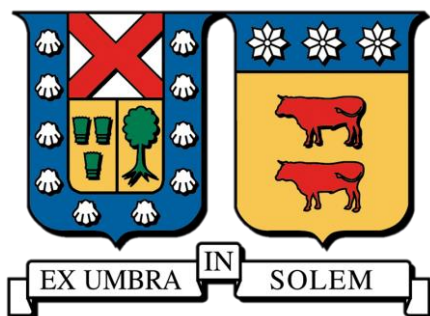


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO – CHILE



**ESTUDIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cu^{2+} Y/O Cd^{2+}
DESDE SOLUCIONES SINTÉTICAS UTILIZANDO UN
BIOSORBENTE A BASE DE PLANTAS**

CAMILA ALEXANDRA ORTIZ MUÑOZ

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA CIVIL QUÍMICA**

PROFESORA GUÍA

DRA. ANDREA LAZO

PROFESORA CORREFERENTE

MSc. CLAUDIA GUTIÉRREZ

JUNIO 2024

RESUMEN

La industria minera en Chile, un pilar fundamental para la economía del país, consume grandes cantidades de agua y genera residuos líquidos industriales (RILes) que contienen metales pesados, contribuyendo significativamente a la contaminación ambiental. Aunque algunos metales pesados son esenciales, su acumulación y biomagnificación en organismos vivos provocan múltiples efectos adversos. Para abordar este problema, se han desarrollado diversos métodos de recuperación de metales pesados, destacando la biosorción por su uso de biosorbentes naturales, generalmente subproductos de otros procesos.

El presente estudio evalúa la capacidad de remoción de Cu^{2+} y Cd^{2+} de tres biosorbentes elaborados en base a especies vegetales nativas y endémicas de Chile: *Leptocarpha rivularis*, *Haplopappus baylahuen* y *Haplopappus foliosus*, a escala de laboratorio en un sistema discontinuo por lotes, ajustando las condiciones de operación según los objetivos específicos de cada experimento. Para el metal y el biosorbente con mejor rendimiento, se determinan los parámetros que optimizan el proceso de biosorción.

El propósito de estudiar la capacidad de biosorción de estas especies es evaluar su posible uso en fitorremediación y posteriormente en biosorción. Esto evita que las especies saturadas en el proceso de fitorremediación se conviertan en una fuente secundaria de contaminación, proporcionando una alternativa económica y ambientalmente sostenible.

Los resultados del screening inicial muestran una alta eficiencia de remoción para ambos metales con *Haplopappus foliosus* y *Haplopappus baylahuen*, alcanzando eficiencias superiores al 69,0%. En particular, el par *Haplopappus baylahuen* y Cd^{2+} muestra los mejores resultados, con una remoción del 87,8% y una retención de equilibrio de 9,7 [mg/g].

Para el par de mejor rendimiento, se evalúan el efecto del tamaño de partícula y la razón masa-volumen utilizando una concentración inicial de 100 [mg/L] y un pH de 4,5. No se identifican diferencias significativas entre los cuatro rangos de tamaño de partícula evaluados, por lo que se selecciona el rango de 425 a 850 [μm], uno de los más eficientes en los procesos de molienda y filtrado, con una capacidad de retención de equilibrio de 8,8 [mg/g]. La razón masa-volumen óptima se determina en 10 [g/L], logrando una retención y remoción de equilibrio de 8,9 [mg/g] y 90,3%, respectivamente.

Además, se estudia la cinética de biosorción en un rango de tiempo de 0 a 1440 [min], observándose que durante los primeros 30 [min] existe una alta velocidad de biosorción, alcanzándose el equilibrio a los 120 [min] con una retención de 8,5 [mg/g]. Los datos experimentales se ajustan a los modelos cinéticos de Lagergren y Ho y McKay, mostrando un mejor ajuste con el modelo de Ho y McKay.

Finalmente, se realiza un estudio de equilibrio variando la concentración inicial entre 10 y 100 [mg/L], identificando una isoterma tipo L. Además, al comparar los modelos teóricos de Langmuir, Freundlich y BET, se encuentra que el modelo BET proporciona el mejor ajuste.



AGRADECIMIENTOS

A mis profesoras guía y correferente, Andrea Lazo y Claudia Gutiérrez, por su disposición a enseñarme, su apoyo constante, motivación, y valiosos comentarios y consejos. Su orientación y dedicación han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

A Ana González, "Anita", quien realizó el análisis de las muestras, me entregó una sonrisa diaria y siempre estuvo dispuesta a resolver todas mis dudas. Su apoyo fue clave para cumplir con los tiempos estimados de este trabajo.

A Rodrigo Ortiz, académico de la Universidad Católica de Valparaíso, por su colaboración con el análisis de muestras y el análisis estadístico, agradezco la buena disposición que tuvo para trabajar en colaboración entre universidades.

A mis padres, hermano y familia, por su amor, paciencia y apoyo incondicional. Han sido mi pilar fundamental para lograr todas mis metas, gracias por entregarme las herramientas necesarias, creer en mí, alentarme y hacerme sentir acompañada a pesar de la distancia.

A mi pareja, Ignacio, por su amor, comprensión y paciencia inagotable. Gracias por estar a mi lado en cada paso de este proceso, por tus palabras de ánimo y por creer en mí incluso cuando yo dudaba.

A mis amigos que me han acompañado en toda esta etapa universitaria, Paula, Soledad, Catalina, Óscar, Vicente y Joaquín, sus consejos y compañía hicieron que todo fuera más llevadero. Agradezco su cariño, apoyo, confianza, risas y momentos atesorables.

A mis amigas de Coquimbo, Maya, Bárbara y Vanessa, quienes, a la distancia, me alentaron, escucharon y aconsejaron, recargándome de energía cada vez que nos veíamos.

A mis abuelos, Cecilia y Ramón, con quienes comencé mi etapa universitaria y que, aunque ya no están con nosotros, estoy segura de que estarían orgullosos de mis logros.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	2
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
1 INTRODUCCIÓN	11
2 OBJETIVOS Y ALCANCES.....	13
2.1 Objetivo general	13
2.2 Objetivos específicos.....	13
2.3 Alcances	13
3 ANTECEDENTES GENERALES	14
3.1 Metales pesados.....	14
3.1.1 Cadmio	14
3.1.2 Cobre.....	15
3.1.3 Normativa ambiental relacionada a la descarga de residuos líquidos	17
3.2 Tratamientos de remoción de metales pesados desde residuos líquidos industriales.	19
3.2.1 Tratamientos electroquímicos	19
3.2.2 Filtración por membrana	20
3.2.3 Procesos fisicoquímicos	22
3.3 Biosorción.....	24
3.3.1 Biosorbentes.....	25
3.3.2 Mecanismos de biosorción.....	25
3.3.3 Factores que afectan la biosorción	27
3.4 Antecedentes teóricos del proceso de biosorción	29
3.4.1 Cálculo de la capacidad de retención	29
3.4.2 Clasificación de las isothermas de equilibrio.....	31
3.4.3 Modelos teóricos de isothermas de equilibrio	33
3.4.4 Modelos cinéticos.....	36
3.4.5 Evaluación de la validez de los modelos.....	37
4 METODOLOGÍA.....	39
4.1 Materiales, equipos y reactivos	39
4.1.1 Materiales.....	39



4.1.2	Equipos.....	39
4.1.3	Reactivos	40
4.2	Preparación de los biosorbentes	40
4.2.1	Materia prima	41
4.2.2	Lavado.....	42
4.2.3	Secado	42
4.2.4	Reducción de tamaño	43
4.3	Preparación de las soluciones	44
4.3.1	Soluciones de cadmio y cobre	44
4.3.2	Soluciones para ajustar el pH.....	45
4.4	Experimentos de biosorción	45
4.5	Análisis de las muestras.....	46
4.6	Experiencias de biosorción.....	47
4.6.1	Determinación de biosorbente y metal a estudiar (screening).....	47
4.6.2	Determinación de tamaño de partícula óptimo.....	49
4.6.3	Determinación de la razón M/V óptima	50
4.6.4	Determinación de la cinética de biosorción	50
4.6.5	Determinación de las isothermas de adsorción	51
5	RESULTADOS	53
5.1	Determinación de biosorbente y metal a estudiar (screening).....	53
5.1.1	Biosorción de cobre.....	53
5.1.2	Biosorción de cadmio.....	53
5.2	Determinación del tamaño de partícula óptimo	54
5.3	Determinación de la razón M/V óptima	55
5.4	Determinación de la cinética de biosorción.....	56
5.5	Determinación de las isothermas de adsorción.....	57
6	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	58
6.1	Selección del biosorbente y metal a estudiar (screening)	58
6.2	Selección del tamaño de partícula óptimo	59
6.3	Selección de la razón M/V óptima	60
6.4	Cinética de biosorción	61
6.4.1	Modelo de pseudo primer orden o Lagergren	63
6.4.2	Modelo de pseudo segundo orden o de Ho y McKay	64



6.4.3	Comparación de los modelos cinéticos	65
6.5	Isotermas de adsorción	66
6.5.1	Isoterma de Langmuir	68
6.5.2	Isoterma de Freundlich.....	69
6.5.3	Isoterma de BET	69
6.5.4	Comparación de los modelos de isotermas de adsorción	70
7	CONCLUSIONES	73
8	REFERENCIAS	75
9	ANEXO	82
9.1	Anexo 1. Cinética de biosorción.....	82



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de métodos de remoción de metales pesados desde aguas residuales.	19
Figura 2. Tamaños de partículas e iones retenidos por las membranas.	21
Figura 3. Esquema del proceso de adsorción.	23
Figura 4. Diferencias entre adsorción y absorción.	24
Figura 5. Mecanismos de biosorción.	26
Figura 6. Representación esquemática de un proceso de adsorción discontinuo por lotes.	30
Figura 7. Clasificación de las isothermas de adsorción.	32
Figura 8. Representación esquemática de la orientación de las moléculas en las isothermas tipo S: a) a concentración baja; b) a concentración alta.	33
Figura 9. Etapas del proceso de preparación del biosorbente.	40
Figura 10. Plantas a utilizar como material biosorbente: a) <i>Leptocarpus rivularis</i> ; b) <i>Haplopappus baylahuen</i> ; c) <i>Haplopappus foliosus</i>	41
Figura 11. Estufa BINDER modelo FD-S 115.	42
Figura 12. Equipo e implementos utilizados para la molienda y tamizado: a) Universal Grinder FW200; b) Tamices de prueba estándar W.S. TYLER; c) Distribución del tamaño de partícula en los tamices.	44
Figura 13. Esquema general del procedimiento de estudios de biosorción.	46
Figura 14. Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN SpectrAA 55.	47
Figura 15. Remoción máxima de cobre y cadmio presentada por los biosorbentes estudiados. Las barras de error indican el intervalo de confianza para la media poblacional considerando una distribución de t-Student ($p < 0,05$).	58
Figura 16. Efecto del tamaño de partícula en la retención de cadmio. Las barras de error indican el intervalo de confianza para la media poblacional considerando una distribución de t-Student ($p < 0,05$).	59
Figura 17. Efecto de la razón M/V en la retención y remoción de cadmio.	60
Figura 18. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min], utilizando <i>Haplopappus baylahuen</i>	61
Figura 19. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min], utilizando <i>Haplopappus baylahuen</i>	62
Figura 20. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min]: Modelo de Lagergren.	63
Figura 21. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min]: Modelo de Ho y McKay.	64
Figura 22. Modelos cinéticos de biosorción de Cd^{2+} utilizando <i>Haplopappus Baylahuen</i>	66
Figura 23. Isotherma de equilibrio experimental de biosorción de Cd^{2+} utilizando <i>Haplopappus Baylahuen</i>	67
Figura 24. Isotherma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de Langmuir.	68
Figura 25. Isotherma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de Freundlich.	69
Figura 26. Isotherma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de BET.	70



Figura 27. Modelos de isotermas de la biosorción de Cd^{2+} utilizando <i>Haplopappus Baylahuen</i>	72
Figura 28. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min]: Modelo de Lagergren.	82
Figura 29. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min]: Modelo de Ho y McKay.	82



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos establecidos por el Decreto Supremo N°609/1998.....	17
Tabla 2. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos establecidos por el Decreto Supremo N°90/2000.....	18
Tabla 3. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos a aguas subterráneas establecidos por el Decreto Supremo N°46/2002.	18
Tabla 4. Características de las opciones de biosorbentes de origen vegetal.	42
Tabla 5. Temperaturas y tiempos de secado de diferentes biosorbentes en base de plantas utilizados en diversas investigaciones.....	43
Tabla 6. Parámetros reportados en diversas investigaciones de biosorción de Cu^{2+} y Cd^{2+} utilizando plantas.	48
Tabla 7. Resumen de experiencia de screening.	49
Tabla 8. Resumen de experiencia de determinación de tamaño de partícula óptimo.	50
Tabla 9. Resumen de experiencia de razón de determinación de la razón M/V óptima.	50
Tabla 10. Resumen de experiencia de determinación de cinética de biosorción.	51
Tabla 11. Resumen de experiencia de determinación de isothermas de adsorción.....	51
Tabla 12. Resumen de las experiencias de biosorción.....	52
Tabla 13. Resultados experimentales, screening Cu^{2+} ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t_p=150-425 [\mu\text{m}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=20,0 \pm 0,9 [^\circ\text{C}]$).	53
Tabla 14. Resultados experimentales, screening Cd^{2+} ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t_p=150-425 [\mu\text{m}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 1,0$ y $T^\circ=19,7 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$).	54
Tabla 15. Resultados experimentales, determinación del tamaño de partícula óptimo ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=18,6 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$).	54
Tabla 16. Resultados experimentales, determinación de la razón M/V óptima ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $t_p=425-850 [\mu\text{m}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=19,8 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$).	55
Tabla 17. Resultados experimentales, determinación de cinética de biosorción ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $t_p=425-850 [\mu\text{m}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=20,3 \pm 0,2 [^\circ\text{C}]$).	56
Tabla 18. Resultados experimentales, determinación de las isothermas de adsorción ($t_p=425-850 [\mu\text{m}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t=120 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=21,5 \pm 0,5 [^\circ\text{C}]$).	57
Tabla 19. Ecuaciones de los modelos cinético para la adsorción de Cd^{2+} utilizando <i>Haplopappus Baylahuen</i>	63
Tabla 20. Parámetros de los modelos cinéticos con sus respectivos indicadores estadísticos.	65
Tabla 21. Ecuaciones de los modelos de isoterma para la adsorción de Cd^{2+} utilizando <i>Haplopappus Baylahuen</i>	68



Tabla 22. Parámetros de los modelos de isoterma con sus respectivos indicadores estadísticos.....	71
---	----

1 INTRODUCCIÓN

Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU), el modelo tradicional de producción y consumo basado en extraer, producir, consumir y eliminar es responsable en gran medida del cambio climático y el agotamiento de recursos. De acuerdo con la ONU, la gestión del recurso hídrico es la que presenta los mayores desafíos, ya que cerca del 20% de la población mundial habita en zonas con escasez hídrica (ONU, 2022) y el 80% de las aguas residuales retornan al ecosistema sin tratamiento previo (UNESCO, 2023).

Por otro lado, muchas industrias generan Residuos Industriales Líquidos (RILes) en diversas etapas de su proceso productivo, los cuales contienen una variedad de contaminantes y sustancias tóxicas que pueden afectar a la salud humana y al medio ambiente. No obstante, la tendencia actual es migrar hacia un modelo de producción circular que busca reducir residuos y contaminación, mantener productos y materiales en uso y regenerar sistemas naturales, lo cual ha llevado a adoptar prácticas responsables y sostenibles en la gestión de residuos, lo que incluye la implementación de sistemas de tratamientos de RILes (ONU, 2021).

En Chile, la minería es una de las industrias más importantes, ya que el país es considerado el mayor productor y exportador de cobre en el mundo. Durante el año 2022, esta actividad se mantiene como uno de los principales pilares económicos del país, contribuyendo con un significativo 14,2% al PIB nacional, específicamente, la minería del cobre representa un 10,9% de esta contribución, en base a una producción de 5.736 [KTM] en dicho año, equivalente al 25,4% de la producción mundial de este mineral. Además, a nivel mundial, Chile se destaca como segundo mayor productor de molibdeno, con un 17,8%, y el cuarto lugar en producción de plata, con un 5,0%. En cuanto a rocas y minerales industriales, el país mantiene el primer lugar en la producción de yodo, con un 66% de la producción mundial, y el segundo lugar en litio, con una participación de 29,6% (SERNAGEOMIN, 2022).

Por otra parte, la industria minera chilena consume una gran cantidad de agua para el desarrollo de sus operaciones. Según el último informe sobre el consumo de agua en minería emitido por la Sociedad Nacional de Minería (SONAMI), en el año 2020 se alcanza un consumo de 18,3 [m^3/s] de agua, lo cual se relaciona directamente con la generación de RILes (SONAMI, 2022). Aunque la composición de los RILes varía dependiendo del tipo de proceso utilizado para la extracción y producción de minerales, en general, estos residuos contienen metales pesados como cobre, oro, plata, hierro, plomo y zinc. Además, pueden contener sustancias químicas como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cianuro, entre otros reactivos utilizados en el proceso de extracción y tratamiento de minerales (COCHILCO, 2022). Si bien los metales pesados como el hierro, zinc, cobre, manganeso y cromo son esenciales para la vida y se encuentran en la naturaleza, su acumulación puede provocar daños en los órganos y sistemas del cuerpo humano. Además, pueden acumularse en el medio ambiente y causar daños en los ecosistemas y la biodiversidad. Por lo tanto, es crucial tratar adecuadamente los RILes mineros para reducir su liberación de metales pesados y otros contaminantes tóxicos al medio ambiente (Briffa et al., 2020).

Con el propósito de reducir la concentración de metales en los RILes para cumplir con las normativas actuales, se han desarrollado diversas técnicas de remoción en los últimos tiempos. Entre las más comunes se encuentran los tratamientos fisicoquímicos, electroquímicos y la filtración por membrana. La elección del método más apropiado depende de varios factores, como el tipo y la concentración del metal, la disponibilidad de recursos y la viabilidad económica (Gunatilake, 2015).



Dentro de los métodos mencionados, la adsorción se ha convertido en una técnica alternativa popular para el tratamiento de RILes con metales pesados. Este proceso de transferencia de masa implica que una sustancia, denominada adsorbato se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido y se une por interacciones físicas y/o químicas, formando un complejo adsorbato-biosorbente, lo cual conlleva a una disminución de la concentración del adsorbato en la solución tratada (Kurniawan et al., 2006). A nivel industrial, el carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su alta superficie interna, comprendida entre 500-1000 [m^2/g] (Lenntech, 2023a), su estructura porosa y su alta capacidad de adsorción, no obstante, este posee un mayor costo que otros adsorbentes (Ighalo et al., 2022).

En los últimos años, se ha prestado especial atención al uso de adsorbentes naturales, como alternativa al carbón activado para retener ciertos metales pesados de manera económica y medioambientalmente sostenible, proceso que se conoce con el nombre de biosorción. Los materiales naturales, como bacterias, algas, hongos, piel de animales y frutas, residuos vegetales, lodos activos y biopolímeros son diferentes tipos de biosorbentes que están ampliamente disponibles y tienen un bajo costo (Beni & Esmaeili, 2020).

En cuanto a la retención de los iones metálicos, esta puede ocurrir mediante diversos mecanismos, como intercambio iónico, microprecipitación, quelación y formación de complejos (Syeda et al., 2022). Además, el proceso de biosorción depende de varios parámetros, como la temperatura, pH, naturaleza del biosorbente, concentración inicial del contaminante, tiempo de contacto, tamaño de partícula, velocidad de agitación y dosis del biosorbente (Taheri et al., 2020).

La biosorción generalmente se describe a través de la isoterma de adsorción, que representa la relación entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración de adsorbato retenida por el biosorbente en el equilibrio a una temperatura y pH dado. En la mayoría de los trabajos académicos relacionados con biosorción, se utilizan los modelos de Langmuir, Freundlich y BET debido a que son los que mejor se ajustan a los datos experimentales del equilibrio (Beni & Esmaeili, 2020). Además de este análisis, es esencial investigar la cinética de biosorción para comprender la dinámica de adsorción de iones y obtener modelos predictivos que permitan estimar la cantidad adsorbida con el tiempo de tratamiento. Los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden son ampliamente utilizados para describir la cinética de adsorción, los cuales se originan desde reacciones químicas en sistemas homogéneos y se adaptan a sistemas heterogéneos (Vareda, 2023).

Con el fin de promover la economía circular, gran parte de las investigaciones realizadas se han enfocado en el uso de residuos industriales y agrícolas para la elaboración de biosorbentes (Gupta et al., 2021), sin embargo, un área de investigación menos explorada es el estudio de la capacidad de biosorción de plantas, las cuales pueden ser utilizadas para la fitorremediación y posteriormente tratadas para utilizarlas como biosorbentes, prologando así su vida útil.

En este contexto y con el propósito de buscar otras alternativas de materias primas para elaborar biosorbentes, se lleva a cabo una investigación acerca de la biosorción monocomponente de cobre (Cu^{2+}) o cadmio (Cd^{2+}) a partir de un biosorbente fabricado a base de plantas. Se realizan pruebas de biosorción para escoger el biosorbente de trabajo y con este se estudian las condiciones óptimas del proceso de biosorción, sumado a un análisis de cinética y equilibrio.

2 OBJETIVOS Y ALCANCES

2.1 Objetivo general

- Evaluar la capacidad de un biosorbente preparado a base de plantas de bajo costo y alta disponibilidad para remover Cu^{2+} o Cd^{2+} desde soluciones sintéticas preparadas en laboratorio.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar pruebas de biosorción con distintos biosorbentes preparados a base de plantas con soluciones sintéticas de Cu^{2+} y Cd^{2+} .
- Escoger el biosorbente de mejor rendimiento y el metal de interés, en base a las pruebas anteriores.
- Determinar, para el biosorbente y metal escogido, las condiciones óptimas de tamaño de partícula, relación M/V y tiempo de equilibrio.
- Realizar un análisis cinético del proceso de biosorción y ajustar los datos experimentales a los modelos teóricos.
- Determinar la isoterma de adsorción y ajustarla a los modelos existentes.

2.3 Alcances

Esta investigación se limita al estudio de la adsorción monocomponente de Cu^{2+} o Cd^{2+} desde soluciones sintéticas de concentración conocida, utilizando un biosorbente elaborado a partir de una especie vegetal nativa o endémica de Chile. Para poder escoger adecuadamente el biosorbente y el metal de interés, se realiza un screening inicial, utilizando 3 biosorbentes en soluciones conteniendo Cu^{2+} o Cd^{2+} y de esta manera se elige el par metal/biosorbente más promisorio.

3 ANTECEDENTES GENERALES

3.1 Metales pesados

Los metales pesados se definen como aquellos elementos químicos que poseen un número atómico superior a 20 y una densidad elemental mayor a 5 $[\text{g}/\text{cm}^3]$. Al realizar una revisión de la tabla periódica bajo esta definición 51 elementos caen en esta categoría (Ali & Khan, 2018).

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el medio ambiente desde la formación del planeta Tierra y algunos de ellos son vitales para la supervivencia, no obstante, al no ser biodegradables pueden volverse peligrosos cuando se acumulan en los seres vivos y en el medio (Mittra et al., 2022). El cuerpo humano se puede ver expuesto a los metales pesados cuando se ingieren a través de la cadena alimentaria causando defectos en órganos, como riñones, pulmones, hígado y ojos, y alteraciones en los sistemas biológicos como el nervioso, inmunológico, reproductivo y respiratorio (M. Kumar et al., 2021).

La toxicidad de los metales pesados depende de diversos factores, entre ellos la dosis, la forma y el medio de exposición. Elementos como el cobre (Cu), zinc (Zn) y cromo (Cr) en bajas concentraciones son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano, sin embargo, el cadmio (Cd), plomo (Pb) y mercurio (Hg) poseen una alta toxicidad por lo que se encuentran entre los metales prioritarios que son una preocupación para la salud pública (M. Kumar et al., 2021).

Las fuentes de metales pesados en el ambiente pueden ser naturales o antropogénicas, siendo esta última la principal causa de contaminación. La lixiviación de metales, erosión del suelo, corrosión de metales, erupciones volcánicas entre otras, son fuentes naturales de metales pesados. Por otra parte, entre las fuentes antropogénicas que se pueden mencionar se encuentran las actividades asociadas a la minería, gestión de residuos sólidos e industriales, actividades agrícolas, etc. (Briffa et al., 2020).

3.1.1 Cadmio

El cadmio (Cd) se encuentra en el puesto número 64 de los metales más abundantes, es un metal dúctil, maleable y frágil. Tiene peso atómico de 112,40 $[\text{g}/\text{mol}]$, una densidad de 8,69 $[\text{g}/\text{cm}^3]$, y su punto de ebullición y fusión es de 765 °C y 321 °C, respectivamente (Lenntech, 2023b). Hay ocho isótopos en la naturaleza, y comúnmente poseen estado de oxidación 2+ (Lenntech, 2023). Este elemento no se encuentra en estado libre naturalmente, sino que en combinación con otros metales como el cobre, plomo y zinc. La Greenockita, un mineral de sulfuro de cadmio (CdS) es una de las principales fuentes de cadmio en la naturaleza (Briffa et al., 2020).

El cadmio es un metal con variadas aplicaciones en la industria debido a sus propiedades físicas y químicas. Se utiliza en la fabricación de baterías de níquel-cadmio para dispositivos electrónicos portátiles, así como en la producción de pigmentos y pinturas de alta calidad con propiedades brillantes y duraderas. Se emplea también como revestimiento resistente a la corrosión, estabilizador en la producción de plásticos, y para la fabricación de aleaciones con otros metales como el cobre y el latón, las cuales se utilizan en la fabricación de grifos y válvulas. Además, el cadmio, especialmente el isótopo 113, se utiliza en las barras de control y en recubrimientos de reactores nucleares, debido a su gran capacidad para absorber neutrones (Briffa et al., 2020; Lenntech, 2023b).

Cada año, alrededor de 25.000 toneladas de cadmio son liberadas de forma natural al ambiente. La mitad ingresa a los ríos mediante la erosión de las rocas, mientras que otra parte se emite al aire a través de erupciones volcánicas e incendios forestales. El resto del cadmio proviene de actividades humanas, como la extracción y refinación de metales no ferrosos, la manufactura y aplicación de fertilizantes fosfatados, la quema de combustibles fósiles, y la disposición e incineración de residuos municipales (Lenntech, 2023b).

El cadmio (como óxido, cloruro o sulfato) se encuentra en el aire en forma de partículas o vapores, lo que le permite transportarse largas distancias en la atmósfera y luego depositarse en la superficie del suelo o agua. Asimismo, este elemento puede movilizarse a través del suelo, generalmente se adhiere fuertemente a la materia orgánica permaneciendo inmóvil y de esta forma es incorporado por las plantas, ingresando así a la cadena alimentaria. Además, este elemento existe en forma de ion hidratado o como complemento iónico asociado a otras sustancias inorgánicas u orgánicas, lo cual le permite movilizarse a través del agua (ATSDR, 2015).

La exposición al cadmio puede ocurrir de diversas formas. Una de las principales fuentes es el tabaco, de hecho, al fumar un paquete de cigarrillos se ingieren entre 1 y 3 μg de cadmio, además, este puede ser ingerido en la dieta por el consumo de alimentos de origen vegetal y animal. También es posible la presencia del elemento en suministros de agua cerca de industrias que liberan cadmio, provocando una acumulación en los organismos acuáticos y entrando así a la cadena alimentaria. Si bien, la inhalación no es una ruta importante de exposición, el riesgo es alto cuando se trata de procesos que involucran calentar materiales que contienen el elemento, como la fundición de minerales y galvanoplastia (ATSDR, 2015).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) indica que el cadmio se acumula principalmente en los riñones produciendo una disfunción tubular renal y dependiendo del tiempo de exposición esta puede ser irreversible. Asimismo, altos niveles del elemento pueden provocar alteraciones en el metabolismo del calcio, y con esto la formación de cálculos renales y efectos sobre los huesos generando enfermedades como osteomalacia u osteoporosis. También la neumonitis pulmonar aguda con edema pulmonar y el cáncer son otras consecuencias severas de la constante exposición a este elemento (OMS, 2019).

3.1.2 Cobre

El cobre (Cu) posee el puesto número 26 entre los metales más abundantes, es un metal dúctil, maleable, tenaz, resistente a la corrosión y buen conductor térmico y eléctrico (Codelco, 2023b). Tiene peso atómico 63,54 $[\text{g/mol}]$, densidad 8,96 $[\text{g/cm}^3]$, y punto de ebullición y fusión 2.595 $[\text{°C}]$ y 1.083 $[\text{°C}]$, respectivamente. Posee dos isótopos naturales estables (^{63}Cu y ^{65}Cu) y nueve isótopos inestables. La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero también es frecuente 1+ (cuproso); la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables. Aunque es poco común, el cobre se puede encontrar en estado nativo, no obstante, la mayoría proviene de minerales de cobre sulfurados, como la calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y enargita (Cu_3AsS_4). También se extrae de minerales de cobre oxidados, como la cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), crisocola ($((\text{Cu},\text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O})$) y brocancita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) (Lenntech, 2023c).

Los usos del cobre son múltiples, se utiliza en la fabricación de aleaciones como el bronce (aleación de cobre y estaño) y latón (aleación de cobre y zinc). Debido a su alta conductividad eléctrica y térmica, se



emplea en la elaboración de cables, alambres, tuberías, intercambiadores de calor, radiadores, componentes electrónicos, entre otros. Además, se emplea para la elaboración de productos químicos, como pesticidas, fungicidas y pigmentos. Debido a su durabilidad y resistencia a la corrosión se utiliza en la construcción y también para fabricar monedas, como las de euro y centavos de dólar (Briffa et al., 2020; Royal Society of Chemistry, 2023).

El cobre puede ser liberado al ambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Además de estar presente en yacimientos, el cobre puede ser liberado a causa de la descomposición de la vegetación, tormentas de polvo, incendios forestales, entre otros procesos naturales. Por otra parte, actividades humanas como la minería generan durante el proceso de extracción, procesamiento y refinación del mineral, desechos y emisiones que contienen cobre. La incineración de basura urbana y la producción de energía a través de la combustión del carbón también contribuyen a las emisiones. La agricultura es otra fuente, debido a que los fertilizantes y pesticidas contienen cobre para mejorar la productividad de los cultivos y controlar sus enfermedades (Codelco, 2023a; Lenntech, 2023c).

El cobre puede dispersarse como contaminante por diversas formas, una de ellas es a través del aire, donde generalmente se adhiere al material particulado, alejándose así de su fuente emisora. Además, cuando entra en contacto con el agua se solubiliza pudiendo ser transportado por esta misma. Asimismo, el cobre puede depositarse en el suelo a través de diferentes procesos, por un lado, puede unirse a la materia orgánica mediante adsorción y por otro lado, puede precipitar y formar compuestos insolubles en presencia de sulfatos o carbonatos. También puede realizar un intercambio iónico con iones presentes en el suelo, como calcio y magnesio (Mengel & Kirkby, 2000).

El cobre es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de los seres vivos, pero su alta concentración en el medio ambiente puede generar efectos negativos. Para la población general, los compuestos de cobre solubles en agua, usados principalmente en la agricultura, representan un mayor riesgo para la salud, ya que estos pueden ser ingeridos a través del recurso hídrico. El cobre también puede ingresar al cuerpo humano por medio de la respiración, especialmente en ambientes cercanos a minas o plantas de procesamiento del metal, ya que su concentración en el aire puede alcanzar $5.000 \text{ [ng/m}^3\text{]}$. Asimismo, se puede estar expuesto al cobre debido a la presencia del metal depositado en el suelo, principalmente en lugares cercanos a plantas que producen cobre y latón, donde se han encontrado concentraciones de hasta 17.000 [ppm] , muy por encima del promedio normal del suelo, que oscila entre 2 y 250 [ppm] (ATSDR, 2004).

El cobre es un elemento esencial que permite mantener el equilibrio de minerales en el cuerpo humano, sin embargo, la exposición prolongada a polvos que lo contengan puede provocar irritación en la nariz, boca, ojos y/o causar dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea. Asimismo, la ingesta de agua con un nivel de cobre más alto de lo normal puede producir náusea, vómitos, calambres estomacales o diarrea. Si se ingieren cantidades muy altas de cobre, puede producir daños en el hígado y los riñones, llegando incluso a ser mortal (ATSDR, 2004).



3.1.3 Normativa ambiental relacionada a la descarga de residuos líquidos

3.1.3.1 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 de emisión tiene como objetivo mejorar la calidad ambiental de las aguas servidas que los servicios públicos de disposición de éstas vierten a los cuerpos de agua terrestres o marítimos mediante el control de los contaminantes líquidos de origen industrial, que se descargan en los alcantarillados.

Asimismo, esta norma está orientada a proteger y preservar los servicios públicos de recolección y disposición de aguas servidas, para evitar que los contaminantes transportados por éstos puedan eventualmente ser liberados sin tratamiento al medio ambiente urbano, pudiendo afectar la calidad de éste y la salud de las personas.

La Tabla 1, contiene 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, establecidos por el Decreto Supremo.

Tabla 1. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos establecidos por el Decreto Supremo N°609/1998.

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

3.1.3.2 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 norma tiene como objetivo 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 ambiental de las aguas, de manera que éstas mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República.

La Tabla 2, contiene la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras, a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile, establecidas por el Decreto Supremo.

Tabla 2. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos establecidos por el Decreto Supremo N°90/2000.

Detalle de descarga	Límite máximo permitido [mg/L]	
	Cadmio	Cobre
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales	0,01	1
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales considerando la capacidad de dilución del receptor	0,3	3
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas lacustres	0,02	0,1
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección natural	0,02	1
Descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral	0,5	3

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

La presente norma de emisión tiene como objeto de protección prevenir la contaminación de las aguas subterráneas, mediante el control de la disposición de los residuos líquidos que se infiltran a través del subsuelo al acuífero.

La norma establece las concentraciones máximas de contaminantes permitidas en los residuos líquidos que son descargados por la fuente emisora, a través del suelo, a zonas saturadas de los acuíferos, mediante obras destinadas a infiltrarlo. Los límites son establecidos según el grado de vulnerabilidad intrínseca del acuífero, lo cual tiene relación con la velocidad con la que un contaminante puede migrar hasta la zona saturada del acuífero. Se define como alta, media y baja, en términos tales que, en general, a mayor rapidez mayor vulnerabilidad.

Para determinar el grado de vulnerabilidad se considera 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 descarga. De esta forma, los límites para el cadmio y cobre se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Límites máximos permitidos de cadmio y cobre para la descarga de residuos líquidos a aguas subterráneas establecidos por el Decreto Supremo N°46/2002.

Detalle de descarga	Límite máximo permitido [mg/L]	
	Cadmio	Cobre
Establecimiento emisor	0,01	1
Descarga de residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad media	0,002	1
Descarga de residuos líquidos en condiciones de vulnerabilidad baja	0,002	3

3.2 Tratamientos de remoción de metales pesados desde residuos líquidos industriales.

A lo largo de los años, los investigadores han empleado una variedad de métodos para la remoción de metales pesados presentes en diversas aguas residuales industriales, los cuales pueden clasificarse en tratamientos electroquímicos, filtración por membrana y procesos fisicoquímicos, tal como se indica en la Figura 1.

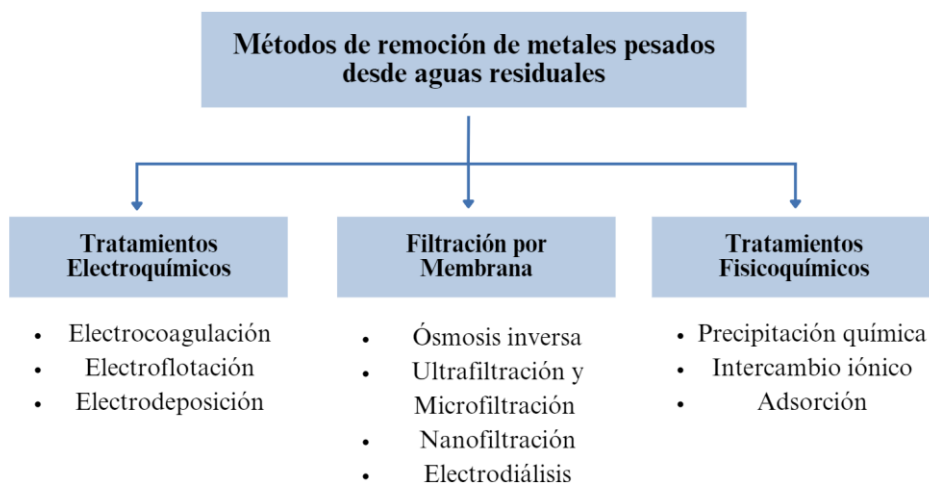


Figura 1. Esquema de métodos de remoción de metales pesados desde aguas residuales.

3.2.1 Tratamientos electroquímicos

3.2.1.1 Electrocoagulación

La electrocoagulación es una técnica electroquímica que aplica un campo eléctrico para neutralizar las cargas que mantienen al contaminante en el líquido. Este proceso provoca la coagulación, atrapando y adsorbiendo las partículas, coloides y sustancias disueltas en el agua, formando una masa conocida como lodo o flóculo. Los flóculos generados a través de la electrocoagulación son de mayor tamaño, más estables y contienen menos agua ligada, lo que facilita su remoción mediante procesos posteriores, como la filtración. Esta técnica se considera respetuosa con el medio ambiente, ya que no requiere el uso de productos químicos adicionales.

La electrocoagulación utiliza una celda electrolítica con un ánodo y un cátodo, generalmente fabricados de hierro o aluminio, sumergidos en la solución a tratar. La eficiencia de remoción y el consumo de energía de este proceso dependen de varios parámetros, tales como el pH, el tipo de electrodo y la concentración del contaminante. Sin embargo, esta técnica se limita al tratamiento de pequeños volúmenes o bajas cargas de contaminante, por lo que, en algunos casos, se pueden utilizar múltiples unidades de electrocoagulación o combinar esta técnica con otros procesos de tratamiento para lograr una mayor capacidad (Azimi et al., 2017).

3.2.1.2 Electroflotación

La electroflotación es un método de tratamiento de aguas residuales que combina los principios de la electrocoagulación y la flotación. Se aplica corriente eléctrica a una celda con dos electrodos para inducir la electrólisis del agua, generando burbujas de hidrógeno en el cátodo y de oxígeno en el ánodo. Estas burbujas se adhieren a las partículas contaminantes, llevándolas a la superficie del líquido, donde forman una capa de espuma que se recolecta y elimina. La electroflotación es especialmente útil para tratar soluciones muy diluidas, con concentraciones de contaminante por debajo de los 50 [mg/L], así como para remover compuestos difíciles de tratar por métodos convencionales (Azimi et al., 2017).

3.2.1.3 Electrodeposición

La electrodeposición es una técnica basada en la reducción y oxidación de los iones de metales pesados en una celda que consta de un ánodo, un cátodo, un electrolito, y una fuente de corriente. Al aplicar una corriente eléctrica los iones metálicos presentes en la solución electrolítica se reducen en el cátodo, formando una capa de metal adherida a la superficie del electrodo. El ánodo es insoluble o inerte de manera que éste no interfiera con el proceso de recuperación de metales pesados. La electrodeposición es una técnica ventajosa porque no requiere adición de reactivos, no produce lodos, es altamente selectiva, de bajo costo y permite obtener recubrimientos metálicos con propiedades específicas para distintos fines (Azimi et al., 2017).

3.2.2 Filtración por membrana

Los procesos de filtración por membrana, en general, emplean tres tipos de membranas: membranas líquidas, impulsadas por presión y membranas híbridas. Una membrana se define como una capa selectiva con estructura porosa o no porosa que se utiliza para poner en contacto dos fases homogéneas con el propósito de remover los contaminantes mediante diferencia de tamaño. Varios parámetros afectan el rendimiento de las membranas, entre los cuales se encuentran el material de la membrana, el tamaño de los poros y la composición de la solución.

Las tecnologías más utilizadas son: ósmosis reversa (OR), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF), nanofiltración (NF) y electrodiálisis (ED). Estos procesos son similares, pero se diferencian en la estructura de los poros, la permeabilidad de la membrana y las presiones operativas aplicadas (Azimi et al., 2017).

3.2.2.1 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso de separación que utiliza una membrana semipermeable para retener los iones de metales pesados presentes en la solución. Mediante la aplicación de una presión superior a la presión osmótica, se invierte el flujo natural del líquido, lo que provoca que este atraviese la membrana y fluya desde la zona de mayor concentración hacia la de menor concentración. En general, las membranas utilizadas en OR tienen poros con tamaño en el rango de 0,1 y 1 [nm], y se emplea una presión de trabajo en el rango de 10 a 70 [bar] (Xiang et al., 2022).

3.2.2.2 Ultrafiltración y Microfiltración

Ambas técnicas se basan en un proceso de fraccionamiento selectivo impulsado por presión, utilizando una membrana permeable para separar los metales pesados, macromoléculas y los sólidos en suspensión de una solución inorgánica en base al tamaño de poro. La principal diferencia entre estos procesos es el tamaño de los poros. La UF tiene poros en el rango de 1 a 100 [nm], mientras que la MF tiene poros en el rango de 0,1 a 5 [μm]. Asimismo, la UF opera a presiones en el rango de 1 a 5 [bar], mientras que la MF opera a presiones entre 0,1 a 2 [bar]. Además, la UF es capaz de tratar compuestos con peso molecular entre 1.000 y 100.000 [Da] (Azimi et al., 2017; Xiang et al., 2022).

3.2.2.3 Nanofiltración

Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con carga superficial y poros muy pequeños, inferiores a 2 [nm]. Requiere de presiones de funcionamiento en el rango de 10-20 [bar]. Este método es efectivo para concentraciones elevadas de metales, llegando hasta 12.000 [mg/l]. Las membranas de nanofiltración son capaces de tratar aguas residuales que contienen más de un metal pesado con una eficiencia de remoción de más del 80% (Ivan et al., 2015; Shrestha et al., 2021).

3.2.2.4 Electrodialisis

La electrodialisis es una técnica en la que se aplica un campo eléctrico, provocando el movimiento de especies ionizadas a través de una membrana de intercambio iónico, la cual es una lámina porosa de resina con características aniónicas o catiónicas y presenta baja permeabilidad al agua. La ED tiene la capacidad de remover iones contaminantes cargados de hasta 0,01 [nm], y su principal ventaja es su capacidad para recuperar agua limpia, eliminando incluso las concentraciones más bajas de iones metálicos de los efluentes (Barakat, 2011).

La Figura 2, ilustra los tamaños partículas e iones retenidos por los distintitos tipos de membranas.

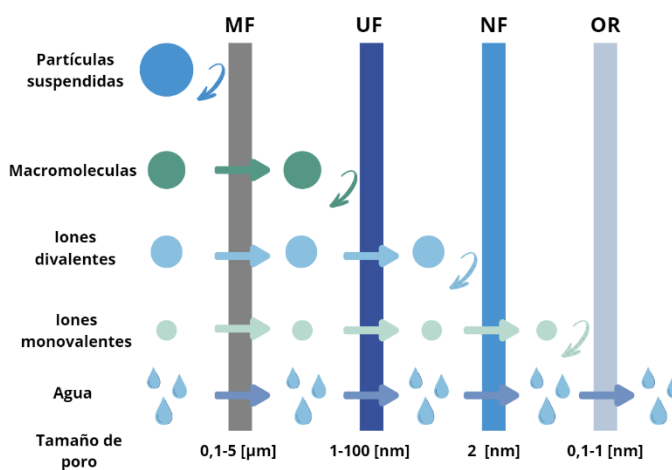


Figura 2. Tamaños de partículas e iones retenidos por las membranas.

Fuente: Adaptado de Xiang et al. (2022).

3.2.3 Procesos fisicoquímicos

3.2.3.1 Precipitación química

El tratamiento mediante precipitación química utiliza un precipitante químico que reacciona con los iones de metales pesados presentes en la solución contaminada, transformándolos en partículas sólidas insolubles al modificar el pH. La fase sólida se separa de la solución por sedimentación o filtración. Para lograr una mayor remoción de los metales disueltos, se ajusta el pH de la solución a valores cercano a 11. Los metales pueden precipitar en forma de hidróxidos, sulfuros, carbonatos u otros compuestos insolubles. Se utilizan diversos productos químicos como agentes precipitantes, siendo los más comunes el óxido de calcio o cal (CaO), el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y el carbonato de calcio (CaCO_3), debido a su disponibilidad y bajo costo en la mayoría de los países (Azimi et al., 2017).

La precipitación química presenta varias ventajas, como la posibilidad de tratar eficazmente efluentes con una concentración del metal mayor a 1.000 [mg/L], la simplicidad del proceso y el uso de equipos económicos, así como operaciones convenientes y seguras. No obstante, la precipitación química requiere la adición de una cantidad considerable de productos químicos, lo que genera una producción excesiva de lodos que requieren de un tratamiento adicional. Además, la precipitación de los metales puede ser un proceso lento, con un asentamiento deficiente y posibilidad de agregación de precipitados metálicos (Barakat, 2011).

3.2.3.2 Intercambio iónico

El tratamiento de intercambio iónico se basa en un intercambio reversible de iones entre las fases sólida y líquida. En este método, se utiliza una resina insoluble para remover los iones de metales pesados de las aguas residuales y liberar otros iones de similar carga en una cantidad químicamente equivalente, sin ningún cambio estructural de la propia resina. El intercambio iónico es, por lo general, preferido sobre otros métodos como la precipitación química debido a que se pueden tratar afluentes con concentraciones de parte por billón (ppb), es efectivo para recuperar tanto cationes como aniones, tiene alta eficiencia, menor volumen de lodos, alta selectividad y recuperación de los metales. Las desventajas de este método son que no es efectivo para tratar soluciones con concentraciones altas de metales pesados debido a que la matriz se satura rápidamente, requiere de tiempo de regeneración y es sensible a las variaciones de pH (Azimi et al., 2017; Shrestha et al., 2021).

3.2.3.3 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que se define como una unión de un compuesto particular en la superficie de un objeto sólido por fuerzas físicas o por enlaces químicos. El compuesto, en este caso, la sustancia que se desea remover de la solución se llama adsorbato, mientras que la superficie sólida se conoce como adsorbente. En el proceso de sorción están involucradas tres etapas clave, que se esquematizan en la Figura 3: (i) el transporte del contaminante desde la solución hasta la superficie del adsorbente; (ii) adsorción del contaminante en la superficie del adsorbente; y (iii) la penetración del contaminante en la superficie interna del adsorbente (Azimi et al., 2017).

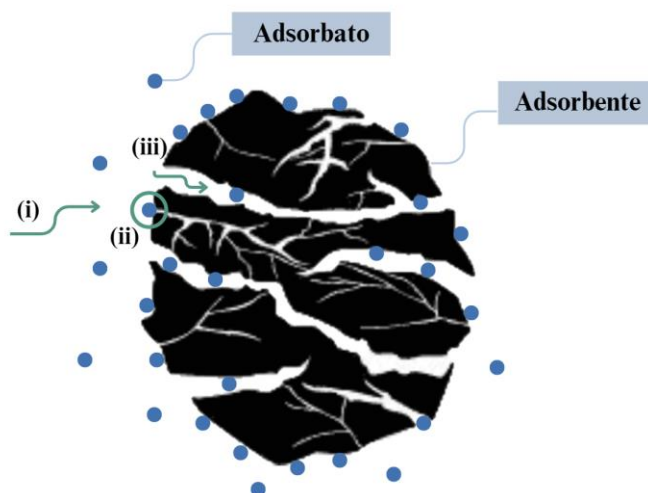


Figura 3. Esquema del proceso de adsorción.

Los adsorbentes proporcionan grandes áreas de adsorción y el proceso puede revertirse, debido a que los adsorbentes pueden ser regenerados mediante desorción. Entre los factores que afectan a la adsorción se incluyen la temperatura, la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, la presencia de otros contaminantes, y las condiciones atmosféricas y experimentales (pH, concentración del contaminante, tiempo de contacto y tamaño de partícula del adsorbente, etc). En algunos casos, la presencia de partículas en suspensión, aceites y grasas pueden reducir la eficiencia del proceso y, por lo tanto, a veces es necesario realizar un pretratamiento de la solución a tratar (Azimi et al., 2017).

La adsorción es uno de los métodos más utilizados para la remoción de metales pesados como cromo, plomo, níquel, mercurio, cadmio, cobre, entre otros, de efluentes descargados. Esto se debe a su bajo costo, buena eficiencia, facilidad de operación, alta reactividad con el adsorbato, diseño flexible y capacidad de regeneración (M. Kumar et al., 2021). Los adsorbentes pueden ser de origen mineral, orgánico o biológico como zeolitas, subproductos industriales, desechos agrícolas, biomasa o materiales poliméricos (Barakat, 2011). A nivel industrial, el carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su gran área superficial, comprendida entre 500-1000 [m^2/g] (Lenntech, 2023a), su estructura porosa y su alta capacidad de adsorción. Generalmente es fabricado a partir de subproductos agrícolas que utilizan carbonato de potasio (K_2CO_3) en su proceso (Azimi et al., 2017). No obstante, el carbón activado posee un mayor costo que otros adsorbentes (Ighalo et al., 2022).

En los últimos años, se ha prestado especial atención al uso de adsorbentes naturales como alternativa a los adsorbentes tradicionales para retener ciertos metales pesados de manera económica y medioambientalmente sostenible. Los materiales naturales están ampliamente disponibles, a menudo como subproductos de otros procesos, y los desechos agrícolas son la principal fuente de adsorbentes de bajo costo. Dicho proceso se conoce como biosorción (Gupta et al., 2021).

3.3 Biosorción

La sorción es un término que se usa tanto para la adsorción como para la absorción, estos términos a menudo son confundidos. La absorción es la incorporación de una sustancia en un estado a otro diferente, es decir, líquidos absorbidos por un sólido o gases absorbidos por líquidos, mientras que la adsorción es la adherencia física de iones o moléculas sobre la superficie de un material sólido (Michalak et al., 2013). La Figura 4, esquematiza la diferencia entre los procesos mencionados.

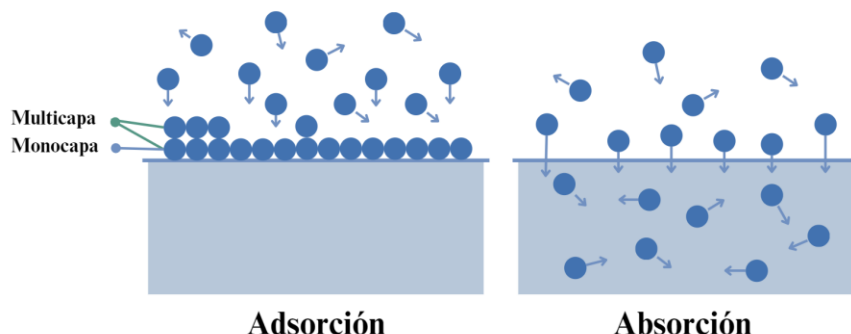


Figura 4. Diferencias entre adsorción y absorción.

La biosorción es una subcategoría de la adsorción en la que el adsorbente es una matriz biológica. En este proceso, la unión entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente ocurre de manera rápida y reversible (Naja et al., 2010).

Como se observa en la Figura 4, durante el proceso de adsorción las moléculas o iones del contaminante se acumulan en la capa más externa del adsorbente, formando un complejo adsorbato-adsorbente, disminuyendo así la concentración del contaminante en la solución a tratar. A medida que el proceso continúa, pueden formarse múltiples capas de adsorbato en la superficie del adsorbente (Naja et al., 2010).

La interacción entre los contaminantes de la solución y los biosorbentes ocurre principalmente en dos escenarios diferentes; sorción superficial y sorción intersticial, tal como se ilustra en la Figura 3. Durante la sorción superficial, las moléculas de adsorbente migran desde la solución acuosa a la superficie del biosorbente, una vez que los contaminantes (moléculas y/o iones) han pasado a través de la capa límite que rodea al biosorbente, se adhieren a los sitios activos en la superficie del sólido y posteriormente son removidos de la solución acuosa. Por lo general, este tipo de sorción se produce mediante interacciones dipolares, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. En cambio, durante la sorción intersticial, los contaminantes difunden hacia los poros de biosorbente (macro, meso y/o microporos), siendo adsorbidos en la superficie interior del biosorbente (Elgarahy et al., 2021).

En general, el proceso de biosorción se basa en las características fisicoquímicas del biosorbente. Esto incluye la solubilidad, el tamaño molecular, la superficie de carga, la composición química, la reactividad y la hidrofobicidad. Normalmente, la presencia de numerosos grupos funcionales facilita la sorción de contaminantes.

En comparación con otros métodos convencionales, la biosorción suele ser preferida debido a que no requiere una alta inversión de capital, ya que los materiales biológicos suelen ser económicos y fáciles de obtener a partir de la agricultura o de desechos industriales. Otras ventajas de este método incluyen una alta eficiencia, la minimización de lodos químicos o biológicos, no requerir aditivos químicos, la posibilidad de regenerar el biosorbente y la recuperación de los metales (Michalak et al., 2013).

3.3.1 Biosorbentes

Se emplea una amplia gama de biomateriales disponibles en la naturaleza como biosorbentes para la remoción de contaminantes. Se ha prestado gran interés a todos los tipos de biomasa microbiana, vegetal y animal, así como a sus productos derivados, sin embargo, en los últimos años, la atención se ha dirigido hacia los materiales de desechos agrícola y biomateriales de desecho industrial debido a su alto contenido en grupos funcionales del tipo amino, hidroxilo y grupos quelantes (Michalak et al., 2013).

Algunos ejemplos de biosorbentes son bacterias, algas, hongos, piel de frutas, residuos vegetales, lodos activos y biopolímeros, los cuales, para ser considerados efectivos, deben cumplir con los siguientes criterios (Beni & Esmaeili, 2020):

- Alta capacidad de biosorción y cinética adecuada.
- Tamaño, forma y propiedades óptimas para remover el contaminante de interés.
- Separación del biosorbente de la solución de manera económica, rápida y con una alta eficiencia.
- Alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, y buena resistencia química.
- Alta disponibilidad y método de preparación rentable.
- Posibilidad de ser regenerado y reutilizado.

3.3.2 Mecanismos de biosorción

La biosorción es posible gracias a la capacidad de los materiales biológicos para acumular metales pesados provenientes de las aguas residuales a través de la adsorción metabólica o fisicoquímica. Debido a la interacción de varios factores en biosorbentes específicos, resulta casi imposible proponer un mecanismo general, no obstante, se identifican diversos mecanismos por los cuales se podría llevar a cabo el proceso de biosorción (Arief et al., 2008):

3.3.2.1 Intercambio iónico

El intercambio iónico es uno de los mecanismos más comunes que se lleva a cabo durante el proceso de biosorción. Este proceso reversible implica la sustitución de los iones unidos a la fase sólida por los metales pesados presentes en la solución. Por lo general, hay diversos grupos funcionales y sitios activos disponibles en la superficie del biosorbente que permiten que se produzca el intercambio (Ali Redha, 2020; Syeda et al., 2022).

3.3.2.2 Complejación

En este mecanismo, los grupos funcionales presentes en el biosorbente forman enlaces coordinados con los iones metálicos al donar un par electrónico, lo que resulta en la formación de un complejo. Este último se define como una molécula poliatómica que tiene uno o más átomos centrales, rodeados y unidos a ligandos. (Syeda et al., 2022).

3.3.2.3 Quelación

La quelación corresponde a una forma más avanzada de complejación, donde un ligando orgánico se enlaza al átomo central mediante dos o más enlaces coordinados, formando un anillo heterocíclico denominado quelato, la molécula o ion a partir de cual se origina este anillo se conoce como quelante y el proceso mismo se denomina quelación. Las estructuras complejas de los biosorbentes suelen contener ligandos que favorecen este proceso (Naja & Volesky, 2011; Syeda et al., 2022).

3.3.2.4 Microprecipitación

Este es otro proceso común que puede ocurrir durante la biosorción de metales pesados, en el cual los iones metálicos interactúan con los grupos funcionales presentes en la superficie del biosorbente, dando lugar a la formación de partículas de metal insoluble, además, puede desencadenarse por cambios en el pH de la biosorción. La precipitación puede tener lugar tanto en la superficie del biosorbente como dentro de sus poros (Syeda et al., 2022).

La Figura 5, ilustra los mecanismos de biosorción mencionados.

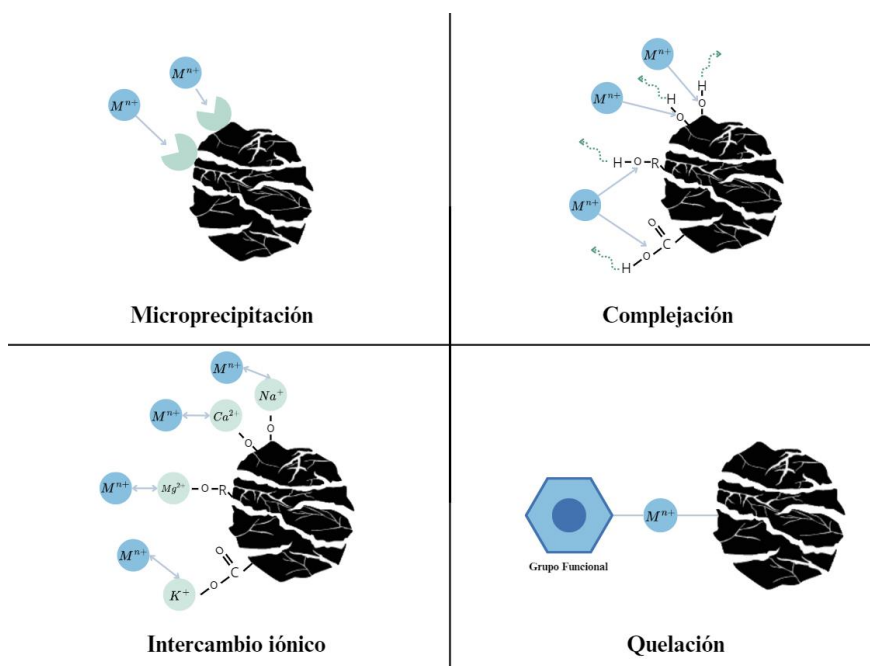


Figura 5. Mecanismos de biosorción.

Fuente: Adaptado de Raji et al. (2023).

3.3.3 Factores que afectan la biosorción

3.3.3.1 Dosis del biosorbente

La dosis del biosorbente se refiere a la cantidad de biosorbente añadido por volumen de agua residual. Aunque un aumento en la dosis conlleva un aumento en la eficiencia de remoción, ya que se generan más sitios activos disponibles para la captura de metales pesados, en los procesos de biosorción, la dosis de biosorbente utilizada suele ser baja. Esto se debe a que las dosis altas de biosorbente pueden obstaculizar la capacidad de los iones metálicos para alcanzar los sitios de unión debido al alto contenido de biosorbente, lo que también puede provocar aglomeraciones de este. Por esta razón, se llevan a cabo estudios de biosorción para determinar la dosis óptima de biosorbente (Beni & Esmaeili, 2020; Gouda & Taha, 2023).

3.3.3.2 pH

El pH de la solución desempeña un rol fundamental en el proceso de biosorción, ya que afecta la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y el tipo de adsorción. La capacidad de biosorción es baja en valores de pH bajos debido a la mayor presencia de iones hidronio (H_3O^+), que compiten con los iones metálicos por los sitios activos del biosorbente. Por otro lado, en condiciones alcalinas con un pH alto, hay una mayor cantidad de iones hidroxilo (OH^-) en la solución, los cuales forman hidróxidos con los metales ($\text{M}(\text{OH})$) y se depositan. El pH óptimo varía según el biosorbente y el metal a remover; en general, la biosorción de cationes se favorece a un pH superior a 4,5, mientras que para la adsorción de aniones se prefieren rangos más bajos, entre 1,5 y 4 (Abdi & Kazemi, 2015; Beni & Esmaeili, 2020).

3.3.3.3 Temperatura

La temperatura afecta a la solubilidad y estabilidad de las especies de iones metálicos, ligandos y ligandos complejos. Aunque la temperatura puede influir en el proceso de biosorción, su impacto suele ser menor en comparación con otros parámetros como la dosis de biosorbente y el pH. Un aumento de la temperatura puede provocar el aumento del tamaño de los poros, mayor movilidad de los iones de metales pesados y colisiones efectivas, lo cual mejora el proceso de biosorción, sin embargo, estos procesos rara vez se llevan a cabo a altas temperaturas debido a los crecientes costos operacionales, por lo tanto, generalmente se opera a temperatura ambiente (Beni & Esmaeili, 2020). Según estudios previos, el rango de temperatura óptimo para la biosorción es entre 20 y 35 °C, ya que temperaturas superiores pueden dañar el biosorbente (Gouda & Taha, 2023).

3.3.3.4 Tiempo de contacto

El tiempo necesario para lograr la máxima eficiencia de remoción varía según el tipo de biosorbente, el ion de metal pesado a remover y las interacciones entre ambos. En diversos estudios, se ha observado que la biosorción de metales pesados ocurre rápidamente en las etapas iniciales del proceso, principalmente debido a la disponibilidad de numerosos sitios activos. Conforme avanza el proceso, la velocidad disminuye gradualmente a medida que estos sitios se ocupan, hasta alcanzar un punto óptimo en el que ya no se observan aumentos significativos en la remoción. Una vez que todos los sitios activos están ocupados, la adsorción de iones disminuye y algunos pueden separarse de la superficie del biosorbente, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio (Syeda et al., 2022). La elección del tiempo óptimo depende del diseño



del equipo y de los recursos económicos disponibles. Por lo general, el tiempo óptimo para estos procesos oscila entre 20 y 60 minutos, mientras que el tiempo de equilibrio suele ser de 120 minutos (Beni & Esmaeili, 2020).

3.3.3.5 Efecto de la fuerza iónica

Las aguas residuales industriales a menudo contienen otros iones que pueden interferir con la adsorción de los metales pesados. Como tendencia general, se observa que la adsorción del metal disminuye con el aumento de la fuerza iónica de la solución acuosa debido a un incremento en la atracción electrostática y cambios en la actividad del metal (Arief et al., 2008).

3.3.3.6 Efectos de la concentración inicial

La concentración inicial de los metales pesados puede afectar la eficiencia de remoción. Esta actúa como una fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa en el transporte de iones metálicos desde la solución a la superficie del biosorbente. A medida que aumenta la concentración inicial, la capacidad de sorción también aumenta debido al mayor gradiente de concentración, lo que genera una fuerza impulsora más fuerte para la transferencia de masa. No obstante, llega un punto óptimo donde este comportamiento se revierte, un aumento adicional en la concentración inicial resulta en una disminución en la capacidad de biosorción debido a la saturación de los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente (Arief et al., 2008).

3.3.3.7 Velocidad de agitación

Un aumento en la velocidad de agitación mejora la tasa de remoción biosortiva del contaminante al reducir su resistencia a la transferencia de masa, pero puede ocasionar daños en la estructura física del biosorbente. En términos generales, la velocidad de agitación debe ser lo suficientemente elevada para asegurar una mezcla homogénea de la solución y el biosorbente, pero lo bastante baja para evitar daños en este último (Abdi & Kazemi, 2015).

3.4 Antecedentes teóricos del proceso de biosorción

Las áreas clave de la ciencia de la biosorción que requieren una revisión detallada son: los principios fundamentales para la remoción de iones metálicos, la cinética de transferencia de masa durante el proceso, los modelos utilizados para cuantificar las interacciones metal-biosorbente en equilibrio y los parámetros estadísticos que determinan la validez de estos mismos.

En términos operativos, existen diversas configuraciones para llevar a cabo la adsorción, como la adsorción discontinua por lotes, los reactores continuos de tanque agitado (CSTR), la adsorción en lecho fijo, en lecho expandido, en lecho fluidizado, de lecho móvil simulado, entre otras. Esta investigación se centra en la adsorción discontinua por lotes, que representa el 90% de la literatura científica y es la metodología utilizada en los ensayos de laboratorio (Piccin et al., 2017).

Los reactores discontinuos por lotes son útiles para determinar las tasas y capacidades máximas de adsorción, analizar parámetros termodinámicos y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, así como para definir algunos parámetros operativos como pH, temperatura, dosis de biosorbente y tiempo de operación a escala de laboratorio. También se utilizan en aplicaciones industriales para pequeños volúmenes (Piccin et al., 2017).

3.4.1 Cálculo de la capacidad de retención

Antes de entrar en detalles sobre el estudio de la cinética de la biosorción, se debe analizar la calidad del biosorbente, la cual se juzga según la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en forma “inmovilizada”. La capacidad de adsorción del metal por parte del biosorbente se puede calcular a partir de la diferencia entre la cantidad inicial de iones presentes en el medio acuoso y la permanencia en el medio después de la biosorción.

La Figura 6, muestra una representación esquemática de una operación de adsorción discontinua por lotes. En este caso, se pone en contacto una cierta cantidad m de un adsorbente puro con una solución de volumen inicial V_0 y concentración de adsorbato C_0 . La solución se agita a temperatura constante hasta el final de la operación (tiempo t). Durante este periodo, el adsorbato se transfiere desde la solución a la superficie del adsorbente, lo que provoca una disminución de la concentración en la solución hasta C_t , y un aumento de la cantidad de adsorbato en la fase sólida hasta llegar q_t . Cuando se alcanza el equilibrio, se cumplen las condiciones $t = t_e$, $C_t = C_e$ y $q_t = q_e$ (Piccin et al., 2017).

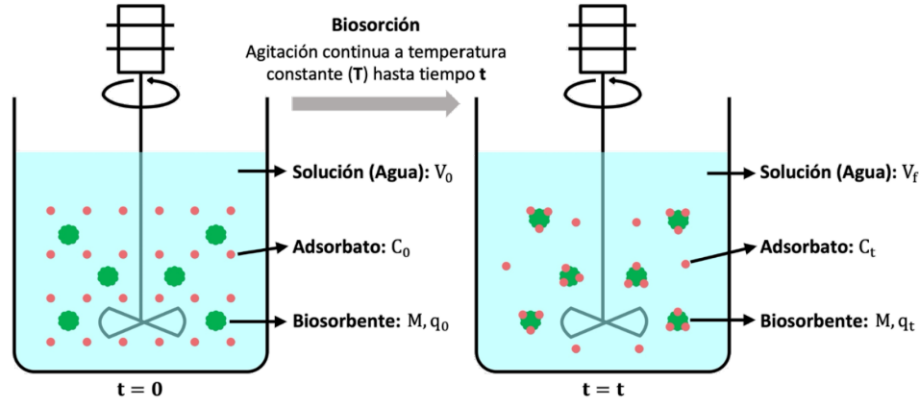


Figura 6. Representación esquemática de un proceso de adsorción discontinuo por lotes.

Fuente: Adaptado de Arévalo (2023).

En operaciones discontinuas por lotes, normalmente se requiere de un balance de masa sencillo para obtener la cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente en un tiempo t . El balance de masa global del adsorbato viene dado por (Geankoplis, 1998):

$$C_0V_0 + q_0m = C_tV_f + q_tm \quad (1)$$

Para un adsorbente descargado, la cantidad de adsorbato retenida en el tiempo 0, representada por q_0 , es igual a 0, lo que simplifica la Ecuación 1 en:

$$C_0V_0 = C_tV_f + q_tm \quad (2)$$

Reescribiendo,

$$q_t = \frac{C_0V_0 - C_tV_f}{m} \quad (3)$$

Dado que $V_0 = V_f$, es decir, que el volumen no cambia con el tiempo, la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente en el tiempo t está determinada por:

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

Donde:

- q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t [mg adsorbato/g adsorbente]
- C_0 : Concentración inicial del adsorbato en la solución [mg/L]
- C_t : Concentración del adsorbato en la solución en el tiempo t [mg/L]
- V : Volumen de la solución [L]
- m : Masa del biosorbente [mg]



Además, la eficiencia de remoción del metal de interés del proceso se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

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

3.4.2 Clasificación de las isotermas de equilibrio

Para comprender mejor el mecanismo de adsorción, se aplican modelos matemáticos conocidos como isotermas de adsorción. Estas expresan la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por el adsorbente en función de la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase fluida, manteniendo constantes los parámetros ambientales que afectan a la biosorción, como el pH, la dosis de biosorbente, la fuerza iónica, la temperatura y la velocidad de agitación. Además, la forma de las isotermas permite predecir los mecanismos de adsorción, los cuales proporcionan información sobre la naturaleza física del adsorbato y la superficie del adsorbente, al mismo tiempo que posibilita la medición del área de superficie específica del adsorbente (Piccin et al., 2017).

La Figura 7 muestra la clasificación de las isotermas propuestas por Giles et al. (1960), donde las curvas de equilibrio se dividen según la pendiente inicial en cuatro clases principales (S, L, H y C), y a su vez cada una de estas clases posee 4 subgrupos, basados en la forma de la parte superior y en cambios en la pendiente. Las principales clases son (i) curvas S o isoterma de orientación vertical, (ii) curvas L o isotermas normales o “Langmuir”, (iii) curvas H o isotermas de alta afinidad, y (iv) curvas C o isoterma de partición constante.

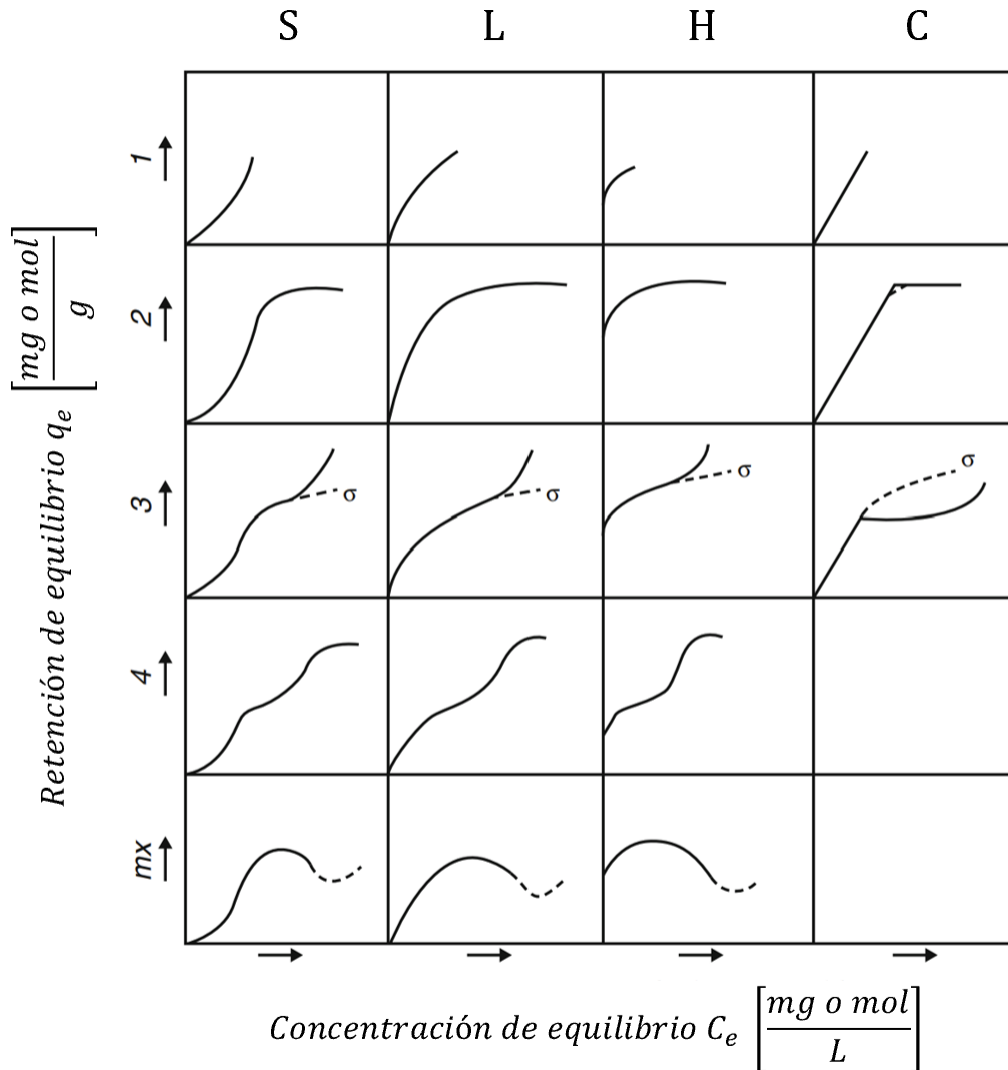


Figura 7. Clasificación de las isothermas de adsorción.

Fuente: Adaptado de Giles et al. (1960).

- **Curvas S:** Este tipo de isoterma se caracteriza por tener una mayor capacidad de adsorción a concentraciones elevadas. En este escenario, las moléculas adsorbidas tienden a posicionarse verticalmente en el biosorbente, lo cual genera una mayor cantidad de sitios activos. Suelen aparecer cuando se cumplen tres condiciones: la molécula de adsorbato es monofuncional, existe una atracción intermolecular moderada y existe una fuerte competencia por parte de las moléculas de disolvente u otras especies adsorbidas por los sitios activos. La Figura 8, contiene una representación esquemática de la orientación de las moléculas en las isothermas tipo S.

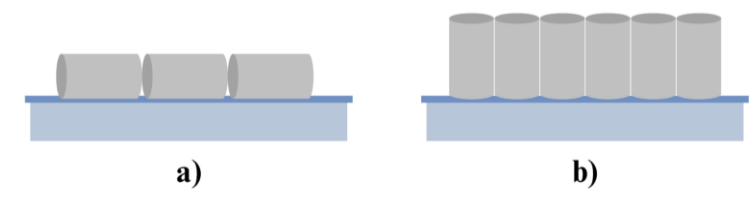


Figura 8. Representación esquemática de la orientación de las moléculas en las isothermas tipo S: a) a concentración baja; b) a concentración alta.

Fuente: Adaptado de Piccin et al. (2017).

- **Curvas L:** La forma inicial de la curva de equilibrio sigue la premisa básica de que, a mayor concentración de adsorbato, mayor es la capacidad de adsorción, hasta que se ve limitada por la disponibilidad de sitios activos. Esta forma característica sugiere que las moléculas son absorbidas en paralelo a la superficie o que se trata de sistemas con adsorbato y adsorbente altamente polares. Este tipo de isoterma indica que la adsorción ocurre debido a fuerzas débiles, como las fuerzas de Van der Waals.
- **Curvas H:** A diferencia de las isothermas de tipo L, estas comienzan desplazadas en el eje vertical y, por lo tanto, los valores de q_e son mayores que cero, incluso cuando la concentración de adsorbato tiende a ser nula. Este tipo de isoterma indica quimiosorción y adsorción por fuerzas electrostáticas.
- **Curvas C:** Se caracterizan por presentar un comportamiento lineal a bajas concentraciones de adsorbato, lo que indica una distribución constante del soluto entre la solución y el adsorbente. Este comportamiento sigue la ley de Henry para las fases de equilibrio de los gases ideales, y se traduce en un proceso de adsorción donde la capacidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto, hasta alcanzar la máxima adsorción posible, donde se produce un cambio brusco a una meseta horizontal.

3.4.3 Modelos teóricos de isothermas de equilibrio

Los modelos empíricos son relaciones matemáticas simples, caracterizadas por un número limitado de parámetros ajustables, que dan una buena descripción del comportamiento experimental en un amplio rango de condiciones de operación. En este caso resulta útil emplear los modelos de Langmuir; Freundlich y Brunauer, Emmett y Teller para describir la isoterma de biosorción (Naja et al., 2010).

3.4.3.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir considera la sorción como un fenómeno químico y supone que las fuerzas ejercidas por los átomos superficiales químicamente insaturados (número total de sitios de unión) no se extienden más allá del diámetro de una molécula sorbida y que, por lo tanto, la sorción se restringe a una monocapa (Naja et al., 2010).

El desarrollo matemático se basa entonces en la simplicidad física de los mecanismos en relación con varios supuestos: (i) la superficie es homogénea, lo que significa que todos los sitios son energéticamente

equivalentes; (ii) la adsorción es un proceso monocapa y cada sitio puede adsorber sólo una molécula de adsorbato; (iii) no hay interacción lateral entre las moléculas adsorbidas y (iv) la adsorción es reversible (Sahoo & Prelot, 2020).

La isoterma de Langmuir se representa matemáticamente como:

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio [mg adsorbato/g adsorbente]
- $q_{m\acute{a}x}$: Retención máxima del adsorbato a la que el adsorbente está saturado [mg adsorbato/g adsorbente]
- K_L : Coeficiente relacionado con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (constante de Langmuir) [L/mg]
- C_e : Concentración de adsorbato de equilibrio en la solución [mg/L]

La ecuación se puede linealizar de la siguiente manera:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x} C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Esta forma linealizada permite graficar $1/q_e$ en función de $1/C_e$ y obtener la constante de Langmuir.

Además, las características de la adsorción, según la isoterma de Langmuir, pueden expresarse mediante una constante adimensional R_L , conocida como factor de separación, que se define como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

El factor R_L proporciona información sobre si el proceso de adsorción es favorecido o no. Si $0 < R_L < 1$, la adsorción se considera favorable; si $R_L = 0$, es irreversible; si $R_L > 1$, es desfavorable; y cuando $R_L = 1$, el proceso es lineal.

3.4.3.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe una adsorción reversible, multicapa y no ideal en una superficie heterogénea, supone que todos los sitios de adsorción tienen diferentes energías de enlace, por lo tanto, los sitios de unión más fuertes se ocupan primero, lo que resulta en una disminución de la fuerza de unión a medida que aumenta el grado de ocupación de estos sitios (Piccin et al., 2017; Sahoo & Prelot, 2020).

Esto es representado por la ecuación empírica:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio [mg adsorbato/g adsorbente]
- K_F : Constante empírica relacionada con la máxima capacidad de unión (constante de Freundlich) [(mg/g)(L/mg) $^{1/n}$]
- n : Constante empírica relacionada con la afinidad o fuerza de unión (constante de Freundlich)
- C_e : Concentración de adsorbato de equilibrio en la solución [mg/L]

La expresión se puede linealizar utilizando logaritmos, expresándose de la siguiente manera:

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

La representación gráfica del logaritmo de q_e en función del logaritmo de C_e facilita la obtención de los parámetros K_F y n , cuyo valor proporciona información crucial sobre el proceso de adsorción. Si $0 < n < 1$, la adsorción es desfavorable (isoterma tipo S); si $n > 1$, la adsorción es favorable (isoterma tipo L); y si $n = 1$ el proceso es lineal (isoterma tipo C).

3.4.3.3 Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller

La isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET) es uno de los modelos más empleados para describir el fenómeno de adsorción multicapa. Originalmente desarrollada para la adsorción en fase gaseosa, la ecuación clásica de BET expresa la concentración de la fase gaseosa como concentración relativa, es decir, la relación entre la presión parcial del adsorbato y la presión parcial de saturación a la temperatura del sistema. Este modelo se formuló bajo dos suposiciones simplificadoras: primero, que el calor de adsorción es constante para todas las capas adsorbidas superiores (por ejemplo, las capas 2, 3, 4, etc.) y es igual al calor de condensación; segundo, que la razón entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción es constante para estas capas. No obstante, aplicar directamente esta expresión a sistemas sólido-líquido conduce a resultados ambiguos y erróneos. Las simplificaciones realizadas por el modelo clásico no pueden aplicarse debido a que, en estos sistemas, las moléculas del adsorbato están en estado líquido, lo que implica que el calor de adsorción de las capas superiores no es igual al calor de condensación (Ebadi et al., 2009). En este caso, la expresión modificada queda expresada como:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_s C_e [1 - (n_b + 1)(K_l C_e)^{n_b} + n_b (K_l C_e)^{n_b+1}]}{(1 - K_l C_e) \left[1 + \left(\frac{K_s}{K_l} - 1 \right) K_l C_e - \frac{K_s}{K_l} (K_l C_e)^{n_b+1} \right]} \quad (11)$$

Para $n_b = \infty$:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_s C_e}{(1 - K_l C_e)(1 - K_l C_e + K_s C_e)} \quad (12)$$

Asimismo, es importante recordar que el modelo de BET corresponde a una extensión del modelo Langmuir, por lo tanto, cuando $n = 1$:

$$q_e = q_{\text{máx}} \frac{K_s C_e}{(1 + K_s C_e)} \quad (13)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio [mg adsorbato/g adsorbente]
- $q_{\text{máx}}$: Capacidad de adsorción de la monocapa [mg adsorbato/g adsorbente]
- C_{eq} : Concentración de adsorbato de equilibrio [mg/L]
- K_s : Constante de equilibrio de adsorción para la primera capa [L/mg]
- K_i : Constante de equilibrio de adsorción para las capas superiores [L/mg]
- n_b : Número máximo de capas adsorbidas sobre la superficie del adsorbente [-]

3.4.4 Modelos cinéticos

En un sistema de adsorción por lotes, el perfil cinético desempeña un papel fundamental al proporcionar información crucial sobre la velocidad de adsorción, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y la eficacia del adsorbente. Además, a partir de la curva cinética, es posible deducir los mecanismos de transferencia de masa, que representan los pasos limitantes en la velocidad del proceso de adsorción. Este perfil cinético se suele representar mediante curvas que muestran la concentración de adsorbato versus el tiempo o la cantidad de adsorbato retenida versus el tiempo (Dotto et al., 2017). Entre los modelos cinéticos más utilizados se encuentran el pseudo primer orden y el pseudo segundo orden (Syeda et al., 2022).

3.4.4.1 Modelo de pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden propuesto por Lagergren se fundamenta en que la velocidad de sorción es proporcional al número de sitios disponibles en la superficie del adsorbente, y resulta especialmente útil para las primeras etapas de la adsorción. Además, asume que la etapa limitante es la transferencia de masa desde el seno de la solución a la superficie del adsorbente. Este modelo puede describirse mediante la siguiente forma lineal (Derco & Vrana, 2018; Vareda, 2023)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (14)$$

Donde q_e y q_t [mg/g] representan las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo t [min], respectivamente; k_1 [min^{-1}] es la constante de adsorción del modelo de pseudo primer orden.

Luego, integrando la ecuación 14 con las condiciones de borde $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$, cuando $t = t$, se obtiene:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (15)$$

3.4.4.2 Modelo de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden propuesto por Ho y McKay, se fundamenta en la suposición de que la etapa limitante de la velocidad es la quimiosorción y predice el comportamiento en todo el rango de adsorción. Bajo esta condición, la velocidad depende únicamente de la capacidad de adsorción y no de la concentración de adsorbato. Una ventaja importante de este modelo sobre el de Lagergren es que la capacidad de adsorción en equilibrio se puede obtener teóricamente desde el modelo, lo que elimina la necesidad de evaluar la capacidad de adsorción en el equilibrio experimentalmente (Sahoo & Prelot, 2020).

La ecuación diferencial para la cinética de pseudo segundo orden viene dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

Donde, q_e y q_t [mg/g] representan las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo t [min], respectivamente; k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] es la constante de adsorción del modelo de pseudo segundo orden. Después de integrar la ecuación considerando las condiciones de contorno $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, el modelo cinético de segundo orden se expresa finalmente como:

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

Además, se define h [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$] como la velocidad inicial de adsorción, cuya expresión es:

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

3.4.5 Evaluación de la validez de los modelos

Hasta el momento, se han presentado varios modelos para describir los resultados experimentales del proceso de adsorción. Con el propósito de evaluar qué tan bien se ajustan a los datos experimentales, se recurre a herramientas estadísticas. En esta sección, se detallan las herramientas comúnmente empleadas para este fin (Piccin et al., 2017; Wang & Guo, 2020).

3.4.5.1 Suma de errores al cuadrado

La suma de errores cuadrados (SSE, por sus siglas en inglés) se define como la sumatoria de las diferencias al cuadrado entre los datos experimentales y los datos del modelo, expresada por la fórmula:

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

Donde $q_{i,exp}$ es la retención determinada experimentalmente, $q_{i,mod}$ es la retención determinada teóricamente y n es el número de datos experimentales

3.4.5.2 Coeficiente de determinación

El coeficiente de determinación (R^2) es otra herramienta comúnmente empleada para obtener modelos adecuados para representar el proceso de biosorción. Este coeficiente indica la proporción de la variabilidad en la variable dependiente que puede atribuirse a las variables independientes en un modelo de regresión. Matemáticamente, se calcula como:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} = 1 - \frac{SSE}{SCT} \quad (20)$$

Donde $\bar{q}_{exp}$ es el valor promedio de las retenciones obtenidas experimentalmente. El coeficiente de determinación varía entre $0 < R^2 \leq 1$, indicando un mejor ajuste del modelo cuando R^2 es cercano a la unidad.

3.4.5.3 Coeficiente de determinación ajustado

Un buen ajuste no debe depender exclusivamente del SSE y R^2 , especialmente al estimar parámetros de equilibrio. Por este motivo, el análisis del coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2), que considera tanto los grados de libertad experimentales ($n-1$) como los grados de libertad del modelo ($n-(n_p+1)$), emerge como una herramienta útil en la selección de modelos.

La fórmula para R_{adj}^2 se describe como:

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

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

3.4.5.4 Chi cuadrado

El chi cuadrado (χ^2) es una medida estadística que valúa la bondad del ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales. Esta herramienta estadística se define como:

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

Un valor alto de χ^2 indica que hay una discrepancia significativa entre los datos experimentales y los esperados según el modelo, lo que sugiere que este no se ajusta bien a los datos experimentales, mientras que un valor bajo de χ^2 indica que hay una buena concordancia entre los datos observados y los esperados, lo que sugiere que el modelo se ajusta bien a los datos experimentales.

4 METODOLOGÍA

4.1 Materiales, equipos y reactivos

A continuación, se indican los materiales, equipos y reactivos utilizados para el desarrollo del 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 10 [mL], 50 [mL] y 100 [mL].
- Frascos plásticos para toma de muestra de 50 [ml].
- Tubos plásticos para centrífuga de 50 [ml].
- Matraces de aforo de 100 [mL], 1 [L] y 2 [L].
- Matraz Kitasato de 250 [mL].
- Embudo Büchner de 47 [mm].
- Embudo de vidrio 100 [mm]
- Papel filtro de microfibra de vidrio de 47 [mm].
- Papel filtro 7 [cm]
- Espátula metálica.
- Piseta con agua destilada.
- Gotario de vidrio.
- Pinzas.
- Varilla de vidrio.
- Pipeta de 5 [mL].
- Propipeta de goma.
- Papel Parafilm.
- Papel mantequilla.
- Bolsas plásticas herméticas.
- Pincel redondo N°30 tegraph.
- 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].
- Tamices de prueba estándar W.S. TYLER (N°10, N°20, N°40, N°100 y N°270).
- 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].
- pH-metro SI Analytics modelo Lab 855 con electrodo de pH.
- 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% de pureza Sigma-Aldrich.
- Ácido nítrico (HNO_3) al 65% Fermont.
- Hidróxido de sodio (NaOH) al 97% Merck.
- Ácido clorhídrico ACS (HCl) al 37% Fermont.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 98% EMSURE Supelco.
- Agua destilada.
- Solución buffer pH 4,01 Hanna Instruments.
- Solución buffer pH 7,01 Hanna Instruments.

4.2 Preparación de los biosorbentes

La preparación del biosorbente se realiza en cuatro etapas, como se muestra en la Figura 9.

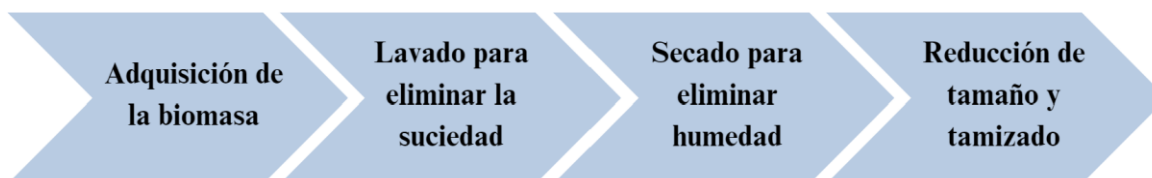


Figura 9. Etapas del proceso de preparación del biosorbente.

Asimismo, el procedimiento correspondiente a cada una de las etapas se describe en los incisos siguientes.

4.2.1 Materia prima

La fitorremediación es un proceso mediante el cual se utiliza la capacidad inherente de ciertas plantas para absorber, acumular o degradar contaminantes presentes en el suelo, el agua o el aire (Sridhar et al., 2020). Una vez que estas plantas se saturan en contaminantes, pierden su capacidad de remoción y se convierten en biorresiduos que si no son tratados adecuadamente pueden convertirse en una fuente secundaria de contaminación. Para evitar esto, se emplean diversos métodos que tratan la biomasa vegetal derivada de la fitorremediación, como tratamientos térmicos, de extracción, microbianos, vertederos de compresión y utilización de nanopartículas. En esta investigación se plantea utilizar algunas plantas empleadas en fitorremediación, como biosorbentes, luego de someterlas a un tratamiento de extracción de los contaminantes, para prolongar la vida útil de este material vegetal (Liu & Tran, 2021).

Lazo et al. (2023) estudian la eficiencia de remoción y los factores de translocación y bioconcentración de *Solidago chilensis*, *Haplopappus foliosus* y *Lycium chilense*, pertenecientes a la familia *Asteraceae*. Entre estas especies, el mejor resultado se obtiene utilizando *Solidago chilensis*, logrando eficiencias de remoción del 24% para el Cr, 19% para Ni y 17% para el Zn, mostrando la capacidad de fitoestabilizar el cromo y la mayor resistencia a la toxicidad límite.

Debido a los buenos resultados que ha tenido la familia *Asteraceae* en fitorremediación, se seleccionan tres plantas endémicas y nativas de Chile con bajo requerimiento hídrico y buena resistencia, con el propósito de evaluar su potencial de biosorción, considerándolas como una alternativa viable tanto para la fitorremediación como para la biosorción.

Las especies mencionadas corresponden a *Leptocarpha rivularis* (Palo negro), *Haplopappus baylahuen* (Bailahuén) y *Haplopappus foliosus* (Cuerno de cabra), Figuras 10a, 10b y 10c, respectivamente. Además, las características de estas plantas se encuentran en la Tabla 4.



a)



b)



c)

Figura 10. Plantas a utilizar como material biosorbente: a) *Leptocarpha rivularis*; b) *Haplopappus baylahuen*; c) *Haplopappus foliosus*.

Tanto *Leptocarpha rivularis* como *Haplopappus baylahuen* se adquieren limpias y secas en farmacias, mientras que *Haplopappus foliosus* se adquiere como planta viva, por lo que requiere de un tratamiento de limpieza y secado antes de la conminución, para ser utilizada como material biosorbente.

Tabla 4. Características de las opciones de biosorbentes de origen vegetal.

Biomasa Foliar	Nombre chileno	Familia	Categoría	Frecuencia	Tamaño [m]	Ubicación [región]	Condiciones de agua	Usos	Referencia
<i>Leptocarpha rivularis</i>	Palo negro	Asteraceae	Endémica	Frecuente	1,5	VI-X	Raíces dentro de un curso de agua y secano	Ornamentación Medicinal	Chileflora (2009)
<i>Haplopappus baylahuen</i>	Bailahuén	Asteraceae	Nativa	Frecuente	0,4	III-IV	Secano	Ornamentación Medicinal	Chileflora (2007)
<i>Haplopappus foliosus</i>	Cuerno de cabra	Asteraceae	Endémica	Muy frecuente	1	IV, V y VI	Secano	Ornamentación	Chileflora (2006)

4.2.2 Lavado

El lavado corresponde a la primera etapa del proceso de preparación de los biosorbentes. La Tabla 5, contiene la metodología de lavado utilizada en diversas investigaciones de biosorción con especies vegetales, donde se observa que el método más común consiste en emplear agua.

Como se ha mencionado previamente, *Leptocarpha rivularis* y *Haplopappus baylahuen* son hiervas secas que se comercializan en farmacias para el consumo humano directo, por tanto, no requieren lavado. En cambio, *Haplopappus foliosus* requiere de una etapa de limpieza, que incluye un lavado con abundante agua potable para eliminar las impurezas, el polvo y cualquier otra partícula presente. Luego, se realiza un segundo enjuague utilizando agua destilada y, por último, un tercer lavado con agua desionizada, garantizando así la total limpieza del biosorbente. Una vez finalizado este proceso de lavado, el biosorbente está listo para ser sometido a un proceso de secado y molienda antes de su uso.

4.2.3 Secado

Posterior al lavado, se realiza el secado del *Haplopappus foliosus* utilizando una estufa de convección forzada BINDER FD-S 115 (Figura 11).



Figura 11. Estufa BINDER modelo FD-S 115.

La Tabla 5 señala los tiempos y temperaturas de secado de las diferentes especies que han sido empleadas en estudios de biosorción. Se observa que la temperatura de secado varía desde la temperatura ambiente hasta 105 [°C], no obstante, con el objetivo de preservar la integridad del biosorbente y evitar cualquier grado de carbonización, el secado se realiza a una temperatura de 50 [°C].

Para evitar la contaminación y minimizar las pérdidas de material, la biomasa húmeda se introduce en la estufa en sobres de papel mantequilla. Una vez que la biomasa alcanza un peso constante, lo que equivale a una variación de masa inferior al 5% con respecto al anterior, se retira del equipo, proceso que transcurre en 96 horas. Posteriormente, el material se almacena en bolsas plásticas herméticas hasta su utilización en el proceso de molienda.

Tabla 5. Temperaturas y tiempos de secado de diferentes biosorbentes en base de plantas utilizados en diversas investigaciones.

Biomasa foliar	Condiciones de lavado	Condiciones de secado	Referencias
<i>Agave sisalana</i>	HNO_3 (10% V/V) y agua ultrapura	60 [°C] por 12 [h]	Dos Santos et al. (2011)
<i>Annona squamosa</i>	Agua a 80 [°C]	95 [°C] por 24 [h]	Babu et al. (2018)
<i>Araucaria heterophylla</i>	Agua destilada	60 [°C] por 24 [h]	Sarada et al. (2017)
<i>Solidago canadensis</i>	Agua desionizada, 2 veces	105 [°C] por 15 [min] y luego, a 40[°C] hasta alcanzar peso constante	Zhang et al. (2018)
<i>Cassia fistula</i>	Agua destilada, 3 veces	75 [°C] por 24 [h]	Imran et al. (2019)
<i>Mimosa pudica</i>	-	37 [°C] por 24 [h]	W. M. Chen et al. (2008)
<i>Thymus vulgaris</i>	Agua destilada	60 [°C] por 48 [h]	Ivanova et al. (2022)
<i>Cinnamomum camphora</i>	Agua destilada	80 [°C] por 24 [h]	H. Chen et al. (2010)
<i>Myrica esculenta</i>	Agua bidestilada	60 [°C] por 24[h], luego se muele y se seca por otras 24 [h]	R. Kumar et al. (2023)
<i>Nordmann fir</i>	-	40 [°C] por 96 [h]	Serencam et al. (2008)
<i>Phaleria macrocarpa</i>	Agua	Temperatura ambiente hasta alcanzar peso constante	Nasution et al. (2015)
<i>Foeniculum vulgare</i>	Agua bidestilada	60 a 70 [°C] hasta alcanzar peso constante	Rao et al. (2010)

4.2.4 Reducción de tamaño

Para la reducción de tamaño se utiliza un molinillo (Figura 12a) de 800 [W] y 26.000 [r/min] con tiempos de operación entre 5 y 10 [s]. Luego, se realiza la clasificación de tamaño utilizando tamices de acero inoxidable N°10, N°20, N°40, N°100 y N°270, como se muestra en la Figura 12b, lo cual permiten obtener las distribuciones de tamaño de partícula indicadas en la Figura 12c.



a)



b)

Mayor a 2 [mm] (N°10)
850 [μm] - 2 [mm] (N°20)
425 - 850 [μm] (N°40)
150 - 425 [μm] (N°100)
53 - 150 [μm] (N°270)
Menor a 53 [μm] (Fondo)

c)

Figura 12. Equipo e implementos utilizados para la molienda y tamizado: a) Universal Grinder FW200; b) Tamices de prueba estándar W.S. TYLER; c) Distribución del tamaño de partícula en los tamices.

La clasificación de las distintas fracciones de tamaño de partícula se realiza mediante un proceso de tamizado manual. Inicialmente, se ensambla el tamiz con aperturas de mayor tamaño (N°10) con el tamiz de fondo, luego se agregan entre 100 y 500 [g] de biosorbente molido en el tamiz de la sección superior, y se agita durante aproximadamente 1 minuto, logrando de esta manera la separación por tamaños.

Como resultado de este proceso, se obtiene una fracción retenida en el tamiz superior, que se almacena en una bolsa hermética previamente tarada (conteniendo partículas con un tamaño superior a 2 [mm]). Por otro lado, la fracción contenida en la sección inferior es tamizada nuevamente, siguiendo el mismo procedimiento, pero utilizando un tamiz de menor tamaño (N°20). Este procedimiento se repite hasta obtener la distribución de tamaños deseada, conforme se muestra en la Figura 12c. Se registra la masa de cada fracción de biosorbente y se conserva hasta su utilización en los estudios de biosorción.

Es importante señalar que, para la clasificación de las partículas más pequeñas, es decir, aquellas que pasan por los tamices N°100 y N°270, se utiliza un pincel de cerdas para evitar la aglomeración de las partículas y facilitar la separación.

4.3 Preparación de las soluciones

4.3.1 Soluciones de cadmio y cobre

Para el desarrollo de la etapa experimental, 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 biosorción de los biosorbentes con un único ion en solución, ya sea Cd^{2+} o Cu^{2+} .

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).

4.3.2 Soluciones para ajustar el pH

Para el ajuste del pH se utilizan soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH). Para lo cual, a partir de ácido sulfúrico al 98% se preparan diluciones para obtener concentraciones de 0,004 [M]; 0,02 [M]; 0,04 [M] y 0,07 [M]. Por otra parte, se preparan desde una solución stock de NaOH 6 [M] diluciones con concentraciones de 0,06 [M]; 0,6 [M]; 1,2 [M] y 2,4 [M].

4.4 Experimentos de biosorción

Para estudiar la biosorción, se pone en contacto una solución que contiene el ion metálico de interés con una cantidad definida de biosorbente durante un tiempo determinado, 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.

Inicialmente, con una razón masa-volumen definida (masa de biosorbente/volumen de solución), se procede a medir la masa necesaria de biosorbente sobre un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] utilizando una balanza analítica. Posteriormente, se agregan 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 durante un tiempo de contacto determinado, con agitación constante. Además, el pH es medido a los 15 y 30 minutos desde el inicio de la biosorción, y en caso de ser necesario, se ajusta mediante la adición de gotas de las soluciones preparadas de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico.

Al concluir cada experimento, se separa la fase sólida de la fase líquida mediante filtración al vacío, donde el biosorbente queda retenido sobre el papel filtro y la solución con el ion metálico se recolecta en tubos de ensayo plásticos de 50 [mL], los cuales se etiquetan y almacenan para su posterior digestión y análisis. El procedimiento completo se muestra en la Figura 13.

Los experimentos realizados con rangos de partículas más pequeños y con razones masa/volumen (M/V) altas, después de ser retirados del agitador orbital, requieren ser centrifugados para eliminar el exceso de sólido suspendido. Los tamaños de partícula entre 53 y 150 [μm] se centrifugan durante 10 [min] a 3000 [rpm], mientras que el rango entre 150 y 425 [μm] durante 5 [min] a 3500 [rpm]. Luego, se filtran utilizando un filtro de papel de 7 [cm] y se realiza una segunda filtración con el sistema de filtración ADVANTEC MFS para eliminar los sólidos remanentes. Por otro lado, las razones M/V mayores a 10 [g/L] se centrifugan durante 5 [min] a 3000 [rpm] antes del filtrado.

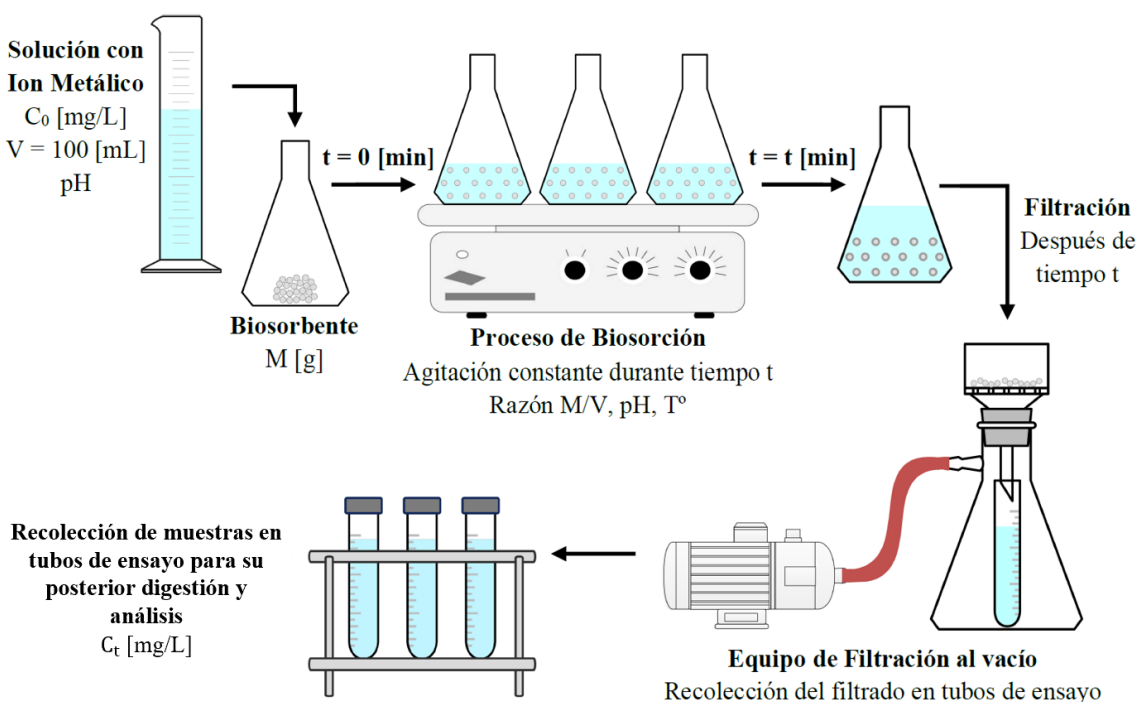


Figura 13. Esquema general del procedimiento de estudios de biosorción.

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), mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) utilizando el equipo VARIAN modelo SpectrAA 55, que se muestra en la Figura 14.

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 14. Espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN SpectrAA 55.

Para el proceso de digestión, con una probeta se toma una alícuota de 25 [mL] del filtrado de cada muestra y esta se agrega a un vaso de precipitado de 100 [mL] previamente etiquetado. Luego, bajo una campana extractora de gases, se agregan, al vaso con la alícuota, 40 [mL] de ácido nítrico concentrado y se coloca en una placa calefactora, de manera que se produzca una evaporación lenta y evitando que llegue a ebullición, hasta que el volumen alcance los 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. Posteriormente, se agregan 5 [mL] de ácido clorhídrico para ajustar las condiciones de acidez de la solución, y se afora con agua destilada. Finalmente, el matraz de aforo se agita para homogeneizar la muestra y se vierte al frasco plástico de toma de muestra previamente etiquetado y enumerado, para llevar al Espectrofotómetro de Absorción Atómica y realizar el análisis de la concentración del metal estudiado.

4.6 Experiencias de biosorción

4.6.1 Determinación de biosorbente y metal a estudiar (screening)

Para determinar el par metal/biosorbente a estudiar, se evalúa la capacidad de retención y remoción de cobre y de cadmio que presentan los tres biosorbentes seleccionados: *Leptocarpa rivularis*, *Haplopappus baylahuen* y *Haplopappus foliosus*. Para ello, se realizan experiencias con iguales condiciones de operación (tamaño de partícula, pH, concentración de metal y relación M/V) con el objetivo de poder comparar la biosorción de ambos metales en igualdad de condiciones. Los parámetros de trabajo se definen en base a los datos reportados en diversas investigaciones de biosorción de cobre y cadmio que utilizan un biosorbente elaborado en base a plantas, ver Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros reportados en diversas investigaciones de biosorción de Cu^{2+} y Cd^{2+} utilizando plantas.

Biomasa foliar	Familia	Metal	C_0 [mg/L]	M/V [g/L]	pH	T° [°C]	Rango t_p [μm]	t_e [min]	q_e [mg/g]	$q_{\text{máx}}$ [mg/g]	Referencias
<i>Agave sisalana</i>	<i>Asparagaceae</i>	Cd^{2+}	-	0,6	7	23	-	10	1,9	-	Dos Santos et al. (2011)
<i>Annona squamosa</i>	<i>Annonaceae</i>	Cu^{2+}	500	20	5,3	30	-	120	20,8	18,8	Babu et al. (2018)
<i>Araucaria heterophylla</i>	<i>Araucariaceae</i>	Cd^{2+}	100	20	5,5	30	70	120	1,3	9,3	Sarada et al. (2017)
<i>Solidago canadensis</i>	<i>Asteraceae</i>	Cd^{2+}	10	0,5	6	25	150	240	13,8	19,3	Zhang et al. (2018)
<i>Diplotaxis harra</i>	<i>Brassicaceae</i>	Cd^{2+}	100	2	6,5-7,5	25	<160	60	14,1	25,2	Tounsadi et al. (2015)
<i>Cassia fistula</i>	<i>Fabaceae</i>	Cd^{2+}	100	15	6	27	37	90	6,3	7,2	Imran et al. (2019)
<i>Mimosa pudica</i>	<i>Fabaceae</i>	Cd^{2+}	100	-	5	-	-	200-400	-	25,3	W. M. Chen et al. (2008)
		Cu^{2+}	100	-	5	-	-	200-400	-	22,7	
<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Lamiaceae</i>	Cu^{2+}	50-500	10	4	20	100	2	-	38,9	Ivanova et al. (2022)
<i>Cinnamomum camphora</i>	<i>Lauraceae</i>	Cu^{2+}	150	2	4	30	80	30	13,1	16,8	H. Chen et al. (2010)
<i>Myrica esculenta</i>	<i>Myricaceae</i>	Cu^{2+}	10	10	4	25	64	45	1,4	39,4	R. Kumar et al. (2023)
<i>Nordmann fir</i>	<i>Pinaceae</i>	Cd^{2+}	100	10	5	-	180-350	-	-	4,2	Serencam et al. (2008)
<i>Eriobotrya japonica</i>	<i>Rosaceae</i>	Cd^{2+}	30	4	6	30	<45	60	-	29,2	Al-Dujaili et al. (2012)
<i>Uncaria gambir</i>	<i>Rubiaceae</i>	Cu^{2+}	10	60	5	30	250	50	1,5	6,7	Tong et al. (2011)
<i>Verbascum thapsus</i>	<i>Scrophulariaceae</i>	Cu^{2+}	100	20	4	25	<2000	90	42,3	1,1	Nujkić et al. (2023)
<i>Phaleria macrocarpa</i>	<i>Thymelaeaceae</i>	Cd^{2+}	3000	10	6	-	450	30	-	24,8	Nasution et al. (2015)
<i>Foeniculum vulgare</i>	<i>Umbelliferae</i>	Cd^{2+}	100	10	4,3	40	300-100	50	9,3	13,9	Rao et al. (2010)

Para todas las experiencias se utiliza un pH de 4,5 que asegura, 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). Basándose en la información presentada en la Tabla 6, 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], un rango de tamaño de partícula (t_p) del biosorbente entre 150 [μm] y 425 [μm] (Arévalo, 2023), y un tiempo de contacto de 1440 [min] para asegurar que se alcance el equilibrio. Es importante destacar que los experimentos se realizan en triplicado para asegurar la consistencia de los resultados. La Tabla 7, resume las experiencias de biosorción realizadas.

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]
Screening	Cd^{2+} Cu^{2+}	<i>Leptocarpus rivularis</i>	100	4,5	10	150 - 425	1440
		<i>Haplopappus baylahuen</i>					
		<i>Haplopappus foliosus</i>					

4.6.2 Determinación de tamaño de partícula óptimo

El biosorbente y metal con el cual se obtienen mejores resultados en cuanto a la capacidad de retención y porcentaje de remoción es *Haplopappus baylahuen* y cadmio. Por consiguiente, en las siguientes experiencias se estudian los parámetros que afectan a la biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* (Bailahuén) como biosorbente.

Nuevamente, en función de los estudios previos de biosorción resumidos en la Tabla 6, se evalúan cuatro rangos de tamaño de partícula para la determinación de su valor óptimo: entre 53 - 150 [μm], 150 - 425 [μm], 425 - 850 [μm] y 850 - 2000 [μm]. Se analiza la retención y porcentaje de remoción de cadmio obtenidos por *Haplopappus baylahuen* en el equilibrio, bajo las mismas condiciones iniciales: concentración del metal de 100 [mg/L], pH de 4,5 y razón M/V de 10 [g/L]. Se emplea un tiempo de contacto de 1440 [min] para garantizar que se alcance el equilibrio. Para asegurar la consistencia de los resultados, se llevan a cabo los experimentos en triplicado. La Tabla 8, resume las experiencias de biosorción realizadas.

Tabla 8. Resumen de experiencia de determinación de tamaño de partícula óptimo.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
Tamaño de partícula óptimo	Cd^{2+}	<i>Haplopappus baylahuen</i>	100	4,5	10	53 – 150	1440
						150 – 425	
						425 – 850	
						850 – 2000	

4.6.3 Determinación de la razón M/V óptima

Para determinar la razón masa/volumen 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 Cd^{2+} de 100 [mg/L], un tiempo de contacto de 1440 [min], un rango de tamaño de partícula entre 425 y 850 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 la razón M/V igual a 2,5 [g/L], y un volumen de 100 [mL] para los demás casos. La Tabla 9, resume las experiencias de biosorción realizadas.

Tabla 9. Resumen de experiencia de razón de determinación de la razón M/V óptima.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
Razón M/V óptima	Cd^{2+}	<i>Haplopappus baylahuen</i>	100	4,5	2,5 – 5 – 7,5 – 10 – 15 – 20 – 30	425 – 850	1440

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 evaluar el efecto que tiene el tiempo de contacto dentro del proceso de biosorción se utiliza una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 [mg/L], una razón M/V de 10 [g/L], un rango de tamaño de partícula entre 425 - 850 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]. La Tabla 10, resume las experiencias de biosorción realizadas.

Tabla 10. Resumen de experiencia de determinación de cinética de biosorción.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
Cinética de biosorción	Cd^{2+}	<i>Haplopappus baylahuen</i>	100	4,5	10	425 – 850	5 – 10 – 15 – 30 – 60 – 90 – 120 – 150 – 1440

4.6.5 Determinación de las isothermas de adsorción

Para la obtención de las isothermas 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 Cd^{2+} en el proceso de biosorción con *Haplopappus baylahuen*, se utiliza un rango de tamaño de partícula entre 425 y 850 [μm], una razón M/V de 10 [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), utilizando las concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 [mg/L]. La Tabla 11, resume las experiencias de biosorción realizadas.

Tabla 11. Resumen de experiencia de determinación de isothermas de adsorción.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango t_p [μm]	Tiempo de contacto [min]
Isothermas de adsorción	Cd^{2+}	<i>Haplopappus baylahuen</i>	10 – 20 – 30 –	4,5	10	425 – 850	120
			40 – 50 – 60 –				
			70 – 80 – 90 –				
			100				

Finalmente, en la Tabla 12 se resumen todas las experiencias de este estudio.



Tabla 12. Resumen de las experiencias de biosorción.

Experiencia	Metal	Biosorbentes	C_0 [mg/L]	pH	Razón M/V [g/L]	Rango tp [μm]	Tiempo de contacto [min]
Screening	Cd^{2+} Cu^{2+}	<i>Leptocarpus</i> <i>rivularis</i>	100	4,5	10	150 – 425	1440
		<i>Haplopappus</i> <i>baylahuen</i>					
		<i>Haplopappus</i> <i>foliosus</i>					
Tamaño de partícula óptimo	Cd^{2+}	<i>Haplopappus</i> <i>baylahuen</i>	100	4,5	10	53 – 150	1440
						150 – 425	
						425 – 850	
						850 – 2000	
Razón M/V óptima	Cd^{2+}	<i>Haplopappus</i> <i>baylahuen</i>	100	4,5	2,5	425 – 850	1440
					5		
					7,5		
					10		
					15		
					20		
					30		
Cinética de biosorción	Cd^{2+}	<i>Haplopappus</i> <i>baylahuen</i>	100	4,5	10	425 – 850	5
							10
							15
							30
							60
							90
							120
							150
							1440
Isotermas de adsorción	Cd^{2+}	<i>Haplopappus</i> <i>baylahuen</i>	10	4,5	10	425 – 850	120
			20				
			30				
			40				
			50				
			60				
			70				
			80				
			90				
			100				

5 RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias descritas en la sección 4.6, los cuales son luego analizados y discutidos en la siguiente sección.

5.1 Determinación de biosorbente y metal a estudiar (screening)

5.1.1 Biosorción de cobre

La Tabla 13, contiene los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cu^{2+} , utilizando como biosorbente *Haplopappus baylahuen*, *Leptocarpha rivularis* y *Haplopappus foliosus*. Las condiciones experimentales incluyen una concentración inicial de Cu^{2+} igual a 100 [mg/L], una razón M/V de 10 [g/L], un rango de tamaño de partículas entre 150 y 425 [μm], un tiempo de contacto de 1440 [min], un pH de $4,5 \pm 0,1$ y una temperatura de $20,0 \pm 0,9$ [$^{\circ}\text{C}$].

Tabla 13. Resultados experimentales, screening Cu^{2+} ($C_0=100$ [mg/L], $M/V=10$ [g/L], $t_p=150-425$ [μm], $t=1440$ [min], pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^{\circ}=20,0 \pm 0,9$ [$^{\circ}\text{C}$]).

Biosorbente	C ₀ experimental [mg/L]	C _e [mg/L]	C _e promedio ± desviación estándar [mg/L]	q _e [mg/g]	q _e promedio ± desviación estándar [mg/g]	Remoción [%]	Remoción promedio ± desviación estándar [%]
<i>Haplopappus baylahuen</i>	96,4	24,1	23,8 ± 0,5	7,2	7,3 ± 0,1	75,0	75,3 ± 0,5
		24,1		7,2		75,1	
		23,2		7,3		76,0	
<i>Leptocarpha rivularis</i>		29,5	29,8 ± 0,3	6,7	6,7 ± 0,0	69,5	69,1 ± 0,3
		29,8		6,7		69,1	
		30,1		6,6		68,8	
<i>Haplopappus foliosus</i>		87,7	89,2 ± 1,7	0,9	0,7 ± 0,2	9,1	7,5 ± 1,7
		88,9		0,8		7,8	
		91,0		0,5		5,7	

5.1.2 Biosorción de cadmio

La Tabla 14 contiene los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} , utilizando como biosorbente *Haplopappus baylahuen*, *Leptocarpha rivularis* y *Haplopappus foliosus*. Las condiciones experimentales incluyen una concentración inicial de Cd^{2+} igual a 100 [mg/L], una razón M/V de 10 [g/L], un rango de tamaño de partículas entre 150 y 425 [μm], un tiempo de contacto de 1440 [min], un pH de $4,5 \pm 0,1$ y una temperatura de $19,7 \pm 0,8$ [$^{\circ}\text{C}$].

Tabla 14. Resultados experimentales, screening Cd^{2+} ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t_p=150-425 [\mu\text{m}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 1,0$ y $T^\circ=19,7 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$).

Biosorbente	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]	Remoción [%]	Remoción promedio $\pm$ desviación estándar [%]
<i>Haplopappus baylahuen</i>	110,3	12,6	$13,4 \pm 1,2$	9,8	$9,7 \pm 0,1$	88,6	$87,8 \pm 1,1$
		14,5		9,6		86,8	
		12,2		9,8		89,0	
		14,4		9,6		86,9	
<i>Leptocarpha rivularis</i>		33,8	$32,5 \pm 1,5$	7,7	$7,8 \pm 0,1$	69,4	$70,5 \pm 1,3$
		30,9		7,9		72,0	
		32,9		7,7		70,2	
<i>Haplopappus foliosus</i>	118,8	63,6	$65,3 \pm 1,5$	5,5	$5,3 \pm 0,2$	46,5	$45,0 \pm 1,3$
		66,5		5,2		44,1	
		65,9		5,3		44,5	

5.2 Determinación del tamaño de partícula óptimo

La Tabla 15 presenta los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente, conforme a los intervalos de tamaño de partícula establecidos previamente: 53 a 150 $[\mu\text{m}]$, 150 a 425 $[\mu\text{m}]$, 425 a 850 $[\mu\text{m}]$, y 850 a 2000 $[\mu\text{m}]$. Las condiciones experimentales incluyen una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 $[\text{mg/L}]$, una razón M/V de 10 $[\text{g/L}]$, un tiempo de contacto de 1440 $[\text{min}]$, un pH de $4,5 \pm 0,1$, y una temperatura de $18,6 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$.

Tabla 15. Resultados experimentales, determinación del tamaño de partícula óptimo ($C_0=100[\text{mg/L}]$, $M/V=10 [\text{g/L}]$, $t=1440 [\text{min}]$, pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^\circ=18,6 \pm 0,8 [^\circ\text{C}]$).

Rango t_p [μm]	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]	Remoción [%]	Remoción promedio $\pm$ desviación estándar [%]
53 - 150	103,1	25,5	$26,5 \pm 2,5$	7,9	$7,8 \pm 0,2$	75,6	$74,7 \pm 2,4$
		29,3		7,5		72,0	
		24,6		8,0		76,5	
150 - 425		19,5	$19,3 \pm 3,3$	8,5	$8,5 \pm 0,3$	81,4	$81,5 \pm 3,2$
		22,6		8,2		78,4	
		16,0		8,9		84,7	
425 - 850		21,7	$17,1 \pm 4,2$	8,3	$8,8 \pm 0,4$	79,3	$83,7 \pm 4,0$
		16,0		8,9		84,7	
		13,5		9,1		87,1	
850 - 2000		20,5	$25,1 \pm 5,8$	8,4	$8,0 \pm 0,6$	80,4	$76,0 \pm 5,5$
		31,6		7,3		69,8	
		23,3		8,1		77,8	

5.3 Determinación de la razón M/V óptima

La Tabla 16 presenta los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente, con variaciones en las razones M/V. Las condiciones experimentales de los ensayos incluyen una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 [mg/L], un rango de tamaño de partículas entre 425 y 850 [μm], un tiempo de contacto de 1440 [min], un pH de $4,5 \pm 0,1$, y una temperatura de $19,8 \pm 0,8$ [$^{\circ}\text{C}$].

Tabla 16. Resultados experimentales, determinación de la razón M/V óptima ($C_0=100$ [mg/L], $t_p=425$ -850 [μm], $t=1440$ [min], pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^{\circ}=19,8 \pm 0,8$ [$^{\circ}\text{C}$]).

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]	Remoción [%]	Remoción promedio $\pm$ desviación estándar [%]
2,5		40,4	$41,0 \pm 0,8$	23,4	$23,2 \pm 0,3$	59,1	$58,5 \pm 0,8$
		40,8		23,3		58,8	
		41,9		22,8		57,7	
5		20,3	$19,7 \pm 0,7$	15,7	$15,8 \pm 0,1$	79,5	$80,1 \pm 0,7$
		19,8		15,8		80,0	
		19,0		16,0		80,8	
7,5		13,0	$13,0 \pm 0,6$	11,5	$11,5 \pm 0,1$	86,9	$86,8 \pm 0,6$
		12,4		11,5		87,5	
		13,7		11,4		86,2	
10	98,9	10,2	$9,6 \pm 0,7$	8,9	$8,9 \pm 0,1$	89,7	$90,3 \pm 0,7$
		8,8		9,0		91,1	
		9,8		8,9		90,1	
15		6,7	$6,8 \pm 0,3$	6,2	$6,1 \pm 0,0$	93,3	$93,1 \pm 0,4$
		6,6		6,2		93,3	
		7,2		6,1		92,7	
20		6,3	$6,3 \pm 0,0$	4,6	$4,6 \pm 0,0$	93,7	$93,7 \pm 0,0$
		6,2		4,6		93,7	
		6,2		4,6		93,7	
30		5,3	$5,6 \pm 0,3$	3,1	$3,1 \pm 0,0$	94,6	$94,4 \pm 0,3$
		5,8		3,1		94,1	
		5,5		3,1		94,4	

5.4 Determinación de la cinética de biosorción

La Tabla 17 presenta los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente, a diferentes tiempos de contacto. Las condiciones experimentales de los ensayos incluyen una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 [mg/L], un rango de tamaño de partículas entre 425 y 850 [μm], una razón M/V de 10 [g/L], un pH de $4,5 \pm 0,1$, y una temperatura de $20,3 \pm 0,2$ [$^{\circ}\text{C}$].

Tabla 17. Resultados experimentales, determinación de cinética de biosorción ($C_0=100$ [mg/L], $t_p=425$ -850 [μm], $M/V=10$ [g/L], pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^{\circ}=20,3 \pm 0,2$ [$^{\circ}\text{C}$]).

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]	Remoción [%]	Remoción promedio $\pm$ desviación estándar [%]
0	98,9	-	0	-	0	-
5	42,5	$41,8 \pm 0,8$	5,6	$5,7 \pm 0,1$	57,0	$57,8 \pm 0,8$
	41,8		5,7		57,7	
	40,9		5,8		58,6	
10	29,8	$29,7 \pm 0,2$	6,9	$6,9 \pm 0,0$	69,8	$70,0 \pm 0,2$
	29,4		7,0		70,3	
	29,8		6,9		69,9	
15	26,5	$25,3 \pm 1,0$	7,2	$7,4 \pm 0,1$	73,3	$74,4 \pm 1,0$
	24,6		7,4		75,1	
	25,0		7,4		74,8	
30	21,4	$21,8 \pm 0,7$	7,8	$7,7 \pm 0,1$	78,4	$78,0 \pm 0,7$
	21,4		7,8		78,3	
	22,5		7,6		77,2	
60	17,3	$18,8 \pm 1,3$	8,2	$8,0 \pm 0,1$	82,5	$81,0 \pm 1,3$
	19,3		8,0		80,5	
	19,7		7,9		80,1	
90	13,4	$14,8 \pm 1,2$	8,6	$8,4 \pm 0,1$	86,5	$85,0 \pm 1,3$
	15,7		8,3		84,2	
	15,4		8,4		84,5	
120	14,2	$14,3 \pm 0,6$	8,5	$8,5 \pm 0,1$	85,6	$85,6 \pm 0,6$
	13,8		8,5		86,1	
	14,9		8,4		85,0	
150	13,3	$13,5 \pm 0,2$	8,6	$8,5 \pm 0,0$	86,5	$86,3 \pm 0,2$
	13,5		8,5		86,4	
	13,7		8,5		86,1	
1440	11,8	$11,3 \pm 0,4$	8,7	$8,8 \pm 0,0$	88,1	$88,6 \pm 0,4$
	11,1		8,8		88,8	
	11,0		8,8		88,9	

5.5 Determinación de las isotermas de adsorción

La Tabla 18 presenta los resultados obtenidos de los experimentos de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus baylahuen* como biosorbente, a diferentes concentraciones iniciales. Las condiciones experimentales de los ensayos incluyen un rango de tamaño de partículas entre 425 y 850 μm , tiempo de contacto de 120 [min], una razón M/V de 10 [g/L], pH de $4,5 \pm 0,1$, y una temperatura de $21,5 \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$.

Tabla 18. Resultados experimentales, determinación de las isotermas de adsorción ($t_p=425-850$ μm , $M/V=10$ [g/L], $t=120$ [min], pH de $4,5 \pm 0,1$ y $T^{\circ}=21,5 \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$).

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]
0	0	0,0	-	0,0	-
10	10,3	0,6	$0,7 \pm 0,0$	1,0	$1,0 \pm 0,0$
		0,7		1,0	
		0,7		1,0	
20	18,2	1,5	$1,4 \pm 0,1$	1,7	$1,7 \pm 0,0$
		1,3		1,7	
		1,3		1,7	
30	27,8	2,2	$2,3 \pm 0,1$	2,6	$2,6 \pm 0,0$
		2,4		2,5	
		2,2		2,6	
40	37,8	3,1	$3,1 \pm 0,0$	3,5	$3,5 \pm 0,0$
		3,2		3,5	
		3,2		3,5	
50	42,4	4,3	$4,1 \pm 0,2$	3,8	$3,8 \pm 0,0$
		4,0		3,8	
		3,9		3,8	
60	53,5	5,9	$5,5 \pm 0,3$	4,8	$4,8 \pm 0,0$
		5,2		4,8	
		5,5		4,8	
70	68,6	7,5	$7,0 \pm 0,5$	6,1	$6,2 \pm 0,1$
		6,9		6,2	
		6,5		6,2	
80	71,2	10,4	$9,6 \pm 0,7$	6,1	$6,2 \pm 0,1$
		9,0		6,2	
		9,4		6,2	
90	83,2	11,0	$11,4 \pm 0,4$	7,2	$7,2 \pm 0,0$
		11,6		7,2	
		11,7		7,2	
100	93,0	12,2	$13,2 \pm 0,9$	8,1	$8,0 \pm 0,1$
		13,9		7,9	
		13,5		7,9	

6 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

6.1 Selección del biosorbente y metal a estudiar (screening)

El primer paso de esta investigación consiste en identificar cuál de los tres biosorbentes (*Haplopappus baylahuen*, *Leptocarpha rivularis* y *Haplopappus foliosus*) presenta la mayor capacidad de remoción de Cd^{2+} o Cu^{2+} . Luego, con el par metal y biosorbente elegido se determinan los parámetros que optimizan el proceso de biosorción.

Con el propósito de garantizar la comparabilidad de las capacidades de remoción, las experiencias se realizan bajo las mismas condiciones experimentales: una concentración inicial de 100 [mg/L], una razón M/V 10 [g/L], un rango de tamaño de partículas entre 150 y 425 [μm], un tiempo de contacto de 1440 [min], un pH de $4,5 \pm 1,0$ y temperatura ambiente.

En términos globales, tanto *Haplopappus baylahuen* como *Leptocarpha rivularis* demuestran resultados satisfactorios en la remoción de los metales de interés. Para *Haplopappus baylahuen* se alcanza una retención promedio máxima de 9,7 [mg/g] y 7,3 [mg/g] para el cadmio y cobre, respectivamente. Por otro lado, *Leptocarpha rivularis* exhibe valores muy similares para ambos metales, con una retención promedio máxima de 7,8 [mg/g] para el cadmio y 6,7 [mg/g] para el cobre. En contraste, *Haplopappus foliosus* muestra una retención significativamente menor, con 5,3 [mg/g] y 0,7 [mg/g] para el cadmio y cobre, respectivamente, lo que lleva a descartar este biosorbente.

Además, la Figura 15 ilustra los porcentajes de remoción promedio para cada uno de los biosorbentes evaluados, junto con su intervalo de confianza para la media, calculado según la distribución de t-Student.

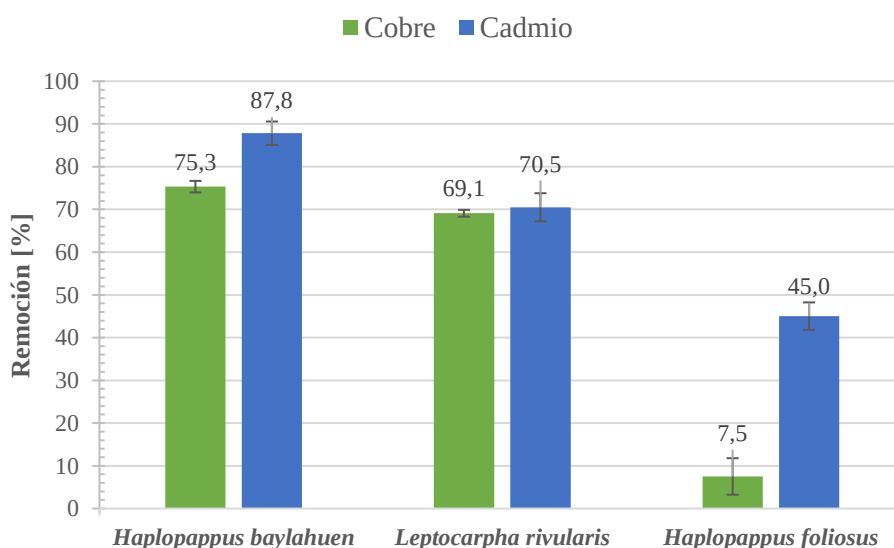


Figura 15. Remoción máxima de cobre y cadmio presentada por los biosorbentes estudiados. Las barras de error indican el intervalo de confianza para la media poblacional considerando una distribución de t-Student ($p < 0,05$).

En la Figura 15, se evidencia que *Haplopappus baylahuen* muestra mejores resultados en la remoción de ambos metales. Para el cobre, logra una remoción promedio de 75,3%, mientras que para el cadmio alcanza una remoción del 87,8%. Aunque este biosorbente exhibe un rendimiento satisfactorio en la remoción de cobre, con un nivel de confianza del 95%, se evidencian diferencias significativas entre la remoción de cadmio y cobre, lo que permite afirmar que la eficacia es ligeramente mayor en el caso del cadmio. En base a esto, se determina que *Haplopappus baylahuen* y Cd^{2+} conforman el par metal-biosorbente de mejor rendimiento, cuyos parámetros son optimizados en las siguientes secciones.

6.2 Selección del tamaño de partícula óptimo

El siguiente objetivo de esta investigación es determinar el tamaño de partícula óptimo para el proceso de biosorción en cuestión. Nuevamente, para asegurar la comparabilidad de los resultados, las experiencias se realizan bajo las mismas condiciones: una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 [mg/L], una razón M/V de 10 [g/L], un tiempo de contacto de 1440 [min], un pH de $4,5 \pm 0,1$, y una temperatura de $18,6 \pm 0,8$ [°C]. Los resultados de la retención promedio para los cuatro rangos de tamaño de partícula (53-150 [μm], 150-425 [μm], 425-850 [μm], y 850-2000 [μm]), se ilustran en la Figura 16.

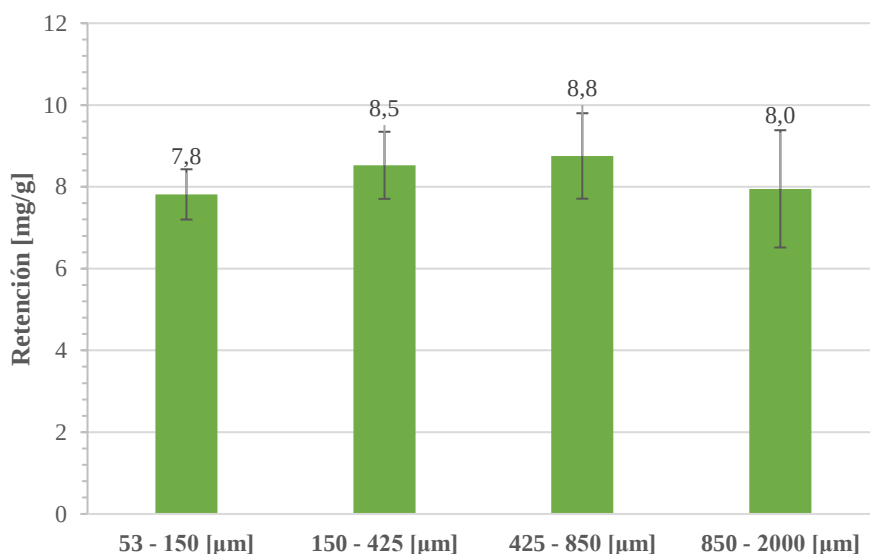


Figura 16. Efecto del tamaño de partícula en la retención de cadmio. Las barras de error indican el intervalo de confianza para la media poblacional considerando una distribución de *t*-Student ($p < 0,05$).

En la Figura 16, al analizar el intervalo de confianza de la media poblacional, se observa la inexistencia de diferencias significativas entre los cuatro rangos de tamaño de partículas analizados, no se logra establecer una relación clara entre el área de biosorción y la capacidad de retención del metal. Teóricamente, se esperaría que una disminución en el tamaño de partícula conduzca a un aumento en la capacidad de retención debido a una mayor área superficial y mejor accesibilidad a los sitios activos, sin embargo, la ausencia de una tendencia se puede atribuir a la formación de aglomeraciones entre las partículas del biosorbente en los rangos de tamaño más pequeños, es decir, entre 53 y 150 [μm], y entre 150 y 425 [μm]. Esta condición provoca que no se cumpla con el comportamiento predicho por la teoría, y el biosorbente

con tamaño de partículas entre 53 y 150 $[\mu\text{m}]$ exhiba la menor capacidad de retención promedio, con un valor de 7,8 $[\text{mg/g}]$.

Finalmente, basándose en estos resultados obtenidos y considerando que los tamaños de partícula más grandes facilitan la manipulación, producen menor obstrucción de equipos, reducen las pérdidas por manipulación y los costos de procesamiento y facilitan el filtrado, se selecciona el tamaño entre 425-850 $[\mu\text{m}]$ como óptimo para los experimentos subsiguientes, presentando una retención promedio de 8,8 $[\text{mg/g}]$.

6.3 Selección de la razón M/V óptima

Continuando con la optimización de parámetros, en la Figura 17 se presentan los resultados de los experimentos de biosorción a distintos valores de la razón masa sobre volumen: 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20 y 30 $[\text{g/L}]$, realizados bajo las mismas condiciones: una concentración inicial de 100 $[\text{mg/L}]$, un rango de tamaño de 425-850 $[\mu\text{m}]$, un tiempo de contacto de 1440 $[\text{min}]$, un pH de $4,5 \pm 0,1$ y una temperatura de $19,8 \pm 0,8$ $[\text{°C}]$. Cada valor está acompañado de su error relativo estándar, que no supera el 5%, lo que indica una alta precisión y buena reproducibilidad de las mediciones experimentales.

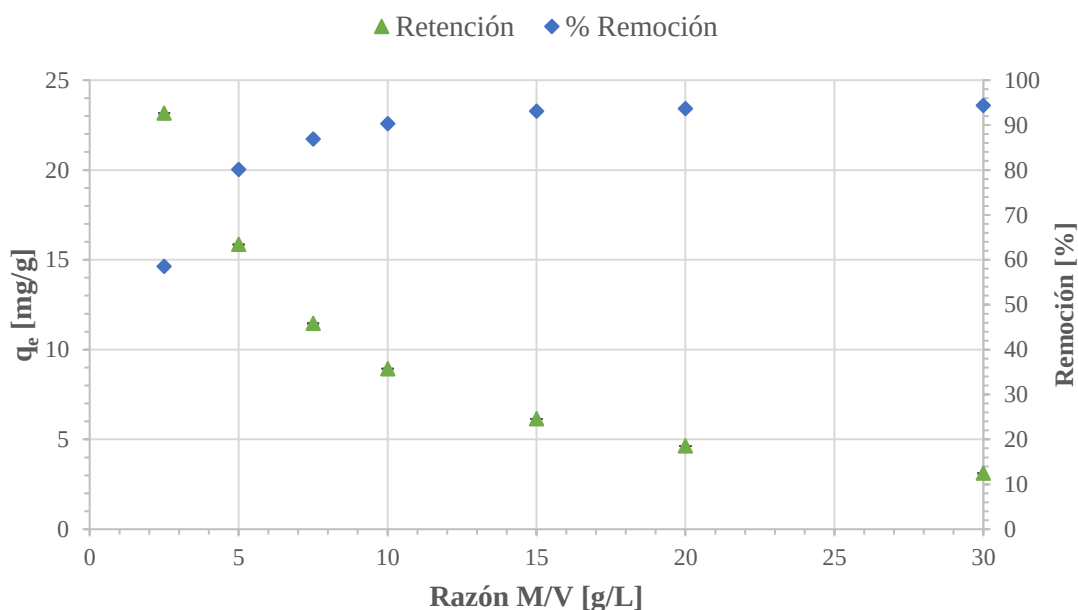


Figura 17. Efecto de la razón M/V en la retención y remoción de cadmio.

En la Figura 17, se observa que al aumentar la razón M/V, se incrementa la remoción del metal, mientras que disminuye la retención. Además, se aprecia que a partir de los 15 $[\text{g/L}]$, el porcentaje de remoción y la capacidad de retención presentan pequeñas variaciones, alcanzando una remoción promedio máxima de 94,4% cuando la razón M/V es de 30 $[\text{g/L}]$.

A pesar de esto, para los siguientes experimentos, se opta por una razón M/V de 10 $[\text{g/L}]$, que presenta una retención y remoción promedio de 8,9 $[\text{mg/g}]$ y 90,3%, respectivamente. Esta elección se fundamenta en la poca conveniencia de triplicar la masa de biosorbente para obtener solo un mínimo incremento del 4,5% en

la remoción de cadmio, además de considerar que a razones M/V superiores a 10 [g/L], se presentan complicaciones para filtrar la muestra, requiriendo un pretratamiento en la centrifuga para retirar el exceso de sólidos suspendidos.

6.4 Cinética de biosorción

Después de seleccionar el par biosorbente - metal y definir los parámetros óptimos de tamaño de partícula y razón M/V, se realiza la determinación de la cinética de biosorción, evaluando los tiempos de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 1440 [min], manteniendo constantes las condiciones de trabajo: una concentración inicial de 100 [mg/L], un rango de tamaño de partícula entre 425-800 [μm], una razón M/V de 10 [g/L], un pH de $4,5 \pm 0,1$ y una temperatura de $20,3 \pm 0,2$ [$^{\circ}\text{C}$]. A través de este estudio, se determina el tiempo óptimo de biosorción y se ilustra el comportamiento de la velocidad de adsorción.

Las Figuras 18 y 19, muestran la evolución de la retención de Cd^{2+} por parte de *Haplopappus baylahuen* en función del tiempo.

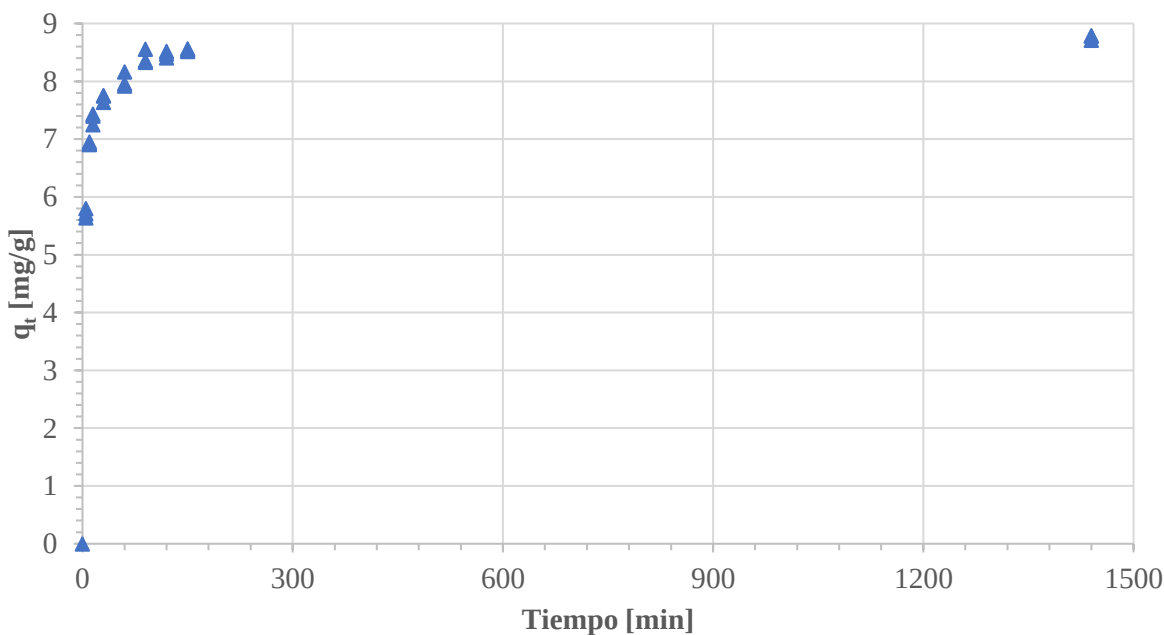


Figura 18. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min], utilizando *Haplopappus baylahuen*.

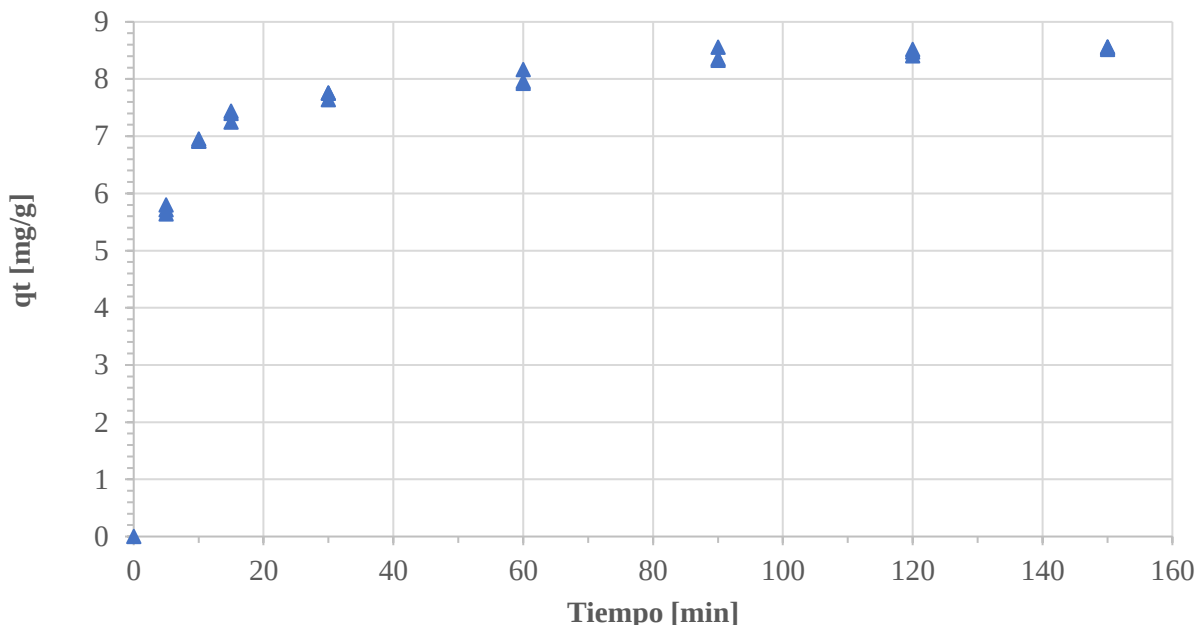


Figura 19. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min], utilizando *Haplopappus baylahuen*.

A partir de las figuras presentadas, se observa una tendencia general para la remoción de cadmio desde la solución. Durante los primeros 30 [min], la adsorción es rápida, evidenciada por un notable incremento en la retención del metal, llegando a un valor de 7,7 [mg/g], lo cual también se refleja en la pronunciada pendiente de la curva, atribuible a la abundancia de sitios activos en la superficie del biosorbente, y a medida que estos se van ocupando, la velocidad de adsorción disminuye.

Además, a partir de los 90 [min], no se observan aumentos significativos en la retención, indicando la proximidad al equilibrio. Por otro lado, aunque la capacidad máxima de retención alcanza los 8,8 [mg/g] a los 1440 [min], no resulta conveniente utilizar este tiempo de equilibrio, ya que al compararlo con la retención a los 120 [min], que es de 8,5 [mg/g], se aprecia una variación en la retención de un 4,1%, lo que no justifica aumentar el tiempo de adsorción 12 veces por un incremento tan pequeño en la capacidad de retención. Por lo tanto, se establece como tiempo de equilibrio: 120 [min].

Además del análisis anterior, los datos experimentales son ajustados a los modelos matemáticos cinéticos, detallados en la sección 3.4.4, específicamente los modelos de Lagergren (ecuación 15) y el modelo de Ho y McKay (ecuación 17), ampliamente aplicados para la descripción de sistemas de adsorción discontinuos por lotes. Para obtener los parámetros que definen estos modelos teóricos, se utiliza regresión no lineal con el método GRG Nonlinear de la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, minimizando la suma de errores cuadrados entre la retención experimental y la predicha por el modelo. Una vez obtenidos los parámetros correspondientes a cada modelo, estos se validan utilizando el software estadístico Minitab. Finalmente, se evalúa la bondad del ajuste a los datos experimentales mediante la comparación de los indicadores estadísticos descritos en la sección 3.4.5.

En este contexto, la Tabla 19 contiene las expresiones de cada modelo junto con los respectivos parámetros que mejor se ajustan a los datos experimentales.

Tabla 19. Ecuaciones de los modelos cinético para la adsorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*.

Modelo de Lagergren	Modelo de Ho y McKay
$q_t = 8,245 \cdot (1 - e^{-0,207t})$	$q_t = \frac{3,351 \cdot t}{1 + 0,389 \cdot t}$

A continuación, se aplican los modelos de la Tabla 19 a los datos experimentales y se elaboran las gráficas que representan la retención en función del tiempo, limitando los tiempos de contacto a menos de 150 [min] para facilitar el análisis. Sin embargo, en el Anexo 1 se incluyen las gráficas de la cinética de biosorción para el conjunto completo de tiempos de contacto.

6.4.1 Modelo de pseudo primer orden o Lagergren

Uno de los modelos más utilizados para describir la cinética de biosorción es el modelo de Lagergren, presentado en la Figura 20.

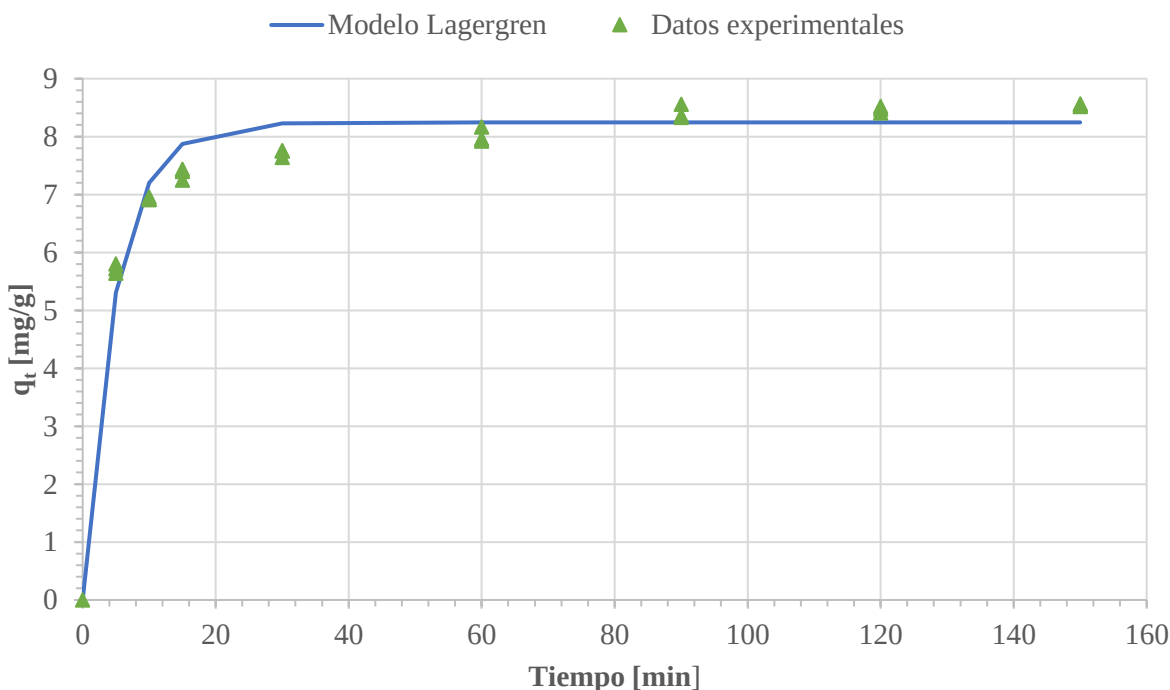


Figura 20. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min]: Modelo de Lagergren.

En términos generales, se observa que el modelo no se ajusta completamente a los datos experimentales, lo cual se refleja en un error cuadrático de 3,880. Aunque el modelo muestra un buen ajuste en los primeros 10 [min] debido a la alta disponibilidad de sitios activos, entre los 10 y 60 [min], la capacidad de retención

es sobrestimada. A partir de los 90 [min], la retención se subestima, alcanzando un valor de equilibrio teórico de 8,245 [mg/g], menor al registrado experimentalmente de 8,763 [mg/g]. Esto se debe a que el modelo de Lagergren asume que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos disponibles, lo que implica una rápida llegada al equilibrio.

Por lo tanto, aunque este modelo es adecuado para describir las etapas iniciales del proceso, es necesario evaluar otro modelo que se ajuste mejor a la totalidad de los datos para obtener una descripción más precisa de la cinética de biosorción.

6.4.2 Modelo de pseudo segundo orden o de Ho y McKay

Por otro lado, el modelo de Ho y McKay parece describir de manera más adecuada los datos experimentales, como se muestra en la Figura 21.

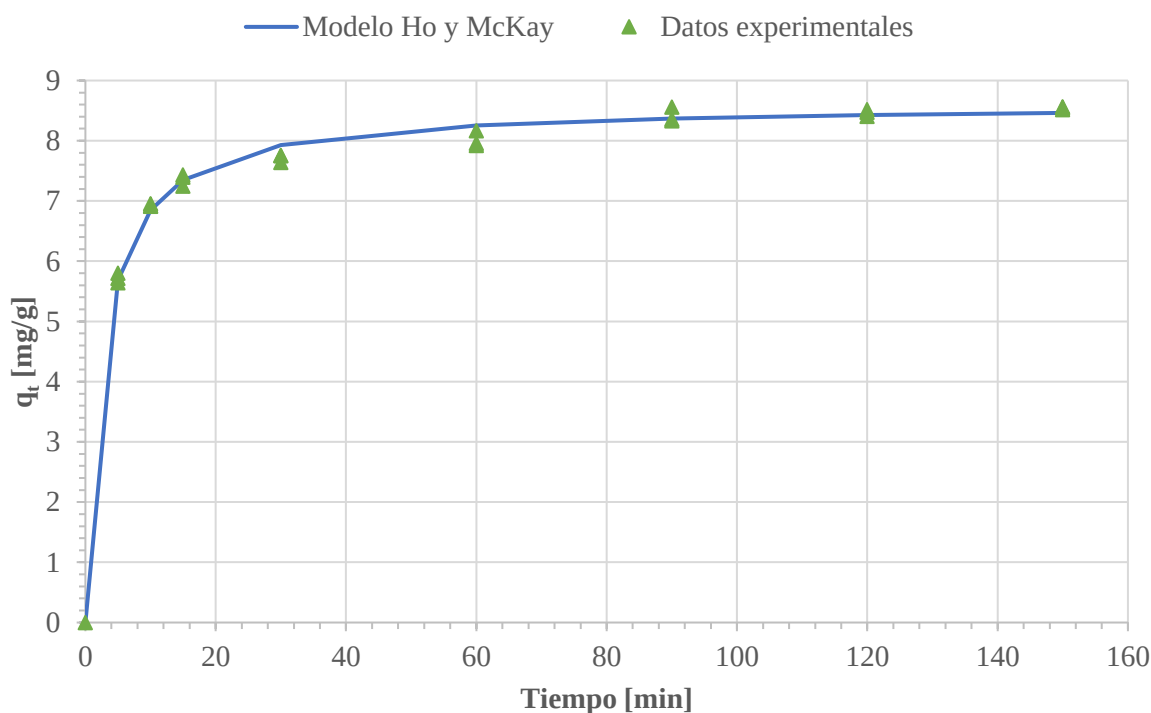


Figura 21. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 150 [min]: Modelo de Ho y McKay.

En la figura, se observa que el ajuste del modelo a los datos experimentales es considerablemente mejor que en el caso anterior, con un error cuadrático de 0,563. Visualmente, se aprecia una concordancia entre los datos experimentales y los del modelo durante la mayor parte del período de tiempo evaluado, aunque entre los 30 y 60 [min] hay una leve sobreestimación. Además, se observa una subestimación de la retención en el equilibrio, que tiene un valor de 8,592 [mg/g]. Esta diferencia puede atribuirse a errores propios en el ajuste del modelo, como la posibilidad de que el valor óptimo de los parámetros encontrados por Solver sea un mínimo local en lugar de un mínimo global.

6.4.3 Comparación de los modelos cinéticos

Para finalizar el análisis de los modelos cinéticos, se realiza una comparación de los parámetros estadísticos para evaluar la bondad de los ajustes realizados. La Tabla 20 resume los parámetros cinéticos obtenidos para cada modelo, junto con sus respectivos indicadores estadísticos.

Tabla 20. Parámetros de los modelos cinéticos con sus respectivos indicadores estadísticos.

Modelo	Parámetros	SSE	R^2	R^2_{adj}	χ^2
Experimental	q_e [mg/g]	8,763			
Lagergren	q_e [mg/g]	8,245	3,880	0,952	0,948
	k_1 [min^{-1}]	0,207			
Ho y McKay	q_e [mg/g]	8,607	0,563	0,993	0,070
	k_2 [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$]	0,045			

Con respecto al análisis de la información contenida en la Tabla 20, se observa que el modelo de Ho y McKay presenta un mejor ajuste a los datos experimentales. Esto se justifica porque tiene una suma de errores cuadráticos (SSE) de 0,563, que es menor que la del modelo de Lagergren que presenta un SSE de 3,880. Además, el modelo de Ho y McKay exhibe valores de R^2 y R^2_{adj} más cercanos a 1, así como un valor de χ^2 más próximo a 0.

Por lo tanto, considerando el análisis cualitativo y cuantitativo, se determina que el modelo de Ho y McKay describe de manera más precisa el proceso de biosorción en estudio. A diferencia del modelo de Lagergren, este modelo presenta una dinámica más compleja para alcanzar el equilibrio, donde la velocidad de ocupación de los sitios activos es proporcional al cuadrado del número de sitios no ocupados, y estos son proporcionales a la fracción de los iones metálicos adsorbidos, logrando predecir el comportamiento en todo el rango de adsorción. La etapa limitante es la quimiosorción, implicando que la velocidad es más dependiente de la disponibilidad de los sitios (Ho & McKay, 2000). La Figura 22 contiene los datos experimentales y los ajustes obtenidos con ambos modelos, donde se aprecia el mejor ajuste del modelo de Ho y McKay.

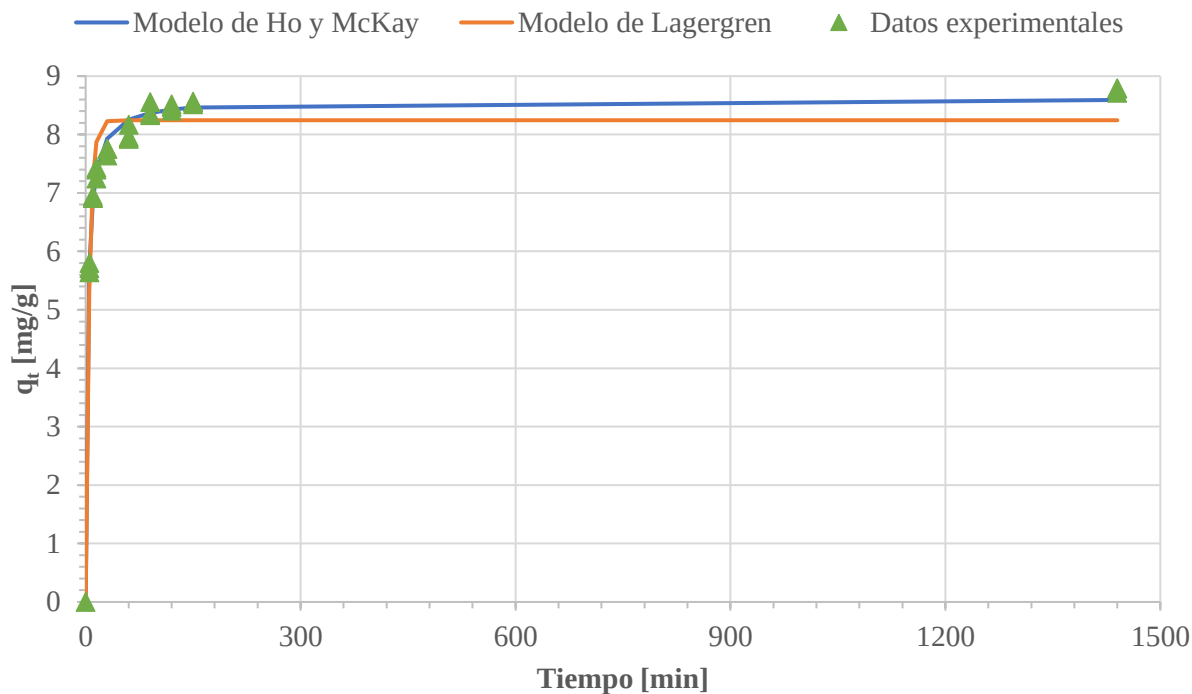


Figura 22. Modelos cinéticos de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*.

Finalmente, se realiza un análisis de residuos y un análisis de varianza (ANOVA) para ambos modelos con el fin de evaluar la posibilidad de realizar inferencias, sin embargo, se encuentra que los residuos no presentan un promedio cercano a 0, no son independientes entre sí (coeficiente de correlación cercano a 1), su varianza no es constante y no presentan una distribución normal. Además, el análisis de la varianza indica una falta de ajuste, lo que impide asegurar la aleatoriedad y distribución normal necesarias para obtener los intervalos de confianza y predicción. El análisis realizado se valida utilizando el software Minitab.

Aunque la falta de ajuste detectada por el ANOVA sugiere que el modelo podría no realizar inferencias precisas sobre los efectos de las variables predictoras en la variable de respuesta, se reafirma que el modelo escogido tiene una buena capacidad predictiva para los datos en este contexto específico, ya que los estadígrafos obtenidos son muy favorables y el modelo se ajusta bien fenomenológicamente.

6.5 Isotermas de adsorción

Como último paso de esta investigación, se determinan las isotermas de equilibrio. Se llevan a cabo experimentos utilizando concentraciones iniciales de Cd^{2+} de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L , una razón M/V de 10 g/L , un rango de tamaño de partícula entre 425 y 850 μm , un tiempo de equilibrio de 120 min , y un pH de $4,5 \pm 0,1$.

La Figura 23 contiene la gráfica de los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente en el proceso de biosorción de Cd^{2+} , utilizando como biosorbente *Haplopappus Baylahuen*. Los datos incluyen su respectivo

error relativo, que no supera el 5%, lo que indica que las mediciones experimentales son consistentes y fiables.

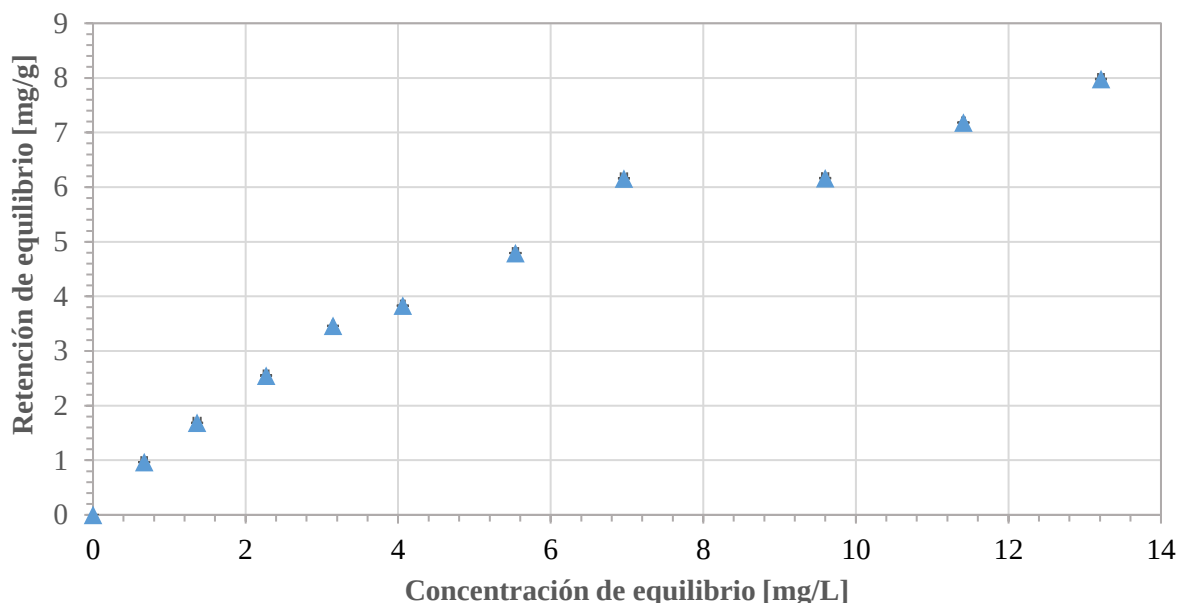


Figura 23. Isoterma de equilibrio experimental de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*.

Se observa que hasta una concentración cercana a los 5,5 [g/L] la curva es cóncava con respecto al eje de abscisas, lo que indica que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente hasta alcanzar una meseta, producto del llenado de la monocapa. Luego, se evidencia un aumento en la capacidad de adsorción debido a la formación de capas superiores. Según el comportamiento descrito por Giles et al. (1960), esta isoterma se clasifica como tipo L y recae en la subcategoría L3 o L4; sin embargo, para poder discernir entre estas dos últimas subcategorías, se requiere evaluar el sistema con concentraciones iniciales más elevadas.

Además, los datos experimentales son ajustados a los modelos matemáticos de isothermas presentados en la sección 3.4.3, estos corresponden al modelo de Langmuir (ecuación 6), Freundlich (ecuación 9) y BET (ecuación 11). Para obtener los parámetros que definen estos modelos, se utiliza regresión no lineal con el método GRG Nonlinear de la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, minimizando la suma de errores cuadrados entre la retención experimental y la predicha por el modelo. Posteriormente, se evalúa la bondad del ajuste a los datos experimentales mediante la comparación de los parámetros estadísticos descritos en la sección 3.4.5, el diseño completamente al azar por bloques y un análisis de diferencias mínimas significativas.

En este contexto, la Tabla 21 contiene las expresiones de cada modelo junto con los parámetros que mejor se ajustan a los datos experimentales.

Tabla 21. Ecuaciones de los modelos de isoterma para la adsorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*.

Isoterma de Langmuir	$q_e = \frac{1,315 \cdot C_e}{1 + 0,092 \cdot C_e}$
Isoterma de Freundlich	$q_e = 1,556 \cdot C_e^{\frac{1}{1,569}}$
Isoterma de BET	$q_e = \frac{2,427 \cdot C_e \cdot [1 - 5 \cdot (0,076 \cdot C_e)^4 + 4 \cdot (0,076 \cdot C_e)^5]}{(1 - 0,076 \cdot C_e) \cdot [1 + 0,662 \cdot C_e - 9,697 \cdot (0,076 \cdot C_e)^5]}$

Luego, se grafica la retención de equilibrio en función de la concentración de equilibrio obtenida experimentalmente y la predicha por cada modelo.

6.5.1 Isoterma de Langmuir

La Figura 24, contiene la retención de equilibrio obtenida experimentalmente y la predicha por el modelo de Langmuir.

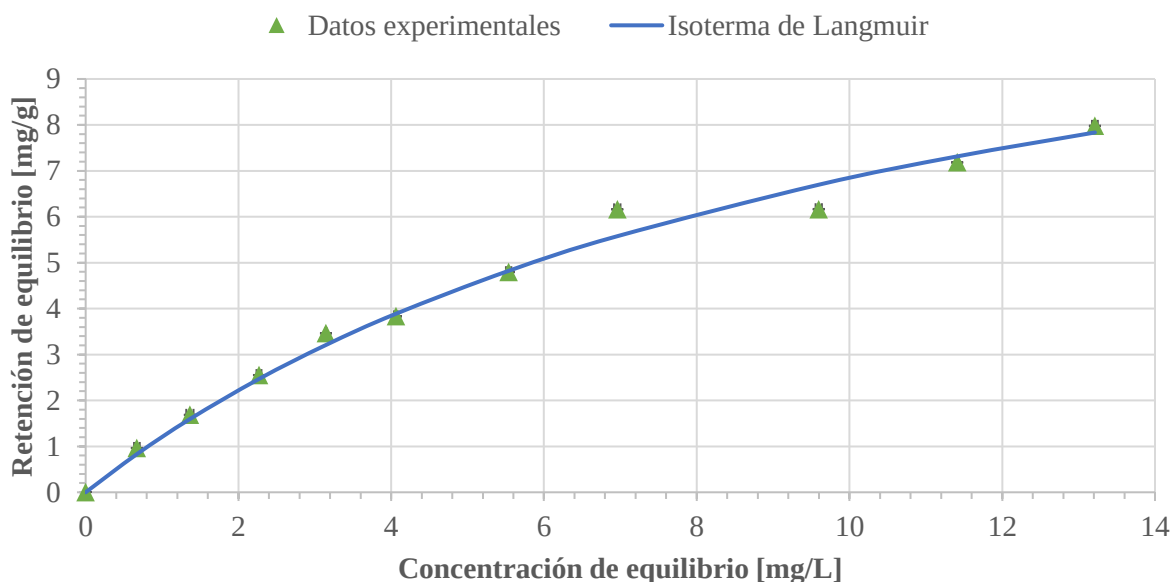


Figura 24. Isoterma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de Langmuir.

En la Figura 24, se observa que la curva del modelo es cóncava respecto al eje de las abscisas. Los puntos experimentales y los del modelo se encuentran bastante próximos, excepto en el intervalo de concentraciones entre 7,0 y 9,6 [mg/L], donde los puntos experimentales se desvían considerablemente del modelo. Se evidencia una tendencia hacia un plateau a altas concentraciones de equilibrio, lo que es característico de este tipo de isotermas, que considera la sorción como un fenómeno químico y asume un número finito de sitios de adsorción, restringiendo la adsorción a una monocapa. Los parámetros del modelo

ajustado indican una retención máxima de 14,3 [mg/g] y una constante de Langmuir de 0,1 [L/mg], lo que permite determinar el factor de separación. Los valores obtenidos de este factor oscilan entre 0 y 1, indicando que la adsorción es favorable. No obstante, este modelo presenta la limitación de no predecir adecuadamente la retención en todo el rango de concentraciones evaluadas, por lo que se evalúa el siguiente modelo.

6.5.2 Isoterma de Freundlich

En la Figura 25, se presentan los datos obtenidos experimentales con el modelo regresión propuesto Freundlich.

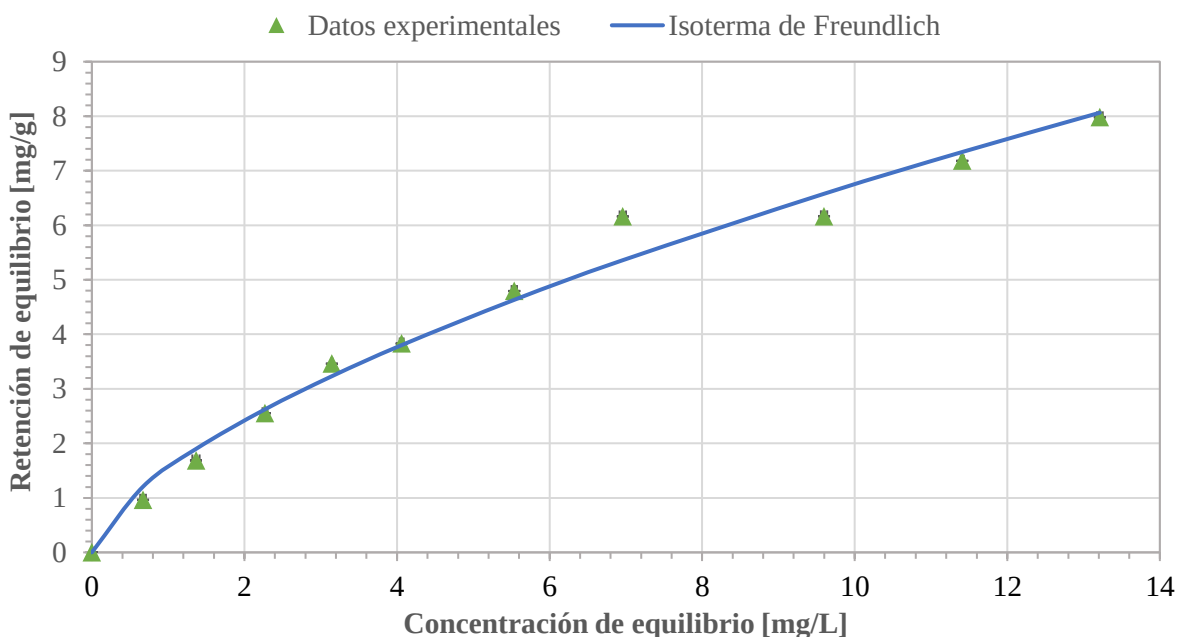


Figura 25. Isoterma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de Freundlich.

En la Figura 25, se observa que existe cercanía entre los puntos predichos por el modelo y los experimentales, donde la cantidad adsorbida aumenta constantemente con el aumento de la concentración de equilibrio, reflejando una adsorción en múltiples sitios con diferentes energías de adsorción y múltiples capas. Asimismo, se observa que la curva es cóncava hacia el origen, lo que indica que el modelo favorece la adsorción a concentraciones bajas, reflejándose en una sobrestimación de la capacidad de retención en concentraciones de equilibrio menores a 3 [mg/L]. Además, a partir de la regresión se obtiene una K_F de 1,56 [(mg/g)(L/mg) $^{1/n}$] y n de 1,57, sugiriendo que la adsorción es favorable. A pesar de esto, se evalúa el modelo de BET para un ajuste más preciso y para considerar una posible adsorción cooperativa.

6.5.3 Isoterma de BET

Finalmente, se grafican las retenciones de equilibrio obtenidas experimentalmente junto con la curva ajustada del modelo de BET.

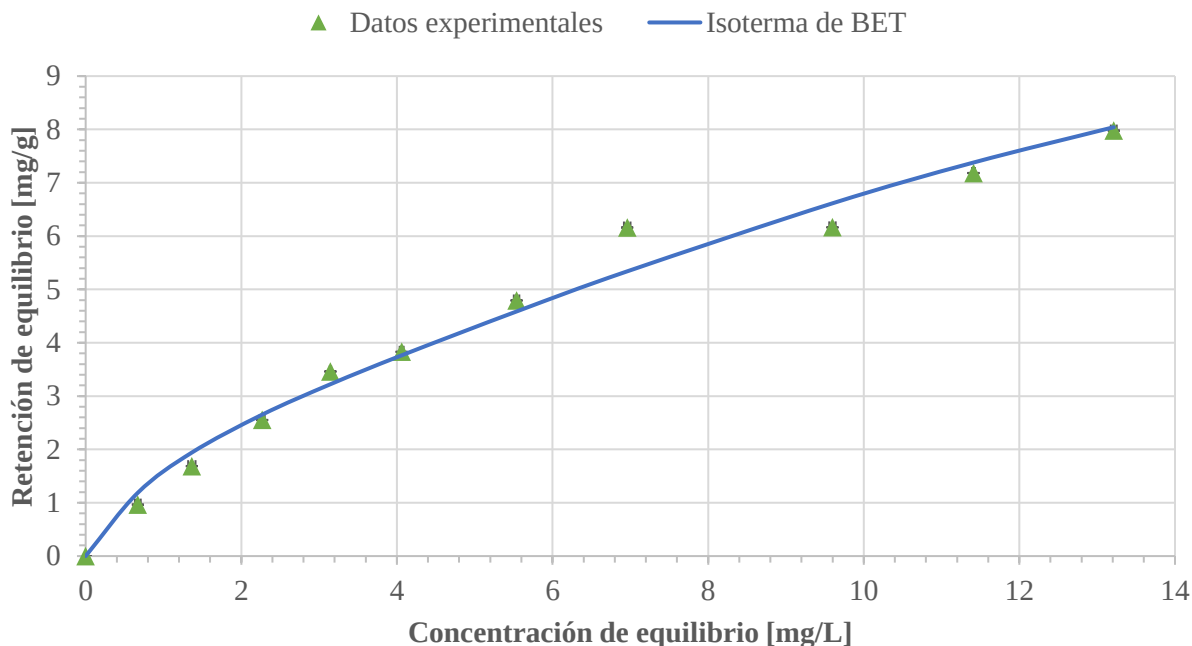


Figura 26. Isotherma de biosorción para Cd^{2+} : Modelo de BET.

Con respecto al modelo propuesto por BET, en la Figura 26 se observa que presenta un comportamiento muy similar a el modelo de Freundlich, donde la capacidad de retención es sobreestimada a concentraciones bajas y aumenta con la concentración de equilibrio. Además, como resultado de la regresión se obtiene una capacidad máxima de adsorción de la monocapa de 3,3 [mg/g], constantes de equilibrio de adsorción para la primera capa (K_s) y capas superiores (K_i) de 0,7 y 0,08 [L/mg], respectivamente, y un número de capas (n_b) igual una 4. Aunque se esperaría que las diferentes capas de adsorción formadas se puedan interpretar fácilmente a partir de los puntos de inflexión en la curva, esto resulta complicado debido a la transición gradual de la adsorción de la monocapa a multicapa, produciendo una curva suave sin cambios abruptos en la concavidad.

6.5.4 Comparación de los modelos de isothermas de adsorción

Para finalizar el análisis, se realiza una comparación de los parámetros estadísticos para evaluar la bondad de los ajustes realizados. La Tabla 22 resume los parámetros obtenidos para cada modelo junto con sus respectivos indicadores estadísticos.

Tabla 22. Parámetros de los modelos de isoterma con sus respectivos indicadores estadísticos.

Modelo	Parámetros		SSE	R^2	R^2_{adj}	χ^2
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ [mg/g]	14,266	0,4153	0,9918	0,9883	0,2639
	K_L [L/mg]	0,092				
Freundlich	K_F [($\text{mg}^{1-1/a} \text{L}^{1/a}$)/g]	1,556	1,0346	0,9796	0,9708	0,2463
	n [-]	1,569				
BET	$q_{\text{máx}}$ [mg/g]	3,290	0,0103	0,9998	0,9996	0,0030
	K_s [L/mg]	0,738				
	K_i [L/mg]	0,076				
	n_b [-]	4				

Conforme a lo indicado en la Tabla 22, los tres modelos evaluados presentan indicadores estadísticos favorables. Sin embargo, los valores obtenidos para el modelo de BET son mejores, con un SSE y χ^2 más cercano a cero y valores de R^2 y R^2_{adj} de prácticamente 1. Para asegurar la existencia de diferencias significativas entre los modelos, se realiza un análisis estadístico de diseño completamente al azar por bloques sobre los residuos obtenidos con cada modelo, considerando un nivel de significancia de 5%. Este tipo de análisis es aplicable cuando existe una variable cuyos valores varían y no pueden ser controlados directamente, por lo que se aplica un bloque sobre ella.

En este caso, los bloques corresponden a las diferentes concentraciones iniciales utilizadas y los tratamientos corresponden a los tres modelos de regresión. La hipótesis nula considera que no existen diferencias significativas entre los ajustes de los modelos, mientras que la hipótesis alternativa considera que al menos un modelo se ajusta mejor a los datos experimentales. Luego de definir los bloques y los tratamientos, se realiza un ANOVA, que arroja un valor de p de 0,07%, menor a 5% de significancia. Dado que el valor de p es menor a el nivel de significancia, se rechaza la hipótesis nula, indicando que al menos uno de los modelos de regresión tiene un ajuste significativamente mejor en comparación con los otros dos.

Luego, se aplica un análisis de diferencias mínimas significativas (LSD) para determinar cuáles modelos son significativamente diferentes entre sí. Si el valor obtenido entre las medias de los residuos entre dos modelos es mayor al LSD, existen diferencias significativas en el ajuste de los datos. En este caso, se obtiene un LSD de 0,114. Para el modelo de Freundlich y Langmuir, la diferencia de medias es de 0,068, por lo que no presentan diferencias significativas entre sí, mientras que para Freundlich y BET, la diferencia es de 0,211, y para Langmuir y BET, la diferencia es de 0,143, valores que son superiores al LSD, por lo tanto, se comprueba estadísticamente con un 95% de confianza que el modelo propuesto por BET se ajusta significativamente mejor a los datos experimentales.

Adicionalmente, se realiza un análisis de residuos para evaluar la posibilidad de determinar los intervalos de confianza y predicción, no obstante, el resultado indica que para los tres modelos no es posible realizar inferencias, ya que el promedio de los residuos no es cercano a 0, no son independientes entre sí, no presentan una distribución normal ni una varianza constante.

Por lo tanto, considerando que el modelo de BET presenta errores relativos estándar menores al 5%, mejores indicadores estadísticos, un ajuste significativamente mejor y una explicación fenomenológica concordante, se determina que es el modelo que mejor representa el proceso de biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*. Esto implica la formación de 4 capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, con una capacidad máxima de adsorción de la monocapa de 3,290 [mg/g] y constantes para la primera y segunda capa de 0,738 y 0,076 [L/mg], respectivamente, indicando que la afinidad del adsorbato por la superficie del adsorbente es mayor que por el resto de las capas.

Finalmente, en la Figura 27 se presentan los datos obtenidos experimentales junto con los tres modelos de isoterma evaluados.

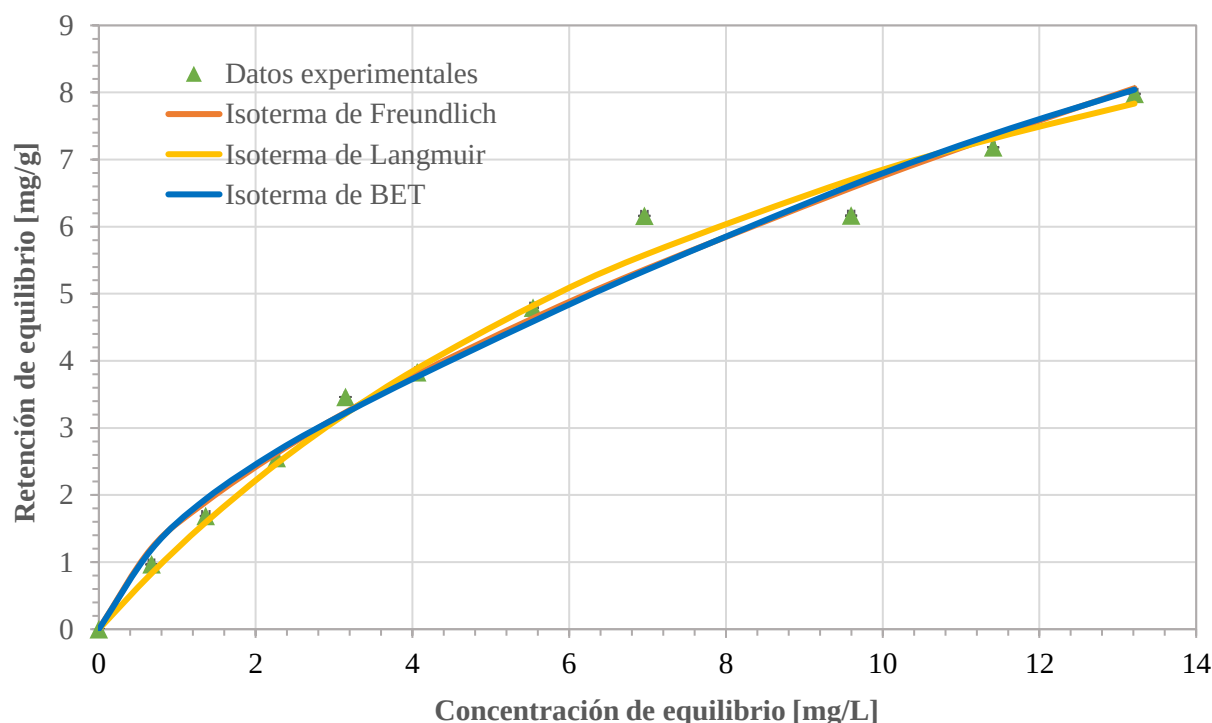


Figura 27. Modelos de isoterma de la biosorción de Cd^{2+} utilizando *Haplopappus Baylahuen*.

En la Figura 27, se observa que los tres modelos están muy cercanos entre sí, lo que concuerda con los resultados estadísticos obtenidos. Por un lado, el modelo de BET es una extensión del modelo de Langmuir, por lo que, a medida que aumenta el número de capas, también aumenta la desviación entre estos dos modelos. Por otro lado, se nota que el modelo de Freundlich se superpone en gran parte con el de BET, sin embargo, el modelo de BET se ajusta mejor estadísticamente y tiene una sólida base teórica, a diferencia del modelo de Freundlich, que es un modelo empírico.

7 CONCLUSIONES

En el presente estudio sobre el proceso de biosorción de Cu^{2+} y/o Cd^{2+} desde soluciones sintéticas utilizando un biosorbente a base de plantas, se determina que dos de los tres biosorbentes evaluados, *Leptocarpha rivularis* y *Haplopappus Baylahuen*, presentan resultados satisfactorios en la remoción de los metales de interés, con eficiencias de remoción superiores al 69,0%. Entre ellos, el par compuesto por *Haplopappus Baylahuen* y Cd^{2+} exhibe los mejores resultados, con una remoción y retención de equilibrio de 87,8% y 9,7 [mg/g], respectivamente.

En base a los resultados obtenidos en el screening, se evalúa el efecto del tamaño de partícula, donde no se logran identificar diferencias significativas entre los distintos tamaños, siendo incoherente con la teoría que espera que a mayor tamaño de partícula, menor sea la capacidad de adsorción debido a la disminución del área superficial. Sin embargo, la ausencia de esta tendencia se puede atribuir a la formación de aglomeraciones entre las partículas de los rangos de tamaño más pequeño. Por lo tanto, se selecciona el rango de tamaño de partículas entre 425 y 850 [μm], ya que facilita su manipulación y filtrado, obteniéndose una retención de 8,8 [mg/g] y una remoción de 83,7%.

Además, se evalúa el efecto de la razón M/V en la biosorción. A medida que aumenta la cantidad de biosorbente, se incrementa la remoción del metal, mientras que disminuye la retención. A partir de esto, se identifica que la razón M/V óptima es de 10 [g/L], presentando una retención y remoción de 8,9 [mg/g] y 90,3%, respectivamente, elección realizada bajo el fundamento de la poca conveniencia de triplicar la masa de biosorbente para obtener un mínimo aumento del 4,5% en la retención.

En cuanto a la cinética de biosorción, se determina que la velocidad es alta en los primeros 30 minutos, luego disminuye gradualmente hasta alcanzar el equilibrio a los 120 minutos, obteniéndose una retención de 8,5 [mg/g]. Entre los modelos cinéticos evaluados, el modelo de Ho y McKay es el que mejor se ajusta a los datos experimentales cualitativa y cuantitativamente, sugiriendo que la velocidad de adsorción es más dependiente de la disponibilidad de sitios activos y que el proceso está dominado por la quimiosorción.

A partir del estudio del equilibrio, se identifica una isoterma tipo L, cóncava con respecto al eje de las abscisas y con presencia de mesetas. Además, al evaluar el ajuste de los modelos teóricos, el modelo de BET se ajusta mejor fenomenológica y estadísticamente a los datos experimentales. Como resultado del ajuste, se obtiene una capacidad máxima de retención de la primera capa de 3,290 [mg/g] y constantes para la primera y segunda capa de 0,738 y 0,076 [L/mg], respectivamente, y un número de capas igual a 4. Esto indica que se está frente a un proceso de adsorción cooperativa multicapa y que la afinidad del adsorbato es mayor por la superficie del adsorbente que por la formación de multicapas. De igual forma, se recomienda evaluar concentraciones superiores para identificar la subcategoría de la isoterma tipo L.

Dado el excelente desempeño del *Haplopappus Baylahuen* en biosorción, se recomienda explorar su comportamiento en fitorremediación, evaluando la alternativa de reutilización de plantas saturadas en contaminantes provenientes de la fitorremediación como biosorbentes. Además, dado que este biosorbente también remueve el 75% del cobre, se sugiere realizar estudios específicos para este metal. También, se recomienda evaluar el biosorbente *Leptocarpha rivularis*, ya que igualmente presenta remociones prometedoras para ambos metales.



En esta investigación no se estudian los efectos de la temperatura, pH y activación previa del biosorbente, por lo tanto, se recomienda incluir estos factores en estudios futuros. Para obtener mayores detalles sobre los mecanismos de adsorción, es recomendable realizar un estudio de desorción y analizar la composición, estructura y grupos funcionales del biosorbente escogido mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Finalmente, es importante destacar que este estudio se realiza utilizando soluciones sintéticas de los metales en un sistema discontinuo por lotes de laboratorio. Por lo tanto, se recomienda ampliar el estudio a efluentes líquidos industriales reales que contengan el metal de interés y a sistemas más complejos, como reactores por lotes con control de temperatura, reactores de lecho fijo o sistemas continuos, con el objetivo de evaluar competencias entre metales y su posible aplicación industrial.



8 REFERENCIAS

- Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(5), 1386–1399.
- Al-Dujaili, A. H., Awwad, A. M., & Salem, N. M. (2012). Biosorption of cadmium (II) onto loquat leaves (*Eriobotrya japonica*) and their ash from aqueous solution, equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-22>
- Ali, H., & Khan, E. (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 100(1), 6–19.
- Ali Redha, A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 183–193. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>
- Arévalo, F. (2023). *Estudio del equilibrio y cinética del proceso de biosorción de Cu^{2+} y/o Cd^{2+} desde soluciones sintéticas con restos vegetales*. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean-Soil, Air, Water*, 36(12), 937–962. <https://doi.org/10.1002/clen.200800167>
- ATSDR. (2004). *Resumen de salud pública: Cobre*. <https://tinyurl.com/2hqhorhz>
- ATSDR. (2015). *Public Health Statement for Cadmium*. <https://wwwn.cdc.gov/TSP/PHS/PHS.aspx?phsid=46&toxid=15>
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Babu, R., Manikandan, G., Vijayaraghavan, G., & Hung, Y.-T. (2018). Removal of copper ions from aqueous solution by *Annona squamosa* biomass using biosorption. *International Journal of Environment and Waste Management*, 22(1–4), 201–214.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Beni, A. A., & Esmaeili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, 17, 100503. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>



- Chen, H., Dai, G., Zhao, J., Zhong, A., Wu, J., & Yan, H. (2010). Removal of copper (II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.022>
- Chen, W. M., Wu, C. H., James, E. K., & Chang, J. S. (2008). Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.082>
- Chileflora. (2006). *Haplopappus foliosus*.
<https://www.chileflora.com/Florachilena/FloraSpanish/HighResPages/SH0413.htm>
- Chileflora. (2007). *Haplopappus baylahuen*.
<https://www.chileflora.com/Florachilena/FloraSpanish/HighResPages/SH1937.htm>
- Chileflora. (2009). *Leptocarpha rivularis*.
<https://www.chileflora.com/Florachilena/FloraSpanish/HighResPages/SH0107.htm>
- COCHILCO. (2022). *Monitoreo del estado de los relaves mineros en Chile*. <https://tinyurl.com/2759ftf8>
- Codelco. (2023a). *El cobre y el medio ambiente*.
<https://www.codelco.com/sustentabilidad/publicaciones/informe-sustentable/el-cobre-y-el-medio-ambiente>
- Codelco. (2023b). *Propiedades del cobre*.
<https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/propiedades.html>
- Derco, J., & Vrana, B. (2018). Introductory Chapter: Biosorption. En *Biosorption* (pp. 1–14). InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78961>
- Dos Santos, W. N. L., Cavalcante, D. D., da Silva, E. G. P., das Virgens, C. F., & Dias, F. de S. (2011). Biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions by *Agave sisalana* (sisal fiber). *Microchemical Journal*, 97(2), 269–273. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.09.014>
- Dotto, G. L., Goncalves Salau, N. P., Piccin, J. S., Sant’Anna Cadaval Jr., T. R., & Almeida de Pinto, L. A. (2017). Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. En A. Bonilla-Petriciolet, D. L. Mendoza-Castillo, & H. E. Reydel-Ávila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 53–76). Springer.
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, 15(1), 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>



- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Compañía Editorial Continental.
- 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 Area of Solids. *Journal of the Chemical Society*, 14, 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- Gouda, S. A., & Taha, A. (2023). Biosorption of Heavy Metals as a New Alternative Method for Wastewater Treatment: A Review. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 27(2), 135–153. <https://doi.org/10.21608/ejabf.2023.291671>
- Gupta, G., Khan, J., & Singh, N. K. (2021). Application and efficacy of low-cost adsorbents for metal removal from contaminated water: A review. *Materials Today: Proceedings*, 43, 2958–2964. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.01.316>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3), 735–742.
- Ighalo, J. O., Omoarukhe, F. O., Ojukwu, V. E., Iwuozor, K. O., & Igwegbe, C. A. (2022). Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review. *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100042. <https://doi.org/10.1016/J.CLCE.2022.100042>
- Imran, M., Suddique, M., Shah, G. M., Ahmad, I., Murtaza, B., Shah, N. S., Mubeen, M., Ahmad, S., Zakir, A., & Schotting, R. J. (2019). Kinetic and equilibrium studies for cadmium biosorption from contaminated water using Cassia fistula biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(7), 3099–3108. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1872-y>
- 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*. .
- Ivan, D., Rubio, C., Adolfo, R., Calderón, M., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., Javier, I., & Rojas, S. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Ivanova, L., Vassileva, P., & Detcheva, A. (2022). Studies on copper (II) biosorption using a material based on the plant *Thymus vulgaris* L. *Materials Today: Proceedings*, 61, 1237–1242. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.040>
- Kumar, M., Seth, A., Singh, A. K., Rajput, M. S., & Sikandar, M. (2021). Remediation strategies for heavy metals contaminated ecosystem: A review. *Environmental and Sustainability Indicators*, 12, 100155. <https://doi.org/10.1016/j.indic.2021.100155>
- Kumar, R., Joshi, H. K., Vishwakarma, M. C., Sharma, H., Joshi, S. K., & Bhandari, N. S. (2023). Biosorption of copper and lead ions onto treated biomass *Myrica esculenta*: Isotherms and kinetics



- studies. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 19, 100775. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100775>
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1–2), 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
- Lazo, P., Lazo, A., Hansen, H. K., Ortiz-Soto, R., Hansen, M. E., Arévalo, F., & Gutiérrez, C. (2023). Removal of Heavy Metals from Mine Tailings in Central Chile Using *Solidago chilensis* Meyen, *Haplopappus foliosus* DC, and *Lycium chilense* Miers ex Bertero. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(3). <https://doi.org/10.3390/ijerph20032749>
- Lenntech. (2023a). *Adsorción con carbón activo*. <https://www.lenntech.es/adsorcion.htm>
- Lenntech. (2023b). *Propiedades químicas del cadmio*. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cd.htm>
- Lenntech. (2023c). *Propiedades químicas del Cobre*. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- Liu, Z., & Tran, K. Q. (2021). A review on disposal and utilization of phytoremediation plants containing heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 226. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112821>
- Mengel, K., & Kirkby, E. A. (2000). Capítulo 16: Cobre. En *Principios de Nutrición Vegetal* (4ª ed., pp. 473–474).
- 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. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>
- MINSEGPRES. (2000). *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales*. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=182637>
- MINSEGPRES. (2002). *Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas*. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=206883&idParte=0>
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. Bin, Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science*, 34(3), 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>
- MOP. (1998). *Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado*. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=121486&idParte=0>



- Naja, G., Murphy, V., & Volesky, B. (2010). Biosorption, Metals. *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology*.
- Naja, G., & Volesky, B. (2011). The mechanism of metal cation and anion biosorption. En *Microbial Biosorption of Metals* (pp. 19–58). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0443-5_3
- Nasution, A. N., Amrina, Y., Zein, R., Aziz, H., & Munaf, E. (2015). Biosorption characteristics of Cd(II) ions using herbal plant of mahkota dewa (*Phaleria macrocarpa*). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(7), 189–196.
- Nujkić, M., Tasić, Milić, S., Medić, D., Papludis, A., & Stiklić, V. (2023). Mullein leaf as potential biosorbent for copper(II) ions removal from synthetic solutions: optimization, kinetic and isotherm. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(8), 9099–9110. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04541-w>
- OMS. (2019). *Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern*. <https://tinyurl.com/2orgy8u8>
- ONU. (2021). *La economía circular: un modelo económico que lleva al crecimiento y al empleo sin comprometer el medio ambiente*. <https://news.un.org/es/story/2021/03/1490082>
- ONU. (2022). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://tinyurl.com/22etdpt8>
- Piccin, J. S., Sant'Anna Cadaval Jr., T. R., Almeida de Pinto, L. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. En A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, & H. E. Reydel-Ávila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 19–51). Springer.
- Raji, Z., Karim, A., Karam, A., & Khalloufi, S. (2023). Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste*, 1(3), 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- Rao, R. A. K., Khan, M. A., & Rehman, F. (2010). Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.005>
- Royal Society of Chemistry. (2023). *Copper uses and properties*. <https://tinyurl.com/y43ks97y>
- Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Chapter 7: Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. En *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (pp. 161–222). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
- Sarada, B., Krishna Prasad, M., Kishore Kumar, K., & Murthy, C. V. R. (2017). Biosorption of Cd²⁺ by green plant biomass, *Araucaria heterophylla*: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 7(7), 3483–3496. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0618-1>



- Schiewer, S., & Volesky, B. (1995). Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental science & technology*, 29(12), 3049–3058.
- Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V. N., Duran, C., Soylak, M., & Tufekci, M. (2008). Removal of cadmium from aqueous solution by Nordmann fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) leaves. *Bioresource Technology*, 99(6), 1992–2000. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.021>
- SERNAGEOMIN. (2022). *Anuario de la Minería de Chile 2022*. <https://www.sernageomin.cl/anuario-de-la-mineria-de-chile/>
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- SONAMI. (2022). *Informe consumo de agua en minería 2019-2020*. <https://tinyurl.com/24tzd9uh>
- Sridhar, M. K. C., Coker, A. O., Shittu, O. I., Laniyan, T. A., & Achi, C. G. (2020). Phytotechnologies in wastewater treatment: A low-cost option for developing countries. *Sustainable Water Engineering*, 137–164. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816120-3.00005-1>
- Syeda, H. I., Sultan, I., Razavi, K. S., & Yap, P. S. (2022). Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102446. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102446>
- Taheri, M., Khajenoori, M., Shiri-Yekta, Z., & Zahakifar, F. (2020). Review of effective parameters on bioabsorption of heavy metals. *The 11th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2020)*, 551. <https://tinyurl.com/2cgcx4n5>
- Tong, K. S., Kassim, M. J., & Azraa, A. (2011). Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.044>
- Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., & Barka, N. (2015). Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd(II) and Co(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 822–830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.022>
- UNESCO. (2023). *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura*. <https://www.unesco.org/es/articles/son-las-aguas-residuales-el-nuevo-oro-negro>
- Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121416. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121416>



- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Xiang, H., Min, X., Tang, C. J., Sillanpää, M., & Zhao, F. (2022). Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103023>
- Zhang, J. wei, Bi, F. zhi, Wang, Q. jia, Wang, W. lin, Liu, B., Lutts, S., Wei, W., Zhao, Y. ping, Wang, G. xiang, & Han, R. ming. (2018). Characteristics and influencing factors of cadmium biosorption by the stem powder of the invasive plant species *Solidago canadensis*. *Ecological Engineering*, 121, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.10.001>

9 ANEXO

9.1 Anexo 1. Cinética de biosorción

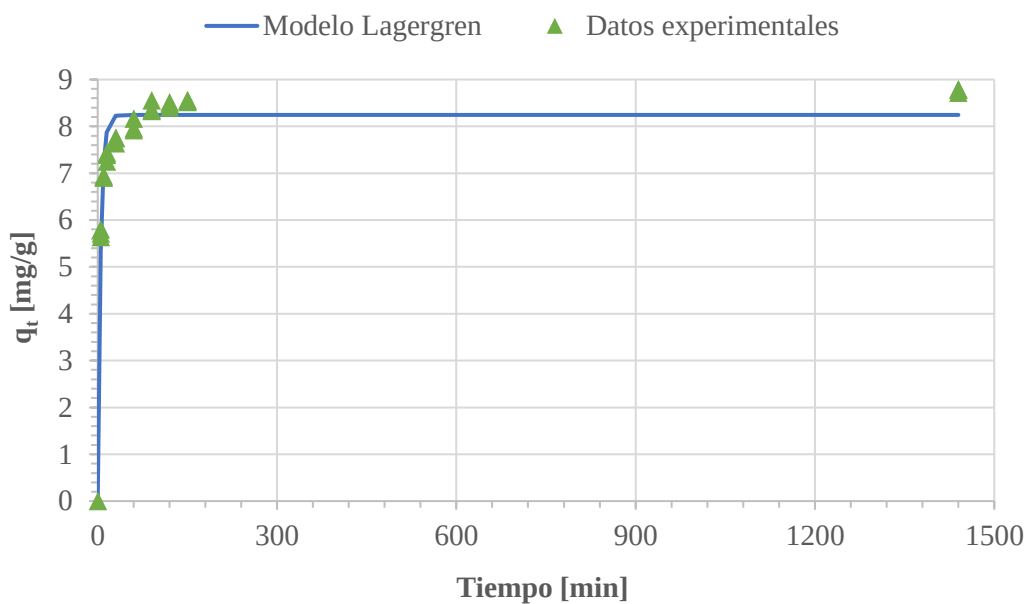


Figura 28. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min]: Modelo de Lagergren.

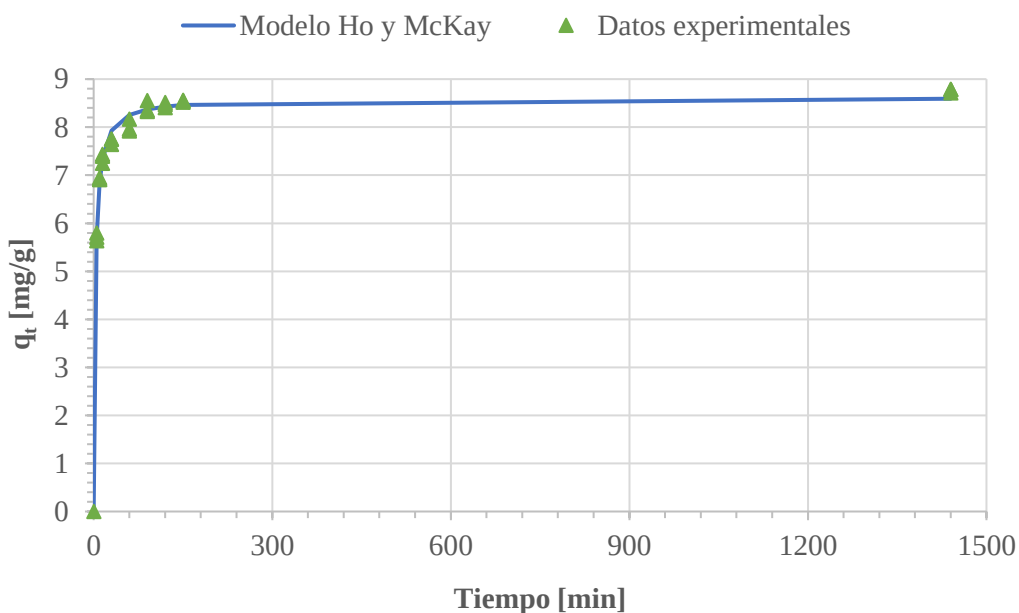


Figura 29. Cinética de biosorción de Cd^{2+} hasta 1440 [min]: Modelo de Ho y McKay.