

Universidad de Quintana Roo División de Ciencias e ingeniería

BIOSORCIÓN DE COMPUESTOS RECALCITRANTES DE LIXIVIADOS USANDO MAGUEY MORADO

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERA AMBIENTAL

PRESENTA
XIMENA VICTORIA RÍOS PALACIOS

DIRECTOR DE TESIS
DRA. NORMA ANGÉLICA OROPEZA GARCÍA

ASESORES

DR. JOSÉ MANUEL CARRIÓN JIMÉNEZ

DR. JOSÉ ALFONZO CANCHÉ UUH

OUINTANANGOJOSÉ LUIS GUEVARA FRANCO

SERVICIOS ESCULAREMAN CARLOS ÁVILA REVELES

TULACIONES



CHETUMAL, QUINTANA ROO, MÉXICO, JUNIO DE 2016



Universidad de Quintana Roo División de Ciencias e ingeniería

TRABAJO DE TESIS BAJO LA SUPERVISIÓN DEL CÓMITE DEL PROGRAMA DE LICENCIATURA Y APROBADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERA AMBIENTAL

COMITÉ DE TESIS

DIRECTOR:	Nam to Oyeven S.		
	DRA. NORMA ANGÉLICA OROPEZA GARCÍA		
ASESOR:			
	DR. JOSÉ MANUEL CARRIÓN JIMÉNEZ		
ASESOR:	Servidad de Quintana		
	DR. JOSÉ ALFONZO CANCHÉ UUH		



CHETUMAL, QUINTANA ROO, MÉXICO, JUNIO DE 2016

Agradecimientos

A mi directora de tesis, la Dra. Norma Angélica Oropeza García, por apoyarme para realizar este tema de tesis, el tiempo que me dedicó, sus consejos y los conocimientos que me ha transmitido durante mi estancia en la Universidad de Quintana Roo. Muchas gracias.

A mis asesores propietarios el Dr. José Manuel Carrión Jiménez y el Dr. José Alfonzo Canché Uuh y mis asesores suplentes, M.I.A. Juan Carlos Ávila Reveles e Ing. José Luis Guevara Franco, por las aportaciones a esta tesis, por el apoyo material para poder llevar a cabo este trabajo y sus enseñanzas a lo largo de la carrera.

A mi tutor M.I.A. Juan Carlos Ávila Reveles, por toda la ayuda que me brindó durante cinco años.

A todos los profesores que me inspiraron y contribuyeron a mi formación académica a lo largo de mis estudios de licenciatura.

A mis padres, a quienes les debo todo lo que soy. A mi papá por siempre motivarme a estudiar y superarme, por todo el apoyo económico, por todo. A mi mamá por hacerme fuerte, por todo el tiempo que me dedicó cuando la necesité, por todo.

A mis hermanos Nadia, Alan, Beto y Tony por todos los momentos felices. A mi sobrina Sophie por alegrarme los días.

A Esdras, por su amistad, cariño, comprensión y apoyo incondicional.

A mis amigos, hermanos de otra madre, por todos los bonitos momentos a su lado, las experiencias compartidas, el trabajo en equipo, por ser inigualables.

A la generación 2011-2016 de Ingeniería Ambiental, por cinco años de compañerismo y de diversión juntos.

A mi tía Laura Ríos y mis primos, por recibirme en su hogar cuando estuve de intercambio.

A la Ing. Adriana Zavala de ECOSUR por ayudarme con los análisis de metales pesados.



ÍNDICE

Índice de tablas	iv
Índice de figuras	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo general	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	5
2.1 Lixiviados	6
2.1.1 Composición de los lixiviados	7
2.1.1.1 Compuestos recalcitrantes de lixiviados	8
2.1.2 Tipos de lixiviados	9
2.2 Métodos de tratamiento de lixiviados	10
2.2.1 Tratamientos fisicoquímicos	11
2.2.1.1 Flotación	12
2.2.1.2 Coagulación-floculación	12
2.2.1.3 Precipitación química	13
2.2.1.4 Intercambio iónico	13
2.2.1.5 Air stripping	14
2.2.1.6 Oxidación química y procesos de oxidación avanzada	14
2.2.1.7 Procesos de membrana	15
2.2.1.5 Adsorción por carbón activado	17
2.3 Biosorción	18
2.3.1 Mecanismos de biosorción	19
2.3.1.1 Adsorción física o fisisorción	21



2.3.1.2 Adsorción química o quimisorción	21
2.3.1.3 Complejación	22
2.3.1.4 Quelación	22
2.3.1.5 Coordinación	23
2.3.1.6 Intercambio iónico	24
2.3.1.7 Microprecipitación	25
2.3.2 Factores que afectan el proceso de biosorción	26
2.3.2.1 Efecto de la temperatura	26
2.3.2.2 Efecto del pH	27
2.3.2.3 Tiempo de contacto	28
2.3.4 Aplicaciones del proceso de biosorción	28
2.3.4.1 Reactor de flujo continuo/sistema de contactores	28
2.3.5 Ventajas y desventajas de la biosorción	30
2.4 Materiales biosorbentes	31
2.4.1 Sitios activos presentes en biosorbentes	33
2.4.2 Procesamiento y formulación del material biosorbente	34
2.4.2.1 Pretratamiento físico y químico del material biosorbente	34
2.4.2.2 Reforzamiento de la biomasa	36
2.4.2.3 Técnicas de granulación	38
2.5 Maguey morado (<i>Tradescantia spathacea</i>)	39
APÍTULO 3: EXPERIMENTACIÓN	41
3.1 Material biosorbente	42
3.2 Lixiviados	42
3.3 Reactivos	43
3.3.1 Reactivos para determinación de la relación DBO₅/DQO	43
3.3.2 Reactivos para titulaciones potenciométricas	43
3.3.3 Reactivos utilizados en el pretratamiento del biosorbente	44
3.3.4 Reactivos para análisis de metales pesados	44
3.3.5 Reactivos para determinación de COT	44



3.4 Equipo y materiales	44
3.5 Metodología	45
3.5.1 Caracterización de los lixiviados	45
3.5.2 Preparación del biosorbente	47
3.5.2.1 Pretratamiento físico	47
3.5.2.2 Pretratamiento químico	47
3.5.3 Caracterización del biosorbente	48
3.5.3.1 Titulación potenciométrica	48
3.5.4 Experimentos de biosorción	50
3.5.4.1 Cálculo de la velocidad y capacidad de biosorción	51
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
4.1 Caracterización fisicoquímica de los lixiviados	53
4.2 Caracterización de la biomasa de maguey morado	56
4.3 Capacidad y velocidad de biosorción, y remoción de materia orgánica	61
recalcitrante y metales pesados	
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	68
CAPÍTULO 6: LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	71
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXOS	84



Índice de tablas

Tabla 2.1	Indicadores y componentes inorgánicos de lixiviados de relleno	8
	sanitario	
Tabla 2.2	Clasificación de los lixiviados de relleno sanitario de acuerdo a su edad	9
Tabla 2.3	Clasificación de los lixiviados de relleno sanitario vs edad. Adaptado de	10
	Renou et al. (2007)	
Tabla 2.4	Diferencias entre los procesos de biosorción y bioacumulación	19
Tabla 2.5	Ejemplo de diversos tipos y orígenes de biomasa que ha sido utilizada	32
	para biosorción de metales, colorantes, compuestos orgánicos, entre	
	otros	
Tabla 2.6	Algunos grupos funcionales de enlace disponibles para contaminantes	35
	durante la biosorción	
Tabla 3.3	Parámetros medidos de los lixiviados y métodos utilizados para su	46
	medición	
Tabla 4.4	Características fisicoquímicas de los lixiviados del relleno sanitario de	53
	Bacalar	
Tabla 4.5	Diferentes tipos de biomasa y sus sitios activos ácidos totales	58
Tabla 4.3	Remoción de metales pesados de los lixiviados estudiados	65
Tabla 8.1	Compuestos orgánicos reportados en lixiviados de relleno sanitario	85
Tabla 8.2	pH obtenido tras cada adición de NaOH 0.1M para el blanco y la biomasa	86
	de maguey morado y datos calculados para el Gráfico de Gran	
Tabla 8.3	Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado sin	88
	tratamiento químico	
Tabla 8.4	Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con	88
	tratamiento químico con base (NaOH)	
Tabla 8.5	Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con	88
	tratamiento químico ácido (CH₃ COOH)	



Tabla 8.6	Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con	89
	tratamiento con disolvente (CH₃OH)	
Tabla 8.7	Concentraciones de metales antes y después de las pruebas de	90
	biosorción con el biosorbente pretratado con NaOH (MMB)	



Índice de figuras

Figura 2.1	Generación de lixiviados y ciclo del agua en un relleno sanitario 6	
Figura 2.2	Clasificación de los mecanismos de biosorción	
Figura 2.3	El principio de la adsorción de metales	
Figura 2.4	Ejemplo de complejación del cobre (Cu)	22
Figura 2.5	Grupos coordinantes	24
Figura 2.6	Modelo del intercambio iónico como mecanismo de biosorción, en el	25
	que los protones son desplazados	
Figura 2.7	Mecanismo de microprecipitación en el que el sorbato, se deposita en	26
	grupos	
Figura 1.8	Técnicas de atrapamiento (a)inmovilización en gel;(b)	37
	encapsulamiento; (c) cross linking externo; (d) cross linking	
	interno	
Figura 2.9	El maguey morado y sus colores característicos verde-azuloso en el haz	39
	(cara superior de la hoja) y púrpura en el envés	
Figura 2.10	Compuesto que forma parte de la especie Tradescantia spathacea	40
Figura 3.1	Los lixiviados utilizados para las pruebas de biosorción se tomaron del	42
	tubo de colección en la laguna de lixiviados del relleno sanitario de	
	Bacalar	
Figura 3.2	Pretratamiento físico que recibió la biomasa muerta de maguey	47
	morado	
Figura 3.3	Metodología usada para la selección del biosorbente con mejor	50
	capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante para	
	también analizar la capacidad de biosorción de metales contenidos en	
	lixiviados	



Figura 4.1	Los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar presentan un color café	54
	rojizo, típico de lixiviados estabilizados	
Figura 4.2	a) Curvas de titulación del maguey morado sin tratamiento y un blanco	57
	(sin biomasa), b) función de Gran (G) de la muestra y el testigo, así como	
	los volúmenes de equivalencia encontrados	
Figura 4.3	Total de grupos activos ácidos presentes en la biomasa de maguey	58
	morado, se puede notar la predominancia de los sitios activos formados	
	por ácidos débiles (Aw)	
Figura 4.4	Remoción de DQO por biosorbentes de Maguey Morado a diferentes	61
	tiempos de contacto	
Figura 4.5	Capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante de los	63
	biosorbentes preparados con maguey morado	
Figura 4.6	Promedio de la capacidad de biosorción de los diferentes biosorbentes	64
Figura 4.7	Velocidad de biosorción de los diferentes biomateriales respecto al	66
	tiempo, la relación es inversamente proporcional, es decir, a mayor	
	tiempo de contacto, menor velocidad de biosorción	
Figura 8.1	Diagrama general de las pruebas de biosorción llevado a cabo en el	87
	presente trabajo	
Figura 8.2	Curva de calibración realizada con Biftalato de potasio (1000 mg/L) para	89
	la medición de DQO por triplicado y con R ² = 0.998	



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El acelerado desarrollo tecnológico, en respuesta a las crecientes demandas y expectativas de los seres humanos, junto al acelerado crecimiento de la población, producen una enorme presión sobre nuestro ambiente, que se traduce en niveles cada vez mayores de contaminación, ejemplo de ésta es la generación de efluentes altamente contaminantes como los lixiviados.

La biotecnología ambiental surge como respuesta a estos problemas ya que tiene la finalidad de desarrollar procesos ambientalmente pertinentes para el uso sustentable de los recursos naturales y la conservación del medio ambiente.

Un proceso biotecnológico que ha sido estudiado los últimos años para la remediación de efluentes contaminados con sustancias orgánicas e inorgánicas es la biosorción.

La biosorción puede definirse simplemente como la remoción de sustancias de una solución por material biológico (Fernández-López *et al.*, 2014). Este proceso se basa en el aprovechamiento de grupos funcionales como carboxilo, hidroxilo, amino, imino, sulfónico (Naja y Volesky, 2011a), que forman parte de la estructura molecular de la biomasa, para enlazar y acumular los contaminantes orgánicos o inorgánicos. La biomasa disponible para la biosorción es enorme y por lo tanto las especies que han sido estudiadas son pocas.

En este trabajo se estudió la capacidad que tiene la biomasa de la especie Tradescantia spathacea para remover sustancias recalcitrantes de lixiviados de residuos sólidos mediante el sistema discontinuo (Batch) de manera natural y con pretratamientos químicos: ácido, alcalino y con un disolvente orgánico. No existen estudios previos sobre esta especie en el proceso de biosorción, por lo tanto, esta tesis tiene la finalidad de probar el maguey morado como biosorbente de contaminantes orgánicos e inorgánicos de manera general y proponer esta tecnología como una técnica de remediación de lixiviados.



1.2 Justificación

La biosorción representa una potencial alternativa a las tecnologías existentes de tratamiento de efluentes (precipitación química, ósmosis inversa, coagulación-floculación), las cuales tienen desventajas significativas como altos requerimientos de energía y generación de lodos tóxicos u otros productos que necesiten tratamiento (Bossrez *et al.*, 1997).

Asimismo, por razones económicas, resulta de particular interés el uso de sólidos como biosorbentes de diferentes tipos de biomasa residual, abundante, de bajo o nulo costo, como los residuos agrícolas o forestales, los residuos generados por fermentaciones industriales o ciertas algas que se encuentran en grandes cantidades en el mar y las especies de rápido crecimiento con biomasa abundantes (Aloma *et al.*, 2013).

Por otro lado, la generación de lixiviados es una consecuencia inevitable en el manejo de residuos sólidos, ya sea en instalaciones con los mayores avances ingenieriles o en tiraderos a cielo abierto.

La mala gestión de un sitio de disposición final de residuos sólidos puede hacer que éste se convierta en una fuente de contaminación debido a la incorporación de lixiviados al medio por su infiltración al manto freático, y a los altos niveles de toxicidad que éstos presentan. Han sido identificados cerca de 100 compuestos peligrosos en los lixiviados de relleno sanitario (compuestos aromáticos, compuestos halogenados, fenoles, plaguicidas, metales pesados, nitrógeno amoniacal, etc.) que representan un efecto perjudicial a las diversas formas de vida debido a su movilización a través de la cadena trófica, por lo tanto es necesario implementar tratamientos que reduzcan la cantidad de compuestos tóxicos, y que resulten económicamente viables como la biosorción. Por consiguiente, se propone investigar el maguey morado como potencial biosorbente, éste no ha sido estudiado y cuenta con características típicas de éstos biomateriales como abundante biomasa, rápido crecimiento, amplia distribución y ningún costo, aplicado a la remoción de compuestos recalcitrantes de lixiviados para conocer de manera general que espectro de contaminantes que puede remover.



1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

 Probar que la biomasa muerta de maguey morado (*Tradescantia spathacea*) es capaz de biosorber compuestos recalcitrantes de los lixiviados.

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el lixiviado del relleno sanitario de Bacalar para conocer si es apto para tratar por biosorción.
- Caracterizar los biosorbentes obtenidos de la biomasa muerta de *Tradescantia spathacea*.
- Evaluar la capacidad de remoción, velocidad y capacidad de biosorción de metales pesados y materia orgánica recalcitrante de los biosorbentes de maguey morado.



CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Lixiviados

La cantidad de residuos sólidos urbanos cada vez va en aumento debido al gran desarrollo comercial e industrial por el incremento de adquisición de bienes. La disposición final de éste tipo de residuos tendrá siempre como consecuencia la generación de lixiviados, sea en rellenos sanitarios o en tiraderos a cielo abierto.

Una definición general de lixiviado es el líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contienen en forma disuelta o en suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan los residuos y que puede dar lugar a la contaminación del suelo de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representando un riesgo potencial a la salud humana y a los demás organismos vivos (NOM-083-SEMARNAT-2003).

Renou *et al.* (2007) los definen como el efluente acuoso generado como consecuencia de la percolación del agua de lluvia a través de los residuos sólidos, procesos bioquímicos en los vertederos y el inherente contenido de agua de los mismos residuos.

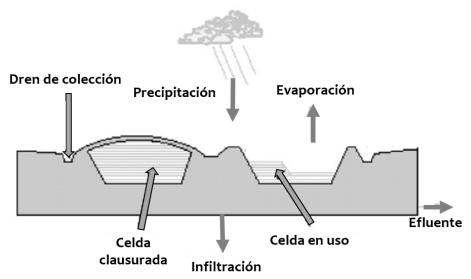


Figura 2.1 Generación de lixiviados y ciclo del agua en un relleno sanitario. Adaptado de Renou et al. (2007).



La cantidad de lixiviados que se genera en un relleno sanitario es variable, el clima tiene una gran influencia en su producción porque la precipitación y las pérdidas mediante evaporación varían su volumen y por ende, la concentración de sus diversos componentes. En la Figura 2.1 se puede observar como el ciclo del agua interviene en la formación de lixiviados.

Además la generación de lixiviados depende de la naturaleza de los mismos residuos, es decir, su contenido de agua, y su compactación. La producción es generalmente mayor cuando los residuos están menos compactados, ya que la compactación reduce la tasa de filtración (Lema *et al.*, 1988).

2.1.1 Composición de los lixiviados

Existen muchos factores que afectan la composición de los lixiviados como la edad de los residuos, las condiciones climáticas, el diseño y operación del sitio de disposición final, el tipo de residuos, entre otros (Singh y Tang, 2013). Pueden identificarse tres clases principales de contaminantes en los lixiviados que representan un riesgo (Tengrui *et al.*, 2007; Robles Martínez 2005):

- Contaminantes inorgánicos (iones de amonio, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, sulfatos, cloruros, sales metálicas; metales pesados como cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc, etc.).
- Componentes orgánicos fácilmente biodegradables (materia orgánica disuelta, ácidos grasos volátiles); poco biodegradables o materia orgánica estabilizada (compuestos fúlvicos y húmicos); y compuestos orgánicos xenobióticos.
- Microorganismos y patógenos (bacterias de los géneros Bacillus, Corynebacterium, Streptococcus, Acinerobacter, Aeromonas, Clostridium, Enterobacter, Micrococuss, Pseudomonas; hongos y levaduras; coliformes y virus).

En la Tabla 2.1 se presentan las concentraciones máximas y mínimas reportadas de indicadores encontrados en los lixiviados y de componentes inorgánicos y en Anexos los compuestos orgánicos en la Tabla 8.1.



2.1.1.1 Compuestos recalcitrantes en lixiviados

Los lixiviados son considerados altamente contaminantes debido a que es posible que contengan compuestos persistentes y recalcitrantes como plaguicidas, hidrocarburos clorados y metales pesados, entre otros. Su tratamiento es de vital importancia ya que pueden afectar la vida acuática o acumularse en tejidos de organismos superiores, otros tienen efectos carcinogénicos o mutagénicos y en general, afectan la calidad de fuentes de agua, suelos y también aire (Ventura, 2011).

Tabla 2.1. Indicadores y componentes inorgánicos de lixiviados de relleno sanitario. Fuente: Schiopu y Gavrilescu (2010).

Indicadores	Concentración reportada en lixiviados (mg/L)		Contaminantes inorgánicos	Concentración reportada en lixiviados (mg/L)	
	Mínima	Máxima		Mínima	Máxima
Alcalinidad	470	57,850	Aluminio	0.01	5.8
Amonio	0.93	1,200	Antimonio	0.0015	47
DBO ₅	7	29,200	Arsénico	0.0002	0.928
DQO	42	50,450	Bario	0.08	5
Calcio	95.5	2,100	Berilio	0.001	0.01
Cloruros	31	5,475	Cadmio	0.0007	0.15
Fluoruros	0.11	302	Cromo total	0.0005	1.9
Hierro	0.22	2,280	Cobalto	0.04	0.13
Fósforo	0.29	117.18	Cobre	0.003	2.8
Potasio	17.8	1,175	Cianuro	0.004	0.3
Sulfato	8	1,400	Plomo	0.005	1.6
Sodio	12	2,574	Magnesio	74	927
SDT	390	31,800	Mercurio	0.0001	0.0098
SST	23	17,800	Níquel	0.02	2.227
COT	20	14,500	Vanadio	0.009	0.029
			Zinc	0.03	350

Los lixiviados estabilizados son fuente importante de materia orgánica recalcitrante. Los compuestos recalcitrantes pueden ser de origen natural y la mayoría son de origen sintético. El 60% del carbono orgánico total (COT) de la materia orgánica recalcitrante corresponde a compuestos de alto peso molecular como las sustancias húmicas, ligninas y derivados de la celulosa, y su potencial de contaminación es pequeño. Otra fracción importante de materia



orgánica recalcitrante la componen todos aquellos materiales sintéticos de uso industrial y doméstico, por ejemplo, productos farmacéuticos, cosméticos, plaguicidas, insecticidas, desinfectantes, colorantes, barnices, lacas, lubricantes y aceites, plásticos, resinas, solventes, pulidores, entre otros (Monje, 2004).

2.1.2 Tipos de lixiviados

La calidad de los lixiviados de relleno sanitario varía enormemente con su tiempo de residencia (Wu *et al.,* 2015), por lo tanto éstos se pueden clasificar en función de su edad como biodegradables o jóvenes, maduros o intermedios, y estabilizados o viejos.

Tabla 2.2 Clasificación de los lixiviados de relleno sanitario de acuerdo a su edad, según Abbas et al. (2009), Deng (2009) y Li et al. (2010).

Característica	Joven	Intermedio	Viejo
Fase	Aeróbica y ácida		Metanogénica
Edad (años)	<1	1-5	>5
рН	<6.5	6.5-7.5	>7.5
DQO (mg/L)	>15000	3000-15000	<3000
Relación DBO₅/DQO	0.5- 1.0	0.1-0.5	<0.1
Metales pesados (mg/L)	>2	<2	<2
Compuestos orgánicos	80% AGV	5-30% AGV + SH	SH
Biodegradabilidad	Importante	Media	Baja
AGV: ácidos grasos volátiles; SH: ácidos húmicos y fúlvicos			

Los lixiviados de tipo joven contienen grandes cantidades de materia orgánica de bajo peso biodegradable, y concentraciones altas de ácidos grasos volátiles que son producto de la fermentación anaerobia que ocurre en el relleno sanitario. La alta cantidad de humedad y agua de los residuos sólidos promueve la fermentación ácida (Wang *et al.*, 2003). La fase de formación de este tipo de lixiviados es la fase acidogénica en la cual se da la formación de ácidos grasos volátiles que pueden llegar a representar hasta 95% del contenido orgánico. De acuerdo con Amor



y colaboradores (2015), esta clase de lixiviados puede llegar a poseer altas concentraciones de DBO_5 (4000 – 15,000 mg/L) y DQO (25,000-60,000 mg/L), moderadamente grandes de nitrógeno amoniacal (500-2000 mg/L), una alta relación DBO_5/DQO y pH alrededor de 4 unidades.

Los lixiviados intermedios se caracterizan por la presencia de cargas sustanciales de DQO (4000-10000 mg O_2/L), una biodegradabilidad media (DBO $_5/DQO$ de 0.1 a 0.3), ácidos grasos volátiles y pH cercano a 7.

Los lixiviados viejos son resultado de la fase metanogénica, es decir, los ácidos grasos volátiles son convertidos a biogás por microorganismos metanogénicos que se desarrollan en los desechos (Renou *et al.*, 2007). Los lixiviados viejos o estabilizados poseen contaminantes de alto peso molecular, que no son fácilmente biodegradables, moderadas cantidades de DQO (<3000 mg O₂/L), una relación DBO₅/DQO menor a 0.1 y un pH mayor a 7.5 unidades. En las Tablas 2.2 y 2.3 se encuentran dos clasificaciones diferentes de los lixiviados en función de la edad en los cuales los principales parámetros que varían son la edad del lixiviado y la concentración de la DQO así como la relación de ésta con la DBO₅.

Tabla 2.3 Clasificación de los lixiviados de relleno sanitario vs edad. Adaptado de Renou et al. (2007).

Característica	Joven	Intermedio	Viejo
Edad (años)	<5	5-10	>10
рН	<6.5	6.5-7.5	>7.5
DQO (mg/L)	>10000	4000-10000	<4000
Relación DBO₅/DQO	>0.3	0.1-0.3	<0.1
Metales pesados (mg/L)	Baja-media		Baja
Compuestos orgánicos	80% AGV	5-30% AGV + SH	SH
Biodegradabilidad	Importante	Media	Ваја
AGV: ácidos grasos volátiles; SH: ácidos húmicos y fúlvicos			

2.2 Métodos de tratamiento de lixiviados

Los tratamientos convencionales para lixiviados pueden ser clasificados en tres grupos principales: a) transferencia de lixiviados: reciclaje y tratamiento combinado con agua residual



doméstica, b) tratamientos biológicos: procesos aerobios y anaerobios y c) métodos químicos y físicos: oxidación química, adsorción, precipitación química, coagulación/floculación, sedimentación, flotación y *air stripping* (Renou *et al.*, 2007).

La selección del tratamiento va a depender de los niveles de descontaminación que se logren con cada uno de ellos o los resultados que se quieran alcanzar, por el tipo de contaminación que puedan remover que está estrechamente ligada a la composición química del lixiviado, o la disposición final del efluente tratado. El método de tratamiento puede incluir una o varias técnicas antes mencionadas.

Según Henry y Heinke (1996) el análisis del lixiviado proporciona información básica para seleccionar los procesos unitarios a ser empleados para su tratamiento, por lo tanto el tipo de tratamiento se debe basar en los siguientes criterios (Agustiono *et al.*, 2006):

- Para un lixiviado con alta DQO (10000 a 30000 mg/L), bajo contenido en N-NH₃, una relación DBO₅/DQO en el intervalo de 0.4 a 0.8, concentraciones de ácidos grasos volátiles de bajo peso molecular (lixiviados jóvenes); el tratamiento debería ser mediante un proceso biológico (aerobio o anaerobio).
- Si el lixiviado presenta un alto contenido en N-NH₃ y una relación de DBO₅/DQO en el intervalo de 0.1 a 0.4; el tratamiento aerobio es el más apropiado.
- Si la relación DBO₅/DQO es menor que 0.1 entonces la fracción orgánica es menos susceptible a degradación biológica, por lo que es preferible usar métodos físicos y químicos como opción de tratamiento.

2.2.1 Tratamientos fisicoquímicos

Los métodos fisicoquímicos incluyen air stripping, precipitación, coagulación/floculación, procesos de oxidación química, adsorción, procesos de membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa), intercambio iónico, tratamiento electroquímico y flotación (Gao et al., 2015).



Estos procesos sirven para la reducción de sólidos suspendidos, partículas coloidales, materia flotante, color y componentes tóxicos (Renou *et al*, 2007).

2.2.1.1 Flotación

Este es un método físico el cual es usado para reducir la materia flotante como son coloides, grasas y aceites, iones y fibras. Usando configuraciones como unidades de flotación por aire disuelto pueden ser removidos metales disueltos y microorganismos de los lixiviados (Rubio *et al.*, 2002).

Zouboulis et al. (2003) estudiaron el uso de flotación en columna como post-tratamiento para medir la remoción de ácidos húmicos residuales (componentes no biodegradables) de lixiviados de relleno sanitario sintéticos, los resultados fueron de hasta un 60% de remoción. La técnica que usaron fue "Froth flotation" o flotación de espumas, que consiste en la separación física de partículas basada en la habilidad de las burbujas de aire para adherirse selectivamente a la superficie específica del mineral en el afluente contaminado. Las partículas unidas a las burbujas de aire son llevadas a la superficie y removidas después, mientras que las demás partículas permanecen en la fase líquida (Gao *et al.*, 2015).

2.2.1.2 Coagulación-floculación

La coagulación y la floculación pueden ser usadas con éxito en el tratamiento de lixiviados de vertedero estabilizados y viejos. Es un proceso ampliamente usado como pretratamiento antes de un tratamiento biológico o de membrana (Renou et al., 2007), o como una etapa de pulimiento al final del tratamiento biológico con el fin de eliminar compuestos orgánicos de peso molecular alto (Schiopu y Gavrilescu, 2010) pero no es apropiado para dar un tratamiento completo a los lixiviados debido a que su eficiencia para eliminar los componentes orgánicos es muy limitada. La coagulación-floculación es un buen método para eliminar metales pesados, y moderado para la remoción de la DQO (50-60%); la eficiencia del método dependerá la selección del coagulante más apropiado, la identificación de las condiciones experimentales óptimas y la evaluación del



efecto del pH. Los coagulantes mayormente utilizados son el sulfato de aluminio, sulfato ferroso y cloruro férrico (Gao *et al.*, 2015).

Algunas desventajas de esta técnica son: la producción excesiva de lodos, alto costo de los reactivos utilizados, dependencia del pH y en ciertos casos, el incremento de concentraciones de aluminio y hierro en el efluente resultante.

2.2.1.3 Precipitación química

Este método ha sido usado para la remoción de los compuestos orgánicos no biodegradables, amonio y metales pesados de lixiviados de vertedero debido a su potencia, la simplicidad del proceso y al bajo costo del equipo empleado (Calli et al., 2005). La aplicación más común de la precipitación química dentro de los procesos convencionales ha sido una simple etapa de pretratamiento, para remover metales pesados presentes en los lixiviados. Algunos estudios han demostrado que el tratamiento de lixiviados por precipitación química logra remociones de hasta 90% de algunas especies orgánicas de alto peso molecular, así como metales pesados y de un 70 a 90% de remoción de color, turbiedad y sólidos suspendidos, con bajas remociones de DQO (Amokrane et al. 1997).

Además, la precipitación química resulta una muy buena técnica alternativa para la remoción de amonio.

La mayor de las variables que influye en la reacción de precipitación son el pH de tratamiento, tipo de tratamiento químico y dosis, tipos de ligandos presentes, volumen y temperatura de los lixiviados y la especiación química de los contaminantes a precipitar (US EPA, 1995). Las principales desventajas del método son la cantidad de sustancias químicas empleadas y la generación de lodos.

2.2.1.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico es una técnica avanzada de tratamiento en el cuál, iones de una especie dada son reemplazados de un material de intercambio insoluble por iones de una especie diferente en solución (Ventura, 2011). El intercambio iónico es un proceso reversible y puede ser



realizado con resinas de intercambio iónico o materiales poliméricos sintéticos (Singh et al. 1999). Las resinas catiónicas adsorben metales y radionúclidos mientras que las aniónicas adsorben contaminantes como nitratos y sulfatos (US EPA, 1995).

En últimos estudios de resinas de intercambio catiónico se han obtenido remociones de más de 90% de amonio, cerca del 70% del color de los lixiviados y hasta 38% de DQO (Boyer et al., 2011). En el caso de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular se tienen bajas eficiencias de remoción. Los iones más difíciles de remover son K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ (Ventura, 2011).

Uno de los inconvenientes más significantes de la utilización de las resinas de intercambio iónico como proceso de tratamiento es el costo, otra limitación es que antes de aplicar esta técnica es necesaria la remoción de sólidos suspendidos de los lixiviados.

2.2.1.5 Air stripping

El tratamiento de *air stripping* consiste en pasar un gran volumen de aire a través de los lixiviados para promover la transferencia de masa de algunas sustancias indeseables de fase líquida a fase gaseosa. El *air stripping* es usado para remover metano, amonio y compuestos orgánicos volátiles de lixiviados (Gao, et al., 2015). Esta técnica es una alternativa a la remoción de amonio por nitrificación biológica. La eficiencia del proceso incrementa significantemente por el aumento del pH o la temperatura. Típicamente se usan valores altos de pH, por arriba de 10 unidades, o temperaturas en el orden de 60-70 °C, para la remoción eficiente de amonio. Este tratamiento puede alcanzar eficiencias de remoción de hasta 99.5% de amonio.

Las principales desventajas que presenta este método es la contaminación atmosférica que se genera por la volatilización de los gases de salida y la eficiencia de remoción de DQO es limitada, es decir, no se reduce significantemente la carga de DQO en el efluente, lo cual es un requisito básico para cualquier tratamiento (Kurniawan, 2006).

2.2.1.6 Oxidación química y procesos de oxidación avanzada



La oxidación química como tratamiento de lixiviados de relleno sanitario puede remover contaminantes orgánicos e inorgánicos específicos como materia orgánica soluble, no biodegradable y/o sustancias tóxicas, pero no es apto para proveer el tratamiento completo al amplio rango de contaminantes presentes en muestras típicas de lixiviados. Los agentes oxidantes mayormente usados para el tratamiento de lixiviados son cloro, ozono, permanganato de potasio e hidroclorato de calcio, los cuales llegan a remover alrededor de un 20-50% (Amokrane et al. 1997).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son una clase de técnicas de oxidación las cuales se distinguen por la misma característica química: la producción de radicales OH. Los radicales OH son especies extraordinariamente reactivas con una oxidación potencial de 2.8V, y destruyen o vuelven menos tóxicos a los órgano-halogenados mientras aumentan la biodegradabilidad del efluente por ruptura de las estructuras aromáticas y disociando los enlaces carbono-halógeno (C-X), enlace simple carbono-carbono y enlace doble carbono-carbono (C=C). Entre las diferentes técnicas de oxidación se pueden mencionar la oxidación fotocatalítica, oxidación fenton, oxidación electroquímica, oxidación catalítica, oxidación química, entre otras. La eficiencia de remoción que se ha logrado con los POAs para DQO es de 50 a 70%, pero la mayoría de éstos solo se utiliza como un tratamiento terciario antes de la descarga del efluente al ambiente y no siempre es de una manera eficiente. Se recomienda usar éstas técnicas como complemento a algún tratamiento biológico.

Las desventajas que presentan estos métodos de tratamiento son alto requerimiento de energía eléctrica, que resulta en costos de tratamiento muy altos; también, se requieren dosis muy altas de oxidantes, lo que convierte al proceso económicamente caro (Renou et al. 2007).

2.2.1.7 Procesos de membrana

Los procesos de membrana consisten en la separación de dos soluciones con diferentes concentraciones por una membrana semipermeable. En este proceso se aplica presión a la solución más concentrada, forzando al agua a fluir de mayor concentración a menor concentración (Wiszniowski et al., 2006). Las membranas son usadas para la separación de



partículas, microorganismos, moléculas orgánicas y otros contaminantes finos. Dependiendo del tamaño del contaminante a separar se requerirá diferentes procesos de membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración o ósmosis inversa) (Hecham et al., 2015). Una de las mayores desventajas de los procesos de membrana es la obstrucción de la membrana inducida por depósitos de sustancias inorgánicas, orgánicas y microorganismos en ambas superficies de la membrana en el interior de los poros de la misma. Los tratamientos con membrana pueden tener resultados satisfactorios en lixiviados de vertedero pero para lograrlo se necesita un buen control de limpieza de la membrana que se use.

Microfiltración

La microfiltración es un método efectivo para la eliminación de coloides, microorganismos, moléculas grandes y materia suspendida, se puede utilizar como pretratamiento de otro proceso de membrana (ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) o en combinación con procesos de tratamiento químico con el fin de remover materia suspendida coloides. Piatkiewicz et al. (2001) reportan remoción de 25 y 35 % de DQO con este método.

Ultrafiltración

La ultrafiltración es efectiva para eliminar moléculas de alto peso molecular, biodegradables y no biodegradables, pero su eficiencia dependerá fuertemente del tipo de material que constituye la membrana. La ultrafiltración puede ser usada como un método de pretratamiento para la ósmosis inversa o como un post-tratamiento a procesos biológicos de tratamiento de lixiviados (Gao et al., 2015).

Nanofiltración

Esta técnica tiene la habilidad de remover partículas con un peso molecular mayor a 300 g/mol y sustancias inorgánicas mediante interacciones electrostáticas entre los iones y las membranas (Abbas et al., 2009). Las membranas para nanofiltración son comúnmente hechas de películas poliméricas.



La nanofiltración sirve para la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes y metales pesados de lixiviados de relleno sanitario (Calli et al., 2005) y puede usarse en combinación con alguna técnica física de tratamiento.

De acuerdo a Renou y colaboradores (2007) existen muy pocos estudios sobre el uso de la nanofiltración como técnica de tratamiento de lixiviados, y los que se han hecho reportan de 60% a 70% de remoción de DQO y 50% de amonio con el uso de membranas de diversos materiales, con una velocidad promedio de 3 m/s y una presión de transmembrana de entre 6 y 30 bar; y en conjunto con algún tratamiento físico la remoción de DQO puede ser de hasta 80%.

Osmosis inversa

Es un proceso de separación que usa membranas selectivas semipermeables para remover metales pesados, materiales suspendidos o coloidales y sólidos disueltos de lixiviados de relleno sanitario. Puede llegar a remover del 88 al 99% de los mencionados anteriormente. Las membranas usadas para ósmosis inversa pueden trabajar con altos flujos y operar sobre rangos amplios de temperatura y pH. Los materiales más usados para las membranas son: acetato de celulosa, poliamidas aromáticas, y compuestos de película delgada. Las membranas están limitadas a aproximadamente 2 años de vida. A pesar de las altas tasas de remoción de esta técnica, las desventajas incluyen muy alto consumo de energía, obstrucción de la membrana y problemas de manejo de la presión transmembrana (Kurniawan et al., 2006).

2.2.1.8 Adsorción por carbón activado

La adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia es transferida de una fase líquida a la superficie de un sólido a través de interacciones físicas o químicas, es un método ampliamente reconocido y empleado (Aziz et al., 2011). La aplicación más usual de este proceso se realiza a través de carbón activado. El uso del carbón activado como adsorbente se debe a que presenta una alta porosidad y una gran área superficial, estructura porosa controlable, termoestabilidad, baja reactividad ácido-base, y altas eficiencias de remoción para una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medio acuoso. En la



práctica, la adsorción con carbón activado es usada a menudo como una etapa de un tren de tratamiento de lixiviados integrado (químico/físico/biológico), aunque se usa mayormente con los procesos biológicos ya que actuando en sinergia, reducen los compuestos orgánicos no biodegradables, la DQO y el color de lixiviados de relleno sanitario a niveles aceptables (Gao et al., 2015). Existen muchos estudios del uso del carbón activado para la remoción de DQO de lixiviados de relleno sanitario, por ejemplo Kurniawan et al., (2006) reportan la remoción de 95% de DQO de lixiviados con una dosis de 6 g/L de carbón activado empacado; Abbas y colaboradores (2009) usando carbón activado granular, afirman la remoción de 50 a 70% de DQO y nitrógeno amoniacal de lixiviados, sin usar otro método de tratamiento. Por otro lado, Kurniawan y colaboradores (2006) reportan un estudio donde fueron removidos de 80 a 96% de metales pesados como Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺ de lixiviados de vertedero sanitario usando una dosis de 2 g/L de carbón activado granular.

Las desventajas que resaltan de este método de tratamiento son el costo para preparar el carbón activado, la disponibilidad de los materiales, condiciones de tratamiento y problemas de reciclaje y tiempo de vida.

2.3 Biosorción

La biosorción puede definirse simplemente como la remoción de sustancias de una solución por material biológico. Las sustancias que se pueden remover pueden ser orgánicas, inorgánicas o en formas gaseosas solubles e insolubles (Fernández-López *et al.*, 2014). Este proceso se basa en el aprovechamiento de grupos funcionales que forman parte de la estructura molecular de la biomasa muerta, para enlazar y acumular los contaminantes orgánicos o inorgánicos por diferentes mecanismos como la adsorción, el intercambio iónico, microprecipitación, entre otros.

La biosorción participa en el ciclo de la materia en el medio ambiente al igual que la bioacumulación, que a menudo son procesos confundidos. En el medio natural el humano no puede controlar estos procesos, aunque pueden tener aplicación en la práctica industrial bajo condiciones de operación controladas (Chojnacka, 2010).



La biosorción y bioacumulación se diferencian porque en el primer proceso los contaminantes se unen a la superficie de la pared celular y en el segundo, los contaminantes se acumulan dentro de las células. La biosorción se realiza con biomasa muerta, esto implica que el proceso de remoción no está controlado metabólicamente; por el contrario, la bioacumulación requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo para realizar la eliminación de contaminantes (Volesky, 2007). En la Tabla 2.4 se encuentra una síntesis de las diferencias entre los procesos de biosorción y bioacumulación.

2.3.1 Mecanismos de biosorción

Sorción es un término usado para adsorción y absorción, que a menudo son confundidos. La absorción es la incorporación de una sustancia en un estado a otro estado diferente (por ejemplo, líquidos siendo absorbidos por un sólido o gases siendo absorbidos por agua). La adsorción es un proceso por el cual las moléculas se adhieren a las superficies sólidas, la atracción puede ser basada en cargas electrostáticas (Naja y Volesky, 2011a). La biosorción es entonces una subcategoría de adsorción, donde el sorbente es una matriz biológica (Michalak et al., 2013).

Tabla 2.4 Diferencias entre los procesos de biosorción y bioacumulación. Adaptado de Chojnacka (2010).

Proceso de biosorción	Proceso de bioacumulación	
Proceso pasivo	Proceso activo	
Biomasa no viva	Biomasa viva	
Los contaminantes se enlazan en la superficie	Los contaminantes se enlazan en la superficie y	
celular	el interior de las células	
Adsorción	Absorción	
No se requieren nutrientes	Se requieren nutrientes	
Proceso de una sola etapa	Proceso de doble etapa	
La velocidad es rápida	La velocidad es lenta	
No está controlado por el metabolismo	Controlado por el metabolismo	
No hay daño por toxicidad de los contaminantes	Daño por toxicidad de los contaminantes	



El proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solventes), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas. Existe una afinidad del sorbente por el sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida (Ho *et al.*, 2002).

La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que el contaminante sea capturado por las paredes celulares de éstos, por tanto, los mecanismos de biosorción son variados y dependerá en cada caso del material sorbente y del contaminante que se requiera eliminar (Martín, 2008).

A continuación se describen los mecanismos de biosorción de acuerdo a la clasificación que proporciona Robalds *et a*l. (2015), resultado de una cuidadosa investigación de la literatura científica existente sobre el tema. En la Figura 2.2 se puede observar dicha clasificación.

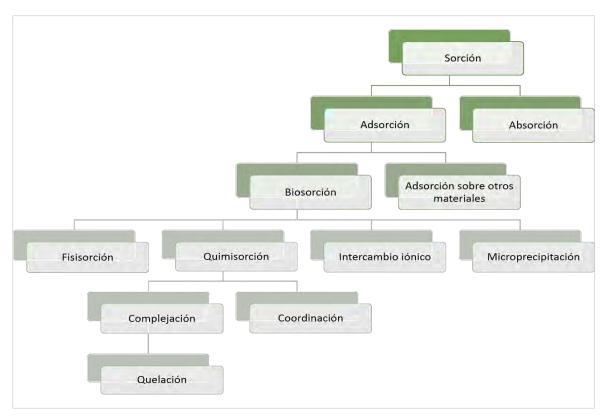


Figura 2.2 Clasificación de los mecanismos de biosorción. Fuente: Robalds et al., 2015.



2.3.1.1 Adsorción física o fisisorción

La adsorción física se debe a débiles fuerzas de atracción entre las moléculas, o fuerzas de Van der Waals. Se conoce como fuerzas de Van der Waals el conjunto de interacciones electrostáticas o el conjunto de fuerzas que se establecen entre moléculas o átomos y que no se puede considerar ni como enlaces covalentes ni como enlace puramente iónico. La adsorción con estas fuerzas no altera la naturaleza química de la especie adsorbida. Esta adsorción predomina a temperatura baja y se caracteriza por una energía baja de adsorción. Debido a que las fuerzas envueltas son débiles, la cantidad de adsorción física decrece rápidamente cuando la temperatura aumenta, y generalmente es muy pequeña arriba de la temperatura crítica del componente adsorbido (Naja y Volesky, 2011a).

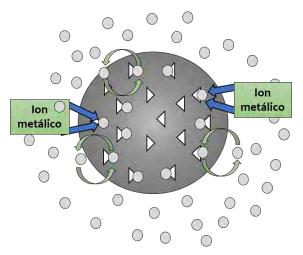


Figura 2.3 El principio de la adsorción de metales de acuerdo con Naja y Volesky (2011)

2.3.1.2 Adsorción química o quimisorción

La quimisorción es específica y envuelve fuerzas mucho más grandes que en la adsorción física (Naja y Volesky, 2011a), comparables con las que llevan a la formación de los compuestos químicos. Normalmente la especie adsorbida sufre una transformación o una modificación debida a interacciones químicas con el adsorbente. La adsorción queda restringida a una monocapa con necesidad de energía de activación muy elevada comparada con la fisisorción, ya que es necesaria



para las modificaciones químicas de la especie adsorbida, es decir, el adsorbato forma enlaces muy fuertes con el adsorbente. Ejemplos de adsorción química son la complejación y quelación.

2.3.1.3 Complejación

La complejación se define como la formación de una especie por la asociación de dos o más especies químicas. Cuando una de las especies es un ion metálico, la entidad resultante es conocida como un complejo metálico. Los complejos mononucleares son formados entre un ion metálico y un número de aniones, o ligandos. No obstante, hay complejos conocidos como complejos polinucleares, los cuales contienen más de un átomo de un metal en el centro. La estructura de metal-centrado puede tener una carga positiva, negativa o cero (neutral), dependiendo de la carga y número de los aniones involucrados. Se ha propuesto que particularmente los ligandos de oxígeno y nitrógeno de la pared celular de las algas contribuyen a la complejación de iones metálicos de transición (Naja y Volesky, 2011a).

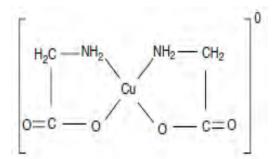


Figura 2.4. Ejemplo de complejación del cobre (Cu). Fuente: Naja y Volesky, 2011.

2.3.1.4 Quelación

El término ligando se ha utilizado en dos sentidos diferentes. A veces es aplicado al átomo particular en una molécula por medio del cual la molécula es unida al átomo del metal central, por ejemplo el átomo de nitrógeno en el amonio, o este puede ser aplicado a la molécula en su conjunto. Para evitar las ambigüedades, se puede usar el término átomo ligando o átomo donador para denotar al átomo unido al metal.



Algunos ligandos son unidos al átomo del metal por más de un átomo donador de una manera que se forma un anillo heterocíclico. Este tipo de anillo le ha dado un nombre especial (anillo quelante) y la molécula o ion del cual se forma, es conocido como agente quelante o quelato. El proceso de formación de un anillo quelante es conocido como quelación.

En consecuencia, los quelatos metálicos son complejos metálicos donde hay un componente orgánico unido al metal por al menos dos sitios disponibles. En otras palabras, el quelato metálico es un tipo especial de complejo metálico porque pueden encontrarse también complejos no metálicos. Los complejos metálicos más comunes ocurren en soluciones acuosas. La mayor parte de los complejos o de este tipo de quelatos metálicos son formados por el reemplazo de moléculas de agua.

Si una molécula está funcionando como un agente quelante, debe cumplir dos condiciones al menos. Primero, debe poseer al menos dos grupos funcionales apropiados, átomos donadores los cuales son capaces de combinarse con un átomo metálico por donación de un par de electrones. Esos electrones pueden ser contribuidos por grupos coordinantes básicos como NH o grupos que funcionan como ácidos por la pérdida de un protón.

Segundo, los átomos donadores deben estar situados en la molécula para permitir la formación de un anillo con un átomo de metal como el elemento de cierre. En solución, los aniones quelantes son protones aceptores y los protones compiten con los iones metálicos por los aniones. Si HL representa un ligando protonado, el equilibrio completo con un ion metálico divalente podría ser representado como:

$$Me^{2+} + 2HL \leftrightarrow [MeL_2] + 2H^+$$

2.3.1.5 Coordinación

Cuando el átomo del metal central de un complejo está unido a sus vecinos inmediatos por enlaces covalentes, formados como resultado de la aceptación de un par de electrones de cada átomo no metálico, el último es llamado átomo donador y el formado, el átomo aceptor. Alternativamente, el átomo no metálico es llamado el átomo coordinante y el enlace entre éste



y el átomo metálico, un enlace coordinado. Los compuestos en los que tales compuestos están presentes son ampliamente conocidos como compuestos de coordinación, quizás a menudo más conocidos que como complejos.

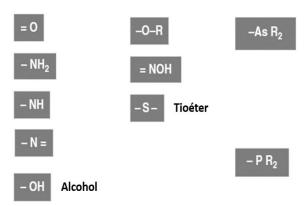


Figura 2.5 Grupos coordinantes. Adaptado de Naja y Volesky, (2011a).

Aunque los términos complejo metálico y compuestos de coordinación son frecuentemente usados como sinónimo, éstos no lo son, son idénticos en su cobertura, pero el último término incluye compuestos en los cuáles no están presentes átomos metálicos. En otras palabras, un complejo metálico es un tipo particular de compuestos de coordinación. Una vez que se forman, no hay diferencias entre un enlace coordinado y un enlace covalente ordinario (Naja y Volesky, 2011a).

2.3.1.6 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso mediante el cual se intercambian iones los cuáles son formados por especies moleculares o atómicas ya sea que pierden o ganan electrones. Las propiedades de intercambio iónico de cierto tipo de polisacáridos naturales ha sido estudiada a detalle y está bien establecido que los metales iónicos bivalentes intercambian iones con contra iones de grupos activos de polisacáridos como el ácido alginico (Naja y Volesky, 2011a). A continuación se representa el proceso de intercambio iónico mencionado:

$$2NaALG + Me^{2+} \leftrightarrow Me(ALG)_2 + 2Na$$



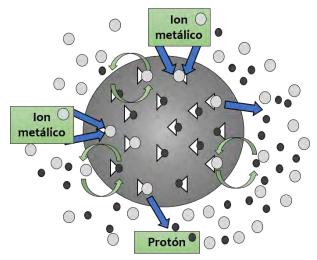


Figura 2.6 Modelo del intercambio iónico como mecanismo de biosorción, en el que los protones son desplazados. .Adaptado de Naja y Volesky (2011).

Recientemente, se ha confirmado que en la biosorción de metales por biomasa de algas, el intercambio iónico es el mecanismo predominante (Naja y Volesky, 2006).

2.3.1.7 Microprecipitación

La microprecipitación de metales tiene lugar cuando la solubilidad del sorbato llega a su límite. Incluso esto puede suceder debido a condiciones locales, no necesariamente en la mayor parte de la solución. Estas condiciones pueden ser creadas por cambios de condiciones físicas como pH o por la presencia de materiales del mismo biosorbente. La microprecipitación en el proceso de biosorción puede contribuir a la eficiencia general de remoción de metales por lo cual los microprecipitados metálicos llegan a ser colectados por la fase sólida y así inmovilizados y separados de la misma solución (Naja y Volesky, 2011a).

La microprecipitación es un fenómeno común en la unión de metales por bacterias.



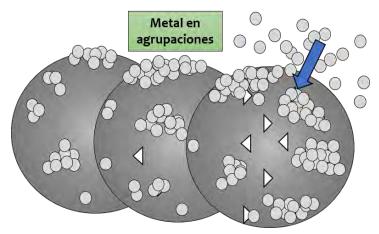


Figura 2.7. Mecanismo de microprecipitación en el que el sorbato se deposita en grupos. Adaptado de Naja y Volesky (2011a).

2.3.2 Factores que afectan el proceso de biosorción

De acuerdo a Gavrilescu (2004) hay numerosos factores que pueden influir en la capacidad de biosorción, pero existen tres principales: la naturaleza química de los contaminantes en solución acuosa (peso atómico, valencia, etc.); la naturaleza del biosorbente (por ejemplo la composición de la pared celular); y las condiciones de biosorción (pH, temperatura, tiempo de contacto, entre otros). A continuación se describen las condiciones del proceso de biosorción.

2.3.2.1 Efecto de la temperatura

En general, el efecto de la temperatura sobre la biosorción depende de la termodinámica del proceso (del calor de adsorción o cambio de entalpía). Generalmente, cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando el calor de adsorción es positivo, el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas (Glasstone et al., 1941)



En la aplicación práctica del proceso de biosorción es frecuente el uso de un rango razonablemente estrecho de temperatura, en el que la influencia de la misma es pequeña comparada con la de otros factores que intervienen en el proceso (Schiewer, 1996).

2.3.2.2 Efecto del pH

El pH tiene una gran importancia en la biosorción de cationes y aniones, el pH óptimo para la biosorción de aniones es opuesto al de biosorción de cationes (Naja y Volesky, 2011a). Mientras que la biosorción de cationes se da con valores de pH mayores a 4.5 unidades, la adsorción de aniones ocurre principalmente en rangos de pH bajos de entre 1.5 a 4 unidades.

Hablando de metales, existen tres maneras para que el pH pueda influenciar la biosorción (Naja y Volesky, 2011a):

- El estado de los sitios activos se puede cambiar por el pH de la solución. Cuando los grupos de unión son ácidos o bases débiles, la disponibilidad de sitios libres es dependiente del pH. El logaritmo de conjugación de las constantes de disociación (pKa) puede ser uno de los parámetros clave en la determinación del pH óptimo para cargar los sitios activos.
- La especiación del metal en solución es dependiente del pH, mientras el pH es bajo los metales en solución acuosa producen iones hidrolizados, especialmente los aniones metálicos de alta carga y tamaño pequeño.
- Los valores extremos de pH empleados en la regeneración de los sorbentes pueden dañar la estructura del material biosorbente. Se ha observado la distorsión de la pared celular acompañada de pérdida de peso significante de la biomasa y disminución en la capacidad de sorción (Kuyucak y Volesky, 1989)

El pH determina la especiación y solubilidad de los iones metálicos tóxicos y también afecta las propiedades de la biomasa (Xiu et al., 2006). El pH influye la magnitud de la carga negativa en la superficie del material, por pronotación o despronotación de los sitios activos.

Los sitios activos están disponibles para los iones metálicos solo en estado desprotonado. Por lo tanto, el pH influye la química de los metales en solución y la carga eléctrica del biomaterial.



A menor pH también es posible la liberación de iones metálicos de los sitios de unión. Esta propiedad es usada para recuperación de cationes metálicos y la regeneración del biosorbente. El efecto del pH en la biosorción de colorantes catiónicos es similar a la de cationes inorgánicos, y los cationes orgánicos son unidos a grupos funcionales cargados negativamente expuestos por superficies celulares.

2.3.2.3 Tiempo de contacto

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Blázquez *et al.*, 2005). El equilibrio se alcanza a partir del instante en que el biosorbente se satura, por lo que no aumenta la cantidad de sorbato eliminado.

En general, la mayoría de los investigadores indican que el proceso de biosorción de metales es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal presente en la disolución (Martín, 2008).

2.3.4 Aplicaciones del proceso de biosorción

2.3.4.1 Reactor de Flujo Continuo / Sistemas de contactores

Al igual que con cualquier otro proceso de sorción, el biosorbente en polvo, o en gránulos tienen que ponerse en contacto con el sorbato, que en este caso son los líquidos contaminados. El adsorbente es retirado de la solución, en donde los metales quedan 'inmovilizados' en los sólidos. De esta forma, se puede separar más fácilmente de la fase líquida mediante la aplicación de procesos de separación sólido / líquido (S / L).

Existen tres tipos básicos de sistemas de sorción de contacto (Naja y Volesk, 2011b):

Columna de lecho fijo (y modificaciones)



- Sistema de lecho fluidizado; y
- Sistema de mezcla completa, a menudo se combina con una operación de concentración de sólidos.

Sistema de columna de lecho fijo de sorción

Los gránulos biosorbente están muy empaquetados, sin embargo, permiten que la corriente de metal pase libremente a través de la columna (generalmente hacia abajo). Los metales disueltos se remueven gradualmente de la fase líquida, a menudo no detectables. Cuando eventualmente el biosorbente en la columna comienza a saturarse y la concentración de metal del efluente a la salida comienza a aumentar, el flujo es cortado o desviado a una segunda columna de adsorción. La columna saturada se regenera y se lava para más usos. Los sistemas de columna de sorción pueden estar disponibles en una variedad de tamaños para una amplia gama de caudales y parámetros del proceso. Las columnas cilíndricas de sorción por lo general no superan los 1.5 m de diámetro y 5 m de altura. La ampliación del proceso es ilimitada y se puede llevar a cabo mediante el uso de baterías de múltiples columnas que funcionan en paralelo y / o en serie para optimizar el rendimiento del proceso.

• Sistema de columna de lecho fluidizado de sorción

Las partículas de biosorbente son fluidizadas en el lecho de la columna por el flujo ascendente de líquido. La principal ventaja de esta aplicación es que la corriente de alimentación no tiene que estar completamente libre de partículas como se requiere para las columnas de lecho empacado.

El biosorbente saturado podría eliminarse de forma intermitente desde el fondo de la columna mientras que se añade biosorbente nuevo en la parte superior. El efluente claro tratado fluye hacia fuera por la parte superior donde está en contacto con el biosorbente relativamente fresco. El lecho fluidizado se expande teniendo un máximo de 30 a 40% más de volumen. El contactor de lecho fluidizado consiste típicamente en una columna cilíndrica de 3 metros donde el biosorbente ocupa el 50% que luego se extiende. Con este sistema se pueden tratar caudales grandes (200 000 l/d) en diversos acomodos (Naja y Volesky, 2011b).



Sistema de sorción de mezcla completa

Este tipo de un sistema de sorción puede ser útil en los casos siguientes:

- la concentración del efluente no es motivo de preocupación (recuperación de metales);
- el biosorbente está en forma de polvo;
- hay una etapa de separación sólido / líquido (por ejemplo, la filtración del sorbente).

El elemento clave en un reactor de sorción de mezcla completa es que puede calculado matemáticamente y, por tanto, su funcionamiento y su rendimiento teóricamente optimizados. El mezclado en los contactores de sorción puede ser mecánico o neumático. El número de etapas y el tiempo de residencia de la solución en cada contactor se determinan para el rendimiento óptimo deseado del sistema.

2.3.5 Ventajas y desventajas de la biosorción

El principal atractivo de la biosorción es el bajo costo de operación (sobre todo el origen del biosorbente es de un subproducto de algún proceso industrial, o un desecho) y la buena capacidad de remoción. La biosorción es un proceso considerado altamente competitivo con tecnologías convencionales como intercambio iónico, electrodiálisis, ósmosis inversa, entre otras (Gavrilescu, 2004).

La biosorción posee diversas ventajas sobre métodos de tratamiento convencionales que incluyen que el proceso no genera lodos químicos, es muy eficiente, más fácil de operar, es selectivo, barato y funciona bien con concentraciones bajas (Hammaini *et al.* 2002). Adicionalmente es ecoamigable porque no se generan lodos tóxicos, ya que se pueden recuperar los metales que se removieron y es posible regenerar el material biosorbente para poder ser reutilizado (Bueno *et al.*, 2008).



Una gran ventaja de la biosorción es que esta puede ser usada *in situ* y es fácilmente adaptable a las necesidades de remediación del sitio sin grandes requerimientos tecnológicos (Deng *et al.*, 2009).

Otro punto a favor de la biosorción, es que las variables del proceso como pH y temperatura no siempre tienen que ser modificadas para ser exitoso.

Por otro lado, entre las desventajas que presenta la biosorción está la temprana saturación del biosorbente (Gavrilescu, 2004), el secuestro de un contaminante por adsorción es sensible al pH, el estado de valencia de metales no puede ser alterado biológicamente (para dar formas menos solubles) (Martín, 2008).

Otra limitación de los biosorbentes es que tiene un corto tiempo de vida en comparación con adsorbentes convencionales (Gadd, 2009).

2.4 Materiales biosorbentes

Prácticamente todos los materiales biológicos tienen afinidad por las especies metálicas y otros tipos de contaminantes, por lo tanto, la cantidad de biomasa disponible para el proceso de biosorción es enorme, y se puede usar desde macroalgas hasta biomasa vegetal, hongos, biomasa animal o productos derivados (como el quitosano) para el proceso de biosorción (Gavrilescu, 2004).

Resulta de particular interés el uso de sólidos de diferentes tipos de biomasa residual, abundante, de bajo o nulo costo, como los residuos agrícolas o forestales, los residuos generados por fermentaciones industriales o ciertas algas que se encuentran en grandes cantidades en el mar (Aloma *et al.*, 2013). A los anteriores se les asocia grupos funcionales que incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxilos, entre otros. En la Tabla 2.5 se muestra ejemplo de biomasa que ha sido utilizada para el proceso de biosorción de diversos orígenes con capacidad de remover diversos contaminantes.



Tabla 2.5 Ejemplo de diversos tipos y orígenes de biomasa que ha sido utilizada para biosorción de metales, colorantes, compuestos orgánicos, entre otros.

Biosorbente	Nombre científico de la biomasa	Sorbato	Referencia	
Biomasa de origen agroindustrial				
Alfalfa	Medicago sativa Ni(II), Cu(II), Gd (III), Nd (III)		Gardea-Torresdey <i>et al.,</i> 1996; Parsons <i>et al.,</i> 2005	
Cáscara de arroz	cara de arroz Oryza sativa Colorantes rojo claro-31, naranja claro-26; Mg (II); Cu Pb; Fe (II), Mn (II)		Yusra & Haq, 2011; Tavlieva et al., 2015; Vieira et al., 2014; Zhang et al., 2014	
Cáscara de coco			Huamán <i>et al.</i> , 2006; Acheampong <i>et al.</i> , 2013; Pérez <i>et al.</i> , 2014	
Mazorca de maíz	Zea mays	Pb(II); Zn (II); Cr (VI), Ni(II), Fe (II)	Petrovíc <i>et al.,</i> 2016; Nharingo & Hunga, 2013; Ibrahim &Jimoh, 2010	
Semilla de mango Haden	Mangifera indica L	Pb (II); Cu (II), Zn (II); Co (II), Ni (II); Cr (III), Hg (II), Cd (II)	Nadeem <i>et al.,</i> 2016; Nadeem <i>et al.,</i> 2015; Nadeem <i>et al.,</i> 2014; Tiwari <i>et al.,</i> 1999	
Cáscara de naranja	Citrus cinensis	Cr(III); Ni (II), Pb (II), Cd (II); colorante azul reactivo 5G	Pérez <i>et al.,</i> 2009; Feng <i>et al.,</i> 2009; Fiorentin <i>et al.,</i> 2010	
Cáscara de plátano	Musa sapientum.	Fenoles; Cr (VI); Azul de metileno	Achak et al., 2009; Park, et al., 2008; Hameed et al., 2008	
piatario	Biomasa	a de origen forestal	2000, Hameed et al., 2000	
Hojas de almendro	Terminalia catappa L.	Pt (IV), Pd (II); Al (III), Cr (VI)	Rakamul <i>et al.,</i> 2012; Enemose <i>et al.,</i> 2014	
Bambú	Bambusa arundinacea	Cd (II); Hg (II); Cr(VI); La (III)	Pandey <i>et al.</i> , 2015; Mondal <i>et al.</i> , 2013; Chen, 2010	
Hojas de palisandro de la India	Dalbergia latifolia	Cu (II), Pb(II)	Nagpal &Rezaei, 2010	
Hojas de eucalipto	Eucalyptus camaldulensis	Cu(II), Zn (II), Cd (II), Pb(II)	Abdel-Ghani <i>et al.,</i> 2008	
Pino silvestre	Pinus sylvestris L.	Cu (II), Zn (II); Cr (VI)	Ucun <i>et al.</i> , 2009; Ucun <i>et al.</i> , 2002	
	Biomas	a de origen marino		
Exoesqueleto de Diversas especies camarón		Ni (II); Zn (II), Cu(II); U; colorante azul ácido 25	Hernández- Estéves & Cristiani-Urbina, 2014; Alwi et al., 2015; Ahmed et al., 2014; Kousha et al., 2015	
Escamas de pescado	Labeo rohita; Catla catla	Pb (II); Cr(VI)	Nadeem <i>et al.,</i> 2008; Srividya & Mohanty, 2009	
Sargazo	Sargassum iliciifolium	Zn (II), Cu(II), Ni (II); Pb (II)	Tabaraki & Nateghi, 2014; Tabaraki et al., 2014	



Macroalga café	_	Cd (II); Zn (II), Cu (II),	Gutiérrez <i>et al.,</i> 2015;
	Ascophyllum nodosum,	Ni (II), Ca	Cechinel et al., 2016
	Fucus spiralis,		
	Laminaria hyperborea		
	y Pelvetia canaliculata		

Los biosorbentes destinados a aplicación deben obtenerse por lo general en forma de gránulos clasificados en rangos de tamaño entre 0.1 y 3 mm con la rigidez deseada para resistir la presión en columna y la permeabilidad de agua. Estos pueden ser pretratados químicamente para un mejor rendimiento y/o para ser aptos en los procesos de aplicación (Naja y Volesky, 2011b).

La característica principal del biosorbente es la capacidad de adsorción, esto se define como la cantidad de adsorbato eliminado por unidad de masa de adsorbente. Esta variable se rige por una serie de propiedades, tales como porosidad, la distribución del tamaño de partícula, área superficial específica, capacidad de intercambio catiónico, pH, temperatura y también de la cantidad de grupos funcionales.

2.4.1 Sitios activos presentes en biosorbentes

Existen numerosos grupos químicos presentes en los biosorbentes que contribuyen al proceso de biosorción, como el hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amino, imino, amidas, imidazol, fosfonatos, fosfodiéster, entre otros. Los factores que definen si un grupo funcional presente en el biosorbente es importante para el proceso de biosorción son (Naja y Volesky, 2011a):

- Cantidad de sitios en el material biosorbente
- Accesibilidad de los sitios
- Estado químico del sitio
- Afinidad entre el sitio y el contaminante



La mayor parte de sitios activos en la biosorción son ácidos. Muchos grupos son neutrales (hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilos, sulfonatos, fosfonatos) cuando están protonados, y cargados negativamente cuando están desprotonados. Cuando el pH de la solución excede su pKa, estos grupos se vuelven más disponibles para la atracción de cationes. Por otro lado, los grupos amino, imino, amida e imidazol son neutrales cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados. Por consiguiente, atraen aniones si el pH es disminuido tal que los grupos sean protonados (Naja y Volesky, 2011a). En la Tabla 2.6 se muestran las fórmulas, el pKa y otros datos de los grupos funcionales que intervienen en el proceso de biosorción.

2.4.2 Procesamiento y formulación del material biosorbente

2.4.2.1 Pretratamiento físico y químico del material biosorbente

En general, se distinguen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado, secado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico. El propósito de aplicar tratamientos a la biomasa para obtener los biosorbentes es incrementar su capacidad y/o velocidad de biosorción, ya sea mediante la modificación de la carga neta de los grupos funcionales, la eliminación de componentes químicos que dificultan el acceso de los iones o cationes a los sitios activos de adsorción.

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta las interacciones del biosorbente con los metales pesados o con otros compuestos. Así, se puede aumentar el carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma aumenta el carácter hidrófilo y la mojabilidad de los biosorbentes en el caso de la biosorción de metales pesados en fase acuosa esto podría resultar beneficioso (Martín, 2008). Se ha demostrado que el tratamiento de residuos agrícolas con ciertos ácidos (fosfórico, cítrico, tartárico, etc.) consigue un aumento considerable de la capacidad de biosorción, ya que dicho tratamiento introduce grupos ácidos extras por formación de grupos



Tabla 2.6 Algunos grupos funcionales de enlace disponibles para contaminantes durante la biosorción. Adaptado de Gavrilescu (2004).

Nombre	Fórmula o grupo funcional	pK _a	Clase de componentes	Átomo ligando
Hidroxilo	——он	9.5-13	Alcoholes, carbohidratos	0
Carboxilo	R — C O H	1.7-4.7	Ácidos grasos, proteínas, ácidos orgánicos	0
Amino	——N Н ₂	8-11	Proteínas, ácidos nucleicos	N
Ester	R — C O — R'	-	Lípidos	0
Sulfhidrilo	R ──CH2──SH	8.3-10.8	Cisteína, proteínas, aminoácidos	S
Fosfatos	R O P OH OH	-	ADN, ARN, ATP	Р
Sulfonatos	so	1.3	Polisacáridos sulfatados	0
Tioéter	S	-	Aminoácidos	S
Amida	R — C NH2	-	Aminoácidos	N
Imino	—	11.6-12.6	Aminoácidos	N
Imidazol	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	6	Aminoácidos	N
Fosfonatos	ОН 	0.9-21	Fosfolípidos	0
Fosfodiester	P=0	1.5	Ácido teicoico, lipopolisacáridos	0



éster en el biosorbente (Wong et al., 2003). Otra modificación química muy común es el tratamiento alcalino o con bases (NaOH, KOH, etc.). A nivel industrial, el aumento en la capacidad de biosorción de metales debido a los pretratamientos se traduce en el empleo de menores cantidades de biosorbente para realizar una operación determinada, por lo que el tamaño de los equipos y los costos fijos son menores.

2.4.2.2 Reforzamiento de la biomasa

Para estabilizar y mejorar las propiedades mecánicas y algunas veces la resistencia química de la biomasa para usos tecnológicos potenciales, se han ideado muchos tipos diferentes de técnicas de inmovilización y también de reforzamiento, que incluye métodos de tratamiento con especies iónicas apropiadas que pueden mejorar e incrementar el rendimiento general de sorción.

Atrapamiento

Este método consiste en el uso de materiales altamente permeables para mantener las micropartículas biosorbentes juntas. Las técnicas de atrapamiento mayormente usadas se describen a continuación.

Encapsulación: Este es un método de atrapamiento mediante el cual una membrana permeable envuelve los gránulos del material biosorbente y los mantiene juntos.

Adhesión: En este proceso, las micropartículas activas son pegadas entre sí para formar grandes gránulos de tamaños controlados.

Reticulación: "Cross-linking" es un método de refuerzo de las micropartículas activas por puentes de unión de sus propias moléculas.



En general, como se indicó anteriormente, el refuerzo de las partículas de biosorción puede lograrse mediante reticulación química (por ejemplo, con formaldehído (FA) o glutaraldehído (GA)), y la inmovilización se puede lograr mediante el atrapamiento, encapsulación, o la unión a una superficie sólida. Los agentes usados para la inmovilización de biosorbentes más a menudo incluyen alginato, sílica gel, y poliacrilamida (Fomina y Gadd, 2014). En la Figura 2.8 se puede apreciar las técnicas antes mencionadas. Los materiales que sirven de soporte para estas aplicaciones van desde alambre de acero inoxidable, poliuretano reticulado, correas de algodón, alúmina, carbón, espumas reticuladas, o cloruro de polivinilo. La desventaja de estos tratamientos es, sin embargo, que la cinética de sorción y la capacidad de sorción puede ser disminuida por la la adición de materiales inertes o mediante el bloqueo / consumo de sitios activos (Naja y Volesky, 2011b).

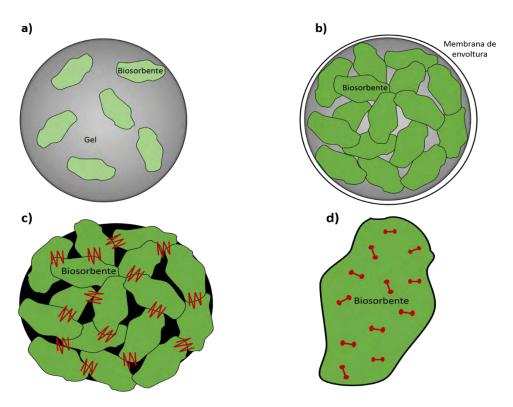


Figura 1.8 Técnicas de atrapamiento (a) inmovilización en gel; (b) encapsulamiento; (c) cross linking externo; (d) cross linking interno. Adaptado de Naja y Volesky (2011)

2.4.2.3 Técnicas de granulación

Muchas de las técnicas de granulación como lecho fluidizado, extrusión, secado con spray y microencapsulación han sido utilizadas ampliamente en las industrias farmacéuticas para la granulación de biomateriales. A continuación se describen algunas.

Extrusión

Este es un proceso en el que biomasa húmeda es forzada a través de aberturas en una pantalla o una boquilla situada en el extremo de una cámara, en la que típicamente un tornillo rota conduciendo la biomasa desde una tolva hacia la salida. La extrusión se podría combinar con la reticulación cuando los productos químicos adecuados se añaden en la mezcla. Las partículas obtenidas de 0.25-1.5mm en tamaño, se someten a secado posterior (a menudo en lecho fluidizado) para la estabilización (Hallstrom, 1991).

• Granulación en lecho fluidizado

Se introduce un aglutinante líquido, típicamente a través de una boquilla de pulverización, las partículas se aglomeran en el lecho fluidizado en gránulos de tamaño deseado (Gore, 1991). La técnica es extremadamente flexible y puede ser fácilmente adoptada para la producción en masa de biosorbentes. Diferentes tipos de reticulación pueden llevarse a cabo durante el proceso con la adición de un producto químico adecuado.

Secado en spray

El procedimiento se utiliza a menudo para la producción de biomateriales granulados. Varias operaciones están involucrados simultáneamente: secado (transferencia de masa), la fluidización, y aglomeración. Dependiendo de la sofisticación, la tecnología puede ser bastante costosa. Sin embargo, su aplicación todavía proporciona una alternativa definitiva para la producción y procesamiento de materiales biosorbentes.



2.5 Maguey morado (*Tradescantia spathacea*)

En el sureste mexicano (Península de Yucatán, Chiapas, Veracruz, Tabasco, Oaxaca y Puebla) se encuentra distribuida la especie *Tradescantia spathacea*, conocida con los nombres comunes de maguey morado, señoritas embarcadas, matlali, zopilotera y en inglés *boat Lily*. Es una planta originaria de México, El Caribe y Centroamérica. Habita en climas cálido y semicálido desde el nivel del mar hasta los 1200 m (Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana, 2009).

La planta, como muchas otras, es cultivada principalmente con fines de ornato, al que se suman sus propiedades medicinales antiinflamatorias y antihemorrágicas (Martínez *et al.*, 2011).



Figura 2.9 El maguey morado y sus colores característicos verde-azuloso en el haz (cara superior de la hoja) y púrpura en el envés.

Guadarrama-Olivera (2007) describe al maguey morado como una planta perdurable, erguida, bromeliforme, de tallos cortos, totalmente lisos, que rara vez llegan a medir un metro de largo; sus hojas tienen vainas igualmente lisas aunque pueden presentar pelos esparcidos en la punta; su color característico es verde-azuloso en el haz (cara superior de la hoja) y púrpura en el envés (cara inferior de la hoja); y posee flores numerosas con pétalos blancos (Figura 2.9).

Su reproducción es por semillas, cortes o hijuelos que rebrotan fácilmente, además se adapta a lugares rocosos y a suelos con pocos nutrientes, debido a esto se tiene registro de su introducción



a algunos países como Estados Unidos, China, Australia, Japón e islas del Pacífico, entre otros; en donde se le considera una especie invasora.

Al morir el maguey morado, como cualquier otra planta de ornato, genera una gran cantidad de biomasa que se considera un desecho. Por otro lado, características como generación de abundante biomasa, rápido crecimiento, bajo o nulo costo, y distribución amplia, hacen al maguey morado un candidato para ser aprovechado como biosorbente. Sin embargo, no solo se deben considerar las características anteriores, es muy importante que el biomaterial cuente con grupos funcionales suficientes para poder actuar en la remoción de contaminantes.

El estudio fitoquímico realizado por Domínguez (2003) demuestra que la especie *Tradescantia spathacea* cuenta con compuestos de estructura de tipo flavonoides (flavonoide rheonín), compuestos de cloruro de sodio, cloruro de potasio, ácido hexadecanoico, ácido 9-12-octadecanoico, hidrocarburos saturados (ceras), carotenos, clorofila y grupos de cumarinas. Específicamente se aisló el compuesto cumarínico con fórmula C₁₀H₈O₅ que posee grupos hidroxilos y carbonilos en la molécula, y un anillo aromático: 4-(2,4-dihidroxi-fenil)-5-hidroxi-5H-furan-2-ona (Figura 2.9).

En consecuencia, el maguey morado cumple con todos los requisitos para ser usado en procesos de biosorción.

4-(2,4-dihidroxi-fenil)-5-hidroxi-5H-furan-2- ona

Figura 2.10 Compuesto que forma parte de la especie Tradescantia spathacea.

CAPÍTULO 3: EXPERIMENTACIÓN

3.1 Material biosorbente

En el presente estudio se utilizó hojas de maguey morado (*Tradescantia spathacea*). Esta especie fue seleccionada por su rápido crecimiento y por la cantidad de biomasa generada durante su crecimiento, además, no existen estudios previos del uso de la especie como biosorbente. Las hojas fueron colectadas en las áreas verdes de la Universidad de Quintana Roo, las cuales estaban muertas y secas por acción del sol, y en estado de residuo vegetal.

3.2 Lixiviados

Los lixiviados utilizados para las pruebas de biosorción provienen de la laguna de lixiviados del Relleno Sanitario de Bacalar (tipo C a partir de mediados de 2015), inició con su operación en el año 2010, localizado en la carretera estatal Bacalar-Reforma en el municipio de Bacalar, Quintana Roo. La Figura 3.1 muestra la fotografía de la piscina de lixiviados de donde se muestreó dicho líquido. Exactamente se tomó la muestra del tubo de colección que da a la laguna de lixiviados.



Figura 3.1 Los lixiviados utilizados para las pruebas de biosorción se tomaron del tubo de colección en la laguna de lixiviados del relleno sanitario del Municipio de Bacalar.



3.3 Reactivos

3.3.1 Reactivos para determinación de la relación DBO₅/DQO

Reactivos empleados para determinación de la DBO₅

- Cloruro de calcio anhidro marca Omnichem
- Sulfato de magnesio de Productos químicos Monterrey
- Cloruro férrico marca Fermont
- Cloruro de amonio marca J.T. Baker
- Fosfato de sodio marca High Purity
- Fosfato de potasio monobásico de Técnica Química S. A.
- Fosfato de potasio dibásico marca J.T. Baker

Reactivos empleados para determinación de la DQO

- Sulfato de plata marca J.T. Baker
- Sulfato de mercurio marca J.T. Baker
- Dicromato de potasio marca J.T. Baker
- Ácido sulfúrico marca J.T. Baker

Reactivos empleados para realización de la curva de calibración

Biftalato de potasio marca J.T. Baker

3.3.2 Reactivos para titulaciones potenciométricas

Solución de ácido clorhídrico 0.1 N

Ácido clorhídrico marca J. T. Baker

Solución de hidróxido de sodio 0.1 N



• Hidróxido de sodio granular marca J. T. Baker

3.3.3 Reactivos utilizados en el pretratamiento de biosorbente

Solución de ácido acético 2N

Ácido acético marca J.T. Baker

Solución de hidróxido de sodio 0.5 N

• Hidróxido de sodio granular marca J.T. Baker

Disolvente

Metanol marca J.T. Baker

3.3.4 Reactivos para análisis de metales pesados

- Ácido nítrico grado EEA
- Estándares de Pb, Cd, Cr, Ni, y Cu marca J.T.Baker
- Material de referencia de Hg y As.

3.3.5 Reactivos para determinación de COT

Juego de reactivos Test'N tube 10128 HR de carbono orgánico total (TOC) marca HACH

3.4 Equipo y materiales

- Micropipeta marca Eppendorf Research Plus de 5000 μL
- Conductímetro marca Hanna Instruments modelo HI 9033
- Potenciómetro marca Hanna Instruments modelo HI 991001
- Oxímetro marca Hanna Instruments modelo HI 9142



- Balanza de precisión
- Licuadora
- Juego de tamices ASTM E 11-61
- Estufa para secado de 20 a 80 °C
- Agitador magnético marca Fisher Scientific modelo 120S
- Parrilla de calentamiento marca Scientific CVP-3250A
- Equipo para extracción soxhlet
- Reactor de calentamiento para DQO marca HACH
- Espectrofotómetro UV-Visible marca HACH modelo DR/2010
- Espectrofotómetro UV-Visible marca HACH modelo DR 5000
- Espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC modelo AVANTA PM
- Generador de hidruros GBC
- Equipo volumétrico tipo A y B marca PYREX

3.5 Metodología

El trabajo de experimentación consistió en tres etapas principales. La primera etapa fue enfocada a caracterizar los lixiviados del Relleno Sanitario de Bacalar para saber si los indicadores (DQO, relación DBO₅/ DQO, pH) exigían los métodos de tratamiento fisicoquímicos, en este caso, la aplicación del proceso de biosorción. La segunda etapa consistió en la preparación del biosorbente, así como la aplicación de diversos pretratamientos al mismo y su caracterización. Por último, en la tercera etapa se realizaron las pruebas de biosorción en lotes o sistema Batch para evaluar la eficiencia de remoción y capacidad de biosorción del biomaterial.

3.5.1 Caracterización de los lixiviados

La caracterización de los lixiviados consistió en la medición del pH, la conductividad, turbiedad, COT, DQO, relación DBO₅/DQO y metales pesados. El pH se midió con un potenciómetro marca



Hanna modelo HI 991001, la conductividad se tomó con un conductímetro marca Hanna Instruments HI 9033, la DQO se realizó de acuerdo a la NMX-AA-30-SCFI-2001, a reflujo cerrado, con un espectrofotómetro UV-Vis marca HACH DR/2010 y un reactor de calentamiento para DQO marca HACH; y por último, la DBO₅ se realizó siguiendo la NMX- AA-028-SCFI-2001 para despues obtener la relación entre ésta y la DQO. Los metales pesados se midieron de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001 (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Parámetros medidos de los lixiviados y métodos utilizados para su medición.

Parámetro	Método
Demanda Química de Oxígeno	NMX-AA-30-SCFI-2001
Demanda Bioquímica de Oxígeno	NMX- AA-028-SCFI-2001
Carbono Orgánico Total	Método directo Test'N tube 10128 HR HACH
рН	NMX-AA-008-SCFI-2011
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000
Turbiedad	NMX-AA-038-SCFI-2001
Metales pesados	NMX-AA-051-SCFI-2001

El análisis del Carbono Orgánico Total (COT) se llevó a cabo con el método colorimétrico 10128 de HACH Company. El carbono orgánico total se determina por el primer burbujeo de la muestra bajo condiciones ligeramente ácidas para eliminar el carbono inorgánico. En el vial, el carbón orgánico de la muestra es digerido por persulfato y ácido para formar dióxido de carbono. Durante la digestión, el dióxido de carbono se difunde hacia el interior del ámpula reaccionando con un indicador de pH. La adsorción de dióxido de carbono en el indicador forma ácido carbónico. El ácido carbónico cambia el pH de la solución indicadora a su vez cambia el color. La cantidad de cambio de color está relacionada con la cantidad original de carbono presente en la muestra (HACH Company, 1999). En Anexos se puede consultar las instrucciones para realizar el análisis de COT.

3.5.2 Preparación del biosorbente

Las hojas muertas y secas de maguey morado que se colectaron recibieron un pretratamiento físico de cuatro pasos y también, un pretratamiento químico, a continuación se explican.

3.5.2.1 Pretratamiento físico

En primer lugar, la biomasa recibió un lavado que consistió en enjuagar la biomasa con agua de la llave para eliminar residuos de otras plantas, polvo, insectos, entre otros. Posteriormente, se le dio otro lavado con agua desionizada hasta que no se observó color en el agua.

Posteriormente la biomasa lavada se colocó en una estufa a 60°C por 24 horas para eliminar la humedad.

Al tener las hojas libres de humedad, se llevó a cabo la molienda en una licuadora, para más tarde tamizar el biomaterial molido, logrando un tamaño de partícula de 0.177 mm aproximadamente. El tamiz utilizado para alcanzar dicho tamaño fue número 80 de la norma ASTM E 11-61. El biosorbente obtenido se almacenó en recipientes herméticos hasta ser utilizado.



Figura 3.2 Pretratamiento físico que recibió la biomasa muerta de maguey morado.

3.5.2.2 Pretratamiento químico

La modificación consistió en tres pretratamientos químicos diferentes. El material biológico se pretrató con una base, un ácido y un disolvente.



Pretratamiento ácido

El pretratamiento se basó en una modificación del trabajo de Tunali y Akar (2006), consistió en poner en agitación en un vaso de precipitado con agitador magnético a temperatura ambiente, una solución de ácido acético 2N por 6 horas con el biomaterial (50 gramos de biomaterial por litro de agente químico), posteriormente se lavó con agua hasta que el pH dejara de variar, se decantó y se secó en una estufa por 24 horas a 60 °C.

Pretratamiento alcalino

El pretratamiento se basó en el trabajo que realizaron Çabuk y colaboradores (2005), por lo tanto se usó una solución de hidróxido de sodio 0.5 N la cual se llevó a ebullición en un recipiente limpio en una parrilla de calentamiento, se le agregó 50 gramos de maguey morado (pretratado físicamente) por litro de solución y se dejó hervir por 15 minutos. De igual manera se lavó con agua hasta que el pH dejara de variar, se decantó y se secó en una estufa por 24 horas a 60 °C.

Pretratamiento con metanol

Para este tratamiento se usó metanol que se puso en contacto con el biomaterial por medio de calor a través de un extractor soxhlet, el tratamiento terminó cuando desapareció el color en el metanol de lavado. Se colocaron 7.5 gramos de biosorbente en un dedal de extracción, éste se colocó en el cuerpo extractor soxhlet conectado a un matraz de fondo plano con 150 ml de metanol, montados sobre una parrilla de calentamiento a 80 °C. Este tratamiento se propuso en el presente trabajo. El biosorbente recibió un lavado y secado como los dos anteriores.

3.5.3 Caracterización del biosorbente

3.5.3.1 Titulación potenciométrica

La caracterización de la biomasa de maguey morado sin pretratamiento químico se realizó con la técnica de titulación continua que consistió en adicionar 0.1 gramos de biosorbente a 50 mililitros de agua desionizada, ajustando el pH inicial a 2.58 con HCl. Posteriormente esta solución se tituló con NaOH 0.1M a una temperatura constante de 25°C, con una velocidad de agitación de aproximadamente 300 rpm, hasta llegar a un pH propuesto de 11.42 unidades. Se realizó una



titulación similar para el blanco, el cual no contenía biomasa. El agua se hirvió para eliminar el CO₂ de ésta. Posteriormente, se utilizó el método de gran para encontrar los grupos activos principales en el biomaterial.

Método de Gran

El método de Gran aplicado a materia orgánica heterogénea consiste en la transformación de una curva de valoración de la misma en dos funciones lineales: G_1 respecto al volumen agregado de titulante hasta el punto de equilibrio y G_2 respecto al volumen de titulante añadido después del punto de equilibrio de la titulación. Las intersecciones de las porciones lineales con el eje del volumen corresponden a los puntos de equivalencia V_a y V_b (Ivánová et al., 2012).

La definición de las funciones de Gran son las siguientes:

$$G_1 = (V_0 + V) * 10^{-pH}$$
 a $pH < 7$ Ecuación 1

$$G_2 = (V_0 + V) * 10^{(pH-14)}$$
 a $pH > 7$ Ecuación 2

Donde V_0 es el volumen inicial de la muestra en cm³ y V es el volumen añadido de titulante en cm³.

Los grupos totales de ácidos orgánicos (A_{TO}) de la muestra se pueden dividir en tres diferentes grupos ácidos químicos, dependiendo de sus constantes de ionización aparentes (Naja et al., 2005):

Ácidos fuertes (A_s) a pH < 4

$$A_s(meqg^{-1}) = \frac{(V_a - V_{aN})}{m} * N_0$$
 Ecuación 3

Ácidos débiles (A_w) a 4 < pH < 7

$$A_w(meqg^{-1}) = \frac{(V_e - V_a) - (V_{eN} - V_{aN})}{m} * N_0$$
 Ecuación 4

Ácidos muy débiles (A_{vw}) pH>7

$$A_{vw}(meqg^{-1}) = \frac{[(V_b - V_e) - (V_{bN} - V_{eN})][(V - V_b) - (V_N - V_{bN})}{m} * N_0 \quad Ecuación 5$$



La suma de estos es A_{TO}

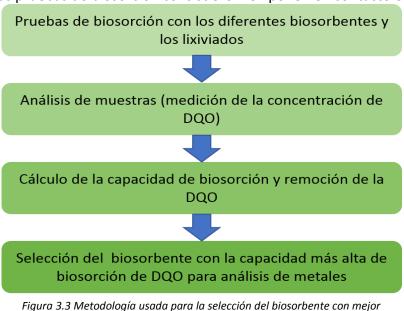
$$A_{TO} = A_{vw} + A_w + A_s$$

Ecuación 6

Donde N_0 es la normalidad de la base usada; V y V_N son el volumen de la base añadida después de la titulación de la muestra y el blanco, respectivamente; V_e es el volumen de la base en el punto de equivalencia de la titulación; m es el peso de la muestra en gramos. El sufijo N corresponde al blanco.

3.5.4 Experimentos de biosorción

Los lixiviados fueron caracterizados previamente a los experimentos de biosorción en cuanto a la demanda química de oxígeno (DQO) y metales pesados presentes. El método de análisis de metales se basó en la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 de determinación de metales pesados por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales, y residuales tratadas. Para los experimentos se usó el biosorbente sin ningún tipo de pretratamiento y los biosorbentes ya pretratados. Las pruebas de biosorción consistieron en poner en contacto el biosorbente con



capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante para también analizar la capacidad de biosorción de metales contenidos en lixiviados.



50 ml de lixiviado diluido (lixiviado 1:1 agua) en agitación constante (aproximadamente 300 rpm) sobre un agitador magnético (sistema Batch), la concentración de biosorbente fue de 2 g/L; el tiempo de contacto aplicado fue de 15 minutos a 120 minutos. Una vez trascurrido el tiempo de operación, se extrajo el líquido, el cual fue filtrado para separarlo del biosorbente, que es desechado. Finalmente se midió la DQO de todos los lixiviados tratados con los diversos materiales biológicos para seleccionar al biosorbente más efectivo, por lo tanto, a los lixiviados tratados con el material con mayor capacidad de biosorción, también se les midió la cantidad de metales pesados presentes (Figura 3.3). Se calculó la capacidad de biosorción y remoción de contaminantes de cada biosorbente como se describe adelante.

3.5.4.1 Cálculo de la velocidad y capacidad de biosorción

La capacidad de biosorción se determina con la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$
 Ecuación 7

Donde q_t es la capacidad de biosorción al tiempo t en mg/g, C_0 es la concentración inicial del compuesto de interés al tiempo t=0 en mg/L, C_t es la concentración del compuesto al tiempo t en mg/L, V es el volumen de la solución en litros (L), m es la masa de biosorbente en gramos (g).

El porcentaje de contaminante removido se calcula como sigue:

%Remoción =
$$\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$
 Ecuación 7

Donde C_0 es la concentración inicial del compuesto de interés al tiempo t=0 en mg/L y C_t es la concentración del compuesto al tiempo t en mg/L.

La velocidad de biosorción se determinó con la siguiente ecuación:

$$V_t = \frac{(C_0 - C_t)}{(t - t_0)}$$
 Ecuación 8

Donde es el tiempo de contacto en horas y t_0 es el tiempo inicial de contacto $(t_0=0)$.



CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización fisicoquímica de los lixiviados

Las características fisicoquímicas medidas de los lixiviados utilizados en el presente trabajo se presentan en la Tabla 4.1. Los datos reportados corresponden a los valores mínimos y máximos obtenidos en los lixiviados de los diferentes muestreos realizados para las pruebas de biosorción.

El pH de los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar es ligeramente alcalino pues se encuentra entre las 7.25 y 8.50 unidades. De acuerdo con Renou y colaboradores (2007) los lixiviados de tipo intermedio tienen un pH de entre 6.5 y 7.5 unidades y los lixiviados estabilizados poseen un pH mayor a 7.5 unidades, entonces, tomando en cuenta únicamente el pH, los lixiviados utilizados en el presente trabajo se encuentran en estas dos categorías tendiendo más hacia la segunda.

Tabla 4.1 Características fisicoquímicas de los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar.

Parámetro	Rango		
рН	7.25-8.50		
DBO ₅ (mg/L)	37-85.2		
DQO (mg/L)	1407-1843		
COT (mg/L)	196-221		
Relación DBO₅/DQO	0.025-0.060		
Conductividad (mS/cm)	5.01-6.70		
Turbiedad (NTU)	11.9-17.4		
Metales pesados (mg/L)			
Hg	0.0035533		
As	0.0028730		
Pb	<ld< td=""></ld<>		
Cd	<ld< td=""></ld<>		
Cu	0.2107		
Cr	<ld< td=""></ld<>		
Ni	0.2690		

En la Figura 4.1 se puede observar el color café rojizo del lixiviado, común de lixiviados estabilizados y se le atribuye a la presencia de sustancias húmicas.



Los niveles de conductividad son bajos y se puede deber a que el pH es cercano a la neutralidad por lo que pocos materiales inorgánicos pueden solubilizarse (Monje, 2004).

La DBO₅ representa la concentración del contenido biodegradable de los lixiviados, la DQO, la relación de éstas y el carbono orgánico total (COT) miden la concentración de la materia orgánica recalcitrante; la concentración de la DQO (1407-1843 mg/L) y la relación DBO₅/DQO menor a 0.1 (0.025-0.060), indica que los lixiviados son estabilizados de acuerdo con Renou *et al.* (2007) y Gao *et al.* (2015). Poznyak *et al.* (2007) mencionan que la relación DQO/COT debe ser mayor a 2.0 unidades para lixiviados estabilizados, por lo que los lixiviados de RSU estudiados se encuentran en esta tipificación (DQO/COT = 7.37).



Figura 4.1 Los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar presentan un color café rojizo, típico de lixiviados estabilizados.

Los metales pesados (Hg, As, Cd, Pb, Cu, Ni y Cr) suman en total una presencia de 0.4861 mg/L, el Pb, Cr y Cd se encontraron por debajo del límite de detección. La concentración de metales pesados muy baja concuerda con los lixiviados estabilizados.

La presencia de níquel puede deberse a la presencia de residuos metálicos y baterías en las celdas de compostaje. De acuerdo a que es ampliamente utilizado en la producción de aleaciones níquel-hierro, formulación de pinturas y manufactura de baterías (Padmavathy *et al.*, 2003).

El níquel es un agente químico que produce dermatitis alérgica al contacto, ocasiona daños en los pulmones e hígado, náuseas, vómito, diarrea, edema renal, cianosis y debilidad extrema. Este



metal ejerce efectos carcinogénicos y teratogénicos. El níquel a altas concentraciones exhibe efectos adversos.

Por otra parte, el cobre si bien es un metal esencial para los seres vivos, a niveles altos de este elemento en el organismo puede ser perjudiciales para la salud. El cobre se emplea como abono y plaguicida en agricultura, y como conservante de la madera (Calero *et al.*, 2011). Además está presente en varias aleaciones metálicas. En los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar, su presencia se puede deber principalmente a contenedores o embalajes de plaguicidas debido a la agricultura es practicada en el área.

En Alemania, el límite máximo permisible de níquel y cobre para descargar lixiviados al río es de 0.50 mg/L (Steensen, 1997), por lo que la cantidad presente en los lixiviados estudiados es moderada.

En base a estos resultados se puede decir que los lixiviados provenientes del relleno sanitario de Bacalar presentan, en su mayoría, características típicas de lixiviados estabilizados en la fase metanogénica, pero la edad propuesta por Renou y colaboradores (2007) en la Tabla 2.3 no corresponde a la de la instalación sanitaria, que solo cuenta con 6 años de edad, sin embargo, coincide con las características de longevidad presentadas en la Tabla 2.2 propuestas por Abbas et al. (2009), Deng (2009) y Li et al. (2010).

Se estima que durante las primeras etapas del funcionamiento del relleno, el lixiviado contendrá cantidades importantes DBO₅, DQO, nutrientes y metales pesados. Cuando se recircula el lixiviado, se diluyen y atenúan los compuestos por actividad biológica y por otras reacciones químicas y físicas que se producen dentro del relleno (Medina, 2006). Los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar cuentan con el sistema más sencillo para la disposición de lixiviados que implica el uso de estanques recubiertos de una geomembrana para la evaporación de lixiviados por medio de la luz solar. Los lixiviados que no se evaporan se recirculan ocasionalmente a las celdas del relleno, entonces, la etapa de estabilización en la que se encuentran se puede deber a la aceleración del proceso de descomposición de la materia orgánica biodegradable por la exposición al sol y las condiciones climáticas de la zona en general y a la dilución de la carga de contaminantes por la recirculación de los lixiviados sobrantes.



Sin duda alguna, el parámetro de mayor interés para el presente trabajo es la relación DBO₅/DQO ya que define el tipo de tratamiento que requieren los lixiviados. Agustiono (2006) y Henry y Heinke (1996) coinciden en que si la relación DBO₅/DQO es menor que 0.1 entonces la fracción orgánica es menos susceptible a degradación biológica, por lo que es preferible usar métodos físicos y químicos como opción de tratamiento. En otras palabras, el proceso de biosorción si puede ser usado como método de tratamiento para estos lixiviados ya que la dicha relación se encuentra entre 0.025 a 0.060.

4.2 Caracterización de la biomasa de maguey morado

La caracterización del biosorbente es un paso fundamental para el desarrollo de modelos que sirvan como herramientas de comprensión de los mecanismos fisicoquímicos involucrados en el proceso de biosorción. Las propiedades ácido-base de los centros activos de un biosorbente se estudian, entre otros métodos, con titulaciones potenciométricas. El objetivo es conocer la concentración de distintos grupos funcionales superficiales responsables de la capacidad e adsorción de los materiales biológicos (Giber *et al.*, 2005)

Las curvas de la titulación potenciométrica de la biomasa de maguey morado (maguey morado sin pretratamiento químico más agua) y el blanco de titulación (agua desionizada sin biomasa) se muestran en la Figura 4.2 a) y el gráfico de Gran de la biomasa y del blanco, se muestran en el inciso b) de la misma figura.

Se extrapolaron cuatro puntos de equivalencia de acuerdo con el Método de Gran. V_{aN} y V_a son los volúmenes de equivalencia determinados por las pendientes ácidas (antes del punto de equivalencia) de la gráfica de Gran, del blanco y de la muestra respectivamente. V_{bN} y V_b son los volúmenes de equivalencia determinados por las pendientes básicas (después del punto de equivalencia) de la función de Gran para el control y la muestra.



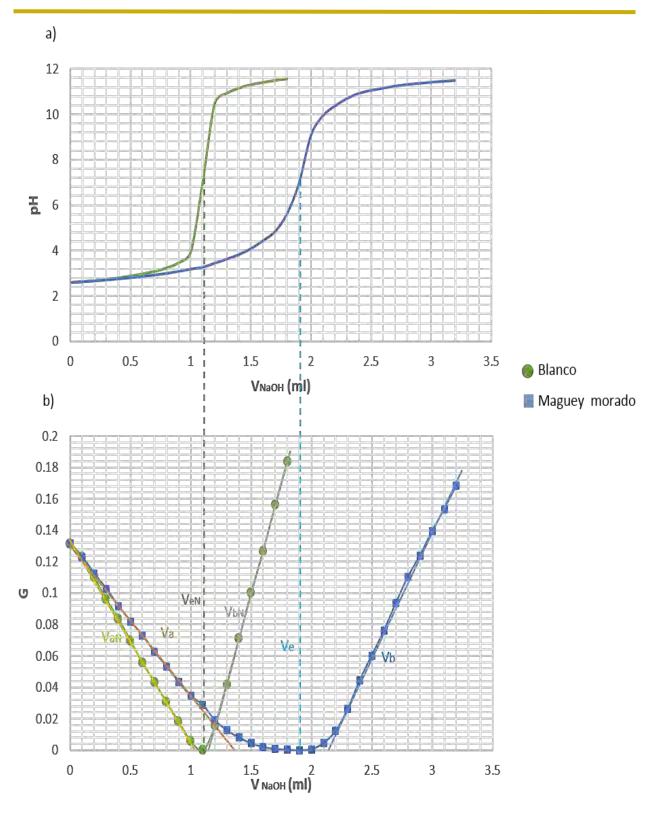


Figura 4.2. a) Curvas de titulación del maguey morado sin tratamiento y un blanco (sin biomasa), b) función de Gran (G) de la muestra y el testigo, así como los volúmenes de equivalencia encontrados.



Los puntos de equivalencia para el blanco V_{eN} y la muestra V_e (maguey morado), se encontraron mediante el método gráfico. V_{aN} es el volumen necesario de NaOH para titular el exceso de HCl hasta la acidez total de la muestra, V_a – V_{aN} es el volumen de titulación necesario para reaccionar con grupos ácidos fuertes , como el fosfórico o los grupos sulfonatos, también como grupos carboxílicos unidos a compuestos aromáticos a pH menor a 4 unidades; V_e – V_a es atribuido a la ionización de grupos carboxílicos y a algunos grupos proteicos a un pH mayor de 4 y menor de 7 unidades, V_b – V_e se atribuyen a los grupos fenólicos y aminas de proteínas a un pH mayor a 7 unidades (Naja et al., 2005).

Los ácidos fuertes (A_s), débiles (A_w), muy débiles (A_{vw}), y la totalidad de éstos (A_{TO}), se calcularon de acuerdo a las Ecuaciones 3 a 6. El número total de grupos ácidos encontrado para el maguey morado fue de 0.8276 mmol g⁻¹. De este total, el 34 % (0.28 mmol g⁻¹) de los sitios activos en la de la biomasa de maguey morado corresponde a grupos ácidos fuertes (grupos fosfóricos, sulfonatos y carboxílicos unidos a compuestos aromáticos). Los sitios ácidos débiles se atribuyen a los grupos carboxílicos que presentan el 59% (0.48 mmol g⁻¹) de la acidez total; y los sitios ácidos muy débiles en la superficie de la biomasa representan el 7% (0.0676 mmol g⁻¹) de todos los grupos ácidos.

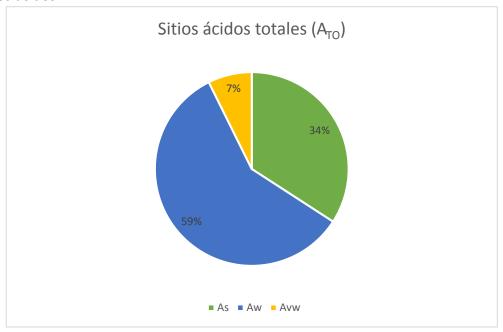


Figura 4.3 Total de grupos activos ácidos presentes en la biomasa de maguey morado, se puede notar la predominancia de los sitios activos formados por ácidos débiles (Aw).



En consecuencia, predomina la existencia de sitios ácidos débiles en la biomasa de maguey morado sin tratamiento, precedido por los sitios ácidos fuertes, y por último los grupos ácidos muy débiles.

Comparando la cantidad de grupos activos ácidos presentes en el maguey morado con otros tipos de biomasa como se presenta en la Tabla 4.2 ya que no existen estudios de éste, se puede observar que el maguey morado tiene más grupos funcionales que el alga verde, se encuentra medianamente dotado de sitios activos disponibles para la biosorción comparándolo con la especie *Sargassum vulgare*, y contiene muy pocos centros activos en analogía con el trébol persa, claramente las diferencias se deben a la composición de las paredes celulares de cada biomasa.

Tabla 4.2 Diferentes tipos de biomasa y sus sitios activos ácidos totales.

Biomasa	As	Aw	A _{vw}	A _{TO}	Referencias
Maguey morado (<i>Tradescantia</i> spathacea)	0.28	0.48	0.067	0.827	Presente trabajo
Alga verde (Chlorella vulgaris)		0.1	0.11	0.22	Hadjoudia et al. (2010)
Alga café (Sargassum vulgare)	0.5	1.5	0.75	2.75	Davis et al. (2000)
Trébol persa (Trifolium resupinatum)	4.65	3.55		8.2	Athar <i>et al.</i> (2013)

En el maguey morado los grupos funcionales carboxilos se le pueden atribuir al compuesto cumarínico con fórmula C₁₀H₈O₅ que también posee un anillo aromático (4-(2,4-dihidroxi-fenil)-5-hidroxi-5H-furan-2-ona) de acuerdo con el trabajo de Domínguez (2003).

El efecto que tienen los pretratamientos a la superficie del biosorbente es la modificación de la carga neta de los grupos funcionales o la eliminación de componentes químicos que dificultan el acceso de los iones o cationes a los sitios activos de adsorción.

La mayor parte de sitios activos en la biosorción son ácidos. Muchos grupos son neutrales cuando están protonados (hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilos, sulfonatos, fosfonatos), y cargados negativamente cuando están desprotonados. Cuando el pH de la solución excede su pKa, estos grupos se vuelven más disponibles para la atracción de cationes. Por otro lado, los grupos amino, imino, amida e imidazol son neutrales cuando están desprotonados y cargados positivamente



cuando están protonados. Por consiguiente, atraen aniones si el pH es disminuido tal que los grupos sean protonados (Naja y Volesky, 2011).

El efecto de los pretratamientos ácidos sobre los materiales biológicos es variado. Este tipo de pretratamiento se emplea regularmente para protonar la los grupos funcionales (carboxilos, aminas, etc.) y otorgarle carga positiva a la biomasa, la cual debe adsorber aniones (Dupont y Guillon, 2003). Entonces, el pretratamiento con ácido acético (CH₃COOH) debió aumentar la cantidad de grupos ácidos en la superficie del maguey morado, aumentando los grupos carboxílicos o por otro lado, éstos fueron protonados.

El tratamiento alcalino con NaOH supone la eliminación de sustancias orgánicas del material biológico por lo que debe dejar más expuestos los grupos funcionales presentes en la biomasa. Las soluciones alcalinas pueden extraer ácidos fenólicos, ligninas de bajo peso molecular, hemicelulosa y compuestos fenólicos unidos a la pared celular (Naczk y Shahidi, 2004). El pretratamiento con NaOH ha sido ampliamente usado para producir sitios carboxílicos que sirven de enlace para metales pesados (Ramrakhiani *et a*l. 2016).

El tratamiento con metanol (disolvente orgánico, fórmula CH₃OH) supone la extracción de los hidrocarburos saturados (ceras) y saponinas presentes en el maguey morado. El tratamiento con metanol reduce drásticamente la capacidad de biosorción debido a la esterificación de los ácidos carboxílicos presentes en la pared celular del biosorbente (Ramrakhiani *et al.* 2016).



4.3 Capacidad y velocidad de biosorción, y remoción de materia orgánica recalcitrante y metales pesados

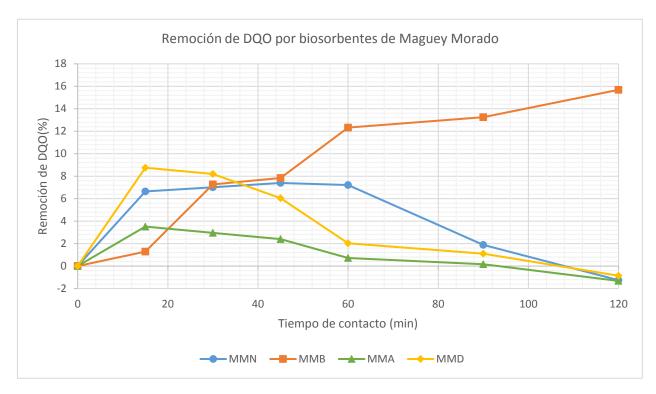


Figura 4.4 Remoción de DQO por biosorbentes de Maguey Morado a diferentes tiempos de contacto. Maguey morado MMN: sin pretratamiento; MMB: pretratado con base; MMA: pretratado con ácido; MMD: pretratado con disolvente.

Las pruebas se realizaron por triplicado obteniéndose un coeficiente de varianza de menos de 5% para todos los ensayos de biosorción (Ver Anexos). El pH de trabajo fue neutro.

El maguey morado se pretrató químicamente con la finalidad de aumentar la capacidad de biosorción y/o la velocidad de remoción de los contaminantes presentes en los lixiviados.

En la Figura 4.4 se observa que todos los biosorbentes ensayados fueron capaces de remover materia orgánica recalcitrante de los lixiviados, pero el biosorbente más efectivo para remover la materia orgánica recalcitrante medida como DQO es el biosorbente de maguey tratado con una base (MMB). Se puede observar que la remoción de estas sustancias incrementa a la vez que es mayor el tiempo de contacto. Con este biosorbente se alcanzó una remoción de DQO de aproximadamente el 16% en dos horas de contacto.



El segundo mejor biosorbente fue el maguey morado que no recibió ningún pretratamiento (MMN) con una remoción máxima de materia orgánica recalcitrante a los 45 minutos de contacto de 7.3%.

Por su parte el biosorbente tratado con disolvente (MMD) presentó su mayor remoción de DQO (8.75 %) a los 15 minutos de contacto, el biosorbente menos efectivo fue el tratado con ácido acético (MMA) con una máxima remoción de 3.51 % (15 minutos de contacto).

El biosorbente tratado con NaOH presenta una remoción creciente de materia orgánica recalcitrante, en cambio, los otros tres biosorbentes presentan una remoción de DQO decreciente, es decir, entre mayor es el tiempo de contacto del biosorbente con los lixiviados menor es la remoción.

La capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante se comporta de la misma forma que la remoción en cada biosorbente. En la Figura 4.5, se aprecia la capacidad de biosorción de los biosorbentes preparados con maguey morado.

La máxima capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante obtenida por los biosorbentes de la especie *Tradescantia spathacea* fue de 69.9 mg/g lograda por el biosorbente tratado con NaOH al tiempo de contacto de 120 minutos.

Los valores mínimos obtenidos fueron negativos al tiempo de contacto de 120 minutos con los biosorbentes MMA, MMD y MMN, lo que quiere decir que no se realizó el proceso de biosorción, más bien se aportó una cantidad de materia orgánica bastante grande (no recalcitrante), por lo tanto el biosorbente más efectivo, fue el MMB. Por otra parte, la biosorción de materia orgánica fue mayor a más tiempo de contacto únicamente para el biosorbente tratado con base, para los otros biosorbentes el comportamiento fue similar al de una campana, de manera inversa, mientras más tiempo pasó fue menor la remoción de materia orgánica recalcitrante.



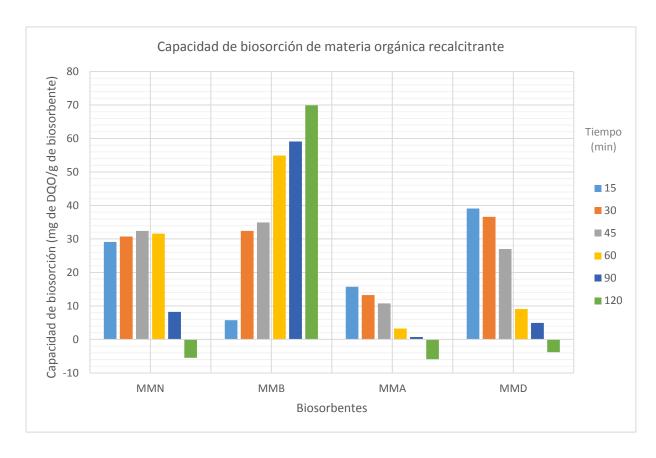


Figura 4.5 Capacidad de biosorción de materia orgánica recalcitrante de los biosorbentes preparados con maguey morado. Maguey morado MMN: sin pretratamiento; MMB: pretratado con base; MMA: pretratado con ácido; MMD: pretratado con disolvente.

De la misma manera, se realizó un promedio de la capacidad de biosorción de cada biosorbente (Figura 4.6), confirmándose que el biosorbente más efectivo para la remoción de materia recalcitrante es el biosorbente pretratado con hidróxido de sodio (MMB), por lo cual se usó para medir la capacidad de biosorción de metales pesados (Hg, As, Cu y Ni) del maguey morado. El menos efectivo es el biosorbente con pretratamiento ácido.

También se calculó la velocidad del proceso de biosorción. En la Figura 4.7 se aprecia que la velocidad de biosorción de la materia orgánica recalcitrante disminuyó al incrementarse el tiempo



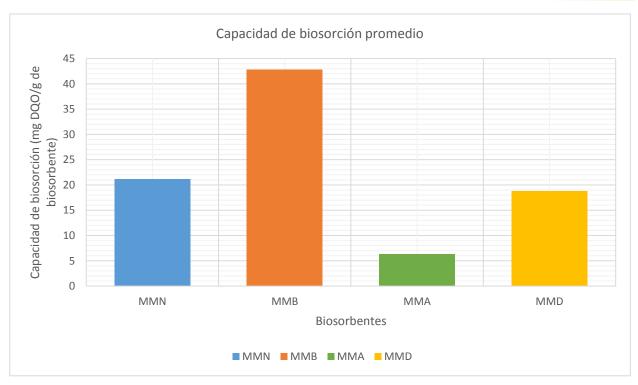


Figura 4.6 El promedio de la capacidad de biosorción de los diferentes biosorbentes confirma que el mejor sorbente ha sido el maguey morado con tratamiento básico. MM: Maguey morado MMN: sin pretratamiento; MMB: pretratado con base; MMA: pretratado con ácido; MMD: pretratado con disolvente.

de contacto en el biosorción proceso de biosorción de los biosorbentes MMN, MMA y MMD, presentando la mayor velocidad de biosorción el último mencionado. Dicha velocidad de biosorción fue de 312.66 mg/L*h a los 15 minutos de contacto. El biosorbente con la segunda mejor velocidad al mismo tiempo de contacto fue el maguey sin pretratamiento químico con 232.67 mg/L*h, seguido por el biosorbente pretratado con ácido acético con 126 mg/L*h y por último el MMB con 46 mg/L*h. La velocidad de biosorción del biosorbente MMB presentó un comportamiento diferente, se mantuvo ligeramente constante con algunos picos, en cambio los otros biosorbentes presentaron curvas descendientes. Esto se debe a que al aumentar el tiempo los sitios disponibles para que la materia orgánica recalcitrante se adsorba van disminuyendo; asimismo, la fuerza cinética para que los compuestos orgánicos recalcitrantes se transfieran de la solución líquida al biosorbente van disminuyendo como consecuencia de la disminución del gradiente de potencial químico, es decir se reduce la diferencia de concentraciones de la materia orgánica de los lixiviados y del sólido.



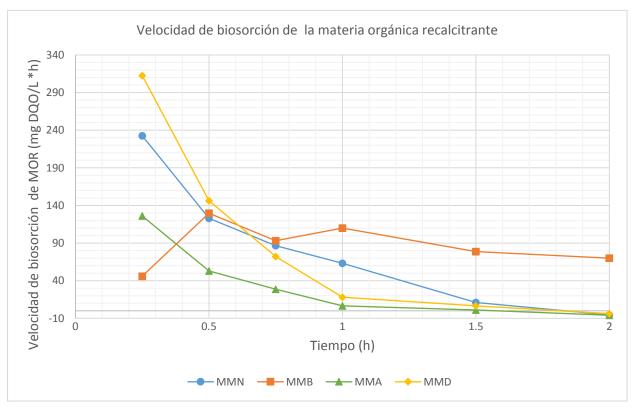


Figura 4.7 Velocidad de biosorción de los diferentes biomateriales respecto al tiempo, la relación es inversamente proporcional, es decir, a mayor tiempo de contacto, menor velocidad de biosorción. Maguey morado MMN: sin pretratamiento; MMB: pretratado con base; MMA: pretratado con ácido; MMD: pretratado con disolvente.

En general los tres pretratamientos aplicados al maguey morado provocaron cambios en la velocidad y la capacidad de biosorción respecto al material sin pretratamiento. Sin embargo, solo el pretratamiento alcalino mejoró la capacidad de biosorción del material sin pretratamiento. En cuanto a la velocidad de remoción de la materia orgánica recalcitrante únicamente el metanol mejoró la velocidad del maguey sin tratar. El biosorbente tratado con ácido fue el menos funcional.

Algunos autores indican que más del 60% de la materia orgánica recalcitrante está constituida por sustancias húmicas, principalmente ácidos húmicos, la fracción remanente la componen en su mayoría compuestos sintéticos (Artiola y Fuller, 1982 citado por Monje, 2004). Aplicando este concepto al presente estudio se puede decir que, el maguey morado remueve de los lixiviados estabilizados una porción muy pequeña de materia orgánica recalcitrante que abarca una amplia



gama de contaminantes de origen natural y de origen sintético medida como Demanda Química de Oxígeno (medición indirecta de la transformación de materia orgánica recalcitrante a CO₂).

La estructura química de los contaminantes orgánicos es muy diversa esto significa que la biosorción puede ser afectada por el peso molecular, la carga, la solubilidad, hidrofobicidad y reactividad de los componentes del efluente (Fomina y Gadd, 2014).

También, es importante señalar que debido a la complejidad de la composición de la materia recalcitrante es muy difícil establecer el mecanismo de biosorción que predomina en el proceso. Sin embargo, Akzu (2005) realizó una revisión íntegra de todos los factores envueltos en la biosorción de compuestos orgánicos y el mecanismo de biosorción predominante es la adsorción física, pero también menciona que la biosorción de contaminantes orgánicos no es bien entendida.

Específicamente Zhou y Banks (1993) experimentaron la biosorción de ácido húmico estableciendo que el mecanismo dominante es la adsorción física. La capacidad máxima de biosorción fue de 91.9 mg/g con la especie *Rhizopus arrhizus* a comparación de la máxima capacidad de biosorción del maguey morado (69.9 mg/g) para remover materia orgánica recalcitrante.

Tomando en cuenta lo anterior, la probabilidad de que la adsorción física sea el mecanismo de biosorción predominante en la presente investigación es muy alta. La adsorción física, se debe a débiles fuerzas de atracción entre las moléculas, o fuerzas de Van der Waals. La adsorción con estas fuerzas no altera la naturaleza química de la especie adsorbida. Esta adsorción predomina a temperatura baja (Naja y Volesky, 2011).

Tabla 4.3 Remoción de metales pesados de los lixiviados estudiados

Tiempo de	% de remoción de metales pesados						
contacto	Ni	As	Cu	Hg			
60	100	57.7445179	17.41813	100			
90	100	50.9919944	26.910299	78.4425745			
120	10.7806691	51.6881309	18.3673469	75.3468607			



El biosorbente de maguey morado si sirve para la remoción de metales pero no se realizaron curvas de biosorción debido a que los lixiviados estudiados contenían muy poca concentración de estos, cantidades muy pequeñas para definir la capacidad biosorbente de la biomasa de maguey morado. De la misma forma se tomaron los tres mejores tiempos de contacto para analizar la remoción de los metales.

El biosorbente alcalino de maguey morado pudo remover el 100% (0.1345 mg/L) del níquel en dos tiempos de contacto, por su parte el arsénico removió más del 50% del contenido de éste (0.0014365 mg/L) en los tres tiempos de contacto seleccionados. El Cu fue el metal menos eliminado ya que la remoción más alta alcanzó cerca del 27% del total (0.10535 mg/L) y la eliminación de mercurio fue del 100% (0.00177665 mg/L) a los 60 minutos de contacto de más del 75% para 90 y 120 minutos.

La remoción de los metales pesados de los lixiviados estudiados con el biosorbente alcalino de maguey morado dependerá en cierta forma de las sustancias húmicas presentes en los lixiviados, de acuerdo a Tipping (1998) las sustancias húmicas (que forman parte de la materia recalcitrante) se enlazan con los protones de los metales, lo que significa que pueden hacer enlaces entre ambos y dificultar su enlace con la biomasa adsorbente o competir por los sitios activos disponibles entre los compuestos orgánicos y los metales, y los metales entre sí. Teóricamente, se encontró que la biomasa de maguey morado contiene en su mayoría sitios carboxílicos disponibles, estos grupos involucran la complejación con atracción electrostática de cationes metálicos (Gavrilescu, 2010), por lo que este podría ser el mecanismo predominante para el enlace de metales.



CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Los parámetros analizados de los lixiviados del relleno sanitario de Bacalar indican que éstos deben ser tratados por métodos fisicoquímicos como la biosorción, debido a la baja biodegradabilidad que presentan.

El maguey morado presenta características como abundante biomasa, no tiene costo y amplia distribución, que lo convierte en un potencial candidato para ser utilizado como biosorbente.

El biosorbente obtenido de maguey morado posee en su superficie grupos funcionales carboxilos que actúan como los principales sitios activos disponibles para enlazar contaminantes.

La biomasa de maguey morado muerto si es capaz de biosorber compuestos recalcitrantes de lixiviados, tanto materia orgánica recalcitrante (que incluye sustancias húmicas de origen natural y compuestos sintéticos) así como metales pesados.

El tratamiento alcalino con hidróxido de sodio 0.5 N a 15 minutos de ebullición provee a la superficie del biomaterial más grupos carboxílicos, lo que se traduce en mejor capacidad de biosorción del maguey morado que sin ningún pretratamiento. La capacidad máxima de biosorción que tiene el maguey morado encontrada para la materia orgánica fue de 69 mg/g de biosorbente.

La eliminación de metales alcanza hasta el 100% para el níquel y el mercurio, 75% para arsénico y cerca de 25% para el cobre. La capacidad de biosorción para metales pesados es diminuta debido a que el lixiviado contiene muy bajas concentraciones de los mismos.

Los mecanismos de biosorción del maguey morado con los lixiviados pueden incluir varios, pero los más predominantes, de acuerdo con la literatura consultada, son adsorción física (que incluye enlaces débiles por fuerzas de Van der Waals) para la materia orgánica recalcitrante y complejación para los metales, debido a que es el principal mecanismo que se presenta en las superficies dotadas con grupos carboxílicos cuando hay metales.



El proceso de biosorción es bastante complejo debido a la que la estructura química de los contaminantes orgánicos es muy diversa esto significa que la biosorción puede ser afectada por el peso molecular, la carga, la solubilidad, hidrofobicidad y reactividad de los componentes del efluente. Además, la presencia de diversos metales y otros contaminantes muy complejo el proceso, debido a la competencia de "todos contra todos" por los sitios activos disponibles.

Si bien, el maguey morado tiene una capacidad mediana de biosorción de materia orgánica recalcitrante que se traduce en eliminación de compuestos xenobióticos (cancerígenos, mutagénicos, tóxicos) y sustancias húmicas recalcitrantes, en definitiva no puede ser usado para tratar lixiviados de manera individual ya que la remoción de la DQO es muy baja, de alrededor del 16%, sin embargo podría usarse acompañada de otro método de tratamiento de efluentes y aun así existirán métodos más eficientes para el tratamiento de lixiviados. Por lo tanto, es recomendable emplear un método fisicoquímico que remueva principalmente compuestos orgánicos como el carbón activado, siempre y cuando los lixiviados sean descargados a cuerpos de agua o suelos. Es muy importante mantener las condiciones de impermeabilidad de las lagunas de lixiviados para que éstos no sean incorporados al medio.

Sin duda, se tienen que realizar muchos estudios para optimizar el uso de maguey morado como biosorbente de compuestos recalcitrantes de lixiviados, o experimentar con iones o compuestos específicos y de interés.



CAPÍTULO 6: LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Las líneas de trabajo que a continuación se proponen para investigar más a fondo el proceso de biosorción con la biomasa de maguey morado como biosorbente, por un lado de manera general para cualquier sorbato, y por el otro, para continuar con el tema de lixiviados son las siguientes:

- Investigar el comportamiento del maguey morado como biosorbente en alguna de las aplicaciones mencionadas en el capítulo 2 como encapsulación, reticulación o en una matriz de gel; de manera que se encuentre una aplicación bastante eficaz y práctica del biosorbente de maguey morado para la eliminación de compuestos recalcitrantes de los lixiviados de relleno sanitario.
- Probar el funcionamiento de los biosorbentes de maguey morado con otros lixiviados, con la misma biodegradabilidad que los de estudio pero con mayores concentraciones de metales pesados y otros contaminantes, para estudiar el comportamiento de éste a mayores concentraciones de sorbato.
- Estudiar la biosorción de metales pesados con maguey morado de manera individual, variando el pH, la concentración inicial del metal, agitación, tiempo de contacto en sistema discontinuo y columna, esta última porque es una aplicación muy comúnmente utilizada.
- Estudiar la capacidad de biosorción de compuestos orgánicos (colorantes, plaguicidas, etc.) y fármacos.
- Investigar el efecto de diversos tratamientos ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃), básicos (KOH, Na₂CO₃) y con disolventes para la mejora de la capacidad de biosorción de la biomasa de maguey morado.
- Identificación de los mecanismos de biosorción imperantes de acuerdo al tipo de contaminante que sea removido con el biosorbente de *Tradescantia spathacea*.
- Generación de isotermas de biosorción para iones y compuestos estudiados individualemente.



REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- 1. Aloma-Vicente, I.; Blázquez-García, G.; Calero-de-Hoces, M.; Martín-Lara, M.; Rodríguez, I. Ronda-Gálvez, A. (2013) Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento. *Revista Cubana de Química*. Volumen XXV, 266-280.
- 2. Abbas A.A., Guo J.S., Liu Z.P., Pan Y.Y., Al-Rekabi W.S. (2009) Review on landfill leachate treatments. *Am J Appl Sci Res*, 6:672–684.
- 3. Abdhel-Ghani N. T., Hefny M. M. & El-Chaghaby G. A. (2008) Removal of metal ions from synthetic wastewater by adsorption onto Eucalyptus camaldulenis tree leaves. *J. Chil. Che.*, 3, 1585-1587.
- 4. Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S. & Mandi L. (2009) Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 117-125.
- 5. Acheampong M.A., Pakshirajan K., Annachhatre A. P. & Lens P.N. (2013) Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 841-848.
- 6. Agustiono K., Tonni, Lo Wai-Hung y Chan G. (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 80-100.
- 7. Ahmed S. H., Sheikh E. & Morsy A. M. (2014) Potentially of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells. *Journal of Environmental Radioactivity*, 134, 120-127.
- 8. Aksu Z. (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40: 997-1026.
- 9. Alwi W., Firdaus M. L., Syakura H., Arief S., Darajar S. & Ghufira (2015) Utilization of shrimp shells as a biosorbent to remove heavy metal Cu and Zn in aquatic samples. *3rd International Conference on Biological, Chemical & Environmental Sciences*, Sep 21-22, Kuala Lumpur, Malaysia.
- 10. Amokrane A., Comel C., Veron J. (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Res*, 2775–2782.
- 11. Amor C., De Torres E., Peres J. A. Maldonado M., Oller I., Malato S. y Lucas M. (2015) Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. Materials Journal of Hazardous Materials 286: 261–268
- 12. Andreottola, G., Foladori, P. & Ragzzi, M. (2001). Online control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, 43: 93-100.
- 13. Artiola F.J., Fuller HW. (1982) Humic substances in landfill leachates: I. humic acid extraction and identification. J environmental Quality, 11:663-669.



- 14. Athar M., Farooq U., Aslam M. & Salman M. (2013) Adsorption of Pb(II) ions onto biomass from *Trifolium resupinatum*: equilibrium and kinetic studies. *Appl Water Sci*, 3: 665-672.
- 15. Aziz, S.Q., Aziz, H.A. & Yusoff, M.S. (2011). Powdered activated carbon augmented double reactsettle sequencing batch reactor process for treatment of landfill leachate. *Desalination*, 277: 313–320.
- 16. Biblioteca digital de la medicina tradicional mexicana (2009) Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana [en línea] Zopilotera. Consultado el 11 de febrero de 2016. Universidad Nacional Autónoma de México. Disponible en: http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=&id=7820
- 17. Blázquez G., Hernanáinz F., Calero M. and Ruiz-Núñez, L.F. (2005) Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, 2649-2654.
- 18. Bossrez, S. Remacle, J. Coette, J. (1997) Adsorption of nickel on Enterococcus hirae cell walls. J. *Chem. Tecnhnol. Biotechnol.* 70: 45-50.
- 19. Boyer TH, Graf KC, Comstock SE, Townsend TG (2011) Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate. *Chemosphere* 83:1220–1227
- 20. Bueno, B.Y.M., Torem, M.L., Molina, F. and de Mesquita, L.M.S. (2008). Biosorption of lead (II), chromium (III) and copper (II) by R. opacus: Equilibrium and kinetic studies. *Miner. Eng.*, 21: 65-75.
- 21. Calli B., Mertoglu B., Inanc B. (2005) Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere* 59:819–829.
- 22. Cechinel M. A.P., Mayer D. A., Pozdniakova T. A., Mazur L.P., Boaventura A.R., de Souza A. A., Guelli S. M.A. & Vilar V. J.P. (2016) Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. *Chemical Engineering Journal*, 286, 1-15.
- 23. Chen Q. (2010) Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal. *Journal of Rare Earths*, 28, 125-131.
- 24. Chojnacka K. (2010) Biosorption and bioaccumulation- the prospects for practical applications. *Environment International* 36: 299-307.
- 25. Davis T.A., Volesky B., & Vieira, R. H. (2000) Sargassum seaweed as biosorbente for heavy metals. *Water Res.*, 34: 4270-4278.
- 26. Deng, L., Zhang, Y., Qin, J., Wang, X. and Zhu, X. (2009). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by nonliving green algae Cladophora albida. *Minerals Engineering*, 22: 372-377.



- 27. Domínguez O., M. A. (2003) Eludación estructural y actividad antimicrobiana de los metabolitos presentes en Rhoeo discolor L. Hér Hance. *Tesis Doctoral en Ciencias*. Universidad de Colima. Colima, México.
- 28. Enemose E. A. & Osawake S. A. (2014) Effect pf metal ion concentration on the biosorption of Al3+ and Cr6+ by almond tree (Terminalia catappa L.) leaves. *Chemistry and Materials Research*, 6.
- 29. Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de resiudos sólidos urbanos y de manejo especial. *Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003*. Diario Oficial de la Federación, 20 de octubre de 2004.
- 30. Feng N., Guo X., Liang S., Zhu Y. & Liu J. (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-54.
- 31. Fiorentin L. D., Trigueros D.E., Módenes A. N., Espinoza-Quiñones F., Pereira N. C., Barros S. T. Santos O. A. (2010) Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 163, 68-77.
- 32. Fomina M. and Gadd M. (2014) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 3-14.
- 33. Gao J., Oloibiri V., Chys M., Audenaert W., Decostere B., He Y., Van Langenhove H., Demeestere K. and Van Hulle S. (2015)The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 93-122.
- 34. Gadd G.M. (2009) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J Chem Technol Biotechnol*; 84:13–28.
- 35. Gardea-Torresdey J. L., Tiemann K. J., González J. H., Henning J.A., & Townsend M. S. (1996) Ability of silica-immobilized Medicago sativa (alfalfa) to remove copper ions from solution. *Journal of Hazardous Materials*, 48, 181-190.
- 36. Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., González, J. H., Cano-Aguilera, I., Henning, J.A., & Townsend, M. S. (1996) Removal of nickel ions from aqueous solution by biomass and silica-immobilized biomass of Medicago sativa (alfalfa). *Journal of Hazardous Materials*, 49, 205-216.
- 37. Gibert O., De Pablo J., Cortina J.L., and Ayora C. (2005) Sorption studies of Zn (II) and Cu (II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage, *Water Research*, 39: 2827-2838.



- 38. Glasstone et al., 1941 citado por Martín L. M. A. (2008) Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada. Granada, España.
- 39. Gavrilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Eng. Life Sci.*, 4: 219-232.
- 40. Gavrilescu, M. (2010) Biosorption in Environmental Remediation. *Bioremediation Technology:* Recent Advances.
- 41. Gore A.Y. (1991) Fluidized bed granulation. In: Kadam KL (ed.) *Granulation Technology for Bioproducts*, pp. 29–70. Boca Raton, FL: CRC Press.
- 42. Guadarrama Olivera, M.A. (2007) Estudio taxonómico florístico de la familia Commelinaceae de Tabasco. *Tesis de maestría*. UNAM, México.
- 43. Gutiérrez C., Hansen H., Hernández P., & Pinilla C. (2015) Biosorption of cadmium with Brown macroalgae. *Chemosphere*, 138, 164-169.
- 44. HACH Company (1999) Total Organic Carbon. Manual DR/5000 Spectrophotometer.
- 45. Hadjoudja S., Deluchat V., y Baudu M. (2010) Cell surface characterization of *Microcystic aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*. J. *Colloid Interface Sci.*, 342: 293-299
- 46. Hallstrom A (1991) Fluidized bed drying of granular bioproducts. In: Kadam KL (ed.) *Granulation Technology for Bioproducts*, pp. 257–280. Boca Raton, FL: CRC Press.
- 47. Hammaini, A., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F. and Muñoz J. (2002). Effect of the presence of lead on the biosorption of copper, cadmium and zinc by activated sludge. *Hydrometallurgy*, 67: 109-116.
- 48. Hammed B. H., Mahmoud D. K. & Ahmad A. L. (2008) Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499-506.
- 49. Hecham O. and Rohani S. (2015) Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 9: 15–32.
- 50. Henry, J. & Heinke, G. (1996) *Environmental science and engineering*. Prentice Hall, second edition.
- 51. Hernández- Estéves A. & Cristiani-Urbina E. (2014) Nickel (II) biosorption from aqueous solutions by shrimp head biomass. *Environ. Monit. Assess.*, 186: 7987-98.
- 52. Ho, Y.; Huang, C. & Huang, H. (2002) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry*, 1421-1430.



- 53. Huamán P. G., Souza de M. L., Torem M. L. & Saavedra P. G. (2006) Biosorption of cadmium by Green coconut Shell powder. *Minerals Engineering*, 19, 380-387.
- 54. Ibrahim M. B. & Jimoh W. L. O. (2010) Biosorption of Cr (VI), Ni (II) and Fe (II) by maize (Zea mays) cob. *Chem Search Journal*, 1.
- 55. ISSG. 2006. Global Invasive Species Database [en línea]. Consultado el 12 de febrero de 2016. Disponible en: http://www.issg.org.
- 56. Ivánová D., Kaduková J., Kavulicová J. and Horvathova H. (2012) Determination of the fuctional groups in algae Parachlorella kessleri by pontentiometric titrations. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 93-99.
- 57. Kousha M., Tavakoli S., Daneshvar E., Vazirzadeh A. & Bhatnagar A. (2015) Central composite desing optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell. *Journal of Molecular Liquids*, 207, 266-273.
- 58. Kurniawan T.A., Linb L., Loa W.H., Gilbert Y.S. Chana (2006) Application of ammonia stripping followed by Ozonated GAC adsorption for treatment of high-strength stabilized landfill leachate. *Frontiers in environmental research*. New York, pp 33–49.
- 59. Kuyucak N. & Volesky B. (1989) The mechanism of cobalt biosorption. Biotechnol. Bioeng. 33: 809-814. Citado por Niu H. (2002) Biosorption of Anionic Metal Species. Thesis of the degree of Doctor of Philosophy. McGill University, Montreal, Canadá.
- 60. Lema J. M., Mendez R., Blazquez, R, (1988) Characteristics of landfill leachates.
- 61. Marco A., Esplugas S., Saum G. (1997) How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci Technol* 35: 321–327
- 62. Martín L. M. A. (2008) Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada. Granada, España.
- 63. Martínez López A. A., Lesher Gordillo J. M. y Guadarrama Olivera M. A. (2011) El maguey morado: Conociendo su diversidad a través del ADN. *CONABIO. Biodiversitas*, 96:6-10
- 64. Martínez-López A.G., Padrón-Hernández W., Rodríguez-Bernal O., Chiquito-Coyotl O., Escarola-Rosas, Hernández-Lara J. L., Elvira-Hernández, Méndez G. A., Tinoco-Magaña J.C., y Martínez-Castillo J. (2014) Alternativas actuales del manejo de lixiviados. *Avances en Química*, 9: 37-47.
- 65. Martínez M. (1979) *Catálogo de nombres vulgares y científicos de plantas medicinales*. México: Fondo de cultura económica citado por Domínguez, M. (2003) Elucidación estructural y actividad antimicrobiana de los metabolitos presentes en maguey morado (Rhoeo discolor L. Hér Hance). Tesis para obtener el grado de Doctor en Biotecnología. Universidad de Colima, México.



- 66. Medina A. (2006) La recirculación de los lixiviados y sus efectos en la compactación de rellenos sanitarios. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 67. Michalak I., Chojnacka K. & Witek-Krowiak A. (2013) State of the Art for the Biosorption Process-a Review. Appl. *Biochem. Biotechnol.* 170: 1389-1416.
- 68. Mondal D.K., Nandi B. K. & Purkait M. K. (2013) Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 891-898.
- 69. Monje I. (2004) Ozonación de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios para transformar materia orgánica recalcitrante soluble. *Tesis para obtener el grado de Doctor*. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
- 70. Morais J.L., Zamora P.P., (2005) Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, *J. Hazard. Mater.* 123:181–186.
- 71. Nadeem R., Ansari T. M. & Khalid A. M. (2008) Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb (II) biosorption by fish (Labeo rohita) scales. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 64-73.
- 72. Nadeem R., Maida A. N., Nasir H. M., Saeed R., Iqbal T., Ashraf M. & Ansari T. M. (2015) Efficacy of physically pretreated Magnifera indica biomass for Cu2+ and Zn2+ sequestration. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 23-35.
- 73. Nadeem R., Manzoor Q., Iqbal M. & Nisar J. (2016) Biosorption of Pb(II) onto inmovilized and native Magnifera indica waste biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 185-194.
- 74. Nadeem R., Zafar N. M., Nasir H. M., Afzal A., Hanif M. & Saeed R. (2014) Potential of NaOH pretreated Magnifera indica waste biomass for the migration of Ni (II) and Co (II) from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 967-972.
- 75. Nagpal U. M.K. & Rezaei H. (2010) Equilibrium sorption studies for Cu2+ an Pb2+ metal ions on three different biomasses. *Current World Environment*, 5, 243-251.
- 76. Naja, G., Mustin, C., Volesky, B., Berthelin, J., 2005. A high resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents. *Water Res.* 39, 579–586.
- 77. Naja G, Mustin C, Volesky B, Berthelin J (2006) Association constants of Pb2+ with binding sites of fungal biomass using metal-based titrations. *Environ Technol* 27:109–117
- 78. Naja G. and Volesky B. (2011a) The Mechanism of metal Cation and Anion Biosorption. *Microbial Biosorption of Metals*, 19-57.
- 79. Naja G. and Volesky B. (2011b) Biosorption for Industrial Applications. Elsevier.



- 80. Nharingo T. & Hunga O. (2013) Equilibrium isotherm analysis of the biosorption of Zn2+ ions by acid treated Zea mays leaf powder. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*.
- 81. Niu H. (2002) Biosorption of Anionic Metal Species. *Thesis of the degree of Doctor of Philosophy*. McGill University, Montreal, Canada.
- 82. Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de Agua-determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba.
- 83. Norma Mexicana NMX- AA-028-SCFI-2001. Análisis de agua- determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba..
- 84. Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de Agua-Determinación del pH-método de prueba.
- 85. Norma Mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de Agua- Determinación de la conductividad electrolítica-método de prueba.
- 86. Norma Mexicana NMX-AA-038-SCFI-2001. Análisis de Agua- Determinación de la turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas -método de prueba.
- 87. Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de Agua- determinación de metales pesados por absorción atómica en aguas anturales, potables, residuales y residuales tratadas -método de prueba.
- 88. Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arikan O., y Gomec-Yangin C., (2003) Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, *Waste Manage*. 23: 441–446.
- 89. Pacific Island Ecosystem at Risk (PIER) 2011. Tradescantia spathacea [en línea]. Consultado el 12 de febrero de 2016. Disponible en: http://www.hear.org/pier/species/tradescantia spathacea.html
- 90. Pandey R., Prasad R. L., Ansari G. P. & Murthy R. C. (2015) Utilization of NaOH modified Desmostachya bipinnata (Kush grass) leaves and Bambusa arundinacea (bambo) leaves for Cd (II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 593-602.
- 91. Park D., Lim S.-R., Yun. Y.S. & Park J.M. (2008) Development of a new Cr(VI) biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Technology*.
- 92. Parsons J. G., Peralta-Videa J. R., Tiemann K. J., Saupe G. B, Gardea-Torresdey J. L. (2005) Use of chemical modification and spectroscopic techniques to determine the binding and coordination of gadolinium (III) and neodymium (III) ions by alfalfa biomass. *Talanta*, 67, 34-45.



- 93. Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra SC. (2003) Biosorption of nickel (II) ions on baker's yeast. Proc Biochem, 38: 1389-1395.
- 94. Pérez M. A.B., Aguilar M.I, Meseguer V.F., Ortuño J.F., Sáez J. y Lloréns M. (2009) Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus cinensis) waste: Batch and continuos studies. *Chemical Engineering Journal*, 155, 199-206.
- 95. Pérez S. R.M., Calzado L. O., Cascaret C., Dannis A., Tur N. y Enieyis (2014) Adsorción de Cr (VI) por Cocos nucífera L. en residuales de Fibrocemento en Santiago de Cuba. *Rev. Colomb. Biotecnol.*, XVI, 9-18.
- 96. Petrovic M., Šoštarić T., Stojanović M., Milojković J., Stanojević M., Stanković, S. (2016) Removal of Pb2+ ions by raw corn silk (Zea mays L.) as a novel biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 407-416.
- *97.* Piatkiewicz W., Biemacka E., Suchecka T. (2001)A polish study: treating landfill leachate with membranes, *Filtrat*. Sep. 38 22–26.
- 98. Pitchel J., (2005), Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial, *CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton*.
- *99.* Pozniak T. *et al.* (2008) Descomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. *Journal of hazardous materials*, 15:1108-1114.
- 100. Ramakul P., Yanachawakul Y., Leepipatpiboon N. & Sunsandee N. (2012) Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa L.*) leaf biomass: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 102-111.
- 101. Ramrakhiani L., Ghosh S. y Majumdar S. (2016) Surface modification of naturally availble biomass for enhancement of heavy metal removal efficiency, upscaling prospects, and management aspects of spent biosorbents: a review. *Appl Biochem Biotechnol*.
- 102. Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., (2008), Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 468–493.
- 103. Robalds A., Naja G.M. & Klavins M. (2015) Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazarduos Materials*, 304: 553-556.
- 104. Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., (2002) Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15:139–155.
- 105. Schiewer S. & Wong M.H. (1996) Multi-metal ion exchange in biosorption. *Ph. D. Thesis*.

 Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada.



- 106. Schiopu A. M. and Gravilescu M. (2010) Municipal solid waste landfilling and treatment of resulting liquid effluents. *Environmental Engineering and Management Journal*, 993-1019.
- 107. Singh G., Kumar B., Sen P.K., Majumdar J. (1999) Removal of fluoride from spent pot liner leachate using exchange. *Water Environ Res*.
- 108. Singh S. K., Tang W. Z. (2013) Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment Hydrogen peroxide. *Waste Management* 33: 81–88.
- 109. Srividya K. & Mohanty K. (2009) Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 155:666-673.
- 110. Steensen M. (1997) Chemical oxidation for the treatment of leachates-process comparison and results from full-scale plants. *Water Science and Technology*, 55: 249-256.
- 111. Tabaraki R. & Nateghi A. (2014) Multimetal biosorption modeling of Zn2+, Cu2+ and Ni2+ by Sargassum ilicifolium. *Ecological Engineering*, 71, 197-205.
- 112. Tabaraki R., Nateghi A. & Ahmady- Asbchin (2014) Biosorption of lead (II) ions on Sargassum ilicifolium: application of response surface methodology. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 93, 145-152.
- 113. Tavlieva M. P., Genieva S. D., Georgieva V. G. & Vlaev L. T. (2015) Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. *Journal Molecular Liquids*, 211, 938-947.
- 114. Tengrui L., Al-Harbawi A.F., Bo L.M., Jun Z., Long X.Y., (2007), Characteristics of nitrogen removal from old landfill leachate by sequencing batch biofilm reactor, *American Journal of Applied Sciences*, 4: 211-214.
- 115. Tipping E. (1998) Humic Ion-Binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. Aquatic Geochemistry, 4:3-48.
- 116. Tiwari D., Mishra S. P., Mishra M. & Dubey R. S. (1999) Biosorptive behaviour of Mango (*Magnifera indica*) and Neem (*Azadirachta indica*) bark for Hg2+, Cr3+ and Cd2+ toxic ions from aqueous solutions: a radiotracer study. *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 631-642.
- 117. Ucun H., Aksakal O. & Yildiz E. (2009) Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris*L. *Journal of Hazardous Materials*, 16, 1040-1045.
- 118. Ucun H., Bayhan Y.K., Kaya Y., Cakici A. & Algur O.F. (2002) Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris* L. *Bioresour Technol*. 85:155-8.



- 119. US Environmental Protection Agency (1995) Ground-Water and Leachate Treatment Systems. Manual.
- 120. Ventura A. (2011) Tratamiento de lixiviados mediante procesos de oxidación avanzada (Fenton y solar fenton en fase homogénea). *Tesis de licenciatura*. Instituto de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- 121. Vieira M. G., de Almeida A. F., da Silva M. G., Carneiro C. N. & Filho A. M. (2014) Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 519-529.
- 122. Volesky B. (2007) Biosorption and me. Water Research, 4017-4029.
- 123. Wang F., Smith D.W., El-Din M.G., (2003) Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment, *J. Environ. Eng. Sci.* 2:413–427.
- 124. Wang W., Wang X., Wang X., Yang L., Wu Z., Xia S. & Zhao J. (2013) Cr (VI) removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemical modified by iron and cobalt with the assistance of microwave. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1726-1735.
- 125. Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K, WeberJV (2006) Landfill leachate treatment methods: a review. *Environ Chem Lett* 4:51–61.
- 126. Wu L., Zhang L., Shi X., Liu T., Peng Y., and Zhang J. (2015) Analysis of the impact of reflux ratio on coupled partial nitrification— anammox for co-treatment of mature landfill leachate and domestic wastewater. *Bioresource Technology* 198: 207–214.
- 127. Yusra S. & Haq N.B. (2011) Biosorption of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes by rice husk: Application of factorial design analysis. *Chemical Engineering Research and Desing*, 89, 2566-2574.
- 128. Zamora R., Moreno A., Orta de Velasquez M., Ramirez I., (2000) Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation–floculation processes coupled with actived carbon adsorption, *Water Sci. Technol.* 41:231–235.
- 129. Zhang Y., Zhao J., Zhao J., Shan D. & Lu Y. (2014) Biosorption of Fe (II) and Mn(II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *BioMed Research International*, 10.
- 130. Zhou JL, Banks CJ. (1993) Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosorption. *Chemosphere*, 27:607–20.
- 131. Zouboulis AI, Jun W, Katsoyiannis IA (2003) Removal ofhumic acids by flotation. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 231:181–193.



ANEXOS

ANEXO 1

Tabla 8.1 Compuestos orgánicos reportados en lixiviados de relleno sanitario (Scopiu y Gravilescu, 2010)

Componente orgánico	Concentración reportada en lixiviados (mg/L)		Componente orgánico	Concentración reportada en lixiviados (mg/L)	
	Mínima	Máxima		Mínima	Máxima
Acetona	8	11,000	1,4-Diclorobenceno	1	52.1
Acroleína	270	270	Diclorodifluorometano	10.3	450
Benceno	4	1,080	1,1-Dicloroetano	4	44,000
Bromometano	170	170	1,2-Dicloroetano	1	11,000
Butanol	10,000	10,000	cis-1,2-Dicloroetano	190	470
1-Butanol	320	360	trans-1,2-Dicloroetano	2	4,800
2-Butanona	110	27,000	1,2-Dicloropropano	0.03	500
Butil bencil fenol	21	150	1,3-Dicloropropano	18	30
Endrin	0.04	50	Dietil ftalato	3	330
Clorobenceno	1	685	2,4-Dimetil fenol	10	28
Cloroetano	11.1	860	Ftalato de dimetilo	30	55
2-Cloronaftaleno	46	46	4,4'-DDT	0.042	0.22
2-Cloroetil vinil éter	2	1,100	Etanol	23,000	23,000
Cloroformo	7.27	1,300	Etilacetato	42	130
Clorometano	170	400	Etilbenceno	6	4,900
Bis(clorometil)éter	250	250	Bis(2-etil hexil)ftalato	16	750
Bis(2- cloroetiltio)	18	25	2- Hexanona (metil butil	6	690
metano			quetona)		
<i>p</i> -Cresol	45.2	5,100	Isoforona	4	16,000
2,4-D	7.4	220	Lindano	0.017	0.023
1,1,2,2-	210	210	4-Metil-2-pentanona	10	710
Tetracloroetano			(metil isobutil quetona)		
Dibrometano	5	5	Diclorometano	2	220,000
Di-N-Butil ftalato	12	150	Naftaleno	2	202
1,2-Diclorobenceno	3	21.9	Nitrobenceno	4	120
Tetracloroetileno	2	620	4-Nitrofenol	17	17
Tetrahidrofurano	18	1,300	Pentaclorofenol	3	470
Tolueno	5.55	18,000	Fenol	7.3	28,000
Toxafeno	1	1	1-Propanol	11,000	11,000
1,1,1-Tricloroetano	1	13,000	2-Propanol	94	26,000
1,1,2-Tricloroetano	30	630	Tricloroetileno	1	1,300
Cloruro de vinilo	8	61	Triclorofluorometano	4	150
Tetracloruro de	6	397.5	1,2,3-Tricloropropano	230	230
carbono			Xilenos	32	310

ANEXO 2. Titulación del blanco y una muestra con maguey morado con NaOH 0.1 M y número de Gran calculado

Tabla 8.2 pH obtenido tras cada adición de NaOH 0.1M para el blanco y la biomasa de maguey morado y datos calculados para el Gráfico de Gran.

Titulación potenciométrica del blanco		Titulación potenciométrica de la muestra			
Volumen tras cada adición (mL)	рН	G	Volumen tras cada adición (mL)	рН	G
0	2.58	0.1315134	0	2.58	0.1315134
0.1	2.61	0.12298092	0.1	2.61	0.12298092
0.2	2.66	0.10982563	0.2	2.65	0.1123838
0.3	2.72	0.09584467	0.3	2.69	0.10269942
0.4	2.78	0.08364318	0.4	2.74	0.09171292
0.5	2.86	0.06970941	0.5	2.79	0.08190141
0.6	2.96	0.0554818	0.6	2.84	0.07313925
0.7	3.07	0.0431527	0.7	2.91	0.06237463
0.8	3.22	0.03061003	0.8	2.98	0.05319413
0.9	3.45	0.01806	0.9	3.07	0.04332293
1	3.93	0.00599198	1	3.17	0.03448023
1.1	7.04	5.60E-06	1.1	3.25	0.02873564
1.2	10.48	0.01546215	1.2	3.43	0.0190226
1.3	10.91	0.04169821	1.3	3.61	0.01259266
1.4	11.14	0.07095175	1.4	3.81	0.00796092
1.5	11.29	0.100417	1.5	4.07	0.00438336
1.6	11.39	0.12666298	1.6	4.42	0.00196178
1.7	11.48	0.1561315	1.7	4.82	0.00078251
			1.8	5.6	0.00013012
			1.9	6.95	5.8233E-06
			2	9.07	0.00061095
			2.1	9.94	0.00453772
			2.2	10.37	0.01223687
			2.3	10.7	0.02621209
			2.4	10.93	0.04459963
			2.5	11.06	0.06027807
			2.6	11.16	0.07603013
			2.7	11.25	0.09371532
			2.8	11.32	0.11031484
			2.9	11.37	0.1240097
			3	11.42	0.1394042

ANEXO 3. Procedimiento general de las pruebas de biosorción

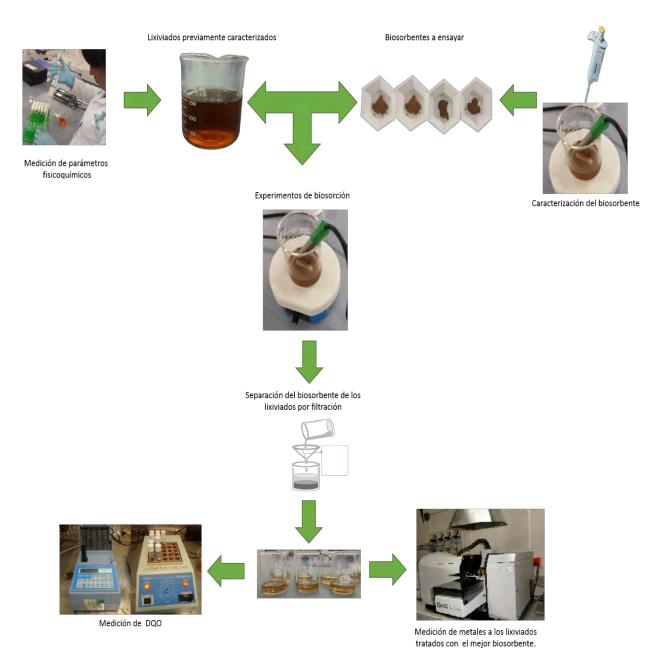


Figura 8.1 Diagrama general de las pruebas de biosorción llevado a cabo en el presente trabajo.

ANEXO 4. Tablas de datos del proceso de biosorción para cada biomaterial.

Tabla 8.3 Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado sin tratamiento químico

Tiempo (min)	DQO después de biosorción (mg/L)	DQO Blanco (mg/L)	DQO removida (mg/L)	Remoción (%)	Capacidad de biosorción (mg/g)	Coeficiente de variación (%)	
15	1044.83	226.5	58.16	6.63	29.08	1.677000593	
30	1051.50	236.5	61.50	7.01	30.75	2.808050452	
45	1068.16	256.5	64.83	7.39	32.41	2.554999394	
60	1074.83	261.5	63.16	7.20	31.58	2.455083453	
90	1111.50	251.5	16.50	1.88	8.25	1.170686421	
120	1139.00	251.5	-11.00	-1.25	-5.50	1.941769362	
	DQO de lixiviado al 50%: 876.5 mg/L						

Tabla 8.4 Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con tratamiento químico con base (NaOH)

Tiempo (min)	DQO después de biosorción (mg/L)	DQO Blanco (mg/L)	DQO removida (mg/L)	Remoción (%)	Capacidad de biosorción (mg/g)	Coeficiente de variación (%)		
15	1006.50	126.50	11.5	1.28	5.75	1.725144151		
30	958.16	131.50	64.83	7.27	32.41	1.477859051		
45	958.16	136.50	69.83	7.83	34.91	1.015228426		
60	913.16	131.50	109.83	12.32	54.91	2.198942957		
90	906.50	133.17	118.16	13.25	59.08	1.081081081		
120	888.16	136.50	139.83	15.68	69.91	3.896325748		
	DQO de lixiviado al 50%: 891.5 mg/L							

Tabla 8.5 Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con tratamiento químico ácido (CH3 COOH)

Tiempo (min)	DQO después de biosorción (mg/L)	DQO Blanco (mg/L)	DQO removida (mg/L)	Remoción (%)	Capacidad de biosorción (mg/g)	Coeficiente de variación (%)		
15	1051.50	186.50	31.50	3.51	15.75	0.962249306		
30	1066.50	196.50	26.50	2.95	13.25	0.921658986		
45	1081.50	206.50	21.50	2.39	10.75	1.725144151		
60	1101.50	211.50	6.50	0.72	3.25	1.574591643		
90	1111.50	216.50	1.50	0.16	0.75	1.414025038		
120	1136.50	228.15	-11.85	-1.32	-5.92	0.892142571		
	DQO de lixiviado al 50%: 896.5 mg/L							



Tabla 8.6 Pruebas de biosorción con el biosorbente de maguey morado con tratamiento con disolvente (CH₃OH)

Tiempo (min)	DQO después de biosorción (mg/L)	DQO Blanco (mg/L)	DQO removida (mg/L)	Remoción (%)	Capacidad de biosorción (mg/g)	Coeficiente de variación (%)		
15	1016.50	201.50	78.16	8.75	39.08	0.483091787		
30	1028.16	208.17	73.16	8.19	36.58	2.719075051		
45	1068.17	229.00	54.00	6.04	27.00	1.46560042		
60	1106.50	231.50	18.16	2.03	9.08	1.443660294		
90	1119.83	236.50	9.83	1.10	4.91	3.518130485		
120	1139.00	238.16	-7.66	-0.85	-3.83	1.620230626		
	DQO de lixiviado al 50%: 893.1 mg/L							

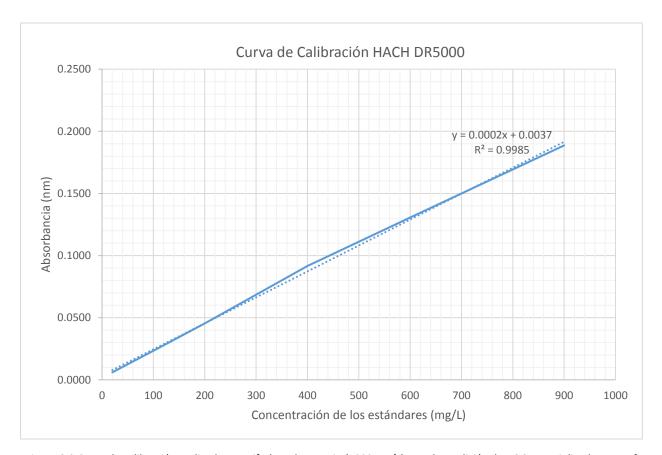


Figura 8.2 Curva de calibración realizada con Biftalato de potasio (1000 mg/L) para la medición de DQO por triplicado y con R²= 0.998



ANEXO 5. Concentraciones de metales pesados medidas

Tabla 8.7.Concentraciones de metales antes y después de las pruebas de biosorción con el biosorbente pretratado con NaOH (MMB)

Tiempo(min)	Hg (µg/L)	As(μg/L)	Cu(mg/L)	Ni(mg/L)			
0	1.7766	1.4365	0.1053	0.1345			
60	<ld< td=""><td>0.607</td><td>0.087</td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	0.607	0.087	<ld< td=""></ld<>			
90	0.383	0.704	0.077	<ld< td=""></ld<>			
120	0.438	0.694	0.086	0.120			
Blanco (2g/L de biomasa)							
120	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>			

<LD: Por debajo del límite de detección.

Se analizaron dos blancos de tratamiento y triplicado de muestras al azar para cada parámetro. Paracontrol de calidad se analizó una solución estándar con recuperación entre 90-110 %. Para Hg y As se analizó material de referencia certificado, con %R 90-110. Curvas de calibración con valor de r 2 en el rango 0.990-0.999.

ANEXO 6. Método directo de medición de Carbono Orgánico Total (Método 10128 HACH Company)



1. Encender el reactor de calentamiento.



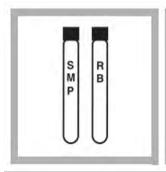
 Usar una probeta graduada para agregar 10 ml de muestra a un matraz Erlenmeyer de 50 ml que contenga un agitador.



3. Agregar 0.4 ml de solución buffer , pH 2.0. Usar una tira indicadora de pH para asegurarse que el pH de la muestra es 2.



 Colocar el matraz en una placa de agitación y agitar a una velocidad moderada durante 10 minutos.



5. Etiquetar dos viales de digestión ácida de alto rango, uno para la muestra y otro para el blanco de reactivos.



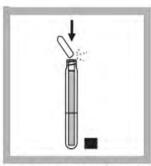
6. Usar un embudo para añadir el contenido de un sobre de persulfato en polvo a cada vial de digestión ácida.



7. Agregar 0.3 ml de agua desionizada y 0.3 ml de muestra con una micropipeta, a su respectivo vial. Agitar para mezclar.



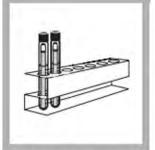
8. Enjuagar las ampollas indicadoras con agua desionizada y limpiar con algún material libre de pelusa.



9. Colocar una ámpula en cada vial de manera que coincida la marca con la parte superior del vial, romper la punta de la ámpula y dejar caer en el vial de digestión.



10. Tapar el vial herméticamente y colocarlo en el reactor de calentamiento por 2 horas a 103-105 °C.



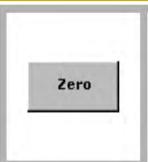
11. Retirar los viales del reactor y colocarlos en una gradilla. Permitir que los viales se enfríen por una hora exacta para medición.



12. Seleccionar el programa de COT en el espectrofotómetro UV-Visible DR5000.



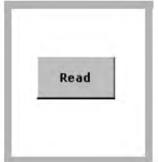
13. Limpiar el vial que contiene el blanco de reactivos y colocarlo en el porta celdas.



14. Presionar la tecla "zero" y esperar a que marque 0 mg/L



15. Limpiar el vial que contiene la muestra y colocarlo en el porta celdas.



16. Presionar la tecla " read" y esperar un valor en mg/L de C.