interactúa con grupos funcionales como el carboxilo, reduciéndose y provocando el desarrollo de cristales. El metal que se reduce se puede unir al biosorbente en varios lugares. Elementos como el oro y el paladio se han obtenido mediante el proceso de reducción (Ahmad & Zaidi, 2020).

2.3.3. FACTORES QUE AFECTAN LA BIOSORCIÓN

La biosorción permite el uso de gran variedad de materiales de diferente naturaleza fisicoquímica, como consecuencia los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los biosorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos, como se ha comentado anteriormente. Además, las capacidades de remoción dependen, no solo del tipo de material biosorbente y del soluto, sino también de otros factores que se describen en esta sección (Pokethitiyook & Poolpak, 2016).

2.3.3.1. Efecto del pH

El pH de la solución es un factor importante ya que influye en la especiación química del metal, la solubilidad y la carga total del biosorbente. A pH bajo (menor a 2,5) los iones de hidronio (H_3O^+) están estrechamente asociados con los ligandos activos del biosorbente y, por lo tanto, existe una competencia entre los protones y los iones metálicos por los sitios de unión. A un pH más alto (entre 2,5–5), existe una menor cantidad de iones H^+ y el número de sitios activos de los grupos funcionales están libres y expuestos (carga negativa), lo que da como resultado una mayor biosorción al atraer iones metálicos cargados positivamente. Cuando el pH es mayor al rango 5–6 el metal podría comenzar a precipitar y formar hidróxidos y, como consecuencia, dificultar el proceso de biosorción (Pokethitiyook & Poolpak, 2016).

Schiewer & Volesky (1995) mencionan que el rango óptimo de pH para el proceso de biosorción es entre 4 y 5, siendo óptimo un valor de 4,5 para altas concentraciones de iones metálicos, en cambio, para bajas concentraciones de metal el rango puede ser optimizado incrementando el



pH hasta un valor entre 5,5 y 6, donde todavía no se observaría hidrólisis ni precipitación. No obstante, reportan que, para cobre, el pH debe mantenerse en un valor de 4,5 para evitar el peligro de precipitación en $\text{pH} > 5$.

2.3.3.2. Efecto de la temperatura

La temperatura afecta la termodinámica del proceso y la energía cinética de los iones metálicos, pudiendo tener un efecto tanto positivo como negativo sobre la biosorción en ciertos intervalos. La adsorción y el intercambio iónico son procesos exotérmicos, por lo que, al liberar calor, producen un aumento en la temperatura del medio y un consiguiente incremento en la velocidad de reacción. Por lo que, un aumento o disminución de esta provocaría un cambio en la capacidad de biosorción del biosorbente. Por otro lado, la capacidad de biosorción posiblemente disminuirá a temperaturas muy altas debido a que provocaría un daño estructural al biosorbente. Se ha reportado que la adsorción del metal aumenta drásticamente cuando la temperatura se incrementa dentro del rango de 4 a 13 $^{\circ}\text{C}$], mientras que solo varía marginalmente cuando el rango de temperatura se encuentra entre 20 y 40 $^{\circ}\text{C}$] (Pokethitiyook & Poolpak, 2016).

2.3.3.3. Efecto de la concentración inicial del metal

La retención o capacidad de biosorción (cantidad de iones metálicos biosorbidos por unidad de masa de biosorbente) aumenta inicialmente con el aumento de la concentración de iones metálicos y luego alcanza un valor de saturación. Sin embargo, la eficiencia o porcentaje de remoción disminuye con el aumento de la concentración de iones metálicos. La alta eficiencia de remoción a baja concentración de metal se debe a la interacción completa de los iones con los sitios activos disponibles que dan como resultado tasas más altas de eficiencia. A concentraciones más altas, la cantidad de iones metálicos que quedan sin unir en la solución es alta debido a la saturación de los sitios de unión disponibles (Pokethitiyook & Poolpak, 2016).

2.3.3.4. Efecto de la dosis de biosorbente

La cantidad de biosorbente afecta directamente al proceso, debido a que el biosorbente provee los sitios activos de unión para la biosorción de los metales, los cuales dependen del tipo de biomaterial utilizado y de los grupos funcionales que se encuentren en dichos sitios. El incremento de la dosis de biosorbente a una concentración inicial dada de metal, aumenta la eficiencia de biosorción debido a que hay una mayor área superficial de contacto al haber mayor cantidad de biosorbente. No obstante, se puede ver que la cantidad de metal retenido por unidad de biosorbente disminuye, por tanto, la capacidad de biosorción también lo hace (Kanamarlupudi et al., 2018).

2.3.3.5. Efecto del tiempo de contacto

El tiempo requerido para alcanzar la máxima biosorción depende del tipo de biosorbente, del ion metálico y de la interacción entre ambos. La tasa de biosorción es rápida inicialmente (dentro de una hora) con casi el 90% del metal adsorbido, porque todos los sitios activos están vacantes y disponibles para la biosorción al inicio del proceso. Mientras pasa del tiempo, la tasa de biosorción disminuye debido al aumento del porcentaje de saturación por los iones metálicos que quedan en la solución (Pokethitiyook & Poolpak, 2016).

2.3.3.6. Efecto de la velocidad de agitación

El incremento de la velocidad de agitación aumenta la capacidad de biosorción del biosorbente al minimizar su resistencia a la transferencia de masa. Si bien la turbulencia adicional mejora la sorción de los iones metálicos, también puede conducir a la destrucción del biosorbente. Una velocidad moderada asegura la mejor homogeneidad para la suspensión con una alta capacidad de biosorción (Kanamarlupudi et al., 2018).

3. ANTECEDENTES TEÓRICOS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

La biosorción es un proceso que involucra el contacto de una fase sólida con una fase líquida, donde la fase sólida corresponde al adsorbente o biosorbente y, la fase líquida a la solución que presenta el o los compuestos a adsorber: los adsorbatos. Durante el proceso, el adsorbato es atraído por la superficie del adsorbente hasta que se alcanza el equilibrio entre la cantidad que el biosorbente retiene del adsorbato y la cantidad de adsorbato que queda en la solución. El grado de afinidad entre el adsorbente y el adsorbato determina esta distribución en fase líquida y sólida (Piccin et al., 2017).

En términos operacionales, el proceso de biosorción se puede llevar a cabo en distintas configuraciones como en una columna de lecho fijo, en un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR), en un lecho fluidizado, en un sistema batch discontinuo, entre otros. En el presente estudio se utiliza un sistema de biosorción batch debido a que, a escala de laboratorio, es útil y fundamental para verificar la eficiencia de un adsorbente y definir parámetros operacionales como pH, temperatura, cantidad de adsorbente y tiempo de operación.

Para tener claro el fenómeno involucrado en el proceso de biosorción, se presentan los antecedentes que son fundamentales para establecer el procedimiento experimental necesario para la obtención de las curvas de equilibrio, análisis de las isotermas de adsorción, el estudio cinético y, para la modelación e interpretación de la data experimental.

3.1. CÁLCULO DE LA RETENCIÓN

La calidad del material biosorbente se juzga de acuerdo con la retención, que es la razón entre la cantidad de adsorbato que este puede atraer y retener en su superficie y, la cantidad de biosorbente utilizado. Para poder cuantificar la retención de adsorbato por el biosorbente, se realiza un balance de masa simple, bajo la premisa de que el adsorbato ya no se encuentra disuelto en la solución, sino que se encuentra retenido en el biosorbente.

En el esquema del sistema de biosorción batch que se muestra en la Figura 2, se tiene que una cantidad M de biosorbente es puesto en contacto con una solución de volumen inicial V_0 , concentración inicial de adsorbato C_0 y retención inicial del adsorbato por el biosorbente q_0 . Durante el período de operación, la solución es agitada a temperatura constante hasta un tiempo t , provocando que el adsorbato sea transferido a la superficie del biosorbente, disminuyendo su concentración en la solución hasta C_t e incrementando la retención en la fase sólida hasta q_t (Geankoplis, 1998). Cuando t corresponde al tiempo en el cual se alcanza el equilibrio ($t = t_e$), se tiene que la concentración del adsorbato y la retención es C_e y q_e , respectivamente.

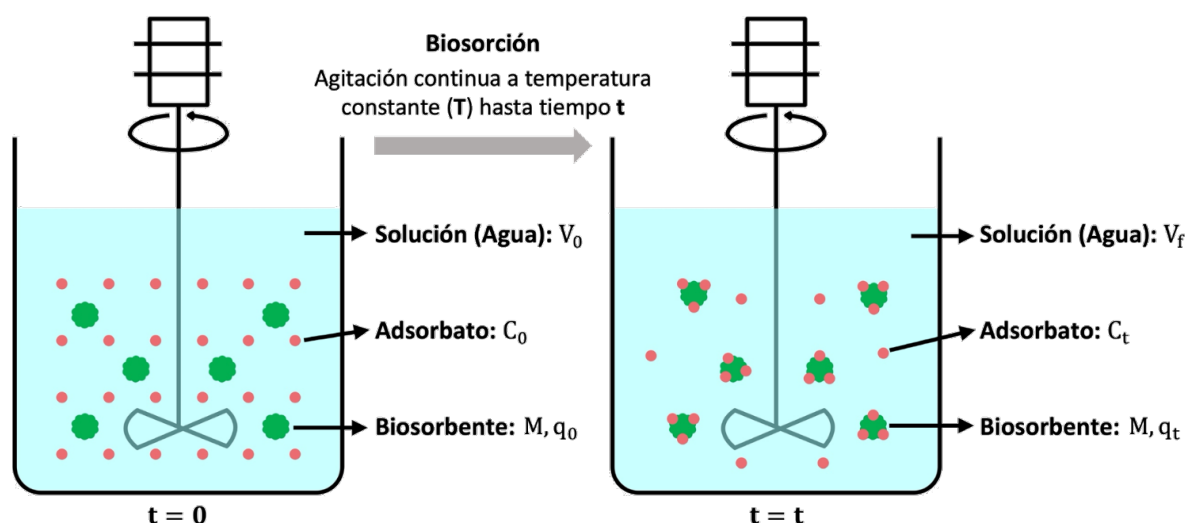


Figura 2. Diagrama del proceso de biosorción batch.

Realizando un balance de masa sobre el adsorbato se obtiene la Ecuación (1):

$$C_0 \cdot V_0 + q_0 \cdot M = C_t \cdot V_f + q_t \cdot M \quad (1)$$

Para un biosorbente puro, se tiene que la cantidad de adsorbato q_0 al principio es igual a 0, quedando la Ecuación (2):

$$C_0 \cdot V_0 = C_t \cdot V_f + q_t \cdot M \quad (2)$$

o

$$q_t = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_f}{M} \quad (3)$$

Considerando que el volumen total de la solución no varía con el proceso, se tiene que:

$$V_0 = V_f = V$$

Por lo tanto, la retención o la cantidad de adsorbato adsorbida por el biosorbente en $t = t$ viene dada por la Ecuación (4):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (4)$$

Donde:

- q_t : Retención del adsorbato por el biosorbente en el tiempo t [mg/g]
- C_0 : Concentración inicial del adsorbato en solución [mg/L]
- C_t : Concentración del adsorbato en solución en el tiempo t [mg/L]
- V : Volumen de la solución [L]
- M : Masa de biosorbente [g]

Además, para conocer la eficiencia de remoción del proceso se tiene la Ecuación (5):

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

3.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

Las isotermas de equilibrio muestran la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por el biosorbente (q_e) en relación con la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase líquida (C_e). La forma de la curva de equilibrio permite explicar ciertos fenómenos asociados con la interacción entre el adsorbato y el biosorbente, por lo que, la forma de la isoterma no solo proporciona información sobre la afinidad entre las moléculas, sino que también refleja el posible modo de interacción entre el adsorbato y el biosorbente (Piccin et al., 2017).

Originalmente, las isotermas han sido descritas para sistemas gas-sólido. Giles et al. (1960), a partir de múltiples isotermas experimentales y sus respectivos análisis, establecieron una clasificación de isotermas de adsorción para sistemas líquido-sólido de acuerdo con su forma y

curvatura, describiendo cuatro clases principales (Curvas tipo S, L, H y C) según la pendiente inicial de las curvas de equilibrio; a la vez, identificaron cuatro subgrupos para cada clase en función del cambio de pendiente que presentan las curvas. La clasificación de las isothermas se muestra en la Figura 3.

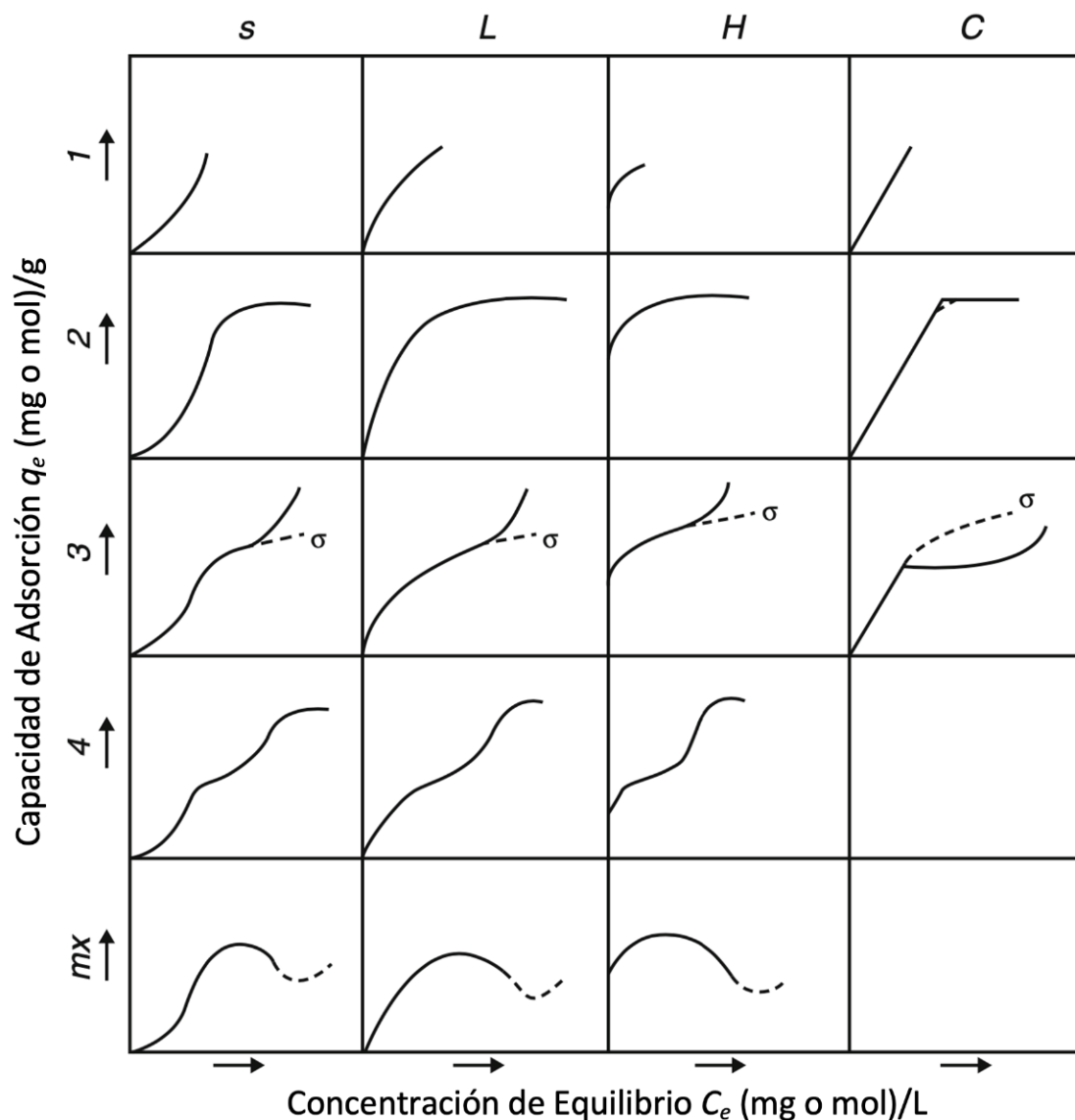


Figura 3. Clasificación de Isothermas de Adsorción según Giles et al. (1960).

A continuación, se procede a describir los tipos de isotermas:

- **Tipo S:** son cóncavas respecto al eje de ordenadas de forma que la adsorción se produce en mayor medida al aumentar la concentración del adsorbato en la disolución. Suelen aparecer cuando se cumplen tres condiciones: la molécula de adsorbato es monofuncional, existe una atracción intermolecular moderada y existe una competencia de los sitios activos por moléculas del disolvente o de otras especies adsorbidas.
- **Tipo L:** a medida que aumenta la concentración del adsorbato la pendiente de la curva disminuye, esto es debido a que el número de centros activos disponibles para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor, lo que se produce hasta alcanzarse una meseta cuando el sólido ya no puede retener más adsorbato. Es el tipo de isotermas más común en adsorción en fase líquida.
- **Tipo H:** es un caso especial de las isotermas tipo L, diferenciándose en que existe una gran afinidad entre el adsorbente y el adsorbato al comienzo de la curva de equilibrio. Esto quiere decir que incluso cuando la concentración en el equilibrio es muy baja, se alcanzan altas capacidades de adsorción.
- **Tipo C:** describen una relación lineal entre la concentración de adsorbato remanente en la fase líquida y la concentración adsorbida en la fase sólida. Esto quiere decir que existe una distribución constante del adsorbato entre la solución y el adsorbente, hasta que se alcanza el punto máximo de adsorción, que es cuando se alcanza un equilibrio, presentado por la curva con pendiente cero.

3.3. MODELOS TEÓRICOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

3.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

La Isoterma de Langmuir considera la adsorción como un fenómeno químico y es utilizada para determinar teóricamente la adsorción de gases sobre superficies sólidas. Langmuir supuso que las especies adsorbidas son atraídas por fuerzas que ejercen átomos en la superficie sólida (sitios de adsorción), cuyos enlaces no están completos y que estas fuerzas no van más allá del diámetro de una molécula adsorbida y, por lo tanto, la adsorción estará limitada a una única capa (Seader et al., 2011).

A continuación, se señalan las suposiciones que fueron realizadas para el desarrollo del modelo:

- La adsorción no puede ocurrir más allá de cubrir al adsorbente por una monocapa.
- El adsorbente contiene cierto número de sitios de adsorción uniformes unos de otros y cada sitio solo puede mantener una molécula de adsorbato.
- Todos los sitios son enérgicamente equivalentes y la superficie es uniforme.
- La habilidad de una molécula para adsorber en un sitio específico es independiente de la presencia de otras especies adsorbidas en sitios vecinos.

El modelo de Langmuir se presenta en la Ecuación (6):

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

Donde:

- q_e : Retención del adsorbato en el equilibrio [mg adsorbato/g adsorbente].
- C_e : Concentración de equilibrio del adsorbato en solución [mg/L].
- q_m : Retención máxima a la que el adsorbente se encuentra saturado [mg adsorbato/g adsorbente].
- b : Coeficiente de adsorción [L/mg].

La forma linealizada de la Ecuación (6) es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

De acuerdo con la isoterma de Langmuir, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente se puede expresar en términos de una constante adimensional llamada factor de separación (R_L), que se define mediante la Ecuación (8).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (8)$$

Donde b es la constante de adsorción [L/mg] y C_0 es la concentración inicial [mg/L]. Los valores de R_L indican la forma de la isoterma, es decir, si la adsorción es favorable o no, de acuerdo con los siguientes criterios: la adsorción es desfavorable cuando $R_L > 1$, lineal cuando $R_L = 1$, favorable cuando $0 < R_L < 1$ y la adsorción es irreversible cuando $R_L = 0$ (Wang & Guo, 2020).

3.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich asume que la adsorción ocurre en una superficie heterogénea y la cantidad que es adsorbida aumenta infinitamente con un incremento en la concentración (Piccin et al., 2017). En la fase líquida, la isoterma está dada por la Ecuación (9):

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Donde:

- q_e : Retención del adsorbato en el equilibrio [$\text{mg adsorbato/g adsorbente}$].
- C_e : Concentración de equilibrio del adsorbato en solución [mg/L].
- k : Parámetro de capacidad de adsorción [$(\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n})/\text{g}$]
- $\frac{1}{n}$: Parámetro de intensidad de adsorción.
- n : Factor de heterogeneidad.

La forma linealizada de la isoterma de Freundlich viene dada por la Ecuación (10):

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log k \quad (10)$$

El valor de la constante n , o factor de heterogeneidad, indica el grado de no linealidad entre la concentración y la capacidad de adsorción (Piccin et al., 2017). De esta manera, la adsorción es lineal cuando $n = 1$ (isoterma tipo C), es desfavorable cuando $0 < n < 1$ (isoterma tipo S), y es favorable cuando $n > 1$ (isoterma tipo L).

3.3.3. ISOTERMA DE BRUNAUER, EMMETT Y TELLER

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938), también llamado Isoterma BET, fue propuesto para representar la adsorción multicapa de gases, bajo las suposiciones de que la adsorción es homogénea multicapa, la energía de adsorción en la primera capa es diferente de las otras capas y que, en cada capa la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción (Wang & Guo, 2020).

La aplicación de la isoterma BET en sistemas líquido-sólido fue presentada por Ebadi et al. (2009), cuyo modelo se representa según la Ecuación (11).

$$q_e = q_{\text{BET}} \cdot \frac{k_1 \cdot C_e}{(1 - k_2 \cdot C_e) \cdot (1 - k_2 \cdot C_e + k_1 \cdot C_e)} \quad (11)$$

Donde:

- q_e : Retención del adsorbato en el equilibrio [mg adsorbato/g adsorbente].
- C_e : Concentración de equilibrio del adsorbato en solución [mg/L].
- q_{BET} : Retención máxima del adsorbato en la monocapa [mg/g].
- k_1 : Constante de equilibrio de adsorción para la primera capa [L/mg].
- k_2 : Constante de equilibrio de adsorción para capas superiores [L/mg].

3.4. MODELOS TEÓRICOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Además de los modelos de equilibrio descritos anteriormente, es importante conocer la cinética del proceso con el fin de determinar el tiempo de contacto óptimo necesario entre el biosorbente y el adsorbato en solución para que se lleve a cabo el proceso de biosorción. En sistemas batch, los modelos que más se aplican son el de pseudo primer orden y el de pseudo segundo orden (Dotto et al., 2017).

3.4.1. MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN

El modelo de pseudo primer orden presentado por Lagergren (1898) se basa en la capacidad de los sólidos a adsorber y está dado por la Ecuación (12):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (12)$$

Donde q_e y q_t [mg/g] son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en tiempo t [min], respectivamente, y k_1 [min^{-1}] es la constante de adsorción de primer orden. Integrando la Ecuación (12) con las condiciones iniciales de $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$ se llega a:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 \cdot t \quad (13)$$

Reordenando la Ecuación (13) se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (14)$$

3.4.2. MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN

El modelo presentado por Ho y McKay (2000) supone que la velocidad de ocupación de los sitios de adsorción disponibles es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados y que el número de sitios ocupados es proporcional a la fracción de los iones metálicos adsorbidos. La ecuación que describe la cinética planteada es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Donde q_e y q_t [mg/g] son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en tiempo t [min], respectivamente, y k_2 [g/(mg·min)] es la constante de adsorción de pseudo segundo orden. Integrando la Ecuación (15) usando las condiciones iniciales de $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$ se obtiene:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (16)$$

Reordenando la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (17)$$

Además, se define h [mg/(g·min)] como la velocidad inicial de adsorción, cuya expresión viene dada por la Ecuación (18):

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (18)$$

3.5. EVALUACIÓN DEL AJUSTE DE LOS MODELOS

Para evaluar los resultados del ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales, se utilizan herramientas estadísticas para determinar la idoneidad de los valores calculados con las ecuaciones de los modelos en comparación con los valores determinados experimentalmente.

A continuación, se presentan los parámetros estadísticos más utilizados (Piccin et al., 2017; Wang & Guo, 2020).

3.5.1. SUMA DE LOS ERRORES AL CUADRADO

La suma de los errores al cuadrado (SSE, por sus siglas en inglés) evalúa el error mediante la diferencia entre los valores medidos experimentalmente y los valores calculados con los modelos, cuya expresión está dada por la Ecuación (19).

$$\text{SSE} = \sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}})^2 \quad (19)$$

Donde $q_{i,\text{exp}}$ es la retención determinada experimentalmente, $q_{i,\text{mod}}$ es la retención determinada teóricamente usando las ecuaciones de los modelos y n corresponde al número de datos experimentales.

3.5.2. COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN

El coeficiente de determinación (R^2) representa el porcentaje de variabilidad en la variable dependiente (la varianza con respecto a la media), se emplea para analizar el grado de ajuste de los modelos cinéticos e isotérmicos con los datos experimentales. Su expresión viene dada por la Ecuación (20).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{i,\text{exp}} - \overline{q_{\text{exp}}})^2} \quad (20)$$

Donde $\overline{q_{\text{exp}}}$ es el valor del promedio de las retenciones obtenidas experimentalmente.

El valor del coeficiente de determinación se restringe a $0 < R^2 \leq 1$, indicando que es un mejor ajuste cuando R^2 es cercano a la unidad.

3.5.3. COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN AJUSTADO

El coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) se utiliza para eliminar la bondad del ajuste aportado por el tamaño de la muestra y medir la calidad del ajuste intrínseco, tomando en cuenta los grados de libertad experimentales ($n - 1$) y los grados de libertad del modelo ($n - p$). De esta manera, se tiene la siguiente expresión para determinar el coeficiente de determinación ajustado:

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{(n - 1)}{(n - p)} \quad (21)$$

Donde n es el número de datos experimentales y p es el número de parámetros del modelo. El valor del coeficiente de determinación ajustado se restringe a $0 < R_{\text{adj}}^2 \leq 1$, indicando que es un mejor ajuste cuando R_{adj}^2 es cercano a la unidad.

3.5.4. CHI CUADRADO

La prueba de chi-cuadrado no lineal (χ^2) es una herramienta estadística para evaluar el ajuste de un modelo, el estadístico de prueba Chi-cuadrado es básicamente la suma de los errores al cuadrado (SSE) entre los datos experimentales y los datos obtenidos con los modelos, y cada diferencia de cuadrados se divide por su valor correspondiente calculado a partir del modelo, tal como se expresa en la Ecuación (22).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}})^2}{q_{i,\text{mod}}} \quad (22)$$

Si los valores obtenidos a partir del modelo son similares a los valores experimentales, el valor de χ^2 es pequeño y cercano a cero. Por otro lado, altos valores de χ^2 implican una alta discrepancia entre el experimento y el modelo.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

A continuación, se señalan los materiales, equipos y reactivos utilizados en el procedimiento experimental.

4.1.1. MATERIALES

- Matraces Erlenmeyer de 250 [mL].
- Vasos de precipitado de vidrio de 100 [mL], 250 [mL], 500 [mL] y 1 [L].
- Probetas de vidrio de 50 [mL] y 100 [mL].
- Tubos de ensayo plásticos de 50 [mL] para centrífuga.
- Frascos plásticos de 50 [mL] para toma de muestras.
- Matraces de aforo de 100 [mL], 250 [mL], 1 [L] y 2 [L].
- Matraz Kitasato de 250 [mL].
- Embudo Buchner de 47 [mm].
- Papel filtro de fibra de vidrio de 47 [mm].
- Espátula metálica.
- Piseta con agua destilada.
- Gotario de vidrio.
- Pinzas.
- Varilla de vidrio.
- Papel film de aluminio, plástico y parafilm.
- Bolsas plásticas herméticas.
- Pesa sustancia de plástico.
- Desecador de plástico.
- Elementos de protección personal.

4.1.2. EQUIPOS

- Balanza de precisión RADWAG modelo WTC 2000.
 - Máxima capacidad: 2000 [g].
 - Precisión: 0,01 [g]
- Balanza analítica BOECO modelo BAS 31 plus.
 - Rango medición: 0,01 – 220 [g].
 - Precisión: 0,0001 [g]
- Estufa de convección forzada BINDER modelo FD-S 115.
 - Rango de temperatura: Temperatura ambiente + 10 [°C] – 250 [°C].
- Universal Grinder modelo FW200.
 - Potencia: 800 [W].
 - Velocidad de rotación: 26000 [r/min]
- Tamizador RO-TAP W.S. TYLER modelo RX-29-10.
- Tamices de prueba estándar W.S. TYLER.
- Sistema de filtración ADVANTEC MFS, Inc.
- Orbital Shaker FINEPCR modelo SH30.
 - Potencia: 35 [W].
 - Rango de agitación: 0 – 300 [r/min].
- Bomba de vacío WELCH modelo 2522C-02.
- Agitador magnético con calefactor TEMPRA modelo SH-3.
 - Potencia: 500 [W].
 - Temperatura máxima de calentamiento: 380 [°C].
 - Velocidad de agitación: 100 – 1600 [r/min].
- Instrumento de medición de pH SI Analytics modelo Lab 855.
- Electrodo de pH SI Analytics.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN modelo SpectrAA 55.
 - Rango detección de Cu^{2+} : 1 – 5 [mg/L] a 324,7 [nm].
 - Rango detección de Cd^{2+} : 0,25 – 1,5 [mg/L] a 228,8 [nm].

4.1.3. REACTIVOS

- Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 99,93% de pureza Sigma-Aldrich.
- Nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) al 98% Sigma-Aldrich.
- Ácido nítrico (HNO_3) al 65% EMSURE Supelco.
- Hidróxido de sodio (NaOH) al 97% Merck.
- Ácido clorhídrico (HCl) al 37% EMSURE Supelco.
- Agua destilada.
- Silica gel con indicador de humedad marca Supelco.
- Solución buffer pH 4,01 Hanna Instruments.
- Solución buffer pH 7,01 Hanna Instruments.
- Solución buffer pH 10,01 Hanna Instruments.

4.2. PREPARACIÓN DE LOS BIOSORBENTES

El proceso de preparación de biosorbente comúnmente utilizado consta de cuatro etapas:

- Recolección de la biomasa (cáscaras, semillas, cuercos, algas, etc.).
- Lavado para eliminar la suciedad.
- Secado para eliminar el contenido de humedad.
- Reducción de tamaño mediante molienda y tamizado para la obtención de partículas de tamaño pequeño.

Finalmente, los adsorbentes son almacenados o usados directamente para estudios posteriores de biosorción (Negi, et al., 2021). Los biosorbentes pueden ser utilizados en su forma natural o después de alguna modificación para mejorar su capacidad de adsorción, por lo que se podría realizar un pretratamiento mediante lavado con ácido o base antes del secado final (Michalak, et al., 2013).

4.2.1. MATERIA PRIMA

Para el estudio del proceso de biosorción de Cu^{2+} y Cd^{2+} con restos vegetales, se emplean cuatro tipos de biosorbentes (ver Figura 4) obtenidos a partir de tres especies de vegetales: tuna (*Opuntia ficus-indica*), pepino (*Cucumis sativus*) y granada (*Punica granatum*). Las tunas, pepinos y granadas se adquieren en el mercado local y manualmente se les remueven las cáscaras y, en el caso de la granada, también las semillas.

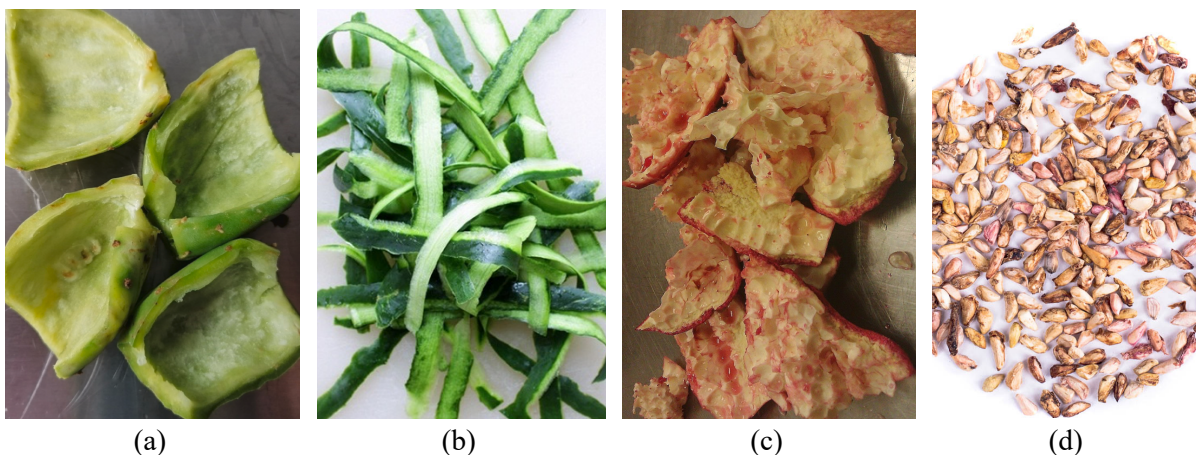


Figura 4. Materiales biosorbentes.

(a) cáscaras de tuna, (b) cáscaras de pepino, (c) cáscaras de granada, (d) semillas de granada.

4.2.2. LAVADO

Como primera etapa del proceso de preparación de los biosorbentes, estos son lavados con abundante agua potable para eliminar las impurezas, polvo y otras partículas que se encuentren presentes, para posteriormente realizar un segundo lavado, con agua destilada, dejando preparados los biosorbentes antes de realizar el secado.

4.2.3. SECADO

Posterior al lavado, se realiza la etapa de secado para los cuatro biosorbentes utilizando una estufa de convección forzada BINDER FD-S 115 (Figura 5).



Figura 5. Estufa BINDER modelo FD-S 115.

Se realizan pruebas a distintas temperaturas de secado hasta alcanzar un peso constante (variación de masa menor al 5% con respecto a la anterior), como se resume en la Tabla 6. En el Anexo A se señalan los tiempos y temperatura de secado que se emplean en diversos estudios de biosorción que utilizan los mismos tipos de biosorbentes.

Tabla 6. Pruebas de secado de biosorbentes.

Biosorbente	Prueba de Secado
Cáscara de Granada	40 [°C] por 48 [h]
	70 [°C] por 24 [h]
	80 [°C] por 24 [h]
	105 [°C] por 24 [h]
	80 [°C] por 24 [h] + 105 [°C] por 2 [h]
Semillas de Granada	40 [°C] por 48 [h]
	80 [°C] por 24 [h] + 105 [°C] por 2 [h]
Cáscara de Pepino	40 [°C] por 48 [h]
	80 [°C] por 24 [h] + 105 [°C] por 2 [h]
Cáscara de Tuna	40 [°C] por 96 [h]
	70 [°C] por 48 [h]
	80 [°C] por 24 [h]
	80 [°C] por 24 [h] + 105 [°C] por 2 [h]

En primera instancia se realizan pruebas a una temperatura de secado de 40 [°C], con el fin de conservar el biosorbente de la forma más natural posible evitando que este presente algún grado de carbonización. Sin embargo, con el paso de los días se observa la proliferación de hongos en las cáscaras de tuna, pepino y granada; lo que se traduce en que aún presentan humedad a pesar de que la variación de masa durante el secado se calcula menor al 5%. De esta manera, se realizan pruebas de secado a temperaturas más altas (70 [°C], 80 [°C] y 105 [°C]) como se muestra en la Tabla 6.

Finalmente, con el objetivo de optimizar el proceso de secado se determina utilizar un primer secado a 80 [°C] por 24 horas, seguido de un secado a 105 [°C] por 2 horas para asegurar llegar a masa constante. Además, se establece utilizar el mismo proceso de secado para los cuatro biosorbentes. Una vez realizado el secado, los biosorbentes se guardan en bolsas plásticas herméticas hasta el proceso de molienda.

4.2.4. REDUCCIÓN DE TAMAÑO

Para la reducción de tamaño se utiliza un molinillo (Figura 6a) de 800 [W] y 26.000 [r/min] con tiempos de operación entre 5–10 [s]. Luego para la clasificación de tamaño de partícula se emplea el equipo tamizador RO-TAP RX-29-10 con tamices de acero inoxidable de 2 [mm], 850 [μm], 425 [μm], 150 [μm] y 53 [μm] (Figura 6b), que permiten obtener las siguientes distribuciones de tamaño de partícula:

- Mayor a 2 [mm].
- Entre 850 [μm] y 2 [mm].
- Entre 425 [μm] y 850 [μm].
- Entre 150 [μm] y 425 [μm].
- Entre 53 [μm] y 150 [μm].
- Menor a 53 [μm].

Para la obtención de cada fracción de tamaño de partícula se procede a colocar el biosorbente molido en el tamiz superior (aproximadamente entre 100 y 500 [g] de biosorbente) y se tamiza durante un tiempo de 5 [min]. Luego las fracciones se guardan en bolsas plásticas herméticas,

previamente taradas, se determina la masa de cada fracción de biosorbente y se almacenan hasta su utilización en los estudios de biosorción.



(a)



(b)

Figura 6. Equipos para molienda y tamizado.

(a) Universal Grinder FW200, (b) Tamizador RO-TAP RX-29-10 con tamices.

4.3. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

4.3.1. SOLUCIONES DE CADMIO Y COBRE

Para la realización de la etapa experimental, se preparan varias soluciones con distintas concentraciones del ion metálico para ser utilizadas como medio de contacto. Para esto, se simulan RILes de cadmio y cobre mediante la preparación de dos soluciones sintéticas de estos metales, a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 98% y sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 99,93%, respectivamente. De esta manera, es posible analizar la interacción y biosorción de los biosorbentes con un único ion en solución, ya sea Cd^{2+} o Cu^{2+} .

En primer lugar, se procede a medir la masa de nitrato de cadmio y sulfato de cobre necesaria para preparar un volumen determinado de solución con la concentración de interés del ion metálico correspondiente. Se trabaja con concentraciones que van desde 10 [mg/L] hasta 100 [mg/L], puesto que la biosorción es más efectiva cuando se emplea en rangos de concentración menores a 100 [mg/L], donde otras técnicas de remoción de metales pesados son más costosas y menos efectivas (Schiewer & Volesky, 1995). Con la cantidad de soluto necesario, se procede a disolver el compuesto en agua destilada, con ayuda de una varilla de vidrio, en un vaso de precipitado de 500 [mL]. Luego, la solución se vierte en un matraz de aforo de 2 [L] y se afora con agua destilada. Finalmente, se vierte la solución en un bidón plástico de 5 [L], para su posterior guardado, y se le agrega la cantidad necesaria de agua destilada para completar el volumen determinado utilizando matraces de aforo de 1 [L] y 2 [L].

4.3.2. SOLUCIONES PARA AJUSTE DE pH

Para el ajuste del pH se utilizan soluciones de ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH). Para lo cual, a partir de ácido clorhídrico al 37% se preparan diluciones para obtener concentraciones de 0,1 [M]; 1 [M] y 2 [M]. Por otra parte, se preparan desde una solución stock de NaOH 6 [M] diluciones con concentraciones de 0,01 [M]; 0,1 [M]; 1 [M] y 2 [M].



4.4. EXPERIMENTOS DE BIOSORCIÓN

En los estudios de biosorción se ponen en contacto una solución del ion metálico de interés con una cantidad determinada de biosorbente durante un tiempo definido, bajo ciertas condiciones de operación (agitación, tamaño de partícula del biosorbente, pH, concentración de metal y razón masa-volumen) que dependen del objetivo buscado en cada experiencia a realizar.

Para el desarrollo de los experimentos, el volumen de trabajo es de 100 [mL], por lo cual, se emplean matraces Erlenmeyer de 250 [mL]. De esta manera, con una razón masa-volumen definida (masa de biosorbente/volumen de solución), se procede a medir la masa necesaria de biosorbente sobre el matraz Erlenmeyer utilizando una balanza analítica.

Luego es necesario realizar el ajuste de pH a la solución con el ion metálico, agregando gotas de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico, dependiendo de si se desea bajar o subir el pH, para mantener las soluciones en los rangos de pH deseados. Finalmente, se miden 100 [mL] de solución utilizando una probeta y se procede a realizar los experimentos.

Los experimentos consisten en agregar los 100 [mL] de solución en el matraz Erlenmeyer que contiene la cantidad requerida de biosorbente, luego se cubre el matraz con papel film plástico para evitar salpicaduras y contaminación de muestras, y se deja sobre la superficie del agitador orbital, un tiempo de contacto determinado, con agitación constante. El pH es medido y ajustado cada cierto tiempo para mantener su valor dentro del rango de trabajo. En la Figura 7 se muestra una representación esquemática del procedimiento experimental.

Al terminar el proceso de biosorción, se procede a la separación de las fases sólida y líquida mediante filtración al vacío, en donde el biosorbente queda sobre el papel filtro y la solución con el ion metálico es retenida en tubos de ensayo plásticos de 50 [mL], los cuales se etiquetan y almacenan para su posterior análisis.

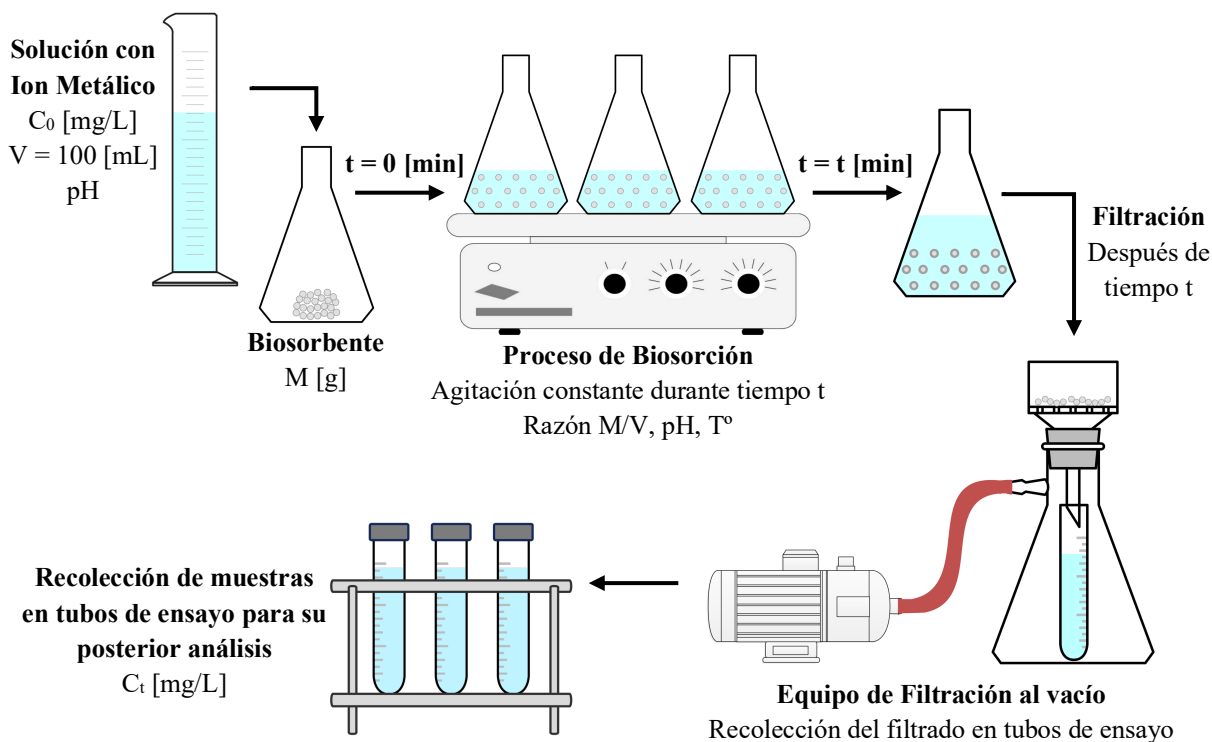


Figura 7. Esquema general del procedimiento de estudios de biosorción.

4.5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El análisis de las muestras se realiza según la Norma Chilena NCh 2313/10 que establece el método de análisis para la determinación de metales pesados en aguas residuales (Instituto Nacional de Normalización, 1996). Por ello, la determinación de la concentración de cobre y cadmio se realiza mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) utilizando el equipo VARIAN modelo SpectrAA 55 (ver Figura 8).

Las muestras se someten a un proceso de digestión ácida con ácido nítrico (HNO_3) al 65% previo al análisis, con el objetivo de eliminar la turbiedad, color y materia orgánica que pueda estar presente y afecte negativamente a la medición.



Figura 8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN SpectraAA 55.

Para el proceso de digestión, con una probeta se toma una alícuota de 25 [mL] del filtrado de cada muestra y se agrega a un vaso de precipitado de 100 [mL] previamente etiquetado. Luego, bajo una campana extractora de gases, al vaso de precipitado con la alícuota de muestra, se le agregan aproximadamente 20 [mL] de ácido nítrico concentrado y se deja sobre la superficie de una manta calefactora, evaporando lentamente, evitando que llegue a ebullición, hasta que el volumen disminuya a unos 20 [mL], evitando que la muestra se seque y que se produzca una precipitación. La digestión se completa hasta obtener una solución clara o levemente coloreada, si no es el caso, se debe seguir agregando ácido nítrico cuantas veces sea necesario.

Una vez terminada la digestión, el vaso de precipitado se deja enfriar, luego se vierte la solución digerida a un matraz de aforo de 100 [mL] con ayuda de un embudo de vidrio. Utilizando una piseta con agua destilada, se lavan las paredes del vaso de precipitado con pequeñas porciones de agua, transfiriendo el agua de lavado al matraz. Después, se lava el embudo, de la misma forma, y se afora. Finalmente, el matraz de aforo se agita para homogeneizar la muestra y se agrega al frasco plástico de toma de muestra previamente etiquetado y enumerado.

4.6. EXPERIENCIAS DE BIOSORCIÓN

4.6.1. DETERMINACIÓN DE BIOSORBENTES Y METAL A ESTUDIAR (*SCREENING*)

Para determinar los biosorbentes y metal a estudiar, se evalúa la capacidad de retención y remoción de cobre y de cadmio que presentan los cuatro biosorbentes disponibles: cáscara de tuna (CT), cáscara de pepino (CP), cáscara de granada (CG) y semillas de granada (SG). Para ello, se realizan experiencias para iguales condiciones de operación (tamaño de partícula, pH, concentración de metal y relación masa-volumen) con el objetivo de poder comparar la biosorción de ambos metales en igualdad de condiciones. Los parámetros se definen en base a los datos reportados en diversas investigaciones de biosorción de cobre y cadmio utilizando los mismos biosorbentes del presente estudio (ver Anexo B).

Para estas experiencias se utiliza un pH de 4,5 para asegurar, de forma inicial, que no exista precipitación de cobre y cadmio en los experimentos y que no se visualice otro efecto distinto a la biosorción (Schiewer & Volesky, 1995). Se trabaja con 100 [mL] de solución de metal con una concentración inicial (C_0) de 100 [mg/L], una razón masa-volumen (M/V) de 10 [g/L] y un rango de tamaño de partícula (t_p) del biosorbente entre 150 [μm] y 425 [μm]. Además, con cuatro tiempos de contacto distintos (15, 30, 60 y 180 [min]) para ver el efecto de la retención en el tiempo. Las experiencias realizadas se resumen en la Tabla 7. Cabe mencionar que los experimentos se realizan en duplicado.

Tabla 7. Resumen de Experiencia de Screening.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
<i>Screening</i>	Cd^{2+} Cu^{2+}	CT	100	4,5	10	150 – 425	15
		CP					30
		CG					60
		SG					180

4.6.2. DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMO

Para este y los siguientes estudios se utiliza el biosorbente y metal que presenta la mayor capacidad de retención y remoción. Por lo que en las siguientes experiencias se estudia el desempeño de las semillas de granada (SG) en la biosorción de Cu^{2+} . Para ello, se llevan a cabo experimentos adicionales a los mencionados en el inciso 4.6.1. con el objetivo de conocer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio. Bajo las mismas condiciones descritas, se realizan experimentos con tiempos de contacto de 120, 240 y 1440 [min].

Para la determinación del tamaño de partícula (t_p) óptimo, se evalúan tres rangos de tamaño de partícula: entre 150 y 425 [μm], entre 425 y 850 [μm], y entre 850 y 2000 [μm]. Se analiza la retención y porcentaje de remoción de cobre obtenidos por las semillas de granada en el equilibrio, bajo las mismas condiciones iniciales: concentración de Cu^{2+} , pH y razón M/V. El tiempo de contacto es de 180 [min], ya que en dicho tiempo ya se alcanza el equilibrio. Cabe destacar que los experimentos se realizan en triplicado, un resumen de estos se expone en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen de Experiencia de Determinación de Tamaño de Partícula Óptimo.

Experiencia	Metal	Biosorbente	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rangos t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
<i>Tamaño de Partícula Óptimo</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	10	150 – 425 425 – 850 850 – 2000	180

4.6.3. DETERMINACIÓN DE RAZÓN MASA/VOLUMEN ÓPTIMA

Para determinar la razón masa/volumen (masa de biosorbente/volumen de solución) óptima se trabaja con el tamaño de partícula que es determinado en la experiencia anterior. Para observar la influencia que tiene el cambio de la masa de biosorbente en el proceso, se utiliza una concentración inicial de Cu^{2+} de 100 [mg/L], un tiempo de contacto de 180 [min], un rango de tamaño de partícula entre 150 [μm] y 425 [μm] y un pH de 4,5.

En esta experiencia se llevan a cabo siete experimentos (en triplicado) con diferentes dosis de biosorbente. Las razones M/V a estudiar son 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20 y 30 [g/L], se considera un volumen de solución de 200 [mL] para el caso de una razón M/V igual a 2,5 [g/L], y un volumen de 100 [mL] para los demás casos. En la Tabla 9 se presenta un resumen de las experiencias.

Tabla 9. Resumen de Experiencia de Determinación de Razón M/V Óptima.

Experiencia	Metal	Biosorbente	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rangos t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
<i>Razón M/V Óptima</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	2,5 – 5 – 7,5 – 10 – 15 – 20 – 30	150 – 425	180

4.6.4. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN

Para la determinación de la cinética de biosorción se trabaja bajo las condiciones óptimas obtenidas en las experiencias anteriores. Para ver el efecto que tiene el tiempo de contacto dentro del proceso de biosorción se utiliza una concentración inicial de Cu^{2+} de 100 [mg/L], una razón M/V de 15 [g/L], tamaño de partícula entre 150 y 425 [μm] y un pH de 4,5.

Con el fin de obtener la mayor cantidad de datos posible se llevan a cabo nueve experimentos (en triplicado) con distintos tiempos de contacto, los cuales son 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 1440 [min]. Las experiencias a realizar se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resumen de Experiencia de Determinación de Cinética de Biosorción.

Experiencia	Metal	Biosorbente	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rangos t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
<i>Cinética de Biosorción</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	15	150 – 425	0 – 5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 90 – 120 – 150 – 1440

4.6.5. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la obtención de las isotermas de adsorción y el efecto de la concentración inicial del metal se trabaja con las condiciones óptimas y de equilibrio que se obtienen de las experiencias anteriormente mencionadas.

Para estudiar el efecto del cambio de la concentración de Cu^{2+} en el proceso de biosorción con semillas de granada, se utiliza un rango de tamaño de partícula entre 150 y 425 [μm], una razón M/V de 15 [g/L], un tiempo de equilibrio de 120 [min], y un pH de 4,5.

Con el fin de obtener la mayor cantidad de datos posibles se llevan a cabo diez experimentos (en triplicado) para observar el efecto de los valores diferentes de concentración inicial de cobre: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 [mg/L]. En la Tabla 11, se resumen las experiencias.

Tabla 11. Resumen de Experiencia de Determinación de Isotermas de Adsorción.

Experiencia	Metal	Biosorbente	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rangos t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
<i>Isotermas de Adsorción</i>	Cu^{2+}	SG	10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 – 100	4,5	15	150 – 425	120

En la Tabla 12 se detallan las experiencias a realizar en este estudio.

Tabla 12. Resumen de las Experiencias de Biosorción.

Experiencia	Metal	Biosorbente	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo contacto [min]
<i>Screening</i>	Cd^{2+}	CT CP CG SG	100	4,5	10	150 – 425	15 30 60 180
	Cu^{2+}	SG	100	4,5	10	150 – 425	120 240 1440
<i>Tamaño de Partícula Óptimo</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	10	150 – 425 425 – 850 850 – 2000	180
<i>Razón M/V Óptima</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	2,5 5 7,5 10 15 20 30	150 – 425	180
<i>Cinética de Biosorción</i>	Cu^{2+}	SG	100	4,5	15	150 – 425	5 10 15 30 60 90 120 150 1440
<i>Isotermas de Adsorción</i>	Cu^{2+}	SG	10 20 30 40 50 60 70 80 90 100	4,5	15	150 – 425	120

5. RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las experiencias descritas en la sección 4.6. y que se utilizan para la sección 6 Análisis y Discusión.

5.1. DETERMINACIÓN DE BIOSORBENTES Y METAL A ESTUDIAR (*SCREENING*)

5.1.1. BIOSORCIÓN DE COBRE

Las Tablas 13, 14, 15 y 16 muestran los resultados de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} utilizando como biosorbente cáscara de granada (CG), cáscara de pepino (CP), cáscara de tuna (CT) y semillas de granada (SG), respectivamente. Las condiciones iniciales de los experimentos son: concentración inicial de Cu^{2+} igual a 100 [mg/L], razón M/V de 10 [g/L], rango de tamaño de partícula (t_p) entre 150 y 425 [μm] y pH de 4,5.

Tabla 13. Resultados experimentales, CG - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	97,2	62,3	3,50	36,0
		61,7	3,56	36,6
30	90,7	58,4	3,23	35,6
		56,9	3,38	37,3
60	98,6	63,4	3,52	35,7
		64,3	3,44	34,8
180	99,4	52,2	4,72	47,5
		57,9	4,15	41,7

Tabla 14. Resultados experimentales, CP - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	93,2	62,1	3,11	33,4
		63,5	2,96	31,8
30	90,7	57,2	3,35	36,9
		51,0	3,97	43,8
60	90,7	53,1	3,76	41,5
		51,8	3,89	42,9
180	94,2	46,6	4,76	50,6
		47,8	4,65	49,3

Tabla 15. Resultados experimentales, CT - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150-425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	93,2	64,9	2,83	30,4
		65,5	2,76	29,7
30	97,8	61,8	3,60	36,8
		60,5	3,73	38,1
60	97,8	57,7	4,01	41,0
		58,2	3,96	40,5
180	94,2	49,0	4,52	48,0
		49,0	4,53	48,0

Tabla 16. Resultados experimentales, SG - Cu^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150-425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	93,2	44,0	4,92	52,8
		44,7	4,85	52,0
30	97,8	40,7	5,71	58,4
		40,5	5,73	58,6
60	97,8	36,9	6,09	62,3
		36,4	6,14	62,8
120	94,2	32,7	6,05	64,9
		31,2	6,20	66,5
180	94,2	28,7	6,55	69,5
		30,1	6,42	68,1
240	93,2	30,6	6,26	67,2
		28,6	6,46	69,3
1440	93,2	28,4	6,48	69,5
		26,4	6,67	71,6

5.1.2. BIOSORCIÓN DE CADMIO

Las Tablas 17, 18, 19 y 20 muestran los resultados de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} utilizando como biosorbente cáscara de granada (CG), cáscara de pepino (CP), cáscara de tuna (CT) y semillas de granada (SG), respectivamente. Las condiciones iniciales de los experimentos son: concentración inicial de Cd^{2+} igual a 100 [mg/L], razón M/V de 10 [g/L], rango de tamaño de partícula (t_p) entre 150 y 425 [μm] y pH de 4,5.

Tabla 17. Resultados experimentales, CG - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150-425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	100,2	72,8	2,74	27,3
		69,6	3,06	30,5
30	97,4	82,4	1,50	15,4
		79,6	1,78	18,3
60	93,0	62,0	3,10	33,3
		65,2	2,78	29,9
180	98,4	58,2	4,02	40,9
		61,2	3,72	37,8

Tabla 18. Resultados experimentales, CP - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150-425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	100,2	64,2	3,60	35,9
		66,8	3,34	33,3
30	100,0	77,2	2,28	22,8
		73,2	2,68	26,8
60	100,0	68,4	3,16	31,6
		70,4	2,96	29,6
180	100,0	64,4	3,56	35,6
		62,8	3,72	37,2

Tabla 19. Resultados experimentales, CT - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150-425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	100,2	57,8	4,24	42,3
		60,8	3,94	39,3
30	100,0	65,2	3,50	34,9
		68,4	3,18	31,7
60	100,0	44,6	5,56	55,5
		46,0	5,42	54,1
180	100,0	63,2	3,68	36,8
		62,0	3,80	38,0

Tabla 20. Resultados experimentales, SG - Cd^{2+} ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$).

Tiempo [min]	C_0 experimental [mg/L]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]	Remoción [%]
15	100,2	53,0	4,72	47,1
		54,8	4,54	45,3
30	101,1	50,7	5,04	49,9
		51,9	4,92	48,7
60	101,1	48,7	5,24	51,8
		47,1	5,40	53,4
180	100,0	36,8	6,32	63,2
		38,4	6,16	61,6

5.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMO

La Tabla 21 muestra los resultados de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} utilizando como biosorbente semillas de granada según el rango de tamaño de partícula (t_p): rangos entre 150 y 425 $[\mu\text{m}]$, entre 425 y 850 $[\mu\text{m}]$, y entre 850 y 2000 $[\mu\text{m}]$. Las condiciones de los experimentos son: concentración inicial de Cu^{2+} igual a 100 $[\text{mg/L}]$, razón M/V de 10 $[\text{g/L}]$, tiempo de contacto de 180 $[\text{min}]$ y pH de 4,5.

Tabla 21. Resultados experimentales, determinación del tamaño de partícula óptimo ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $M/V = 10[\text{g/L}]$, $t = 180[\text{min}]$).

Rango t_p $[\mu\text{m}]$	C_e [mg/L]	C_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/L]	q_e [mg/g]	q_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/g]
150 – 425	31,8	$32,2 \pm 0,5$	6,71	$6,68 \pm 0,05$
	32,0		6,69	
	32,8		6,62	
425 – 850	59,1	$56,9 \pm 1,9$	3,99	$4,21 \pm 0,19$
	55,5		4,35	
	56,1		4,29	
850 – 2000	67,0	$67,3 \pm 0,4$	3,20	$3,16 \pm 0,04$
	67,8		3,12	
	67,3		3,18	

5.3. DETERMINACIÓN DE LA RAZÓN MASA/VOLUMEN ÓPTIMA

La Tabla 22 muestra los resultados de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} utilizando semillas de granada con diferentes razones M/V. Las condiciones de los experimentos son: concentración inicial de Cu^{2+} igual a 100 [mg/L], rango t_p entre 150 y 425 [μm], tiempo de contacto de 180 [min] y pH de 4,5.

Tabla 22. Resultados experimentales, determinación de razón masa/volumen óptima ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $t = 180[\text{min}]$).

Razón M/V [g/L]	C_0 experimental [mg/L]	C_e [mg/L]	C_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/L]	q_e [mg/g]	q_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/g]
2,5	99,9	68,3	$67,5 \pm 0,7$	12,66	$12,98 \pm 0,29$
		66,9		13,21	
		67,3		13,06	
5	99,9	45,5	$45,0 \pm 0,4$	10,88	$10,99 \pm 0,00$
		44,7		11,04	
		44,8		11,03	
7,5	99,9	39,2	$39,1 \pm 0,2$	8,10	$8,11 \pm 0,03$
		38,9		8,14	
		39,3		8,08	
10	99,0	31,8	$32,2 \pm 0,5$	6,71	$6,68 \pm 0,05$
		32,0		6,69	
		32,8		6,62	
15	99,9	30,4	$30,3 \pm 0,1$	4,63	$4,64 \pm 0,01$
		30,4		4,64	
		30,2		4,65	
20	99,9	30,1	$29,8 \pm 0,2$	3,49	$3,51 \pm 0,01$
		29,8		3,51	
		29,6		3,52	
30	99,9	28,8	$28,5 \pm 0,2$	2,37	$2,38 \pm 0,01$
		28,5		2,38	
		28,3		2,39	

5.4. DETERMINACIÓN DE CINÉTICA DE BIOSORCIÓN

La Tabla 23 muestra los resultados de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} utilizando semillas de granada con diferentes tiempos de contacto. Las condiciones iniciales de los experimentos son: concentración inicial de Cu^{2+} igual a 100 [mg/L], rango t_p entre 150 y 425 [μm], razón M/V de 15 [g/L] y pH de 4,5.

Tabla 23. Resultados experimentales, determinación de cinética de biosorción ($C_0 = 100[\text{mg/L}]$, $t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $M/V = 15[\text{g/L}]$).

Tiempo [min]	C_t [mg/L]	C_t promedio $\pm$ desviación estándar [mg/L]	q_t [mg/g]	q_t promedio $\pm$ desviación estándar [mg/g]
0	100,0	—	0,00	—
5	43,7	$43,7 \pm 0,1$	3,76	$3,75 \pm 0,01$
	43,8		3,75	
	43,7		3,75	
10	32,6	$32,6 \pm 0,2$	4,49	$4,49 \pm 0,01$
	32,5		4,50	
	32,8		4,48	
15	30,1	$29,9 \pm 0,2$	4,66	$4,67 \pm 0,01$
	30,0		4,67	
	29,7		4,69	
30	24,5	$24,7 \pm 0,2$	5,04	$5,02 \pm 0,01$
	24,7		5,02	
	24,9		5,01	
60	23,8	$23,8 \pm 0,2$	5,08	$5,08 \pm 0,01$
	23,6		5,09	
	24,1		5,06	
90	23,6	$23,4 \pm 0,2$	5,09	$5,11 \pm 0,01$
	23,4		5,11	
	23,2		5,12	
120	22,8	$22,9 \pm 0,2$	5,15	$5,14 \pm 0,01$
	22,7		5,15	
	23,0		5,13	
150	22,9	$22,9 \pm 0,0$	5,14	$5,14 \pm 0,00$
	22,9		5,14	
	22,8		5,15	
1440	22,8	$22,8 \pm 0,0$	5,15	$5,15 \pm 0,00$
	22,7		5,15	

5.5. DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La Tabla 24 muestra los resultados de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} utilizando semillas de granada con diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} . Las condiciones de los experimentos son: rango t_p entre 150 y 425 [μm], razón M/V de 15 [g/L], tiempo de contacto de 120 [min] y pH de 4,5.

Tabla 24. Resultados experimentales, determinación de isotermas de adsorción ($t_p = 150\text{--}425[\mu\text{m}]$, $M/V = 15[\text{g/L}]$, $t = 120[\text{min}]$).

C_0 teórica [mg/L]	C_0 experimental [mg/L]	C_e [mg/L]	C_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/L]	q_e [mg/g]	q_e promedio $\pm$ desviación estándar [mg/g]
10	9,8	3,7	$3,8 \pm 0,1$	0,41	$0,40 \pm 0,01$
		3,7		0,41	
		3,9		0,40	
20	19,9	7,4	$7,5 \pm 0,1$	0,83	$0,83 \pm 0,01$
		7,5		0,83	
		7,6		0,82	
30	29,0	13,6	$13,9 \pm 0,3$	1,02	$1,01 \pm 0,02$
		13,8		1,01	
		14,3		0,98	
40	39,2	17,1	$16,7 \pm 0,3$	1,47	$1,49 \pm 0,02$
		16,7		1,50	
		16,4		1,52	
50	49,9	20,5	$20,2 \pm 0,3$	1,96	$1,98 \pm 0,02$
		19,8		2,00	
		20,2		1,98	
60	58,2	21,6	$21,5 \pm 0,1$	2,44	$2,45 \pm 0,01$
		21,5		2,45	
		21,4		2,45	
70	70,6	25,5	$25,3 \pm 0,2$	3,00	$3,02 \pm 0,02$
		25,4		3,01	
		25,1		3,04	
80	80,0	27,3	$27,5 \pm 0,7$	3,51	$3,50 \pm 0,04$
		27,0		3,53	
		28,2		3,45	
90	89,9	30,1	$29,5 \pm 0,5$	3,99	$4,02 \pm 0,03$
		29,3		4,04	
		29,2		4,04	
100	97,6	31,3	$30,9 \pm 0,4$	4,42	$4,44 \pm 0,03$
		30,9		4,45	
		30,6		4,47	

6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

6.1. SELECCIÓN DEL BIOSORBENTE Y METAL A ESTUDIAR (*SCREENING*)

Para llevar a cabo esta investigación es necesario conocer primero cuál de los cuatro biosorbentes analizados (cáscara de granada, cáscara de pepino, cáscara de tuna y semillas de granada) presenta una mayor capacidad de retención de los metales en estudio, con el fin de seleccionar solamente un biosorbente y un metal para continuar con las experiencias posteriores.

El estudio de biosorción se realiza en igualdad de condiciones, tanto para cobre y cadmio. A partir de una concentración inicial del metal de 100 [mg/L], se analiza la capacidad de retención de los biosorbentes con un rango de tamaño de partícula entre 150 y 425 [μm], razón M/V de 10 [g/L] y pH de 4,5. La temperatura del sistema no es controlada durante el estudio y corresponde a la temperatura ambiental, la cual es $17,0 \pm 1,1$ [$^{\circ}\text{C}$].

Los datos de capacidad de retención de cobre obtenidos para cada biosorbente en el tiempo se muestran a continuación, en la Figura 9.

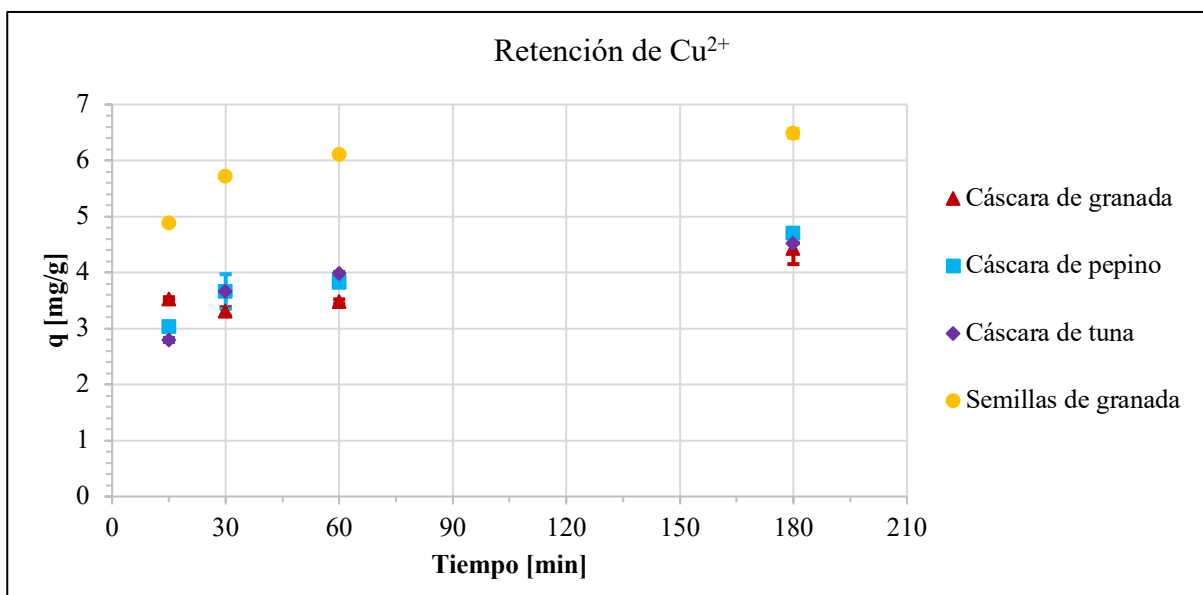


Figura 9. Retención de Cobre (II) en el tiempo.

De la Figura 9, se puede observar que de los cuatro biosorbentes, las semillas de granada presentan una mayor retención de cobre, mientras que los otros tres biosorbentes tienen una tendencia similar en la capacidad de retención. Las retenciones máximas promedio obtenidas en el caso de la cáscara de granada, cáscara de pepino, cáscara de tuna y semillas de granada son 4,44; 4,71; 4,53 y 6,49 [mg/g], respectivamente, y se alcanzan a los 180 [min] de tiempo de contacto.

En cuanto a la biosorción de cadmio, en la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos en la retención de cadmio por los cuatro biosorbentes. A simple vista, es posible apreciar que los resultados obtenidos no presentan la tendencia esperada teóricamente (aumento de la retención en el tiempo hasta llegar a una meseta), los resultados a 15 [min] dan una mayor retención de cadmio que los resultados para 30 y 60 [min], alcanzando un máximo a los 180 [min]; exceptuando la cáscara de tuna cuya retención máxima se logra a los 60 [min], disminuyendo a los 180 [min] de contacto.

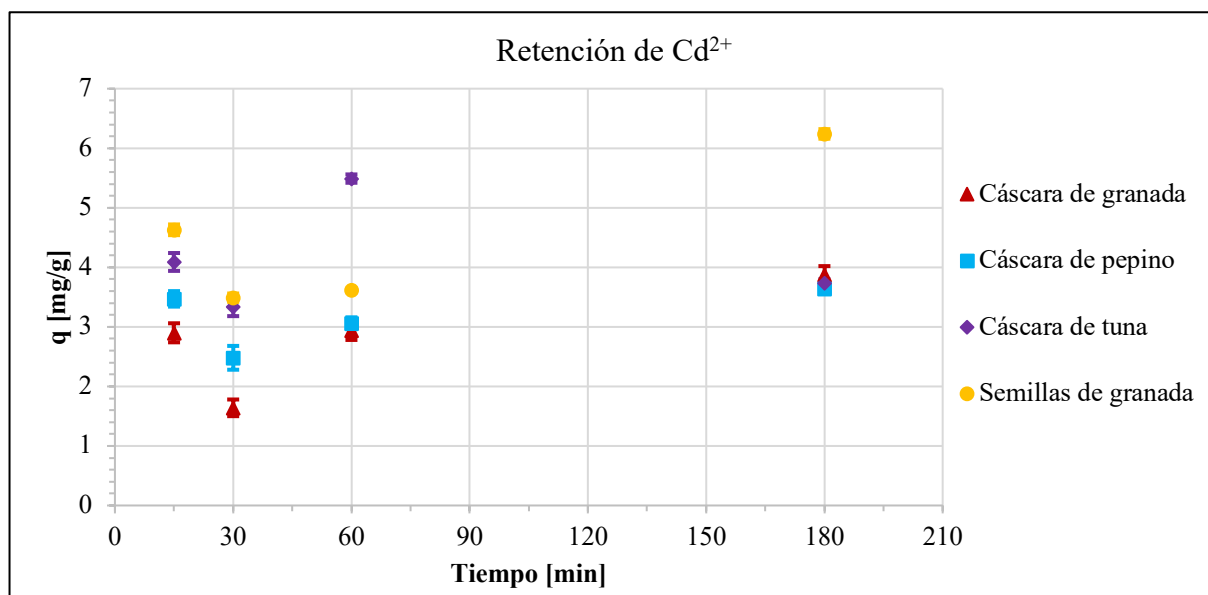


Figura 10. Retención de Cadmio (II) en el tiempo.

Las retenciones máximas promedio obtenidas en el caso de la cáscara de granada, cáscara de pepino, cáscara de tuna y semillas de granada son 3,87; 3,64; 5,49 y 6,24 [mg/g], respectivamente.

Las causas que pueden explicar los datos obtenidos en la biosorción de cadmio, son dos: por un lado, existe un posible error experimental para el caso de 15 [min] dado el corto tiempo de contacto; pero también es muy probable que exista un error en el equipo de medición, observado solo para el caso del cadmio, puesto que en cada tanda de medición, que se somete a un análisis con una calibración distinta del equipo, los resultados muestran variaciones importantes, respecto al blanco incluido.

De igual manera que con el cobre, las semillas de granada presentan la mayor retención de cadmio, en comparación con los otros biosorbentes. Desde el punto de vista del porcentaje de remoción, en la Figura 11, se muestra la remoción máxima promedio que logran alcanzar los biosorbentes en estudio.

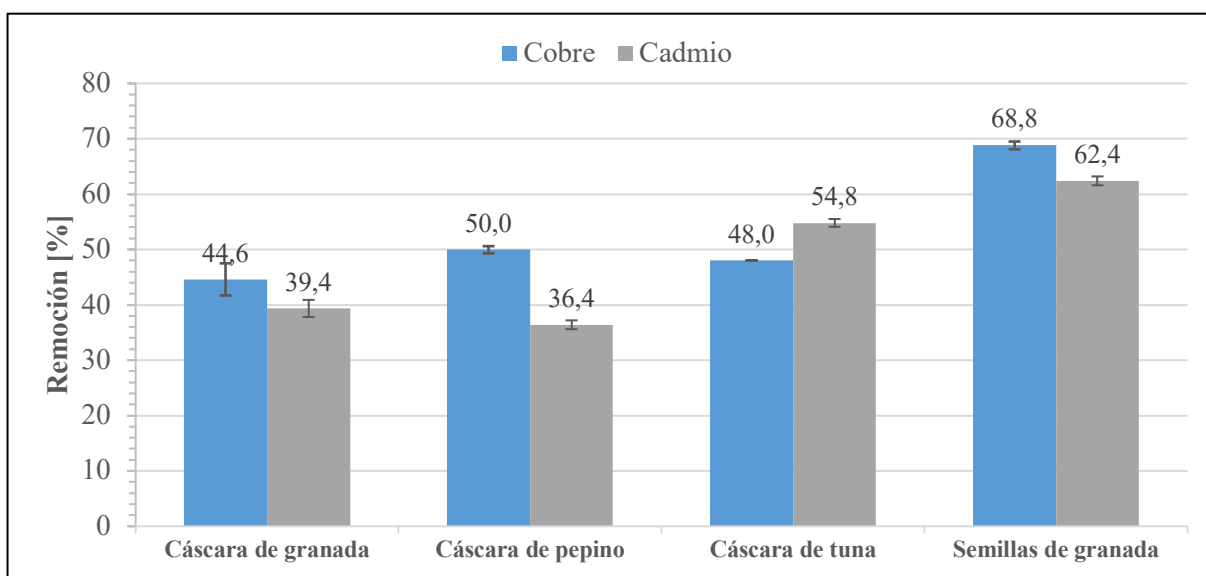


Figura 11. Remoción máxima de cobre y cadmio según tipo de biosorbente.

De la figura anterior, se puede ver que la semilla de granada presenta un mayor porcentaje de remoción, alcanzando un 68,8% para el cobre y un 62,4% para el cadmio. A partir de esto, para los siguientes estudios, se analiza el proceso de biosorción de cobre utilizando semillas de granadas como biosorbente.

Para realizar las siguientes experiencias es necesario conocer el tiempo en cual se llega al equilibrio, es por ello, que se hacen experimentos adicionales con tiempos de contacto de 120, 240 y 1440 [min] para obtener la curva de la cinética de biosorción de Cu^{2+} , que se muestra en la Figura 12. De los resultados, se determina que el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio es 180 [min].

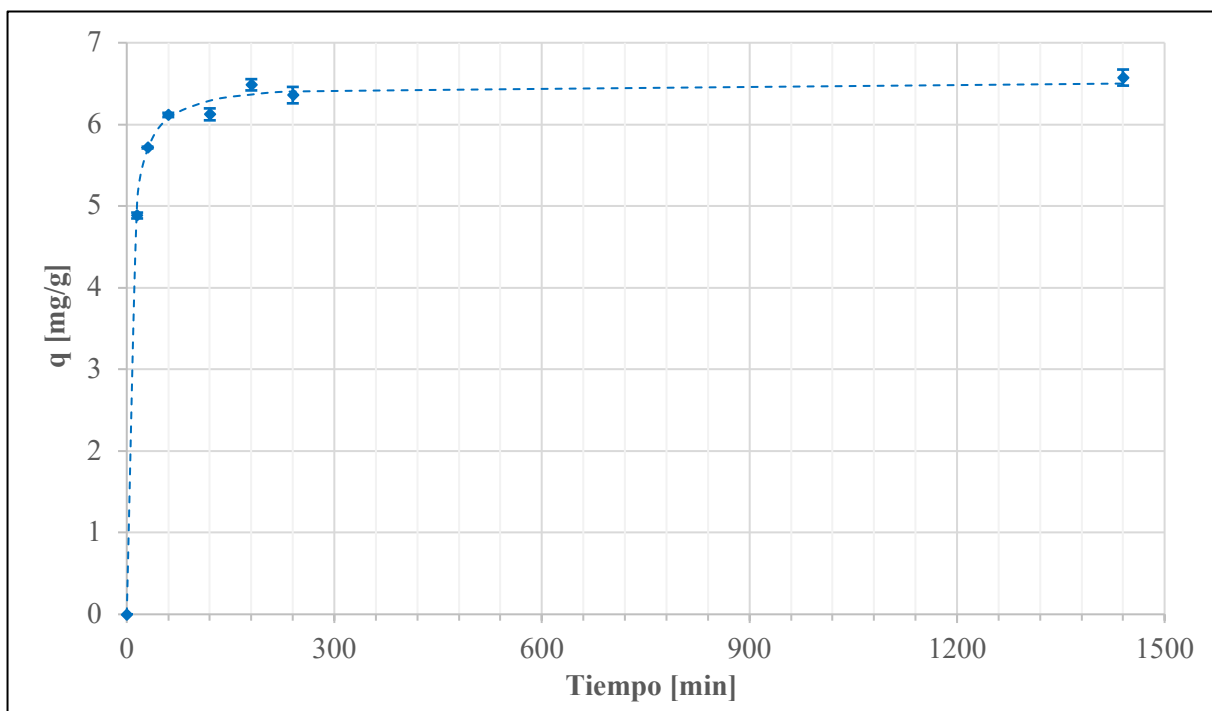


Figura 12. Cinética de biosorción de Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 10$ [g/L]).

Habiendo seleccionado el biosorbente y el metal a estudiar, se procede a evaluar los efectos del tamaño de partícula y razón masa/volumen en la retención, con el fin de optimizar el proceso y obtener la máxima retención y remoción posible.

6.2. SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMO

El tamaño de partícula (t_p) es un factor importante dentro del proceso de biosorción, por lo que es necesario determinar el rango de tamaño de partícula óptimo, para ser utilizado en las siguientes experiencias de biosorción estudiadas en este trabajo.

En esta experiencia se analiza la capacidad de retención de equilibrio obtenida luego de 180 [min] de tiempo de contacto, al utilizar tres rangos de tamaño de partícula diferentes: 150 – 425 [μm], 425 – 850 [μm] y 850 – 2000 [μm]. La temperatura del sistema corresponde a la temperatura ambiental, que se registra en $18,5 \pm 0,4$ [$^{\circ}\text{C}$]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13, donde se aprecia el valor de retención de cobre promedio según el rango de t_p de las semillas de granada.

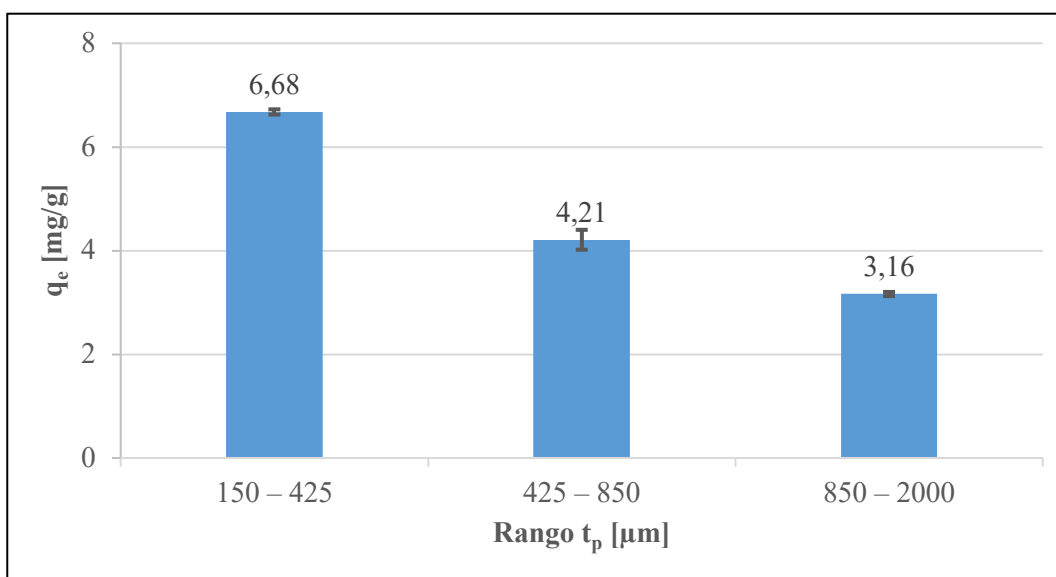


Figura 13. Efecto del tamaño de partícula en la retención de cobre.

Come se puede apreciar en la Figura 13, la capacidad de retención es mayor al utilizar un tamaño de partícula entre 150 y 425 [μm], y esta disminuye con el incremento del tamaño de partícula. Esta tendencia es la esperada, ya que la reducción del tamaño de partícula ofrece una mayor área superficial, mejorando así el contacto del biosorbente con la solución, ofreciendo la posibilidad de interactuar con una mayor cantidad de sitios activos disponibles y optimizando la capacidad de retención del biosorbente.

Dado los resultados se define, como el óptimo, el rango de tamaño de partícula del biosorbente entre 150 y 425 [μm], por consiguiente las siguientes experiencias se realizan con dicha fracción de tamaño de partícula.

6.3. SELECCIÓN DE LA RAZÓN MASA/VOLUMEN ÓPTIMA

Para la determinación de la relación masa/volumen óptima, se realizan experimentos en triplicado con el rango de tamaño de partícula óptimo de semillas de granadas (150 – 450 [μm]). La temperatura ambiental registrada durante la experiencia es de $18,4 \pm 0,5$ [$^{\circ}\text{C}$]. Se analizan siete valores de razón M/V: 2,5; 5; 7; 10; 15; 20 y 30 [g de biosorbente/L solución]. Se obtienen datos de retención de equilibrio (q_e) y porcentaje de remoción, que son graficados en función de la razón M/V utilizada (ver Figura 14).

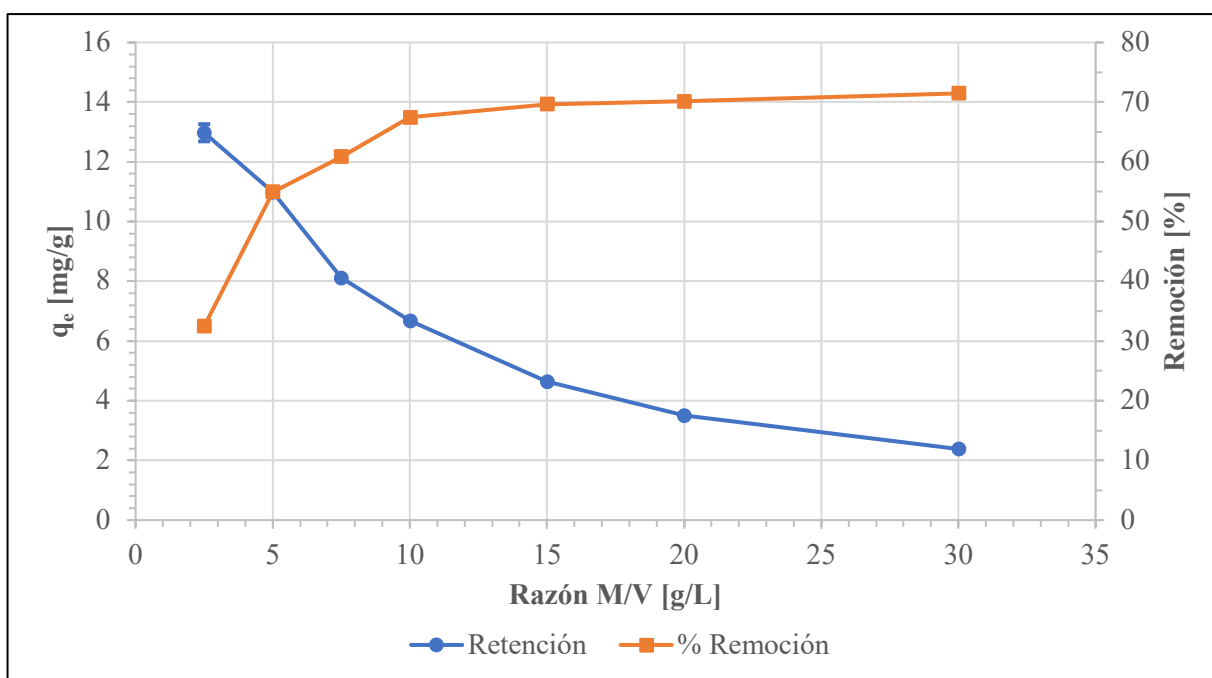


Figura 14. Efecto de la razón masa/volumen en la retención y remoción de cobre.

El criterio de elección del valor óptimo de razón M/V se basa en el porcentaje de remoción de cobre obtenido por las semillas de granada. Como se puede ver en la Figura 14, el valor máximo de remoción es un 71,5% y se alcanza con una razón M/V de 30 [g/L], sin embargo, se decide seleccionar 15 [g/L] como razón M/V óptima debido a que se obtiene un 69,6% de remoción, lo cual se traduce en una variación del 2,6% respecto a la remoción máxima, por lo que no se justifica aumentar la dosis de biosorbente de 15 a 30 [g/L] para obtener un mínimo incremento en la remoción.

Una vez analizados los efectos del tamaño de partícula y razón M/V en el proceso de biosorción de cobre utilizando semillas de granada, es posible obtener la cinética de biosorción y las isotermas de adsorción y analizar si los resultados corresponden a lo esperado teóricamente.

6.4. CINÉTICA DE BIOSORCIÓN

Para la obtención de la cinética de biosorción, se realizan experiencias con una concentración inicial de 100 [mg/L] de cobre, pH 4,5 y una razón M/V de 15 [g/L]. La temperatura ambiental registrada durante la realización de los experimentos es de $20,6 \pm 0,4$ [°C]. Con el objetivo de tener la mayor cantidad de datos para la modelación de la cinética, se evalúan diez tiempos de contacto: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 1440 [min].

La Figura 15 representa la retención de cobre obtenida por las semillas de granadas en función del tiempo de contacto.

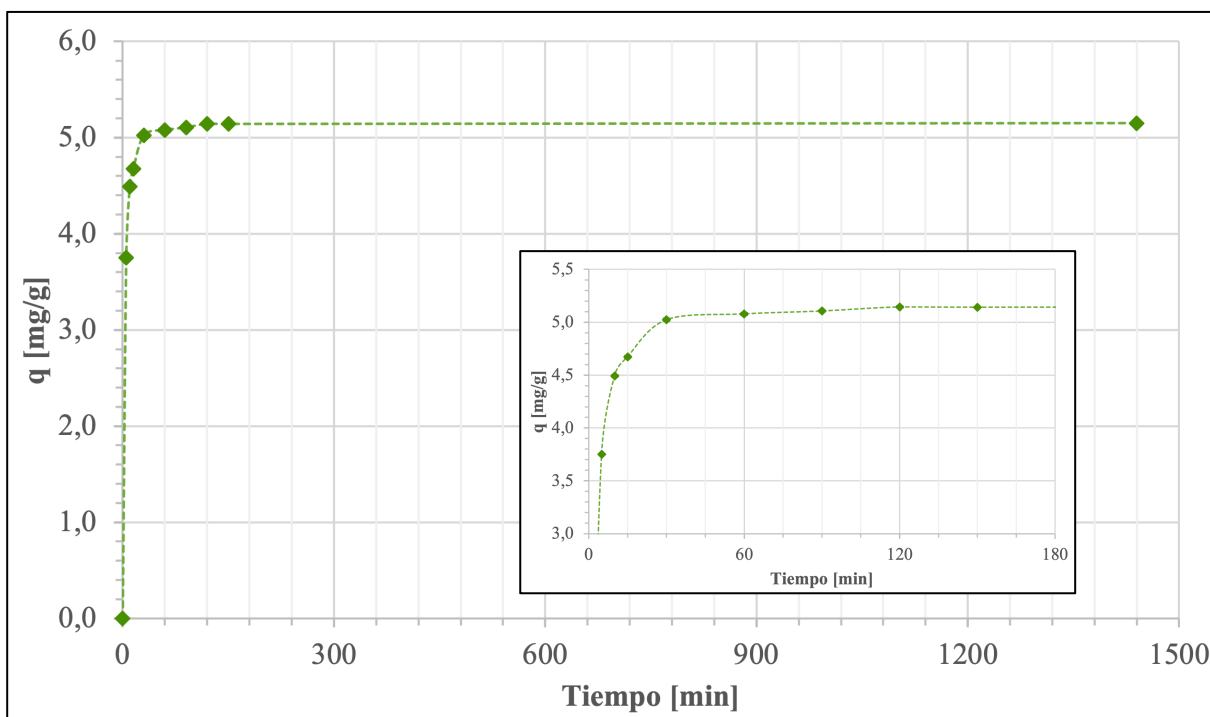


Figura 15. Cinética de biosorción de Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 15$ [g/L]).

Al analizar la Figura 15, es posible apreciar que existe una clara tendencia de la retención de cobre a aumentar en el tiempo logrando alcanzar el equilibrio. En los primeros 30 [min] de tiempo de contacto se nota un rápido incremento de la retención llegando a los 5,02 [mg/g], luego tiende a estabilizarse obteniendo una retención máxima de 5,15 [mg/g] a las 24 [h] de contacto. Finalmente, se determina que el equilibrio se alcanza a los 120 [min] de contacto con una retención de 5,14 [mg/g].

Una vez analizados los datos experimentales para la cinética, es posible aplicar algunos modelos matemáticos de ajuste que expliquen el comportamiento de dichos datos. Los modelos más utilizados en procesos de biosorción en sistemas batch son los modelos cinéticos de Lagergren y de Ho y McKay, representados por las Ecuaciones (14) y (17) respectivamente, que se muestran en la sección 3.4.

Para la obtención de los parámetros que definen los modelos teóricos, se realiza una regresión no lineal, utilizando el método de resolución GRG Nonlinear de la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, mediante la minimización de la sumatoria de los errores al cuadrado (SSE), donde el error corresponde a la diferencia entre la retención experimental y la retención calculada por el modelo. Luego se analiza la bondad de ajuste a los datos experimentales mediante la comparación de los parámetros estadísticos descritos en la sección 3.5.

De esta manera, en la Tabla 25 se muestran las ecuaciones de los modelos cinéticos que mejor se ajustan a la información experimental del proceso de biosorción de cobre utilizando semillas de granada como biosorbente.

Tabla 25. Ecuaciones modelos cinéticos - Biosorción de Cu^{2+} - semillas de granada.

Modelo de Lagergren	Modelo de Ho y McKay
$q = 5,060 \cdot (1 - e^{-0,249 \cdot t})$	$q = \frac{2,867 \cdot t}{1 + 0,548 \cdot t}$

A partir de los parámetros de los modelos cinéticos es posible construir las gráficas de retención en función del tiempo de contacto. En la Figura 16 se muestra el ajuste del modelo de Lagergren (o de pseudo primer orden) y en la Figura 17 el ajuste del modelo de Ho y McKay (o de pseudo segundo orden), para tiempos de contacto menores a 180 [min] con el fin de obtener una mejor visualización de los resultados. En el Anexo C se encuentran las gráficas de las cinéticas de biosorción para el set completo de tiempos de contacto.

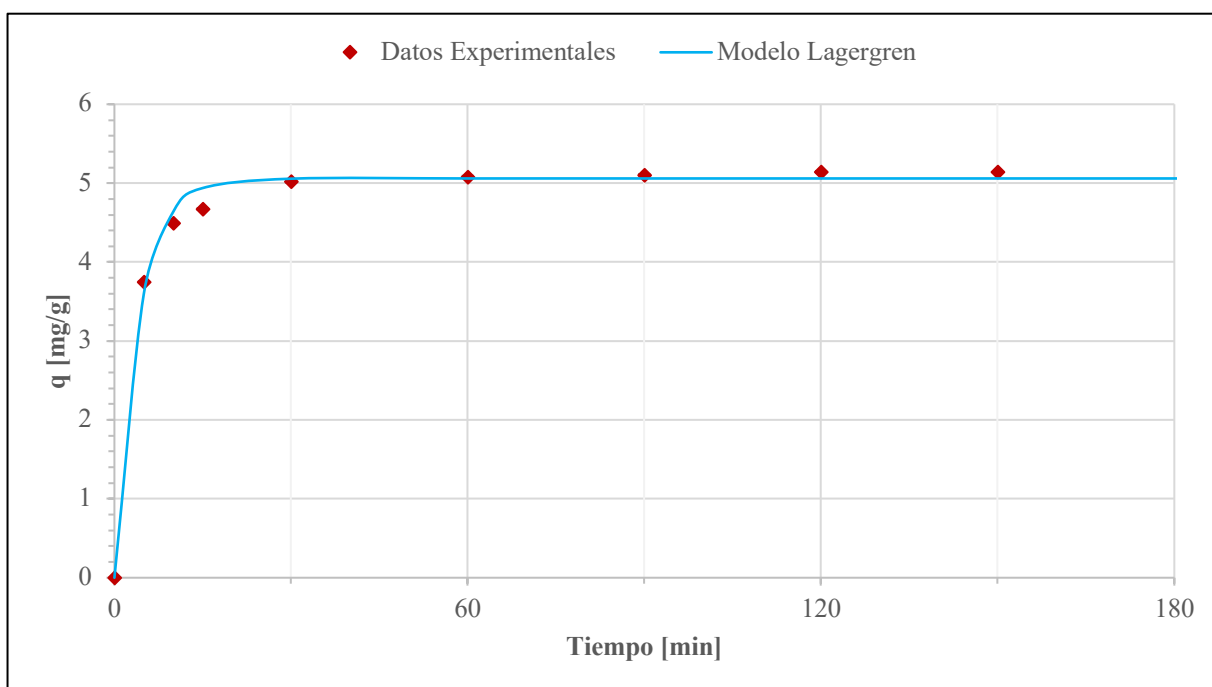


Figura 16. Modelo de Lagergren.

De la Figura 16 se puede apreciar que el modelo de Lagergren se ajusta de buena manera a los datos experimentales, obteniendo un error cuadrático (SSE) igual a 0,42 y una retención teórica de equilibrio de 5,060 [mg/g]. Sin embargo, se observa una sobrestimación de la retención para tiempos entre 5 y 30 [min], al formarse el quiebre en la curva debido a la estabilización de la tasa de biosorción; mientras que después de los 90 [min] el modelo subestima la retención, llegando a una retención teórica de equilibrio menor a la registrada experimentalmente, cuyo valor es 5,15 [mg/g].

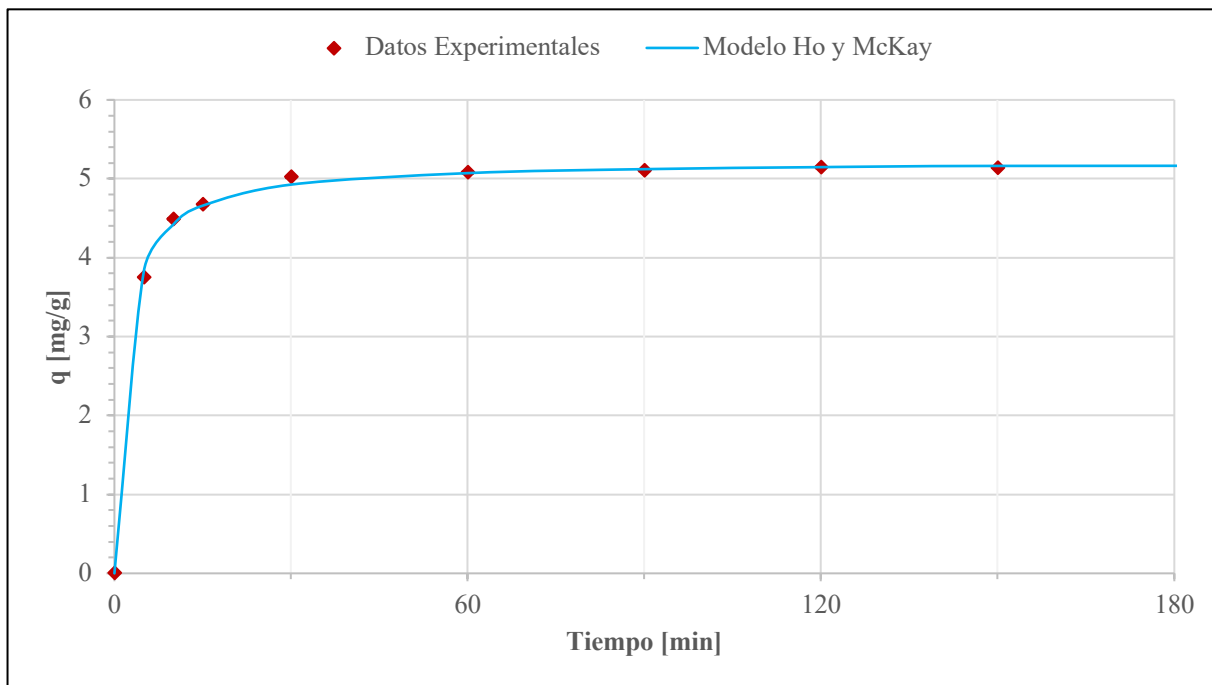


Figura 17. Modelo de Ho y McKay.

De la Figura 17 se observa que el modelo de Ho y McKay presenta un mejor ajuste que el modelo de Lagergren, teniendo una menor desviación de los datos experimentales. Aplicando el ajuste con el modelo de pseudo segundo orden se obtiene un error cuadrático igual a 0,08; el cual es menor al que se obtiene con el modelo de Lagergren, lo que se traduce a que el modelo de Ho y McKay presentaría un mejor ajuste a los datos experimentales. Por otro lado, se obtiene una retención de equilibrio de 5,226 [mg/g], la cual es mayor a la retención registrada experimentalmente.

En la Tabla 26 se muestran los parámetros de los modelos cinéticos, junto con los respectivos indicadores estadísticos calculados para evaluar la bondad de los ajustes. Se tiene que el modelo de Ho y McKay presenta el mejor ajuste a los datos obtenidos experimentalmente, ya que se obtiene un R^2 cercano a la unidad y, un SSE y χ^2 cercano a cero. En la Figura 18 se puede apreciar gráficamente la comparación de los dos modelos cinéticos evaluados, donde se observa la diferencia en el ajuste.

Tabla 26. Parámetros de modelos cinéticos.

Modelo	Parámetros		SSE	R^2	R^2_{adj}	χ^2
Lagergren	q_e [mg/g]	5,060	0,42	0,9848	0,9842	0,091
	k_1 [min^{-1}]	0,249				
Ho y McKay	q_e [mg/g]	5,226	0,08	0,9971	0,9970	0,018
	k_2 [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$]	0,105				
Experimental	q_e [mg/g]	5,150				

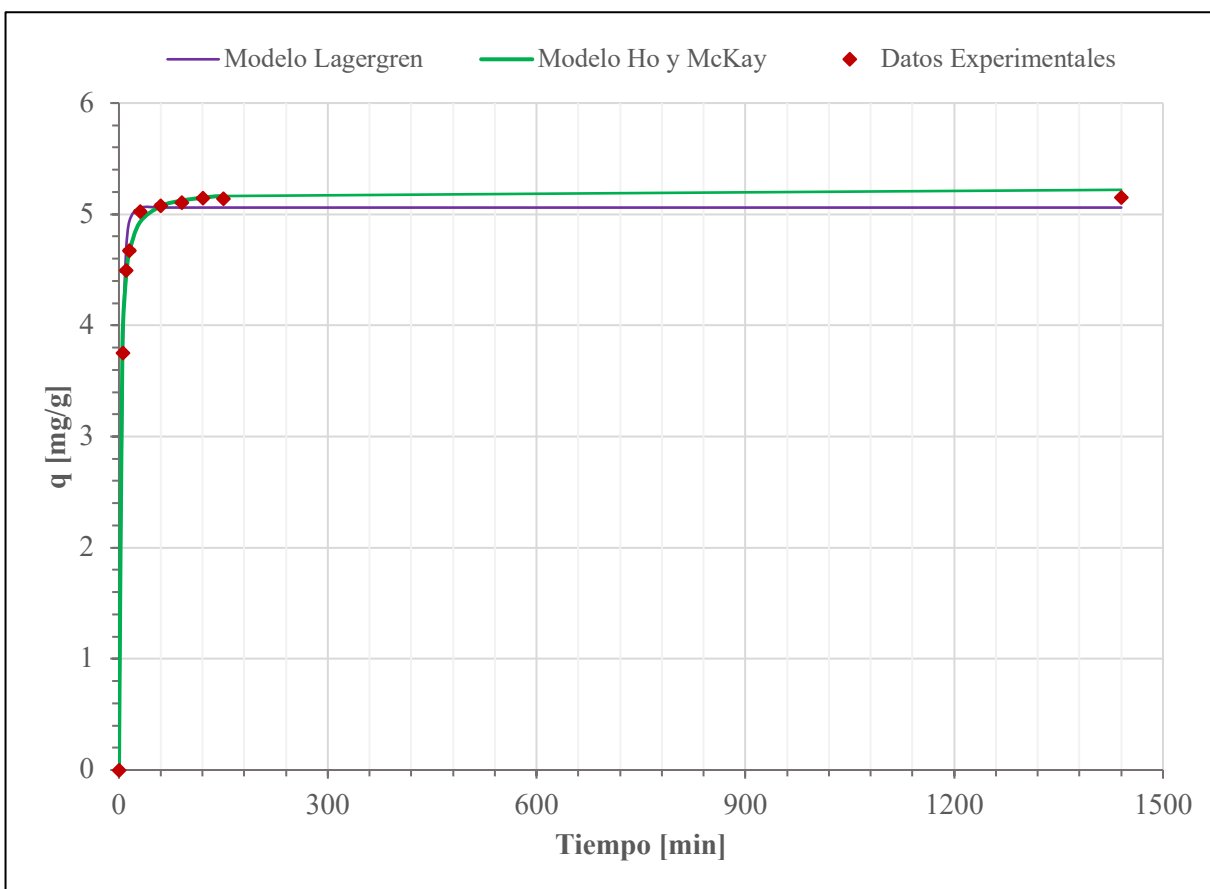


Figura 18. Comparación del ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales.

6.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la obtención de la isoterma de adsorción, se realizan experiencias con una razón masa/volumen de 15 [g/L], tiempo de contacto de 120 [min] y pH 4,5 a distintos valores de concentración inicial de Cu^{2+} . La temperatura ambiental registrada durante la realización de los experimentos es $23,3 \pm 0,4$ [°C]. Con el objetivo de tener la mayor cantidad de datos para la modelación de las isotermas, se analizan diez concentraciones iniciales de cobre: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 [mg/L].

En la Figura 19 se pueden observar gráficamente los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente del proceso de biosorción de Cu^{2+} utilizando semillas de granada como biosorbente.

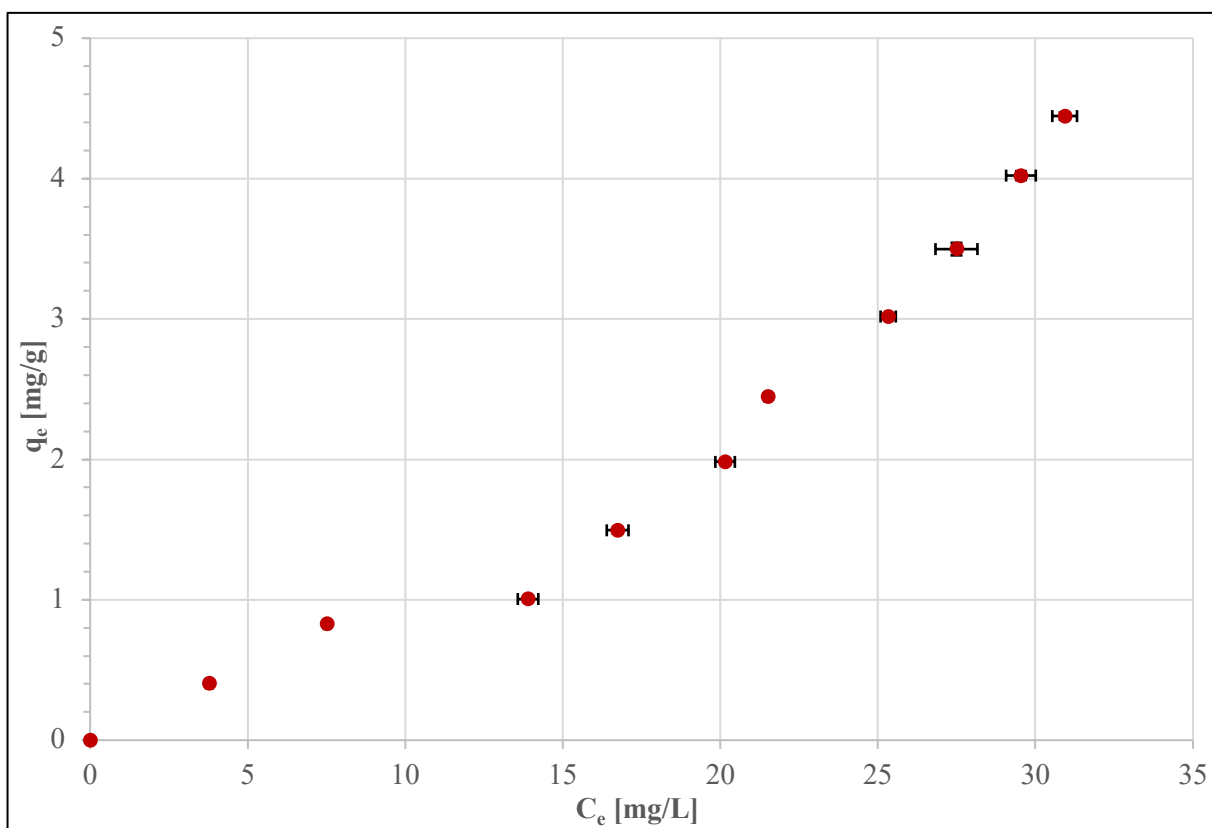


Figura 19. Isoterma de Equilibrio experimental – Cu^{2+} – semillas de granada ($M/V = 15$ [g/L]).

Se observa que el tipo de isoterma, según la clasificación realizada por Giles et al. (1960) para sistemas de adsorción líquido-sólido, puede ser del tipo S3 o L3 (según la Figura 3), debido a que se aprecia la formación de una pequeña meseta, representada por el punto de inflexión de la gráfica, que significaría que las moléculas de soluto adsorbidas por la superficie del biosorbente formarían una nueva superficie, que tendría casi la misma afinidad por el soluto que la superficie original del biosorbente. Esto indicaría que el soluto presente en la solución tiene alguna interacción intermolecular con el soluto en la superficie del biosorbente, lo que conduce a la formación de multicapas (Piccin et al., 2017).

Los modelos que se utilizan para la construcción de las isotermas son los de Langmuir, Freundlich y BET (descritos en la sección 3.3). Para la obtención de los parámetros que definen los modelos teóricos, se realiza una regresión no lineal, utilizando el método de resolución GRG Nonlinear de la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, mediante la minimización de la sumatoria de los errores al cuadrado (SSE). Luego se analiza la bondad de ajuste a los datos experimentales mediante la comparación de los parámetros estadísticos descritos en la sección 3.5.

De esta manera, en la Tabla 27 se muestran las ecuaciones de los modelos isotérmicos resultantes del ajuste a los datos experimentales. En el Anexo D se pueden encontrar los valores de retención de cobre en el equilibrio calculados con cada modelo.

Tabla 27. Ecuaciones Isotermas de Adsorción - Biosorción de Cu^{2+} - semillas de granada.

Isoterma de Langmuir	$q_e = \frac{0,124 \cdot C_e}{1 + 6,66 \cdot 10^{-4} \cdot C_e}$
Isoterma de Freundlich	$q_e = 0,015 \cdot C_e^{1/0,606}$
Isoterma BET	$q_e = \frac{0,119 \cdot C_e}{(1 - 0,023 \cdot C_e) \cdot (1 - 0,023 \cdot C_e + 0,085 \cdot C_e)}$

6.5.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

Al analizar los datos según el modelo propuesto por Langmuir, como se muestra en la Figura 20, la isoterma de adsorción resulta ser lineal y presenta un mal ajuste a los datos experimentales. Se obtiene una retención máxima (q_m) de 185,35 [mg/g] y un coeficiente de adsorción (b) igual a $6,66 \cdot 10^{-4}$ [L/mg]. Con el coeficiente de adsorción es posible calcular el factor de separación (R_L), el cual está dentro del rango entre 0,939 y 0,993; mostrando, de esta manera, que la adsorción es favorable (cuando $0 < R_L < 1$), sin embargo, la isoterma presenta una tendencia lineal (cuando $R_L = 1$) como se aprecia en la Figura 20.

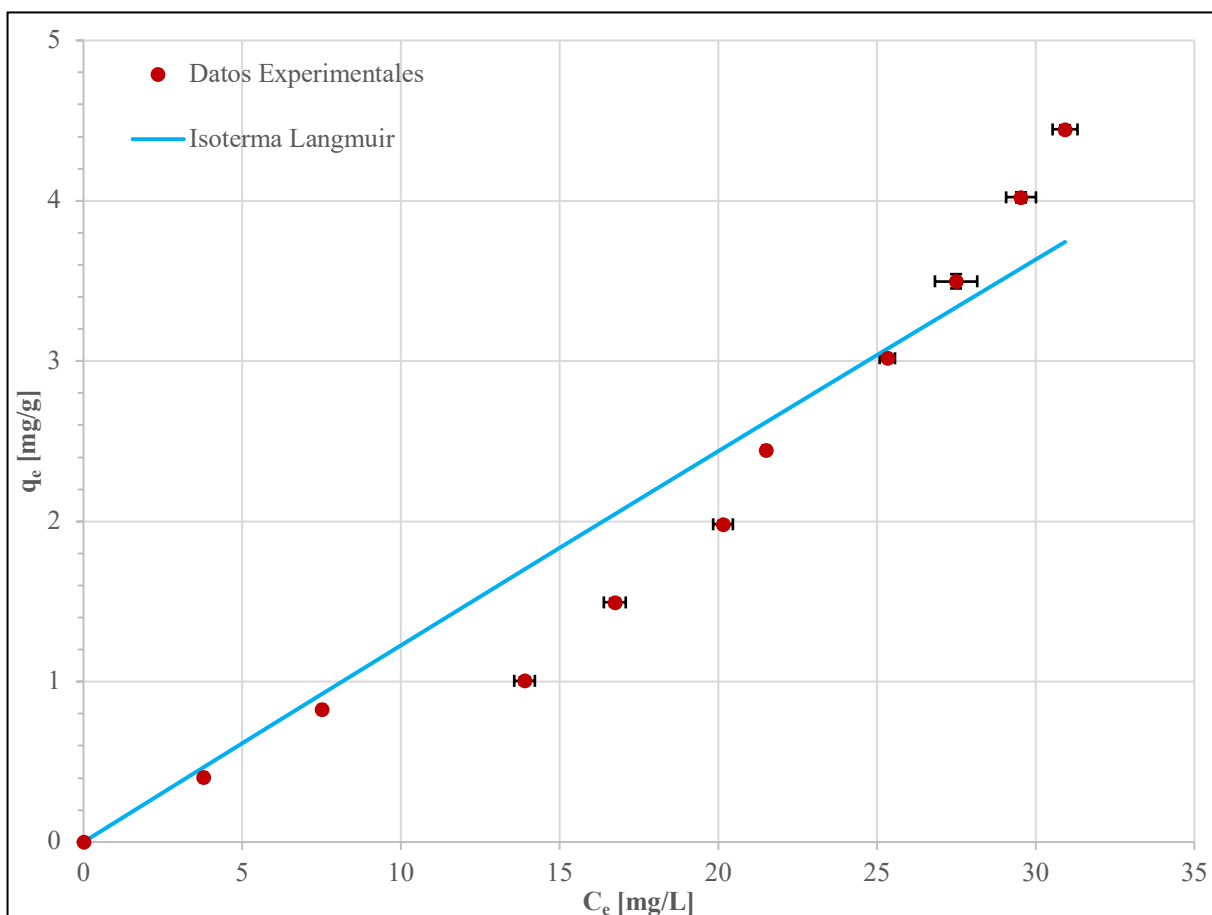


Figura 20. Isoterma de Langmuir.

6.5.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Analizando los datos según el modelo propuesto por Freundlich, como se muestra en la Figura 21, existe un buen ajuste cuando la concentración de equilibrio de cobre es mayor a 13 [mg/L], mientras que cuando la concentración de equilibrio de cobre es menor, el modelo subestima la retención de equilibrio desviándose de los datos experimentales. Se obtiene un parámetro de capacidad de adsorción (k) igual a 0,015 y un factor de heterogeneidad (n) de 0,606. Según la literatura, debido a que $0 < n < 1$, se puede decir que la adsorción es desfavorable y la isoterma corresponde al tipo S según la clasificación de Giles (Piccin et al., 2017).

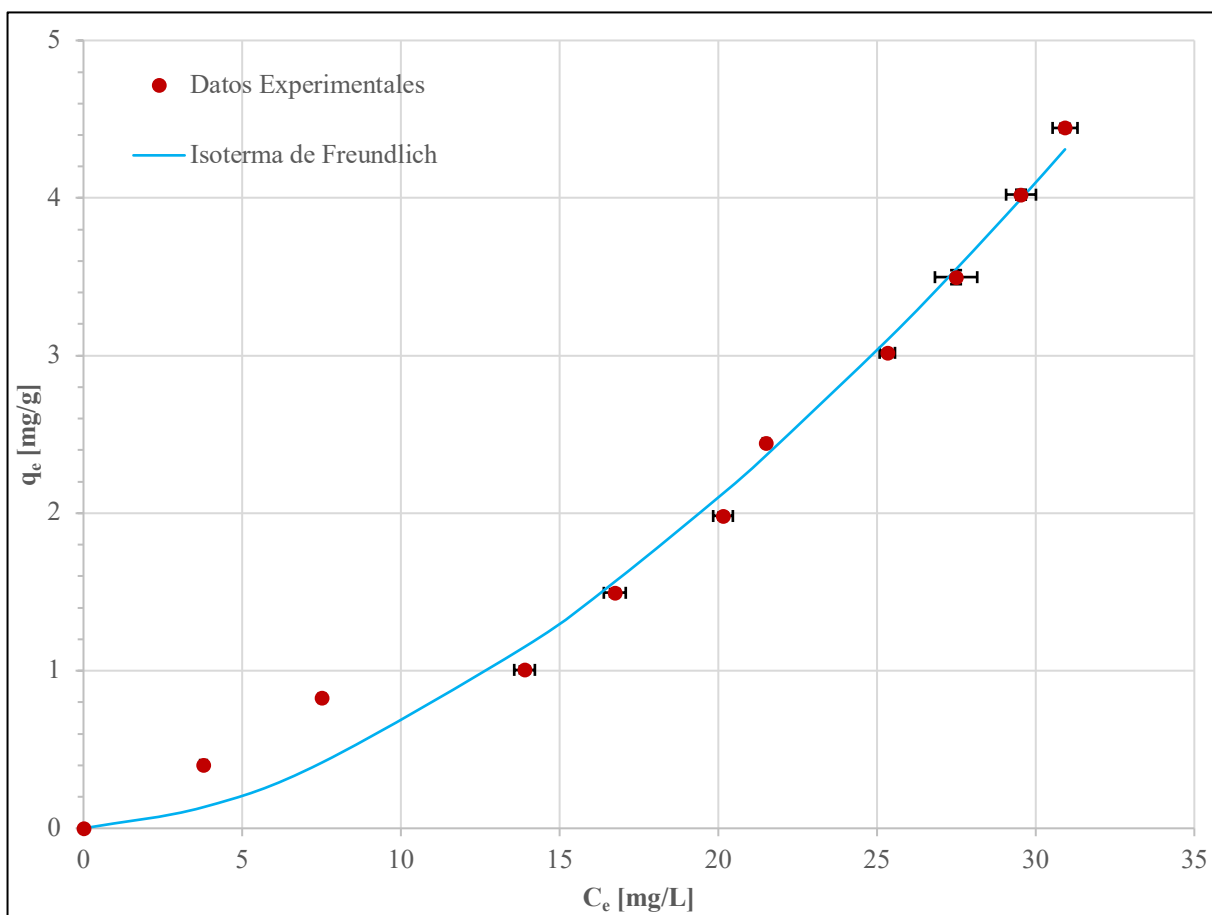


Figura 21. Isoterma de Freundlich.

6.5.3. ISOTERMA BET

Al analizar los datos según el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, como se muestra en la Figura 22, existe un buen ajuste de los datos experimentales, siguiendo la forma de la isoterma, apreciándose un punto de inflexión, lo que significaría la formación de multicapas (Piccin et al., 2017). De esta manera, según la clasificación Giles, la isoterma obtenida corresponde al tipo L3. Se obtiene un valor de retención máxima del adsorbato en la monocapa (q_{BET}) igual a 1,405 [mg/L], la constante de equilibrio de adsorción para la primera capa (k_1) es 0,0846 [L/mg] y la constante de equilibrio de adsorción para capas superiores (k_2) es 0,0233 [L/mg].

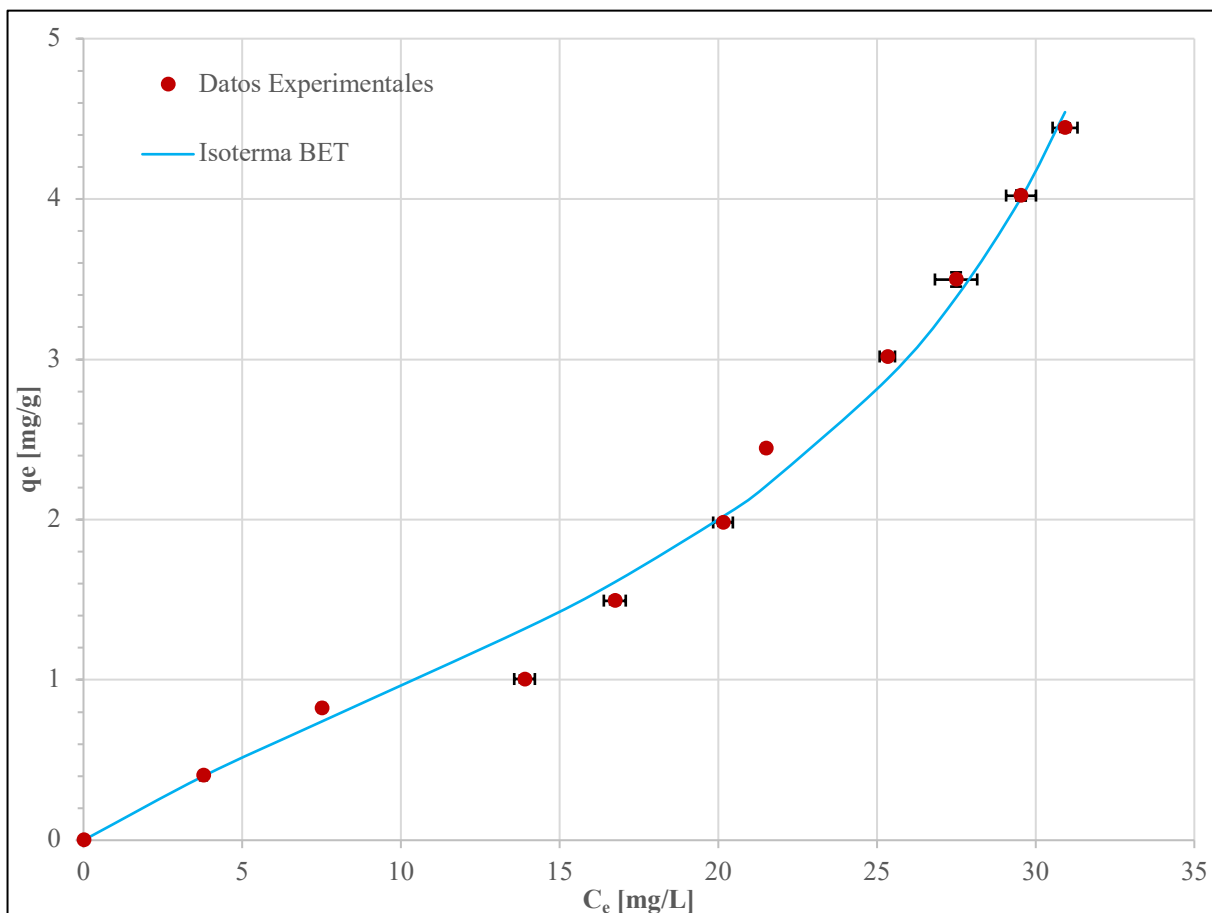


Figura 22. Isoterma BET.

6.5.4. COMPARACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En la Tabla 28 se muestran los parámetros de los modelos teóricos, junto a sus respectivos indicadores estadísticos de bondad de ajuste.

Así, comparando los modelos de isotermas, se concluye que la isoterma que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente, del proceso de biosorción de Cu^{2+} utilizando semillas de granada como biosorbente, es la Isotherma BET, ya que presenta el menor error cuadrático (SSE), el valor de chi cuadrado (χ^2) es cercano a cero y los coeficientes de determinación R^2 y R^2_{adj} son mayores a 0,98.

Tabla 28. Parámetros de isotermas de adsorción.

Isoterma	Parámetros	SSE	R^2	R^2_{adj}	χ^2
Langmuir	q_m [mg/g]	185,35	5,40	0,9074	2,277
	b [L/mg]	$6,66 \cdot 10^{-4}$			
Freundlich	k [$\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$]	0,0150	1,14	0,9805	3,007
	n [–]	0,606			
BET	q_{BET} [mg/g]	1,405	0,94	0,9839	0,476
	k_1 [L/mg]	0,0846			
	k_2 [L/mg]	0,0233			

Analizando la isoterma de Freundlich, esta presenta un R^2 igual a 0,9805 lo que implica que se trata de un buen ajuste, sin embargo, al evaluar el valor de chi cuadrado cuyo valor es de 3, el hecho de que se aleje del cero indica una mayor discrepancia entre los datos experimentales y del modelo, caso contrario al de la isoterma BET. Además, analizando el valor de la constante n se observa que la adsorción no se ve favorecida, como se ha mencionado anteriormente.

Finalizando, en la Figura 23 es posible apreciar gráficamente la comparación de los modelos isotérmicos evaluados, donde se observa la diferencia obtenida en el ajuste de los datos experimentales, notando claramente que la Isotherma BET describe de mejor manera al proceso de biosorción analizado en este estudio.

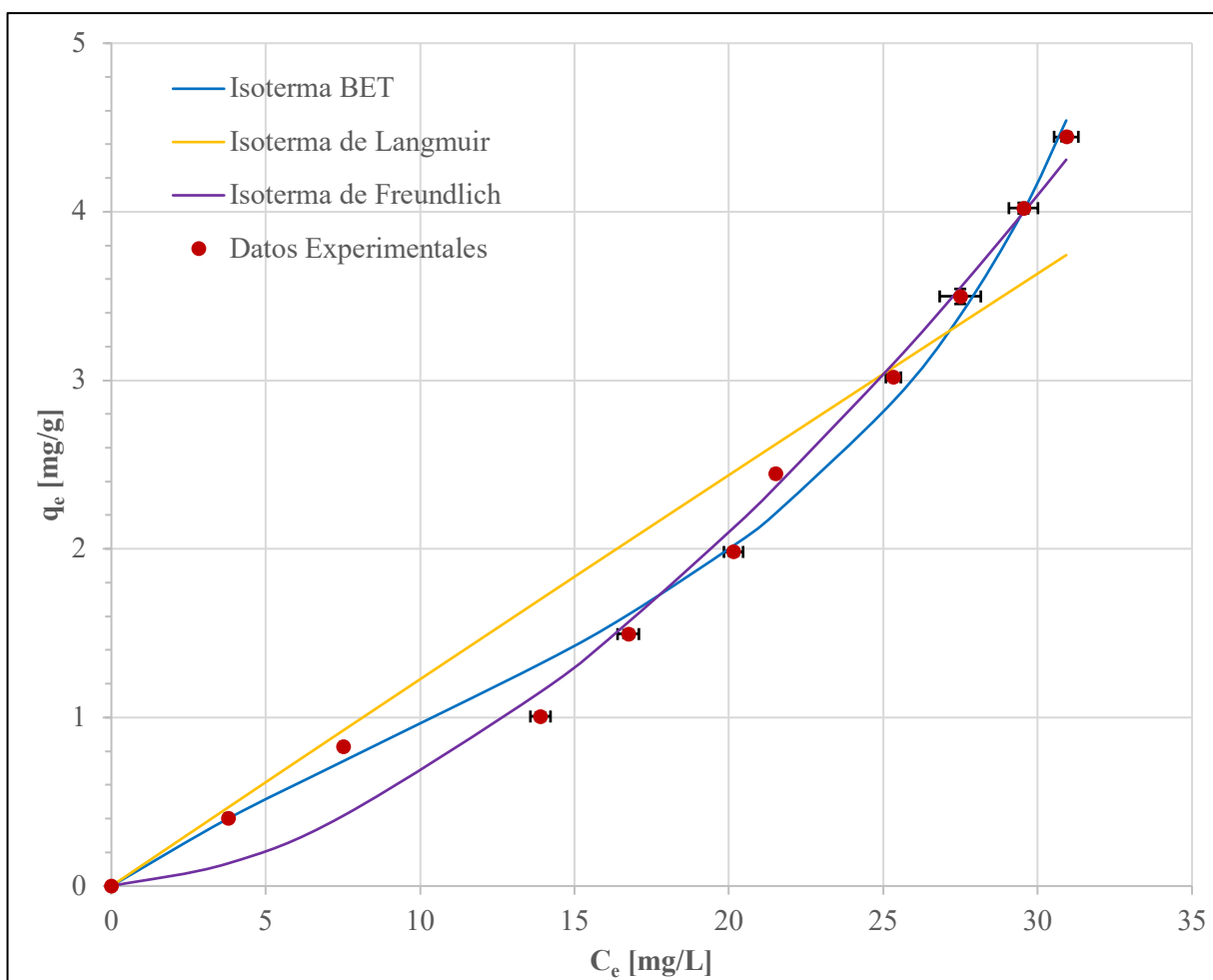


Figura 23. Comparación del ajuste de los modelos de Isotermas de Adsorción.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante los procesos de experimentación y modelación es posible establecer que, si bien los cuatro biosorbentes estudiados son capaces de retener tanto el cobre como el cadmio, las semillas de granada presentan los mejores resultados, mostrando una alta afinidad con ambos metales estudiados, al poseer un elevado porcentaje de remoción y una adecuada retención del metal, obteniéndose una mejor respuesta en los experimentos de biosorción de cobre.

Se observa que la biosorción de cobre para las semillas de granada es un proceso relativamente rápido, donde la retención presenta un mayor aumento en los primeros 30 [min] y luego comienza a estabilizarse llegando al equilibrio después de los 120 [min], lo que ofrece una gran ventaja al ser escalado a nivel industrial.

Al evaluar el efecto del rango del tamaño de partícula del biosorbente en la retención de cobre, se observa que a medida que el tamaño disminuye, la retención aumenta, lo que se valida con la literatura existente, ya que la disminución del tamaño de partícula se traduce en un incremento en el área superficial o área de contacto, lo que beneficia la transferencia de materia afectando positivamente al proceso de biosorción.

La capacidad de biosorción también se ve influenciada por la dosis de biosorbente o razón masa/volumen, debido a que al haber mayor cantidad de partículas de biosorbente en contacto con la solución de metal, se genera un aumento de sitios activos disponibles provocando una mejor remoción. Se obtiene que la razón masa/volumen que optimiza el proceso de biosorción es de 15 [g/L], presentando un 69,6% de remoción de cobre.

De acuerdo con el estudio cinético, el modelo de pseudo segundo orden o modelo de Ho y McKay presenta un mejor ajuste a la biosorción de cobre con semillas de granada. La biosorción de cobre es rápida, puesto que dentro de los primeros 30 [min] de operación se obtiene un incremento de la retención llegando a 5,02 [mg/g], luego tiende a estabilizarse logrando alcanzar el equilibrio a los 120 [min] con una retención de 5,14 [mg/g].



A partir del estudio del equilibrio es posible obtener las isothermas de adsorción, utilizando concentraciones iniciales de cobre menores a 100 [mg/L], se observa que la isoterma es del tipo L3 según la clasificación de Giles, lo que implica que la interacción entre los iones de cobre y las semillas de granada forman multicapas. Por lo anterior, la Isoterma BET es el modelo teórico que mejor se ajusta a los resultados experimentales, debido a que es propuesto para un sistema de adsorción multicapa. De igual manera, se recomienda seguir con el estudio del equilibrio para concentraciones iniciales de cobre mayores a 100 [mg/L], con el fin de evaluar la isoterma para concentraciones de equilibrio mayores a 31 [mg/L].

Se recomienda para futuras investigaciones evaluar otros efectos a los ya estudiados, como la temperatura del sistema, pH de trabajo y pretratamiento del biosorbente. Además, de estudiar otros tipos de reactores tales como reactores batch con control de temperatura, reactores lecho fijo o sistemas en continuo. También se recomienda continuar con un análisis más profundo de la biosorción de cadmio utilizando semillas de granada como biosorbente, puesto que en este estudio se profundiza el proceso de biosorción de Cu^{2+} y en los resultados preliminares, las semillas de granada muestran un potencial en la remoción de cadmio.

Respecto a los biosorbentes utilizados, se recomienda realizar un estudio de su composición, estructura y grupos funcionales, mediante la aplicación de diferentes técnicas como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras.

Finalizando, como en esta investigación se analiza el proceso de biosorción utilizando una solución sintética con el ion metálico, se recomienda estudiar el comportamiento del biosorbente frente a RILes con impurezas o RILes reales, con el objetivo de evaluar si la biosorción se ve afectada.



REFERENCIAS

- Abdulrazak, Z. (2016). POMEGRANATE PEEL AS A SORBENT IN THE REMOVAL OF Pb (II) FROM WASTEWATER. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 20(03).
- Ahmad, F., & Zaidi, S. (2020). Potential Use of Agro/Food Wastes as Biosorbents in the Removal of Heavy Metals. En A. Nuro (Ed.), *Emerging Contaminants*. London: IntechOpen.
- Akkari, I., Graba, Z., Bezzi, N., Merzeg, F. A., Bait, N., Ferhati, A., & Kaci, M. M. (2022). Biosorption of Basic Red 46 using raw cactus fruit peels: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Akkaya, G., & Güzel, F. (2013). Optimization of Copper and Lead Removal by a Novel Biosorbent: Cucumber (*Cucumis Sativus*) Peels—Kinetic, Equilibrium, and Desorption Studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34, 1295-1307.
- Barka, N., Abdenouni, M., Makhfouk, M. E., & Qourzal, S. (2013). Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes . *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 1, 144-149.
- Basu, M., Guha, A. K., & Ray, L. (2017a). Adsorption of Cadmium on Cucumber Peel: Kinetics, Isotherm and Co-ion Effect. *INDIAN CHEMICAL ENGINEER*, 60(2), 179–195.
- Basu, M., Guha, A. K., & Ray, L. (2017b). Adsorption of Lead on Cucumber Peel. *Journal of Cleaner Production*, 151, 603-615.
- Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi-Najar, S., & Ouederni, A. (2017). Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3809-3821.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., & Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*(270), 244-271.



- Brunauer, S., Emmet, P., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Chojnacka, K. (2009). *Biosorption and Bioaccumulation in Practice*. New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Dotto, G. L., Salau, N. P., Piccin, J. S., Cadaval, T. R., & de Pinto, L. A. (2017). Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. En A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendoza-Castillo, & H. Reynel-Ávila (Edits.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham.
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15, 65-73.
- Ebrahimi, A., Ehteshami, M., & Dahrazma, B. (2015). Biosorption of Cd(II) from aqueous solutions using Crataegus oxyacantha stone and Punica granatum seed. *Desalination and Water Treatment*, 1-12.
- El-Ashtoukhy, E.-S., Amin, N., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162-173.
- Fernández-López, J. A., Angosto, J. M., & Avilés, M. D. (2014). Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Medium with Opuntia Biomass. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* (3ª ed.). Ciudad de México: Compañía Editorial Continental.
- Gebrezgiher, M., & Kiflie, Z. (2020). Utilization of Cactus Peel as Biosorbent for the Removal of Reactive Dyes from Textile Dye Effluents. *Journal of Environmental and Public Health*, 2020.
- Ghaneian, M. T., Bhatnagar, A., Ehrampoush, M. H., Amrollahi, M., Jamshidi, B., Dehvari, M., & Taghavi, M. (2017). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto



- pomegranate seeds: kinetic modeling studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 331–340.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
- ICdA. (2021). *International Cadmium Association*. Obtenido de Cadmium.org: <https://www.cadmium.org/#>
- Inamuddin, Ahamed, M. I., & Lichtfouse, E. (Edits.). (2021). *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals*. Springer.
- Instituto Nacional de Normalización. (1996). *Norma Chilena Oficial NCh 2313/10.Of96 Aguas Residuales - Métodos de Análisis - Parte 10: Determinación de Metales Pesados - Método de espectrofotometría de absorción atómica con llama*. Chile: INN.
- Jawad, A. H., & Abd Rashid, R. (2018). Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a natural low-cost biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, 105, 322–331.
- Kanamarlapudi, S. L., Kumar Chintalpudi, V., & Muddada, S. (2018). Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. En J. Derco, & B. Vrana (Edits.), *Biosorption*. London: IntechOpen.
- Krstić, V. (2021). Some Effective Methods for Treatment of Wastewater from Cu Production. En Inamuddin, M. I. Ahamed, & E. Lichtfouse (Edits.), *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals* (págs. 313–440). Springer.



- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*(118), 83–98.
- Lagergren, S. (1898). About The Theory Of So-Called Adsorption Of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lenntech. (2022a). *Heavy Metals*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/procesos/-heavy-metals.htm>
- Lenntech. (2022b). *Cadmio*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>
- Lenntech. (2022c). *Cobre*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.
- Mendoza, L. V., & Molina, N. F. (2015). BIOSORCIÓN DE Cd, Pb y Zn POR BIOMASA PRETRATADA DE ALGAS ROJAS, CÁSCARA DE NARANJA Y TUNA. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25(1), 43-60.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389–1416.
- MINSAL. (Noviembre de 1969). *Decreto 735: "Reglamento de los Servicios de Agua destinados al Consumo Humano"*. Obtenido de Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=197226>
- MINSEGPRES. (08 de Marzo de 2002). *Decreto 46: "Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas"*. Obtenido de Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=206883>
- MINSEGPRES. (30 de Mayo de 2000). *DS 90: "Establece Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas"*



- Marinas y Continentales Superficiales*". Obtenido de Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=182637>
- MOP. (07 de Mayo de 1998). DS 609: "Establece Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado". Obtenido de Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=121486>
- Naja, G., & Volesky, B. (2011). The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. En P. Kotrba, M. Mackova, & T. Macek (Edits.), *Microbial Biosorption of Metals* (págs. 19–58). Dordrecht: Springer.
- Negi, A., Negi, A., Kumar, R., Kumar, B., Joshi, S. K., & Bhandari, N. S. (2021). Harmful Impacts of Heavy Metals and Utility of Biosorption Technique for Their Removal from Wastewater: A Review. *Journal of Chemistry, Environmental Sciences and Its Applications*, 8(1), 1–17.
- Obaid, R. M., & Hassan, S. A. (2020). Removal of Congo red and bromophenol red dyes from aqueous solutions by adsorption onto a low-cost adsorbent: Pomegranate seeds wastes. *AIP Conference Proceedings*, 2290.
- Organización Mundial de la Salud. (2011). Cadmium in Drinking-water. *Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva.
- Pandey, R., Ansari, N. G., Prasad, R. L., & Murthy, R. C. (2014). Pb(II) Removal from Aqueous Solution by Cucumissativus (Cucumber) Peel: Kinetic, Equilibrium & Thermodynamic Study. *American Journal of Environmental Protection*, 2(3), 51–58.
- Piccin, J., Cadaval, T., de Pinto, L., & Dotto, G. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. En A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendoza-Castillo, & H. Reynel-Ávila (Edits.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham.



- Pokethitiyook, P., & Poolpak, T. (2016). Biosorption of Heavy Metal from Aqueous Solutions. En A. A. Ansari, S. S. Gill, R. Gill, G. R. Lanza, & L. Newman (Edits.), *Phytoremediation: Management of Enviromental Contaminants* (Vol. 3, págs. 113–142). Springer.
- Rao, R. A., & Rehman, F. (2010). Adsorption of Heavy Metal Ions on Pomegranate (*Punica Granatum*) Peel: Removal and Recovery of Cr(VI) Ions from a Multi-metal Ion System. *Adsorption Science & Technology*, 28(3), 195-211.
- Schiewer, S., & Volesky, B. (1995). Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science & Technology*, 29(12), 3049–3058.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3ª ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- SERNAGEOMIN. (2022). *Recursos Minerales*. Obtenido de Servicio Nacional de Geología y Minería: <https://www.sernageomin.cl/recursos-minerales/>
- Singh, R. J., Martin, C. E., Barr, D., & Rosengren, R. J. (2021). Cucumber peel bead biosorbent for multi-ion decontamination of drinking water collected from a mine region in New Zealand. *Environmental Technology*, 42, 2461-2477.
- Tejada-Tovar, C., Bonilla-Mancilla, H., Villabona-Ortiz, A., Ortega-Toro, R., & Licares-Eguavil, J. (2021). Effect of the adsorbent dose and initial contaminant concentration on the removal of Pb(II) in a solution using *Opuntia ficus Indica* shell. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 20(2), 555-568.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*.
- Yadav, M., Singh, G., & Jadeja, R. N. (2021). Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal. En P. Singh, R. Singh, V. K. Singh, & R. Bhadouria (Edits.), *Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity* (1ª ed., págs. 377–397). John Wiley & Sons Ltd.

ANEXOS

A. CONDICIONES DEL SECADO DE BIOSORBENTES EN LA LITERATURA

Tabla 29. Temperaturas y tiempos de secado de los biosorbentes en la literatura.

Biosorbente	Secado	Referencia
Cáscara de Granada	50 [°C] por 8 [h]	(Ben-Ali et al., 2017)
	60 [°C] por 24 [h]	(Rao & Rehman, 2010)
	105 [°C] por 2 [h]	(El-Ashtoukhy et al., 2008)
	105 [°C] por 24 [h]	(Jawad & Abd Rashid, 2018)
	110 [°C] por 24 [h]	(Abdulrazak, 2016)
Semillas de Granada	T ambiente por 72 [h]	(Ebrahimi et al., 2015)
	100–105 [°C] por 24 [h]	(Ghaneian et al., 2017)
	70–75 [°C] por 8 [h]	(Obaid & Hassan, 2020)
Cáscara de Pepino	60–70 [°C] hasta peso constante	(Basu et al., 2017a, 2017b)
	T ambiente por 24 [h] + 50 [°C] por 24 [h]	(Singh et al., 2021)
	70 [°C] por 24 [h]	(Akkaya & Güzel, 2013)
	100 [°C] por 24 [h]	(Pandey et al., 2014)
Cáscara de Tuna	Al sol por 3 semanas + 60 [°C] por 24 [h]	(Barka et al., 2013)
	60 [°C] por 72 [h]	(Tejada-Tovar et al., 2021)
	60 [°C] hasta peso constante	(Mendoza & Molina, 2015)
	60 [°C] por 48 [h]	(Fernández-López et al., 2014)
	80 [°C] por 24 [h]	(Akkari et al., 2022)
	90 [°C] por 24 [h]	(Gebrezgiher & Kiflie, 2020)

B. CONDICIONES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN EN LA LITERATURA

Tabla 30. Datos de biosorción de los biosorbentes en estudio en la literatura.

Biosorbente	Metal	C_0 [mg/L]	M/V [g/L]	pH	T° [°C]	Rango t_p [min]	t_{eq} [min]	q_{eq} [mg/g]	Referencia
<i>Cáscara de Granada</i>	Cu^{+2}	10 – 50	10	4,5	20	0,15 – 0,3	5	0,7 – 4,3	(Rao & Rehman, 2010)
		10 – 80	2,5	5,8	26	0,3 – 0,6	120	19,9	(El-Ashtoukhy et al., 2008)
	Cd^{+2}	50	10	4,5	20	0,15 – 0,3	5	8,4	(Rao & Rehman, 2010)
<i>Cáscara de Pepino</i>	Cu^{+2}	5 – 240	2 – 20	5	20	0,5	50	2 – 26	(Akkaya & Güzel, 2013)
	Cd^{+2}	0,1 – 10	–	7	25	< 0,24	1440	1,0	(Singh et al., 2021)
<i>Cáscara de Tuna</i>	Cd^{+2}	0,63	14	4,5	T_{amb}	0,18 – 0,25	–	0,38	(Mendoza & Molina, 2015)
		100	0,5 – 4	5,8	25	0,1 – 0,5	120	6,5 – 11,7	(Barka et al., 2013)
<i>Semillas de Granada</i>	Cd^{+2}	20	2,5 – 50	6,5	25	< 1	15	0,4 – 6,5	(Ebrahimi et al., 2015)
		0,1 – 100	20					0 – 4,2	

C. GRÁFICAS CINÉTICA DE BIOSORCIÓN

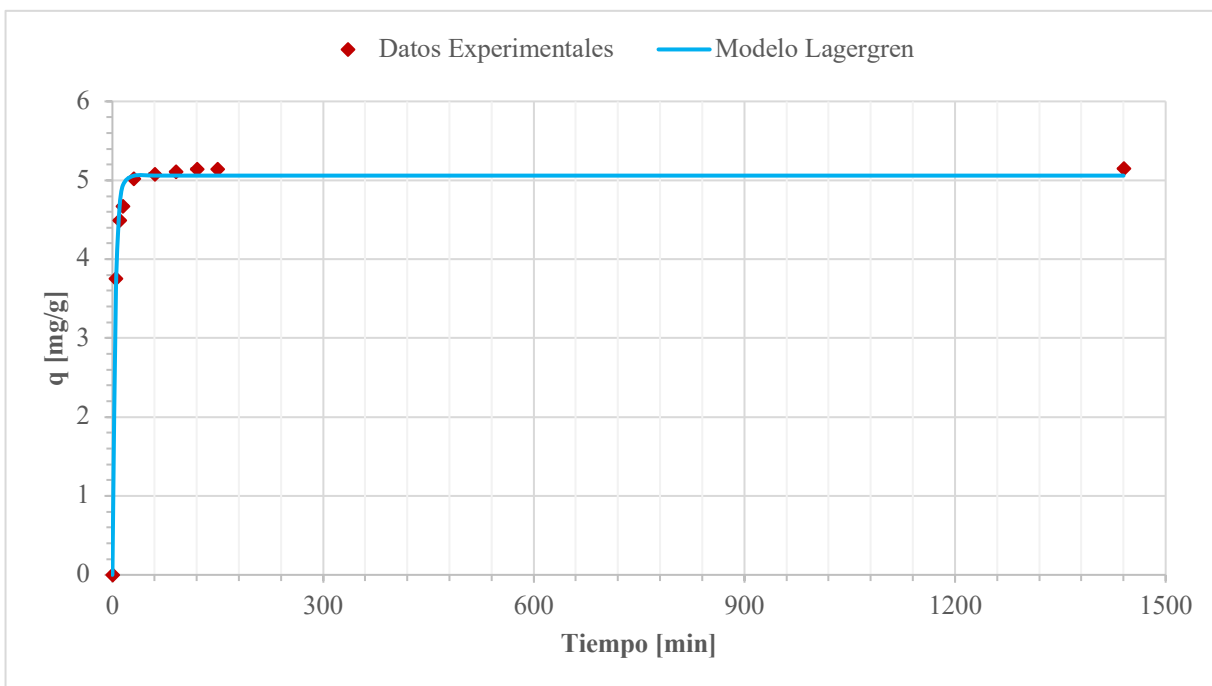


Figura 24. Cinética de Biosorción – Modelo de Lagergren.

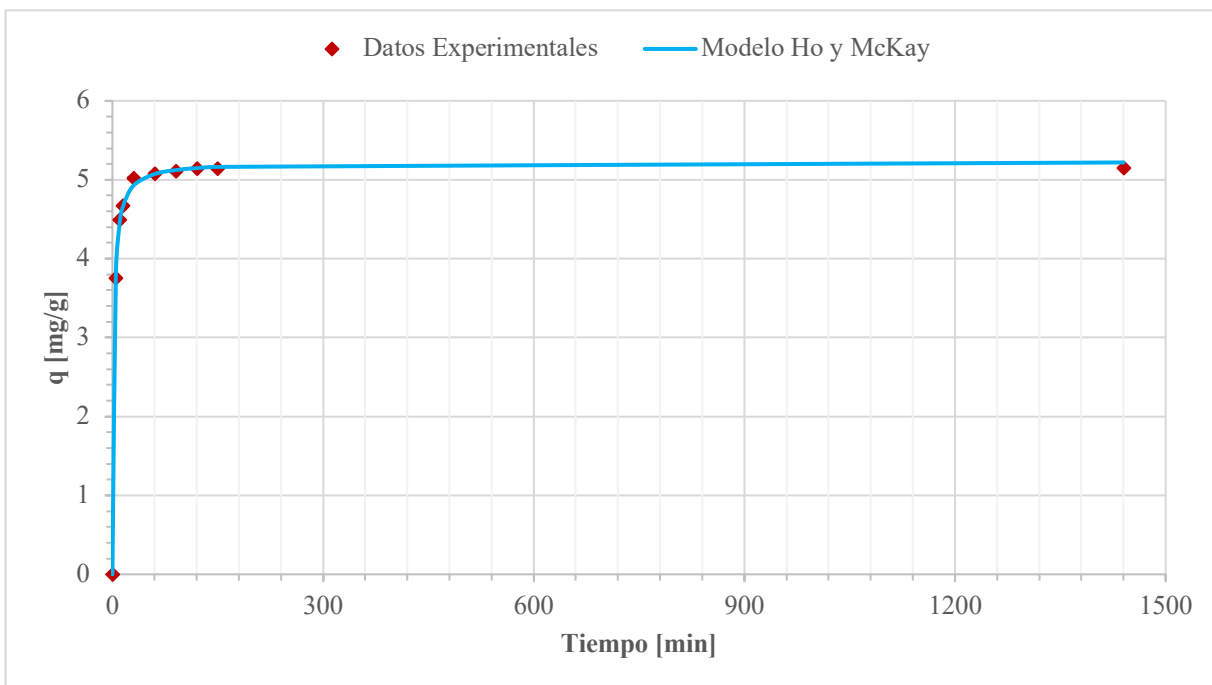


Figura 25. Cinética de Biosorción – Modelo de Ho y McKay.

D. DATOS DE RETENCIÓN DE EQUILIBRIO TEÓRICOS

Tabla 31. Datos de retención – Isoterma de Langmuir.

C_e [mg/L] ^a	q_e [mg/g]	
	Experimental ^a	Teórico
$3,8 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,01$	0,7
$7,5 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,01$	0,92
$13,9 \pm 0,3$	$1,01 \pm 0,02$	1,70
$16,7 \pm 0,3$	$1,49 \pm 0,02$	2,04
$20,2 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,02$	2,46
$21,5 \pm 0,1$	$2,45 \pm 0,01$	2,62
$25,3 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,02$	3,08
$27,5 \pm 0,7$	$3,50 \pm 0,04$	3,33
$29,5 \pm 0,5$	$4,02 \pm 0,03$	3,58
$30,9 \pm 0,4$	$4,44 \pm 0,03$	3,74

^a promedio $\pm$ desviación estándar, n = 3.

Tabla 32. . Datos de retención – Isoterma de Freundlich.

C_e [mg/L] ^a	q_e [mg/g]	
	Experimental ^a	Teórico
$3,8 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,01$	0,13
$7,5 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,01$	0,42
$13,9 \pm 0,3$	$1,01 \pm 0,02$	1,15
$16,7 \pm 0,3$	$1,49 \pm 0,02$	1,56
$20,2 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,02$	2,13
$21,5 \pm 0,1$	$2,45 \pm 0,01$	2,37
$25,3 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,02$	3,10
$27,5 \pm 0,7$	$3,50 \pm 0,04$	3,55
$29,5 \pm 0,5$	$4,02 \pm 0,03$	3,99
$30,9 \pm 0,4$	$4,44 \pm 0,03$	4,31

^a promedio $\pm$ desviación estándar, n = 3.

Tabla 33. Datos de retención – Isoterma BET.

C_e [mg/L] ^a	q_e [mg/g]	
	Experimental ^a	Teórico
$3,8 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,01$	0,40
$7,5 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,01$	0,74
$13,9 \pm 0,3$	$1,01 \pm 0,02$	1,32
$16,7 \pm 0,3$	$1,49 \pm 0,02$	1,61
$20,2 \pm 0,3$	$1,98 \pm 0,02$	2,02
$21,5 \pm 0,1$	$2,45 \pm 0,01$	2,21
$25,3 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,02$	2,88
$27,5 \pm 0,7$	$3,50 \pm 0,04$	3,39
$29,5 \pm 0,5$	$4,02 \pm 0,03$	4,01
$30,9 \pm 0,4$	$4,44 \pm 0,03$	4,54

^a promedio $\pm$ desviación estándar, n = 3.