



UNIVERSIDAD DEL MAR

CAMPUS PUERTO ÁNGEL

INGENIERÍA AMBIENTAL

**Adsorción de iones metálicos (As(III), Cd(II),
Cr(VI), Hg(II) y Pb(II)) usando *Undaria pinnatifida*
como adsorbente**

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

INGENIERA AMBIENTAL

Presenta

Rocío García Castañeda

Directora de tesis

Dra. Martha Elena Alcántara Garduño

Puerto Ángel, Oaxaca, 2012



UNIVERSIDAD DEL MAR

CAMPUS PUERTO ÁNGEL

INGENIERÍA AMBIENTAL

**Adsorción de iones metálicos (As(III), Cd(II),
Cr(VI), Hg(II) y Pb(II)) usando *Undaria pinnatifida*
como adsorbente**

T E S I S

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

INGENIERA AMBIENTA

Presenta

Rocío García Castañeda

Directora de tesis

Dra. Martha Elena Alcántara Garduño

Puerto Ángel, Oaxaca, 2012



Puerto Ángel, Oaxaca, enero del 2012

ACTA DE REVISION DE TESIS

Después de haber revisado y evaluado la tesis “**Adsorción de iones metálicos (As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) y Pb(II)) usando *Undaria pinnatifida* como adsorbente**” que presenta la C. Rocío García Castañeda, hacemos constar que la tesis mencionada cumple con la calidad académica necesaria para que pueda ser presentada como parte de los requisitos necesarios para llevar a cabo el proceso de titulación, pudiendo la alumna usar los resultados obtenidos en la defensa oral (examen profesional) correspondiente.

Sin otro particular envío a usted un cordial saludo.

Atentamente

Dra. Martha Elena Alcántara Garduño
Directora de tesis

M. en C. María del Rocío Gutiérrez Ortiz
Universidad del Mar, Puerto Ángel
Asesora de tesis

Dr. Emilio Bucio Carrillo
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Revisor

Dra. Beatriz Hernández Carlos
Universidad del Mar, Puerto Ángel
Revisora

Dra. Cecilia Izcapa Treviño
CENAPRED, Riesgos Químicos
Revisora



RESUMEN

La contaminación de sistemas acuosos por iones metálicos como As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) y Pb(II), ha sido uno de los problemas ambientales más serios hoy en día; una vez liberados, los iones metálicos pueden tener un impacto adverso sobre el ambiente y consecuentemente sobre la salud humana debido a su alta toxicidad. Diversas tecnologías han sido usadas para el tratamiento de efluentes que contienen iones metálicos; sin embargo, la aplicación de éstas resulta costosa e ineficiente especialmente en efluentes diluidos. La adsorción es una técnica de tratamiento económicamente factible para la remoción de iones metálicos. Las algas marinas han demostrado tener una alta capacidad para secuestrarlos gracias a la presencia de diferentes grupos funcionales en su pared celular. Debido a lo anterior, es importante determinar la capacidad máxima de adsorción de los iones As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) y Pb(II) en disolución acuosa, utilizando *Undaria pinnatifida* como adsorbente.

El proceso de adsorción de As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) y Pb(II) sobre *Undaria pinnatifida* se llevó a cabo en dos sistemas de adsorción (reactor agitado (lote) y en columna empacada de flujo continuo. Para ambos sistemas, la capacidad de adsorción (q) fue determinada en función del pH (3.0 y 5.0), concentración inicial del ión metálico ($C_0=2.5, 5.0$ y 10.0 mg/L) y tiempo de contacto (5 a 240 min), a temperatura constante de $22.5\pm 1.5^\circ\text{C}$, velocidad de agitación de 200 rpm para un sistema en lote y velocidad de flujo (Q) 6.4 ± 0.8 mL/min para un sistema en columna. Ambos procesos de adsorción fueron modelados usando las isothermas de Langmuir y de Freundlich. La superficie de *Undaria pinnatifida* fue caracterizada mediante espectrofotometría de infrarrojo antes y después del proceso de adsorción para determinar los grupos funcionales presentes en la pared celular.

Respecto a la adsorción de los iones metálicos en un sistema en lote, la capacidad de adsorción (q) de *Undaria pinnatifida* por los iones de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) aumentó al incrementar la concentración inicial y pH de la disolución obteniendo los mejores resultados a $C_0=10.0$ mg/L y pH= 5.0 (9.58 mg Hg(II)/g alga, 9.49 mg Pb(II)/g alga y 7.74 mg Cd(II)/g). El porcentaje de remoción de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) obtenido bajo

estas condiciones fue de 96.63%, 95.0%, 83.5% respectivamente en un tiempo de contacto menor a 60 minutos.

En un sistema en columna empacada, la adsorción de Hg(II), Cd(II) y Pb(II) fue mayor a $C_0=10.0$ mg/L y pH= 5.0. La cantidad máxima de ion metálico que *Undaria pinnatifida* fue capaz de retener en un tiempo de 150 minutos fue de 6.54 mg Hg(II) /g alga, 5.53 mg Cd(II) /g alga y 4.76 mg Pb(II) /g alga. Los porcentajes de remoción más altos obtenidos durante el proceso de adsorción fueron de 88.3% para Pb(II), 58.7% para Cd(II) y 54.4% para Hg(II), los porcentajes de adsorción fueron alcanzados en un tiempo de 10 minutos para Pb(II) y de 150 minutos para Hg(II) y Cd(II)

Los análisis por espectrofotometría infrarroja mostraron la presencia de grupos carboxilo (1615 cm^{-1}), carbonilo (1420 cm^{-1}), amida (1615 cm^{-1} 1518 cm^{-1}) y sulfatos (1027 cm^{-1}), los cuales tuvieron una importante influencia en el proceso de adsorción. La isoterma de Langmuir describió mejor la adsorción en ambos sistemas (lote y columna empacada) bajo las condiciones experimentales aplicadas (R^2 cercano a 1.00).

El uso de *Undaria pinnatifida* como adsorbente mostró ser una buena opción para la remoción de Pb(II), Cd(II) y Hg(II) presentes en disoluciones de concentraciones iguales o menores a $C_0=10.0$ mg/L y pH= 5.0 en sistemas en lote y en columna continua

Aunque los porcentajes de remoción obtenidos usando disoluciones de $C_0=10.0$ mg/L y pH= 5.0 en el proceso de adsorción de Cd(II) y Hg(II) fueron altos, la concentración del ion metálico en el efluente no logró alcanzar los límites máximos permisibles establecidos en las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-1994, mientras que la concentración de Pb(II) en el efluente después del proceso de adsorción tanto en lote como en columna empacada cumplió con los límites máximos permisibles establecidos.

ABSTRACT

Contamination of water systems by metal ions such as As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) and Pb(II) is one of the most serious environmental problems. Once released, metal ions can have an adverse impact on the environment and human health due to their high toxicity. Various techniques have been used for the treatment of wastewaters containing metal ions, however, the application of these methods are costly and inefficient especially in diluted effluents. Adsorption is an economically viable treatment process for removal of metal ions. Seaweeds have demonstrated a high capture capacity due to the presence of different functional groups in their cell walls. Therefore, it is important to determine the maximum adsorption capacity of As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) and Pb(II) ions in aqueous solutions, using *Undaria pinnatifida* as adsorbent.

The process of adsorption of As(III), Cd(II), Cr(VI), Hg(II) and Pb(II) on *Undaria pinnatifida* was conducted in two adsorption systems (stirred reactor (batch) and column upflow packed). For both systems, the adsorption capacity (q) was determined as a function of pH (3.0 and 5.0), initial metal ion concentration ($C_0 = 2.5, 5.0$ and 10.0 mg/L) and contact time (5 to 240 min). The temperature was maintained constant at 22.5 ± 1.5 °C, The stirring speed was of 200 rpm for the batch system, and the flow rate (Q) was of 6.4 ± 0.8 mL/min for the column. Both adsorption processes were modeled using the Langmuir and Freundlich isotherms. *Undaria pinnatifida* surface was characterized by infrared spectrometry before and after the adsorption process to determine the functional groups present in the cell wall.

Concerning the metal adsorption in the batch system, the adsorption capacity (q) of *Undaria pinnatifida* by Hg(II), Pb(II) and Cd(II) ions increased with increasing initial concentration and pH of the solution, obtaining the best results with $C_0 = 10.0$ mg/L and pH = 5.0 (9.58 mg Hg(II)/g alga, 9.49 mg Pb(II)/g and 7.74 mg Cd (II)/g alga). The percentage removal of Hg(II), Pb(II) and Cd(II) obtained under these conditions was 96.63%, 95.0%, 83.5% respectively in less than 60 minutes of contact time.

In a packed column system, the adsorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) is greater at $C_0=10.0$ mg/L and pH= 5.0. The maximum amount of metal ion that *Undaria pinnatifida* was able to retain in a time of 150 minutes was 6.54 mg Hg(II)/g algae, 5.53 mg Cd(II)/g and 4.76 mg alga Pb(II)/g algae. The higher removal percentages obtained during the adsorption process were 88.3% for Pb(II), 58.7% for Cd(II) and 54.4% for Hg(II). Adsorption percentages were achieved in a time of 10 minutes for Pb(II) and 150 minutes for Hg(II) and Cd(II).

The infrared spectrometry analysis showed the presence of carboxyl, carbonyl, amide, and sulfate groups, which had an important influence on the adsorption process. Under the experimental conditions applied, the Langmuir isotherm was more adapted to describe the adsorption on both systems (batch and packed column) (R^2 near 1.0).

Undaria pinnatifida was shown to be a good choice as adsorbent in the removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) present in solutions of concentrations equal to or less than $C_0=10.0$ mg/L and pH= 5.0 in batch and column systems.

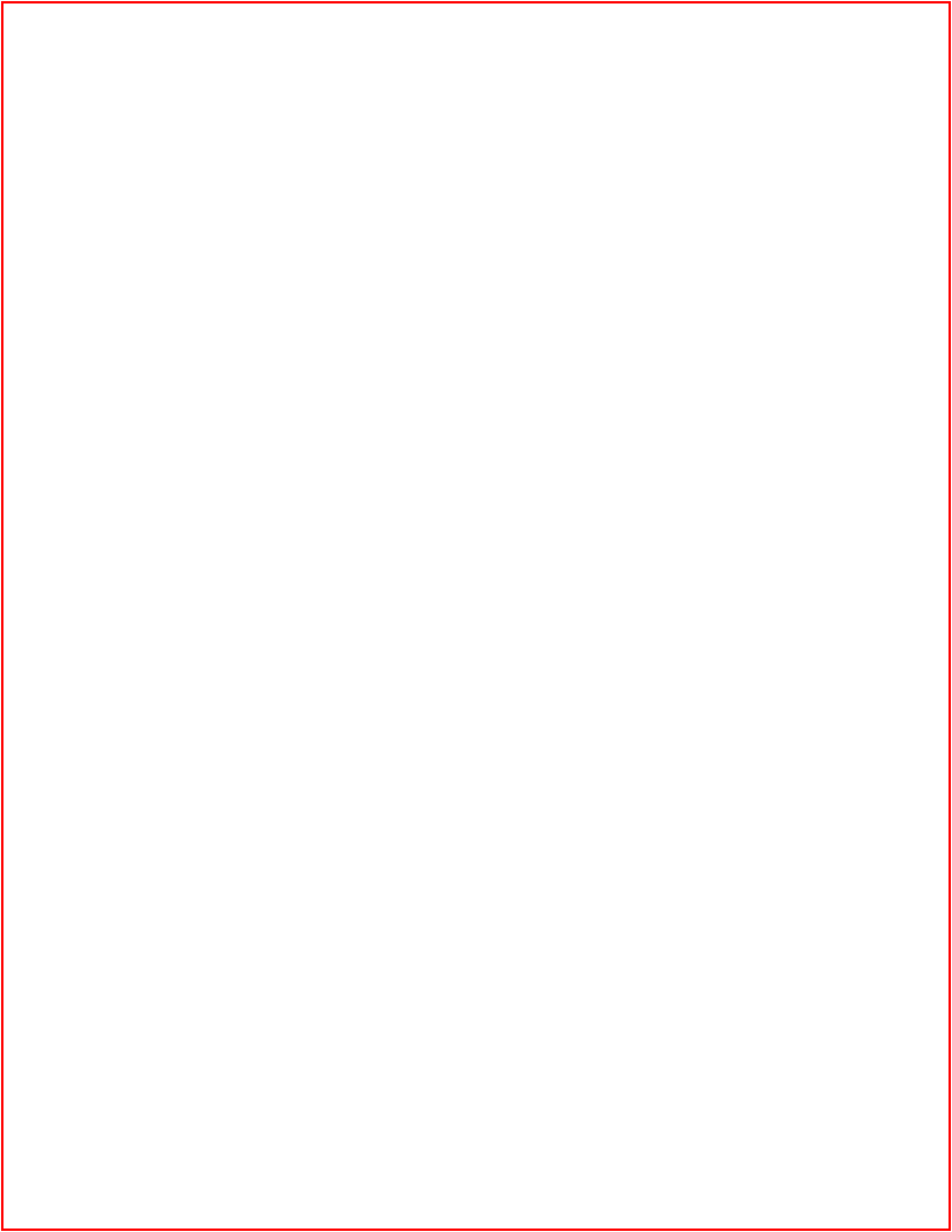
Although the removal percentages obtained using solutions of $C_0=10.0$ mg/L and pH= 5.0 in the adsorption process of Cd(II) and Hg(II) were high, metal ion concentrations in the effluent did not reach the maximum permissible standard limits established in NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 and NOM-127-SSA1-1994, while the concentration of Pb(II) in the effluent after the adsorption process in both batch and packed column meets the maximum allowable limits established.

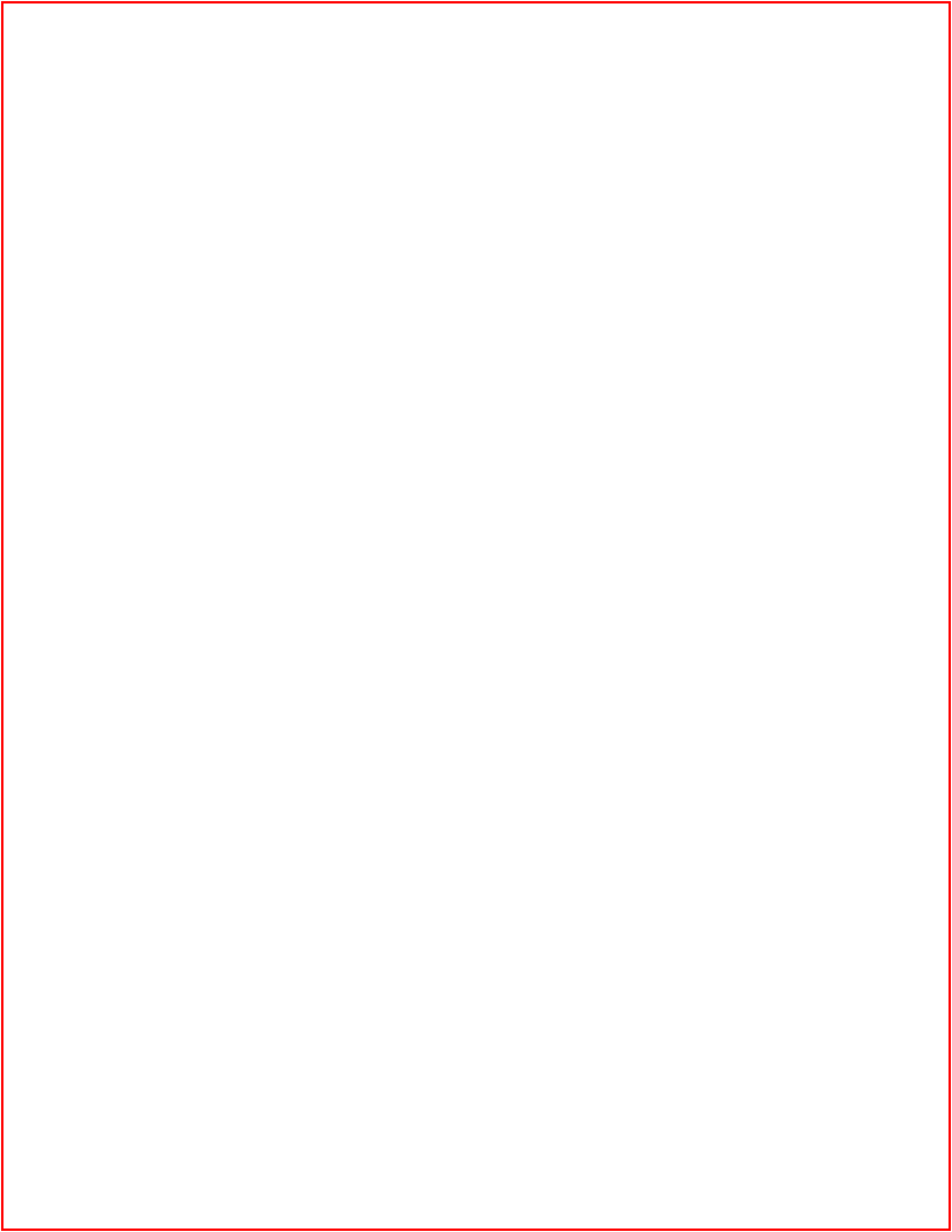
DEDICATORIA

A mis padres, porque con sus sabios consejos me han enseñado a ser perseverante y a luchar por mis ideales, que a pesar de las adversidades no es imposible marchar contra corriente. Espero que se sientan orgullosos por todo lo que he logrado en mi vida.

Gracias por todo el amor y comprensión que me han dado.

Los quiero mucho.







AGRADECIMIENTOS

A Dios por acompañarme hasta en los momentos más difíciles de mi vida y poder llegar a este punto y por haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mis padres, Luis García y Susana Castañeda, porque gracias a sus enseñanzas, he aprendido que la preparación es la mejor arma con la que puedo enfrentar los retos de la vida.

A mi hija, Solere Xchel C. García, por su amor incondicional, por su compañía día a día, pero especialmente por su apoyo y comprensión ya que sin esto, la culminación de este trabajo sería imposible. S. Xchel, eres el motor que le da sentido a mi vida.

A la Dra. Martha E. Alcántara, por la acertada dirección de este trabajo, por darme la oportunidad de emprenderlo y por el apoyo que me brindo en todos los aspectos, pero sobre todo por darme su confianza y por ayudarme en mi crecimiento personal y profesional. Muchas gracias.

A cada uno de mis revisores, Dr. Emilio Bucio Carrillo, Dra. Beatriz Hernández Carlos y Dra. Cecilia Izcapa Treviño por el seguimiento e importantes contribuciones realizadas a este trabajo. Especial mención para la M.C. María del Rocío Gutiérrez Ortiz, revisora y asesora técnica de esta investigación, quien me apoyo incondicionalmente trabajando con esmero, brindando su tiempo y experiencia para la realización de este trabajo.

A los laboratorios de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Mar Campus Puerto Ángel, los laboratorios de Análisis Ambientales de la Universidad de la Sierra Juárez, la Subdirección de Riesgos Químicos–CENAPRED y al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por las facilidades brindadas en el uso de sus instalaciones y equipos, sin los que no hubiera sido posible la realización de esta tesis.

Un especial agradecimiento al Programa para el Mejoramiento del Profesorado, por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación, mediante el proyecto (Clave UMAR-PTC-094).

A mis hermanos, por más de once consejos que me han dado, más de once cariños que he recibido y más de once alegrías que hemos compartido a lo largo de esta etapa en mi vida. Gracias chicos, es un verdadero honor formar parte de esta grandiosa familia.

Y un especial agradecimiento a Alberto Murcio G. por su paciencia, apoyo y comprensión durante este periodo en mi vida.

A mis compañeros Sarai, Armando y Héctor por su grata compañía durante cinco años, así como a Lucero y Raúl quienes forman parte de una nueva etapa en mi vida.

INDICE GENERAL

INDICE	Página
Resumen.....	iii
Abstract.....	v
Dedicatoria.....	vii
Agradecimientos	ix
Índice general.....	xi
Índice de tablas	xv
Índice de figuras.....	xvii
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contaminación por metales pesados	1
1.2. Efectos de los metales a la salud y al ambiente	3
1.2.1. Arsénico	3
1.2.1.1. Fuentes naturales.....	4
1.2.1.2. Fuentes antropogénicas.....	4
1.2.1.3. Efectos en el medio abiótico	4
1.2.1.4. Efectos en el medio biótico.....	5
1.2.1.5. Efectos a la salud	5
1.2.2. Cadmio	6
1.2.2.1. Fuentes naturales.....	7
1.2.2.2 Fuentes antropogénicas.....	7
1.2.2.3. Efectos en el medio abiótico	7
1.2.2.4. Efectos en el medio biótico.....	8
1.2.2.5. Efectos en la salud	8
1.2.3. Cromo.....	9
1.2.3.1. Fuentes naturales.....	10
1.2.3.2. Fuentes antropogénicas.....	10
1.2.3.3. Efectos en el medio abiótico	10
1.2.3.4. Efectos en el medio biótico.....	11
1.2.3.5. Efectos en la salud	11
1.2.4. Mercurio.....	12
1.2.4.1. Fuentes naturales.....	12

1.2.4.2. Fuentes antropogénicas	12
1.2.4.3. Efectos en el ambiente	12
1.2.4.4. Efectos en la salud	13
1.2.5. Plomo	14
1.2.5.1. Fuentes naturales.....	14
1.2.5.2. Fuentes antropogénicas.....	14
1.2.5.3. Efectos en el medio abiótico	15
1.2.5.4. Efectos en el medio biótico.....	16
1.2.5.5. Efectos en la salud	16
1.3. Normatividad mexicana aplicable a los sistemas de tratamiento de agua	17
1.4. Técnicas de remoción de metales en sistema acuoso.....	22
1.4.1. Ósmosis inversa	22
1.4.2. Electrodialisis.....	23
1.4.3. Ultrafiltración.....	23
1.4.4. Intercambio iónico	24
1.4.5. Precipitación química.....	25
1.4.6. Fitorremediación	25
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES	27
2.1. Técnicas biológicas en la remoción de iones de metales pesados	27
2.2. Adsorción.....	31
2.2.1. Material adsorbente.....	31
2.2.2. Mecanismos de adsorción	37
2.2.3. Factores que afectan la adsorción.....	39
2.2.4. Equilibrio de adsorción	40
2.2.5. Adsorción en columna empacada.....	41
2.2.6. Isotermas de adsorción.....	45
2.2.7. Isoterma de Langmuir	46
2.2.8. Isoterma de Freundlich.....	49
2.2.9. <i>Undaria pinnatifida</i>	50
2.3. Justificación	53
CAPITULO 3	
OBJETIVOS E HIPOTESIS	55
3.1. Objetivo general.....	55
3.2. Objetivos específicos	55
3.3. Hipótesis	56

CAPITULO 4

METODOLOGÍA	57
4.1. Preparación del adsorbente	57
4.2. Preparación de disoluciones metálicas.....	58
4.3. Preparación de estándares para las curvas de calibración.....	59
4.4. Determinación de metales en el adsorbente.....	60
4.5. Caracterización del bioadsorbente por espectrofotometría infrarroja.....	61
4.6. Experimentos de adsorción.....	62
4.6.1. Adsorción en lote	62
4.6.2. Adsorción en columna empacada	64
4.7. Análisis de las muestras.....	65
4.8. Análisis numérico de los datos	65

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSION	67
5.1. Determinación de metales en los adsorbentes	67
5.2. Caracterización del adsorbente	70
5.3. Adsorción utilizando un sistema en lote	80
5.3.1. Cinéticas de adsorción.....	80
5.3.1.1. Cinéticas de adsorción de As(III)	80
5.3.1.2. Cinética de adsorción de Cr(VI)	81
5.3.1.3. Cinéticas de adsorción de Cd(II)	83
5.3.1.4. Cinéticas de adsorción de Hg(II)	85
5.3.1.5. Cinéticas de adsorción de Pb(II)	87
5.3.2. Efecto del pH en el proceso de adsorción	89
5.3.2.1. Efecto del pH en el proceso de adsorción de Cr(VI)	89
5.3.2.2. Efecto del pH en el proceso de adsorción de Cd(II)	91
5.3.2.3. Efecto del pH en el proceso de adsorción de Hg(II)	92
5.3.2.4. Efecto del pH en el proceso de adsorción de Pb(II)	94
5.3.2.5. Condiciones que afectan el proceso de adsorción.....	96
5.3.3. Efecto del la concentración inicial en el proceso de adsorción.....	97
5.3.4. Isotermas de adsorción.....	99
5.3.4.1. Isotermas de Langmuir	100
5.3.4.2. Isotermas de Freundlich.....	102
5.4. Adsorción en un sistema continuo de columna empacada.....	106
5.4.1. Efecto del pH en el proceso de adsorción en columna.....	106
5.4.1.1. Efecto del pH en la adsorción de Cd(II)	107

5.4.1.2. Efecto del pH en la adsorción de Hg(II)	110
5.4.1.3. Efecto del pH en la adsorción de Pb(II).....	114
5.4.2. Efecto de la concentración inicial en la adsorción en columna empacada	118
5.4.2.2. Efecto de la concentración de Cd(II)	118
5.4.2.2. Efecto de la concentración de Hg(II)	120
5.4.2.3. Efecto de la concentración de Pb(II).....	121
5.4.3. Isotermas de adsorción.....	123
5.4.3.1. Isotherma de Langmuir.....	123
5.4.3.2. Isotherma de Freundlich	125
5.5. Cumplimiento de la Normatividad Mexicana.....	128
CAPITULO 6	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	131
6.1. Conclusiones.....	131
6.1.1. Comprobación de las hipótesis	133
6.2. Recomendaciones	135
REFERENCIAS	137
PRODUCTOS OBTENIDOS.....	145