



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE SAN FELIPE DEL PROGRESO

Organismo Público Descentralizado del Gobierno del Estado de México

**“SEPARACIÓN DE COBALTO PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA
UTILIZANDO CÁSCARA DE TAMARINDO COMO BIOSORBENTE”**

T E S I S P R O F E S I O N A L

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JESÚS HERNÁNDEZ LÓPEZ

ASESOR INTERNO:

I. Q. GUADALUPE LÓPEZ GARCÍA

TESSFP

ASESOR EXTERNO:

DR. HILARIO DOLORES LÓPEZ GONZÁLEZ

ININ

San Felipe del Progreso, Estado de México, Agosto 2014.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio del Departamento de Química, Dra. Silvia Bulbulian Garabedian del Centro Nuclear de México “Dr. Nabor Carrillo” del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, bajo la asesoría del Dr. Hilario D. López González y la I. Q. Guadalupe López García.

El presente trabajo formo parte del proyecto de investigación:

“Procesos fisicoquímicos involucrados en las interacciones de especies nucleares, químicas o microbiológicas contaminantes del ambiente, con Sorbentes de origen natural y sintético”. Etapa III CB-207.

Agradecimientos

Al Dr. Hilario Dolores López González por sus enseñanzas, aportaciones, consejos, por el tiempo invaluable que me dedico y el gran apoyo brindado, para terminar este trabajo de la mejor manera.

A la I. Q. Guadalupe López García por sus aportaciones y recomendaciones a esta investigación, por su apoyo y tiempo para que este trabajo culminara exitosamente.

A los revisores de este trabajo por su tiempo, sugerencias y recomendaciones a esta investigación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por permitirme realizar este trabajo de investigación en sus instalaciones y por el apoyo otorgado.

Dedicatorias

A Dios:

Por llenar mi vida de dicha y bendiciones

A mis padres:

Porque creyeron en mí y porque me sacaron adelante, dándome ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles de mi carrera, y porque el orgullo que sienten por mí, fue lo que me hizo ir hasta el final. Es por ustedes, por lo que valen, porque admiro su fortaleza y por lo que han hecho de mí.

A mis hermanos, abuelos, tíos, primos y amigos:

Gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles. A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un nuevo material carbonoso con propiedades de adsorción mejoradas obtenida por un tratamiento térmico de aproximadamente 5 minutos a partir de la cáscara de tamarindo. Se encontró que las muestras carbonosas obtenidas son adsorbentes eficaces para eliminar iones Co^{2+} (41 mg/g) que se encuentra en soluciones acuosas. Estas muestras se prepararon a partir de la cáscara de tamarindo, urea, nitrato de amonio y agua. La solución se sometió a un proceso de combustión a diferentes temperaturas. Las muestras carbonosas preparadas de esta manera, se caracterizaron por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y mediciones del área superficial por Fisisorción de N_2 . Se estudiaron los cambios de estructura, morfología y textura. Los resultados muestran que este material es de gran importancia para las aplicaciones de adsorción de iones metálicos.

Las mediciones del área superficial específica (BET) fueron de 2.35 hasta 203.76 m^2g^{-1} con diámetros de poro entre 15.63 y 2.31 nanómetros, que indican que las muestras obtenidas son predominantemente mesoporosos. El proceso de combustión de la solución demostró que es ventajosa para mejorar las propiedades de textura de la cáscara de tamarindo. El material carbonoso obtenido, desempeña un papel importante de adsorción para eliminar cobalto en soluciones acuosas.

ABSTRACT

In this work a new carbonaceous material is presented with improved adsorption properties obtained by a heart treatment about 5 min from the shell tamarind. It was found that the samples obtained carbonaceous adsorbents are effective in removing Co^{2+} (41 mg / g) ions in aqueous solutions. These samples were prepared from tamarind shell, urea, ammonium nitrate and water. The solution was subjected to a combustion process at different temperatures. Carbonaceous samples prepared in this manner were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and surface area measurements by Physisorption of N_2 . Changes in structure, morphology and texture were studied. The results show that this material is of great importance to the applications of adsorption of metal ions.

The measurements of specific surface area (BET) were 2.35 to 203.76 m^2g^{-1} with pore diameters between 2.31 and 15.63 nm, indicating that the samples obtained are predominantly mesoporous. The combustion process of the solution proved to be advantageous to improve the textural properties of the tamarind shell. The obtained carbonaceous material plays an important role in adsorption to remove cobalt in aqueous solutions.

Índice

Agradecimientos

Dedicatorias

RESUMEN III

ABSTRACT IV

Índice..... V

Índice de Figuras..... VII

Índice de Tablas..... IX

Introducción..... XI

CAPÍTULO 1 1

Generalidades 2

1.1 Contaminación del agua 2

1.2 Metales pesados 3

1.3 Cobalto..... 6

1.4 Legislación 8

1.5 Métodos empleados para el tratamiento de aguas que contienen metales pesados 9

1.6 Biosorción 11

1.7 Tamarindus Indica (Cáscara de Tamarindo)..... 20

1.8 Tratamiento del biosorbente 22

1.9 Técnicas de caracterización..... 23

1.10 Métodos para determinar la concentración de cobalto (Co²⁺)..... 28**CAPÍTULO 2** 32

2 Objetivos..... 33

2.1 Objetivo General 33

2.2 Objetivos específicos 33

CAPÍTULO 3 34

3 Metodología y Desarrollo experimental..... 35

3.1	Preparación de soluciones.....	37
3.2	Recolección de la cáscara de tamarindo	37
3.3	Modificación de la cáscara de tamarindo con formaldehido.....	38
3.4	Obtención del material carbonoso	38
3.5	Caracterización de la muestras.....	39
3.6	Proceso de sorción del cobalto	41
3.7	Determinación de la concentración de cobalto (Co ²⁺).....	42
CAPÍTULO 4		44
4	Resultados y Discusión.....	45
4.1	Análisis morfológico (MEB) y composición elemental (EDS)	45
4.2	Análisis de los componentes cristalinos o amorfos de las muestras (DRX)	51
4.3	Análisis de los grupos funcionales del material (IR).....	53
4.4	Área específica	57
4.5	Sorción del cobalto.....	59
CAPÍTULO 5		68
Conclusiones.....		69
Recomendaciones.....		70
Referencias.....		71

Índice de Figuras

Figura 1-1 Proceso General y Mecanismo de Biosorción de Metales Pesados	14
Figura 1-2 Árbol de tamarindo y Fruto (Tamarindus Indica).....	20
Figura 1-3 Partes que integran el fruto de tamarindo	22
Figura 1-4 Regiones del espectro electromagnetico	25
Figura 1-5 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	29
Figura 3-1 Diagrama general del desarrollo experimental.....	36
Figura 3-2 Tamarindos, cáscara de tamarindo (CT) ,CT molidos (CT-N y CT-F).....	38
Figura 3-3 Muestras de cáscara de tamarindo: CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000.	39
Figura 3-4 Área de las muestras para la determinación microanálisis elemental.....	40
Figura 4-1 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo natural y modificado. 1) CNT, 2) CTF, 3) CT600, 4) CT700, 5) CT800, 6) CT900 y 7)CT1000.....	45
Figura 4-2 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo modificado variando el volumen de agua antes de la combustión a 800 y 900°C. 1) CT800a, 2) CT800b, 3) CT800c, 4) CT900a, 5) CT900b y 6) CT900c	47
Figura 4-3 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo natural y modificado. 1) CNT, 2) CTF, 3) CT600, 4) CT700, 5) CT800, 6) CT900 y 7)CT1000 despues del contacto con CoCl ₂	49
Figura 4-4 Imágenes MEB de la cáscara de tamarindo modificada después del proceso de sorción para identificar el ion Co ²⁺ . A)CT600, B)CT800 y C)CT900.....	50

Figura 4-5 Patrón de difracción de rayos X de CTN.....	52
Figura 4-6 Patrones de difracción de rayos-X de CTF, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000.....	52
Figura 4-7 Espectros IR de CTN, CTF, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000...53	
Figura 4-8 Espectros IR de CT900, CT900a, CT900b y CT900c variando el volumen de agua antes del proceso de combustión.....	54
Figura 4-9 Espectros IR de la muestra CTF antes y después del proceso de sorción.....	56
Figura 4-10 Espectros IR de la muestra CT900 antes y después del proceso de sorción.....	57
Figura 4-11 Comparación de la capacidad de sorción de Co^{2+} por los métodos de espectrometría de absorción atómica (EAA) y espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis) en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000 a concentración constante de cobalto 600 mg/L.....	62
Figura 4-12 Efecto de la Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000 a concentración constante de cobalto (600 y 200 mg/L).....	63
Figura 4-13 Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-combustión como una función de la concentración del cobalto en mg/L.....	64
Figura 4-14 Efecto de la variación de volumen de agua en el proceso de combustión sobre la Capacidad de sorción de Co^{2+} en la muestra CT900 como una función de la concentración del cobalto en mg/L.....	65

Índice de Tablas

Tabla 1-1 Lista prioritaria de sustancias peligrosas en Estados Unidos.....	5
Tabla 1-2 Regiones del Espectro infrarrojo	26
Tabla 1-3 Clasificación del tamaño de poro	28
Tabla 4-1 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento químico y térmico.....	46
Tabla 4-2 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo variando el volumen de agua antes de la combustión a 800 y 900°C.....	48
Tabla 4-3 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo después del proceso de sorción.	49
Tabla 4-4 Composición elemental de los análisis puntuales de la cáscara de tamarindo modificada, para identificar el ion Co^{2+}	51
Tabla 4-5 Bandas asignadas a grupos funcionales que se encuentran en la cáscara de tamarindo antes, después de su modificación y después del proceso de sorción.	55
Tabla 4-6 Área específica, volumen total de poro y diámetro de poro de la cáscara de tamarindo natural, tratada y acondicionada química y térmicamente.....	58
Tabla 4-7 Área específica, volumen total de poro y diámetro de poro de la cáscara de tamarindo natural, tratada y acondicionada química y térmicamente con variación de volumen de agua.....	59
Tabla 4-8 Valores de pH inicial y residual de las soluciones acuosas de Co^{2+} después del tiempo de contacto con las muestras carbonáceas.....	60

Tabla 4-9 Análisis comparativo de sorción de Co^{2+} por los métodos EAA y UV-Vis	61
Tabla 4-10 Comparación de la capacidad de sorción de materiales carbonosos obtenido de diferentes biomasas no-vivas con el obtenido en el presente trabajo...	66
Tabla 4-11 Comparación de la capacidad de sorción de la cáscara de tamarindo con diferentes tratamientos	67

Introducción

La contaminación ambiental es un problema mundial que ha atraído la atención de varios sectores de la sociedad, los cuales han realizado diversos esfuerzos para tratar de disminuir la magnitud del problema. De particular relevancia es la contaminación del agua, ya que este líquido es esencial para la vida de todos los organismos vivos del planeta (Malone, 1999). Con la finalidad de disminuir el problema de contaminación de agua, se han establecido diversas normas ambientales que pretenden regular la introducción de agentes contaminantes al agua y, con ello, controlar el grado de alteración de la calidad del vital líquido; además, se han buscado tecnologías fisicoquímicas y/o biológicas más eficientes y eficaces en la remoción de los contaminantes.

A pesar de lo anterior, el problema de la contaminación del agua persiste y, en algunos casos, se ha ido agravando ya que en muchas de las industrias que actualmente se instalan en los países en vías de desarrollo no cumplen con la normatividad establecida en éstos, ni con la de sus países de origen (Soto *et al.*, 2004). La descarga de aguas residuales industriales en los cuerpos de agua es una de las principales causas de contaminación y, en muchos lugares, más de la mitad de los contaminantes presentes en los cuerpos de agua provienen de ellas (Atkinson, *et al.*, 1998).

Los metales pesados son, probablemente, los agentes tóxicos más antiguos conocidos por el hombre. Existen referencias de intoxicaciones con estos agentes que datan desde la era cristiana en la antigua Grecia y Egipto. Alrededor de 80 de los elementos de la tabla periódica son considerados como metales, pero sólo 30 han sido identificados con posibles efectos tóxicos para el hombre (Fundación Mapfre, 1996).

Los metales pesados o tóxicos se caracterizan por tener una densidad mayor o menor a 5 g/cm³ (Reoane & Pepper, 2000), no son biodegradables, se acumulan en el ambiente y son altamente tóxicos, incluso a bajas concentraciones, por lo que son considerados un gran peligro para la estabilidad del medio ambiente (Das, *et al.*, 2008).

No obstante, pequeñas cantidades (trazas) de algunos metales, tales como el arsénico, **cobalto**, germanio, níquel, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, entre otros, juegan un papel importante en la vida de muchos organismos, incluyendo al ser humano (Reoane & Pepper, 2000). Las funciones fisiológicas de los metales pesados en los organismos, así como su toxicidad, se deben a que son elementos de transición que tienen la capacidad para formar compuestos coordinados orgánicos e inorgánicos, además de que existen en varios estados de oxidación (Blanco, *et al.*, 2000).

El Cobalto es un elemento que ocurre de forma natural en el medio ambiente en el aire, agua, suelo, rocas, plantas y animales. Este puede también entrar en el aire y el agua y depositarse sobre la tierra a través del viento y el polvo y entrar en la superficie del agua a través del agua de lluvia que fluye en el suelo y rocas. Los humanos añaden Cobalto por liberación de pequeñas cantidades en la atmósfera por la combustión de carbón y la minería, el procesamiento de minerales que contienen Cobalto y la producción y uso de compuestos químicos con Cobalto.

Entre los procesos de descontaminación del agua, el uso de biosorbentes (biomasas no vivas) para separar metales pesados, constituye una alternativa a los tratamientos ya existentes, debido a que estos procesos con biosorbentes para eliminar metales pesados en medios acuosos son simples, versátiles y de bajo costo. Entre los biomateriales investigados se encuentran la cáscara de tamarindo (Gupta, 2009).

El tamarindo es originario de las sabanas secas de África Tropical, cultivado en América y también en Asia e igualmente en otros países tropicales. La cáscara de tamarindo es un producto de desecho, de bajo costo y puede ser empleada para remover metales contaminantes, que se encuentran en soluciones acuosas (Ahalya, *et al.*, 2008).

Se han realizado investigaciones en donde se ha aplicado la cáscara de tamarindo para remover algunos metales, pero hasta ahora, no se han encontrado trabajos reportados, en donde se empleó este material modificado química y térmicamente.

Ante este panorama, el objetivo de este trabajo fue tratar la cáscara de tamarindo con urea, NH_4NO_3 , agua y tratamiento térmico, para modificar sus propiedades texturales, con la finalidad de que se pueda emplear eficientemente para la remoción de cobalto en soluciones acuosas.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

Generalidades

1.1 Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos más indispensables para la vida humana, pues además de formar parte esencial de su constitución química, es utilizada en casi toda clase de actividades desarrolladas por el hombre. Por ejemplo, es necesaria para la agricultura, procesos industriales y de manufactura, generación de energía eléctrica, asimilación de desechos, recreación, navegación, etc. (Vogel & Rivas, 1997 b). El territorio nacional presenta condiciones hidrográficas desfavorables, con solamente 64 corrientes semipermeables. Del volumen total de agua que México recibe al año, el 25% deriva en la infiltración subterránea y el 25% en escurrimientos superficiales. De éste último depende el país para satisfacer todas sus necesidades de agua (Vogel & Rivas, 1997 b).

En sus procesos la industria ocupa anualmente alrededor de 7.3 km³ de agua al año, de los cuales cerca del 84% son regresados a la naturaleza como efluentes residuales (CONAGUA, 2011; SEMARNAT, 2011). Sin embargo, gran cantidad de esta agua ya no puede ser reutilizada debido a que sufre un severo grado de contaminación por agentes tóxicos como *metales pesados*, pesticidas, colorantes, gases y sales, entre otros (Vogel & Rivas, 1997 b); tan sólo 0.85 km³ pueden ser tratados para su renovación cada año (CONAGUA, 2011; INEGI, 2011; SEMARNAT, 2011). En cuanto a metales, la SEDESOL, 2010 ha reportado un aumento en las descargas industriales en los últimos 15 años. El aluminio y el fierro son elementos que ocupan un lugar preponderante en esta problemática, no obstante, los metales no ferrosos como el cobre, el plomo, el estaño y el *níquel* han destacado con un incremento en su desecho de hasta el 60% (SEDESOL, 2010).

Expuesto lo anterior la contaminación de los cuerpos acuíferos (ríos, lagos, océanos y agua subterránea) ocurre cuando los contaminantes son descargados directamente o indirectamente en cuerpos de agua sin un adecuado tratamiento que remueva los componentes dañinos. La contaminación del agua afecta plantas y organismos que

viven en éstos, y en la mayoría de los casos afecta dañando no solamente a las especies individuales y las poblaciones, sino a todas las comunidades biológicas. El agua de dichos cuerpos es contaminada mediante sustancias tóxicas como ácidos, solventes orgánicos, pinturas, metales y demás, derivados de actividades industriales, agrícolas, ganaderas, domésticas, y dicha agua ya no es apta para el consumo.

1.2 Metales pesados

Son elementos químicos abundantes en la naturaleza (84 tipos distintos) con propiedades físicas parecidas: brillo, opacidad, gran conductividad del calor y la electricidad, solubilidad entre ellos (aleaciones), sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio) y capacidad de formar cristales microscópicos. Generan en sus sales iones positivos (cationes) (Rioduero, 1988). La mayoría de los metales son abundantes en la corteza de nuestro planeta y han sido utilizados durante la evolución de la vida. Algunos elementos de este grupo son nutrimentos esenciales, mientras que otros, aun cuando estén presentes en bajas cantidades (trazas) son considerados altamente tóxicos.

Tanto su participación en las funciones fisiológicas como los mecanismos de su toxicidad, son explicados por el hecho de que son elementos de transición capaces de formar compuestos coordinados estables con ligandos orgánicos e inorgánicos (Eldowney, *et al.*, 1993).

Existe una gran cantidad de elementos y compuestos químicos que afectan adversamente la calidad del agua, entre los cuales se encuentran los metales pesados o tóxicos. Estos agentes químicos representan un serio peligro para el equilibrio ambiental y para los seres vivos debido a que son sumamente reactivos, tóxicos y persistentes (Baird, 2001).

Los metales pesados son, probablemente, los agentes tóxicos más antiguos conocidos por el hombre. Existen referencias de intoxicaciones con estos agentes que datan desde la era cristiana en la antigua Grecia y Egipto. Alrededor de 80 de los elementos de la tabla periódica son considerados como metales, pero sólo 30 han sido identificados con posibles efectos tóxicos para el hombre (Fundacion Mapfre, 1996).

Los metales pesados o tóxicos se caracterizan por tener una densidad mayor o menor a 5 g/cm^3 (Reoane & Pepper, 2000), estos no son biodegradables, se acumulan en el ambiente y son altamente tóxicos, incluso a bajas concentraciones, por lo que son considerados un gran peligro para la estabilidad del medio ambiente (Das, *et al.*, 2008). No obstante, pequeñas cantidades (trazas) de algunos metales, tales como el arsénico, **cobalto**, germanio, níquel, cromo, hierro, molibdeno, vanadio, entre otros, juegan un papel importante en la vida de muchos organismos, incluyendo al ser humano (Reoane & Pepper, 2000). Las funciones fisiológicas de los metales pesados en los organismos, así como su toxicidad, se deben a que son elementos de transición que tienen la capacidad para formar compuestos coordinados orgánicos e inorgánicos, además de que existen en varios estados de oxidación (Blanco, *et al.*, 2000).

La Ley de Respuesta Ambiental y Exhaustiva, Compensación y Responsabilidad Pública (CERCLA) ha listado las sustancias que presentan un riesgo potencial para la salud humana, según su toxicidad y posible contacto con las personas. En la Tabla 1-1 se muestran algunos compuestos o elementos de la lista prioritaria de sustancias peligrosas en Estados Unidos. En ella se puede observar que siete son metales pesados, y son los siguientes: arsénico, plomo, mercurio, cadmio, cromo hexavalente, **cobalto**, y níquel.

Tabla 1-1 Lista prioritaria de sustancias peligrosas en Estados Unidos (ATSDR, 2014).

SUSTANCIA	Posición en el año 2005	Posición en el año 2007	Posición en el año 2011	Posición en el año 2013
Arsénico	1	1	1	1
Plomo	2	2	2	2
Mercurio	3	3	3	3
Cloruro de vinilo	4	4	4	4
Bifenilos poli clorados	5	5	5	5
Benceno	6	6	6	6
Cadmio	8	7	7	7
α -benzopireno	9	9	8	8
Hidrocarburos aromáticos poli cíclicos	7	8	9	9
β -benzofluoranteno	10	10	10	10
Cloroformo	11	11	11	11
Arocloro 1260	14	14	12	12
P.P'-DDT	12	12	13	13
Arocloro 1254	13	13	14	14
α -H-dibenzoantraceno	15	15	15	15
Tricloroetileno	16	16	16	16
Cromo hexavalente	18	18	17	17
Cobalto	50	49	52	51
Níquel	55	53	57	57

1.3 Cobalto

La población general está expuesta a bajos niveles de cobalto en el aire, agua y los alimentos. El cobalto tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales sobre la salud. En niveles bajos, es parte de la vitamina B12, sustancia que es esencial para la salud. En niveles altos, puede dañar los pulmones y el corazón. El cobalto se ha encontrado en por lo menos 426 de los 1,636 de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

1.3.1 Química del Cobalto

Elemento químico metálico ferromagnético con número atómico $Z = 27$. El Cobalto se parece al Hierro y al Níquel, en cuanto a dureza, resistencia a la tensión, comportamiento ante la mercerización, propiedades térmicas y comportamiento electroquímico. Al metal no le afecta el agua ni el aire en condiciones normales, y lo atacan con rapidez el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico; pero el ácido fluorhídrico, el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio lo atacan lentamente. El Cobalto presenta valencias variables y forma iones complejos y compuestos coloreados, como hacen todos los elementos de transición.

1.3.2 Usos y fuentes de contaminación del cobalto

El Cobalto se usa para producir aleaciones usadas en la manufactura de motores de aviones, imanes, herramientas para triturar y cortar y articulaciones artificiales para la rodilla y la cadera. Los compuestos de Cobalto se usan también para colorear vidrio, cerámicas y pinturas y como secador de esmaltes y pinturas para porcelana.

El Cobalto radioactivo tiene usos comerciales y en medicina. El ^{60}Co se usa para esterilizar equipo médico y artículos de consumo, en radioterapia para pacientes con cáncer, para fabricar plásticos e irradiar alimentos. El ^{57}Co es usado en investigación clínica y científica. Se tarda cerca de 5.27 años para que la mitad del ^{60}Co emita su radiación y cerca de 272 días para el ^{57}Co haga lo mismo; este periodo se llama vida media.

1.3.3 El Cobalto en el Medio Ambiente

El Cobalto es un elemento que ocurre de forma natural en el medio ambiente en el aire, agua, suelo, rocas, plantas y animales. Este puede también entrar en el aire y el agua y depositarse sobre la tierra a través del viento y el polvo y entrar en la superficie del agua a través de asentía cuando el agua de lluvia corre a través del suelo y rocas que contienen Cobalto.

Los humanos añaden Cobalto por liberación de pequeñas cantidades en la atmosfera por la combustión de carbón y la minería, el procesado de minerales que contienen Cobalto y la producción y uso de compuestos químicos con Cobalto.

Los isotopos radiactivos del Cobalto no están presentes de forma natural en el medio ambiente, pero estos son liberados a través de las operaciones de plantas de energía nuclear y accidentes nucleares. Porque esto tiene relativamente una vida de desintegración media corta estos no son particularmente peligrosos.

El Cobalto no puede ser destruido una vez que este ha entrado en el ambiente. Puede reaccionar con otras partículas o ser adsorbido por las partículas del suelo o el agua. El Cobalto se mueve sólo bajo condiciones acidas, pero al final la mayoría de Cobalto terminará en el suelo y sedimentos. Los suelos que contienen muy bajas cantidades de Cobalto puede que las plantas que crecen en ellos tengan una deficiencia de Cobalto. Cuando los animales pastorean sobre estos suelos ellos sufren una carencia de Cobalto, el cual es esencial para ellos.

1.3.4 Efectos del Cobalto sobre la salud

El Cobalto está ampliamente dispersado en el ambiente de los humanos por lo que estos pueden ser expuestos a él por respirar el aire, beber agua y comer comida que contengan Cobalto. El contacto con el suelo o agua que contengan Cobalto puede también aumentar la exposición. Este elemento no está a menudo libremente disponible en el ambiente, pero cuando las partículas del Cobalto no se unen a las partículas del suelo o sedimento la toma por las plantas y animales, y es mayor y la acumulación.

El Cobalto es beneficioso para los humanos porque forma parte de la vitamina B₁₂, la cual es esencial para la salud humana, es usado para tratar la anemia en mujeres embarazadas, porque estimula la producción de glóbulos rojos.

De cualquier manera, a muy alta concentración de Cobalto puede dañar la salud humana. Cuando respiramos elevadas concentraciones de Cobalto a través del aire experimentamos efectos en los pulmones, como asma y neumonía. Esto ocurre principalmente en gente que trabaja con Cobalto.

Cuando las plantas crecen sobre suelos contaminados estas acumularán muy pequeñas partículas de Cobalto, especialmente en las partes de la planta que nosotros comemos, como son los frutos y las semillas.

Los efectos sobre la salud que son el resultado de la toma de altas concentraciones de Cobalto son: Vómito y náuseas, problemas de visión, problemas de corazón y daño de tiroides. Estos pueden también ser causado por radiación de los isótopos radiactivos del Cobalto. Este causa esterilidad, pérdida de pelo, vómitos, sangrado, diarreas, coma e incluso la muerte. Esta radiación es algunas veces usada en pacientes con cáncer para destruir tumores. Estos pacientes también sufren pérdida de pelo, diarreas y vómitos. (Lenntech, 2014).

1.4 Legislación

Actualmente la dosis letal de cobalto no ha sido establecida, sin embargo, con el propósito de proteger a la población, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha estimado una ingesta diaria tolerable provisional de cobalto de 150 -600 µg/día con una alimentación de tipo norteamericano (OMS, 1973). Así mismo la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU. (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite de 0.1 miligramos de cobalto no radiactivo por metro cúbico de aire (0.1 mg/m³) en el trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales.

La Comisión de Reglamentación Nuclear (NRC) limita la cantidad de cobalto radiactivo en el aire del trabajo a 1×10^{-5} microcuries por mililitro (µCi/mL) para ⁵⁷Co y a 7×10^{-6}

$^8 \mu\text{Ci/mL}$ para ^{60}Co . La EPA ha establecido un límite promedio anual en el agua potable de 1000 pico curies por litro (pCi/L) para ^{57}Co o 100 pCi/L para ^{60}Co para que la dosis de radiación a que se expone el público no exceda 4 milirems (ATSDR, 2014).

1.5 Métodos empleados para el tratamiento de aguas que contienen metales pesados

La existencia de vías naturales para la eliminación de los metales pesados vertidos, hace que se acumulen, distribuyéndose en el medio natural e introduciéndose en la cadena trófica donde pueden alcanzar niveles tóxicos para los seres vivos con graves implicaciones en la salud de los seres humanos y los animales.

Una vez emitidos al medio, los metales pueden permanecer en el entorno durante centenares de años. Debido al crecimiento exponencial de la población mundial, la necesidad de controlar las emisiones de metales pesados al medio ambiente es cada vez más importante. Es mejor evitar el problema desde la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren en la complejidad de los ecosistemas.

Es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen. Por todo esto, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de estos de las aguas, se ha convertido en un reto para este nuevo siglo.

Con la finalidad de mejorar la calidad del agua, se han desarrollado una gran variedad de procesos para tratar los efluentes de las industrias. Los procesos fisicoquímicos han sido los más utilizados para la remoción de metales pesados de aguas residuales. Sin embargo, actualmente se considera que los procesos biotecnológicos son una alternativa potencial para el tratamiento de las aguas antes mencionadas (J. Wang, 2009).

1.5.1 Métodos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos han sido los más utilizados para la remoción y recuperación de los metales pesados presentes en los efluentes. Los tratamientos fisicoquímicos que se aplican a las aguas residuales industriales contaminadas generalmente consisten de un proceso principal en el que se remueve una gran cantidad de metales, seguido de otro(s) tratamiento(s) en el que se eliminan los metales remanentes en el efluente a fin de alcanzar las concentraciones establecidas en la normatividad ambiental (Atkinson, *et al.*, 1998; Eccles, 1999).

La **reducción-precipitación** y la **coagulación-floculación** son métodos que emplean agentes químicos para la remoción de los metales; sin embargo, los agentes químicos empleados en los procesos son muy costosos y/o tóxicos, no es posible reutilizarlos y generan una gran cantidad de lodos tóxicos, por lo que su uso no es conveniente (Kumiawan, *et al.*, 2006).

La **osmosis inversa** es un proceso muy eficiente, pero poco viable para la mayoría de las empresas ya que emplean membranas de elevados costos, susceptibles a deteriorarse fácilmente y tienen una vida media de operación muy corta, además los costos de mantenimiento y operación de los equipos son muy altos (N. Ahalya, 2003). Otro proceso eficiente pero costoso es el intercambio iónico, en el cual se utilizan resinas que son afectadas adversamente por una gran cantidad de agentes químicos, se ensucian fácilmente y su costo depende directamente del precio de los hidrocarburos del petróleo a nivel mundial (Atkinson, *et al.*, 1998; Volesky B., 2007).

Los **métodos electroquímicos** han sido ampliamente estudiados para remover metales pesados. Estos métodos son eficientes y económicos en comparación con los anteriores, sin embargo tiene el inconveniente de requerir la adición de sales para aumentar la conductividad eléctrica de la solución (Lakshmipathiraj, *et al.*, 2008), el proceso opera óptimamente sólo en cierto intervalo de concentración del metal (Vazquez, 1996) y requiere una gran cantidad de energía, por lo que su costo es elevado (Kumiawan, *et al.*, 2006)

1.5.2 Métodos biotecnológicos

Otra de las alternativas para remover metales pesados de soluciones acuosas es mediante métodos biotecnológicos, estos métodos comprenden la *fitorremediación*, *biotransformación*, *bioacumulación*, *precipitación extracelular* y la *biosorción*.

La ***fitorremediación*** consiste en el uso de plantas para la remoción de metales pesados del suelo o de aguas contaminadas (Prasad & Abdullah, 2010). Una de sus ventajas es que el tamaño de las plantas facilita su manipulación; sin embargo, la remoción de metales por las plantas ocurre a una menor velocidad que cuando se utilizan microorganismos (Cervantes, *et al.*, 2000).

La ***biotransformación***, ***bioacumulación*** y la ***precipitación extracelular*** de metales son estrategias utilizadas por los microorganismos para protegerse de estos elementos tóxicos. Actualmente, estas propiedades de los organismos biológicamente activos son estudiadas para desarrollar tecnologías eficientes para la remoción de metales de sistemas acuosos (Cervantes, *et al.*, 2000; Vullo, 2003). Sin embargo, entre los inconvenientes del uso de organismos metabólicamente activos se tienen los siguientes: concentraciones altas del metal inhiben el crecimiento celular de los organismos, el proceso de remoción de los metales es muy lento y se requieren condiciones ambientales específicas y nutrientes, los cuales incrementan el costo de la operación (Prasad & Abdullah, 2010; Dua, *et al.*, 2002).

La capacidad que tienen diferentes organismos o biomateriales metabólicamente inactivos de captar metales pesados en sus superficies celulares también ha sido aprovechada para eliminar estos elementos tóxicos de las soluciones acuosas. A este proceso se le ha llamado biosorción y a los materiales biológicos inactivos se les denomina biosorbentes.

1.6 Biosorción

En la actualidad la biosorción se considera una alternativa eficiente y económica para la remoción de efluentes contaminados con metales pesados (Das, *et al.*, 2008; Kim, *et al.*, 2005). Este término se utiliza para referirse a la captación pasiva de metales que

lleva a cabo una biomasa (viva, muerta o inactiva) mediante mecanismos fisicoquímicos, como la adsorción física y/o química, intercambio iónico, coordinación, complejación, quelación y microprecipitación (Cañizares-Villanueva, 2000; Göksungur, *et al.*, 2004; Volesky, 2003). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contraparte, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis, *et al.*, 2003).

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales.

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, generalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos (Cañizares-Villanueva, 2000). Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el metal determina su distribución entre las fases sólida y líquida, lo cual genera que la capacidad del biosorbente esté dada por la cantidad de metal que puede ser inmovilizada en su superficie (Cañizares-Villanueva, 2000).

1.6.1 Mecanismos de Biosorción

La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que el metal sea capturado por las paredes celulares de estos. Los mecanismos de biosorción son por tanto variados y dependen en cada caso del metal y del material sorbente. En muchas ocasiones es difícil explicar el/los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho, *et al.*, 2001).

Generalmente se considera que la biosorción de metales pesados puede aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados (Figura 1-1), siendo en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en el proceso de biosorción considerado (Ho, *et al.*, 2001).

- **Adsorción física o fisorción:** Se refiere a la unión de iones metálicos a grupos químicos mediante fuerzas de *Van der Waals-London* (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Generalmente es una interacción débil y en multicapa, que no requiere de un gasto energético más allá de los 4.18 KJ/mol para efectuarse. Asimismo, se considera como un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no tienen ese comportamiento. (Atkins & Clugston, 1999; Gómez, 2007; Volesky & Naja, 2011).
- **Adsorción Química o Quimisorción:** En este mecanismo los átomos del metal se enlazan químicamente mediante fuerzas de valencia, por lo que se generan interacciones más fuertes. Requieren, entonces, energías de activación superiores a los 8 KJ/mol. En 1996, *Langmuir* propuso que esta adsorción se detiene tras la formación de una monocapa, en este caso del metal, sobre la superficie. Sin embargo, investigaciones recientes permiten considerar que nuevas capas se producen debido a una posterior adsorción física. La quimisorción es específica y, puesto que implica la rotura y formación de enlaces, por lo general el contaminante que es adsorbido no mantiene sus características originales (Atkins & Clugston, 1999; Gómez, 2007; Volesky & Naja, 2011).
- **Intercambio iónico:** Es la transposición que se lleva a cabo entre átomos de algunos grupos funcionales que son susceptibles a disociación, y los iones metálicos. Este fenómeno puede explicarse como una reacción química reversible que implica cantidades estequiométricamente equivalentes de los grupos funcionales y el metal (Mc Cabe & Smith, 1994).
- **Complejación:** La retirada de los metales de una disolución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los centros activos. El metal se puede unir a estos centros a través de ligaduras simples o a través de quelación (Volesky & Naja, 2011).

- **Microprecipitación:** Tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir debido a las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH (Volesky, 2003). Pero la microprecipitación se puede producir también por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de especie hidrolizada en la pared (Vegliò & Beolchini, 1997).

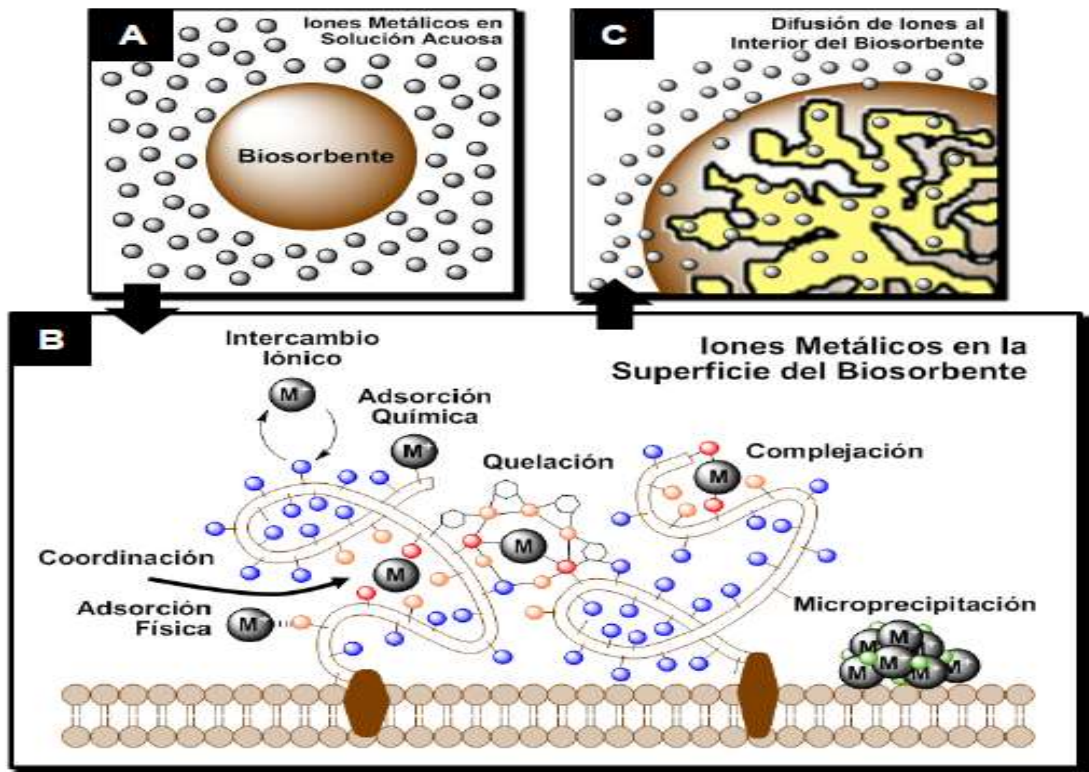


Figura 1-1 Proceso General y Mecanismo de Biosorción de Metales Pesados (Flores, J. Gonzalo; 2012)

1.6.2 Modelos teóricos: Equilibrio de procesos

Los modelos interpretativos de la biosorción de metales pesados en disolución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de los iones metálicos entre la fase líquida y la fase sólida. Generalmente la reacción básica de adsorción puede describirse como sigue:



Donde *Me* representa las especies metálicas en disolución, *C* representa el grupo activo en la fase sólida y *CMe* representa las especies metálicas adsorbidas por el sitio.

Este esquema de reacción básico puede sufrir diferentes modificaciones dependiendo del mecanismo de enlace considerado, los diferentes tipos de grupos activos y el número de especies metálicas (Volesky, 2003).

La isoterma de adsorción se define como la relación matemática entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando ha alcanzado el equilibrio. Diversos modelos matemáticos han sido desarrollados para representar los datos de equilibrio de adsorción las isotermas más comunes aplicadas para sistemas sólido-líquido son las isotermas de *Langmuir* y *Freundlich* la simplicidad y la fácil interpretación son las principales razones de su extensivo uso (Cooney, 1998).

1.6.3 Factores que afectan la biosorción

- **Tamaño de partícula:** El tamaño de partícula del biosorbente es uno de los parámetros que más influencia tiene sobre la remoción de metales pesados por medio de la biosorción. La tendencia descrita en la literatura es que la capacidad y la influencia de remoción aumentan al disminuir el tamaño de partícula (Agarwal, *et al.*, 2006; Aranda, 2008; Vijayaraghavan, *et al.*, 2006^a; Zafar, *et al.*, 2006).
- **Tiempo de contacto:** Otro parámetro importante es el tiempo que la solución que contiene el metal pesado está en contacto directo con el biosorbente. Mientras más tiempo están en contacto mayor es la remoción del metal, reflejándose esto en la disminución en concentración del metal residual (Ucun, *et al.*, 2002), y en el incremento tanto de la capacidad como de la eficiencia de remoción (Arica, *et al.*, 2005; Bulut & Tez, 2007; Kumar, *et al.*, 2008; Malkoc, 2006) (Malkoc & Nuhoglu, 2003; Sarin & Pant, 2006).
- **Concentración inicial del metal:** En general, cuando la concentración inicial del metal se incrementa, la capacidad de remoción también se incrementa, sin

embargo, lo anterior sólo sucede a concentraciones iniciales bajas. Cuando se emplean concentraciones relativamente altas (depende del metal y del biosorbente), se alcanza una capacidad máxima, es decir, se alcanza un valor de capacidad que no varía al incrementar la concentración inicial del metal (Volesky, 2003).

- **Concentración del biosorbente:** El aumento en la concentración del biosorbente propicia que disminuya la capacidad de remoción del metal (Arica, *et al.*, 2005; Kumar, *et al.*, 2008; Malkoc, 2006; Zafar, *et al.*, 2006; Padmavathy, *et al.*, 2003; Vijayaraghavan, *et al.*, 2006b), aunque aumenta la eficiencia de remoción (Garg, *et al.*, 2004; Kumar, *et al.*, 2008; Malkoc, 2006; Malkoc & Nuhoglu, 2003; Vijayaraghavan, *et al.*, 2006b; Zafar, *et al.*, 2006).
- **Temperatura:** La biosorción es considerada un proceso endotérmico, es decir, la capacidad de remoción se incrementa al aumentar la temperatura del sistema (Arica, *et al.*, 2005; Bulut & Tez, 2007; Dilek, *et al.*, 2002; Malkoc, 2006). No obstante, en un determinado intervalo de temperatura, el efecto que ésta ejerce sobre la remoción del metal puede ser despreciable (Volesky, 2003).
- **pH:** El efecto que ejerce el pH sobre la biosorción depende de gran medida de la naturaleza del metal (anionica o catiónica) y de los compuestos y grupos funcionales que constituyen el biosorbente. El valor óptimo de pH para la biosorción de cationes generalmente se encuentra por encima de 4.5, mientras que la biosorción de aniones es favorecida a pH's ácidos, entre 1.5 y 4 (Volesky, 2003).
- **Influencia del pre tratamiento del biosorbente:** En muchas ocasiones son necesarios ciertos tratamientos previos del biosorbente como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del mismo. En otras ocasiones, una etapa de carbonización o de oxidación puede proporcionar biosorbentes con mayor capacidad de biosorción. En general se distinguen dos tipos de pre tratamientos: los físicos (molienda, tamizado y lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico. En el pre tratamiento químico, es necesaria una etapa posterior de lavado del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado. El tratamiento químico se enfoca también a otro sentido, por ejemplo, para solucionar los problemas debidos a las disoluciones de componentes orgánicos

solubles presentes en los residuos (Nakajima & Sakaguchi, 1990; Gaballah, *et al.*, 1997).

- **Influencia de la presencia de otros iones metálicos:** Actualmente no se sabe con certeza porqué unos metales pesados tienen mayor afinidad por el material biosorbente que otros. Algunas propiedades químicas de los iones, como el radio iónico, la carga eléctrica y el potencial iónico, han sido señaladas como factores que influyen en la selectividad del material por unos u otros iones metálicos (Low, *et al.*, 2000; Palma, *et al.*, 2003). No obstante la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de biosorbentes dificulta la comprensión y modelización de los mecanismos.

1.6.4 Ventajas de la biosorción

La biosorción presenta un considerable número de ventajas frente a los métodos convencionales de tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados (Schiewer & Volesky, 2000), tales como las que se menciona:

- **Bajo costo:** el costo de los biosorbentes generalmente es bajo, puesto que se trata de residuos generados por otros procesos y que, en su caso, son abundantes. Así Volesky, 2003 ha señalado que el precio de un biosorbente puede estar alrededor de \$10-15/Kg (dólares), en contraste, el precio de las resinas de intercambio iónico es de \$30-50/Kg (dólares).
- **Selectivo al metal:** la captación de metales por diferentes tipos de biomasa puede ser más o menos selectiva para distintos metales. Esto, por supuesto, depende de varios factores, como el tipo de biosorbente, las condiciones ambientales y la naturaleza del metal en solución.
- **Competitividad:** sus resultados son equiparables con los de otros métodos eficientes ya utilizados, como el intercambio iónico.
- **Recuperación del metal:** los metales pueden tenerse de vuelta después de un proceso relativamente de desorción.
- **Compatible:** no requiere de tecnología costosa o novedosa, pues se ha adaptado muy bien al diseño de equipos ya existentes.

- **Regeneración:** como en el caso de las resinas, los biosorbentes también pueden ser reutilizados.
- **No genera lodos:** no existen problemas secundarios, como pueden ser los lodos producidos en otras técnicas (por ejemplo en la precipitación-coagulación).

Además de lo anterior, la biosorción también exhibe ventajas ante los mecanismos de remoción asociados con el metabolismo celular (Macaskie, 1990).

1.6.5 Materiales adsorbentes

1.6.5.1 Adsorbentes comerciales

- **Zeolitas:** son minerales de aluminosilicatos que contienen iones intercambiables alcalinos y alcalino-térreos (principalmente Na, K, Ca y Mg). La estructura del material es porosa, las zeolitas poseen una gran capacidad de intercambio iónico y adsorción selectiva así como una considerable estabilidad térmica mecánica (Wang, *et al.*, 2009). Las zeolitas se han utilizado como ablandadoras de agua y como adsorbentes durante mucho tiempo; las desventajas de usar zeolitas es que se vuelven inestables a pH's altos lo que implica el uso de agentes químicos para ajustar el pH lo que convierte el uso de zeolitas en un proceso costoso.
- **Alúmina activada:** es un medio filtrante hecho de aluminio el cual mediante un tratamiento se vuelve un material poroso. La alúmina activada elimina una gran cantidad de contaminantes que coexisten con el fluoruro como el arsénico y el selenio. La principal desventaja del uso de éste material en la eliminación de arsenitos es que se debe llevar a cabo a valores bajos de pH (2 y 4) y debe existir un proceso de pre-oxidación para pasar los arsenitos a arsenatos. La alúmina activada es afectada significativamente por el pH de la solución. Esto se debe a que la alúmina activada es anfótera ya que tiene grupos ácidos y básicos (Bishnoi, *et al.*, 2007).
- **Silica gel:** es un material de soporte inerte y no tóxico generado a partir de la gelificación de silicato. Es un material polimérico poroso que a menudo se usa para atrapar células en un proceso denominado sol-gel (Weller, 2000). La silica gel posee grandes cantidades de sitios activos lo cual hace que tenga una gran capacidad para adsorber iones metálicos (Chaikao, *et al.*, 1998).

- **Carbón activado:** el adsorbente más usado para aplicaciones industriales es el carbón activado. La gran capacidad adsorbedora del carbón activado se debe a que tiene un área superficial grande, una estructura homogénea de microporos y una alta reactividad en la superficie (Satyawali & Balakrishnan, 2008). El material es una estructura porosa con rangos promedio de poros de 1 *nm* a 1000 *nm* propiedad que le confiere una gran área superficial entre los 500-1500 *m*²/*g* (Cooney, 1998).

Cualquier material que contenga carbono puede usarse para hacer carbón activado; sin embargo, el carbón activado comercial está hecho solo de algunos materiales que contienen carbono como: madera, turba, algunos productos derivados del petróleo y cáscaras de frutos secos. El proceso de formación de carbón activado consta de un paso de carbonización en el cual la mayor parte del material que no es carbono se volatiliza por pirolisis. La estructura porosa se genera mediante un proceso de activación empleando un gas o mediante un proceso químico; en el primero un gas de activación como CO₂ o vapor de agua a altas temperaturas se usa para erosionar el material carbonizado; en la activación química el carbón es impregnado con un químico y posteriormente se quema a altas temperaturas (800 a 1000°C). La porosidad se genera debido a la corrosión de los químicos (Sun, *et al.*, 1997).

1.6.5.2 Adsorbentes de bajo costo

Materiales como los residuos agrícolas e industriales pueden ser usados como adsorbentes de bajo costo. El empleo de estos materiales en adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales ayuda a reducir costos y ofrece una alternativa al uso de carbón activado comercial. Para la adsorción de metales pesados se han usado diversos materiales de bajo costo entre los que se encuentran: cáscaras de frutos secos, cortezas de árboles, semillas secas, hojas de algunas variedades de árboles, residuos de industrias, entre otras. Debido a su bajo costo estos materiales no requieren de regeneración y se pueden usar en grandes cantidades. Algunos de estos materiales poseen una capacidad de adsorción muy baja y después de su uso se generan residuos sólidos (adsorbente contaminado) lo cual representa problemas de confinamiento (Kurniawan, *et al.*, 2006).

1.7 Tamarindus Indica (Cáscara de Tamarindo)

1.7.1 Características del fruto

En la Figura 1-2 se presenta un árbol de gran tamaño, conocido comúnmente como tamarindo (nombre común: Tamarindo, nombre Científico: *Tamarindus Indica* L., subfamilia: Caesalpinaide); nativo de las sabanas secas de África tropical, se ha plantado y naturalizado extensamente en las regiones tropicales y subtropicales, de tres continentes, con gran presencia en Asia, Oceanía, América Central, el Caribe, la región norte de América del Sur y en México.



Figura 1-2 Árbol de tamarindo y Fruto (*Tamarindus Indica*).

1.7.2 Situación de la producción mundial

El tamarindo se encuentra presente en 4 continentes y es cultivado en 54 países; es nativo de 18 naciones y se encuentra naturalizado en 36.

Costa Rica se ha convertido en un gran productor de tamarindo con una producción de 220,000 toneladas anuales. Mientras que Puerto Rico produce 23,000 toneladas anuales de tamarindo. La India es un productor de tamarindo a escala comercial y es el mayor productor de tamarindo su producción anual es de alrededor de 300,000 toneladas, Tailandia es el segundo mayor productor de tamarindo en Asia. (Colima produce, 2007).

1.7.3 Perspectiva de la producción en México

El tamarindo se encuentra en 21 entidades federativas, tanto en forma silvestre como en cultivo, principalmente en las costas del Pacífico y del Golfo de México. La superficie sembrada en 2009 fue de 8599.43 hectáreas, con una producción de 38,390.07 toneladas. La importancia de México a nivel mundial es relativamente pequeña (31,795 toneladas) comparada con las 105,000 hectáreas sembradas en Tailandia, o con la producción de India de 300,000 toneladas producidas en 2005 (Viveros Garcia, *et al.*, 2012).

1.7.4 El fruto, el consumo y los desechos

El tamarindo generalmente comienza a producir fruta entre los 7 y los 10 años de edad (reproducción por semilla), por reproducción vegetativa produce los 3 o 4 años y la producción de vainas se estabiliza alrededor de los 15 años, su fruto es una vaina indehisciente (permanece cerrada cuando madura), oblonga o lineal algo comprimida lateralmente y comúnmente curvada con una capa externa (epicarpio), café canela o café grisáceo, al madurar su capa crustácea seca y escamosa es quebradiza pudiendo persistir las vainas en el árbol por varios meses.

Los productos derivados del tamarindo tienen una gran diversidad de aplicaciones, su madera es utilizada en el medio rural para la fabricación de implementos de labranza, utensilios de cocina, leña, carbón vegetal, por sus propiedades culinarias se usa extensamente en la cocina, así como en la obtención de dulces y bebidas refrescantes, además teniendo en cuenta que la cáscara de tamarindo es un producto de desecho y de bajo costo, está puede ser empleada para remover metales contaminantes (Figura 1-3).



Figura 1-3 Partes que integran el fruto de tamarindo

La elección del biosorbente en estudio, se llevó a cabo bajo investigación de factibilidad considerando que fuera abundante en la naturaleza, que su costo fuera mínimo y que se encontrara de manera abundante en nuestro país. Por lo tanto, se eligió como biosorbente la *Tamarindus Indica* (cáscara de tamarindo).

1.8 Tratamiento del biosorbente

Existen varios tratamientos químicos de la biomasa no viva, los cuales incluyen el contacto del biosorbente con ácidos, álcalis, disolventes orgánicos y otros químicos. Popurrí *et al.*, 2007 estudiaron la cáscara de tamarindo *Tamarindus indica* realizándole tratamientos ácidos con el objetivo de llevar a cabo la remoción de Cr (VI); Sivasankar *et al.*, 2010, estudiaron la cáscara de tamarindo activada y recubierta con MnO₂, con el fin de remover flúor del agua.

Los tratamientos ácidos se usan para limpiar la superficie de la pared celular y el reemplazo de mezclas naturales de especies iónicas enlazadas en la pared celular con protones y sulfatos, de modo que la biomasa decrece con estos tratamientos, cuando el pH disminuye. La carga total de la superficie de la biomasa es positiva o menos negativa, promoviendo el acceso de iones metálicos cargados negativamente (Yun, *et al.*, 2001; Davis, *et al.*, 2003).

Los tratamientos con bases (NaOH, NH₄OH) ocasionan la desintegración de la biomasa, generalmente causa el rompimiento de los polímeros de celulosa, el cual afecta la estabilidad operacional de la biomasa; sin embargo, se han reportado efectos favorables en la adsorción de Pb (II) con *Saccharomyces uvarum* (Davis, *et al.*, 2003).

Los tratamientos con disolventes orgánicos como la cetona y el benceno, remueven las proteínas y fracciones de lípidos de las superficies de la biomasa. Estos tratamientos tienen altos sitios de enlace y mejoran la propiedad de adsorción en la biomasa (Ashkenazy, *et al.*, 1997).

El tratamiento de las biomásas no vivas con formaldehído es con el fin de eliminar los taninos, compuestos que dan coloración a las aguas de lavado de las biomásas. En este estudio se empleó este tratamiento.

1.9 Técnicas de caracterización

1.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental de empleo relativamente sencillo, para el estudio de las características morfológicas de los materiales (Yacaman, 1995).

El microscopio electrónico de barrido proporciona imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que convierten las señales que de ella emanan en corrientes eléctricas empleadas para formar una imagen en un monitor de TV (Vázquez & Echeverría, 2000). Por lo tanto la imagen en el monitor, es un mapa de intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra se generan varios tipos de señales que corresponden a los rayos X, electrones retrodispersados y electrones secundarios, sin embargo, para los estudios de la superficie de los materiales, los electrones secundarios son los más utilizados, ya que estos ofrecen una mayor resolución de imagen.

1.9.2 Análisis semicuantitativo elemental (EDS)

El análisis semicuantitativo elemental que se realiza en un microscopio de barrido, se lleva a cabo con los rayos X que se originan en una muestra sometida a bombardeo electrónico. Esta técnica permite identificar los elementos presentes y establecer su

concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria y rellena el hueco producido por la ionización. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía, se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas de intensidad variable, a los que se les denomina rayos X característicos de elementos que los emiten (García, 2006).

1.9.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta, que se extiende dentro del espectro electromagnético entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta (Figura 1-4), con una longitud de onda que va de 0.05 a 7.5 nm, mismos que desde el año 1912 se han consolidado como una de las herramientas de mayor aplicación en la caracterización de materiales a nivel micro-estructural (Suryanarayana & Grant, 1998), ya que mediante el empleo de esta técnica es posible identificar la estructura interna (cristalina o amorfa) de una muestra, así como las diferentes fases cristalinas que la componen.

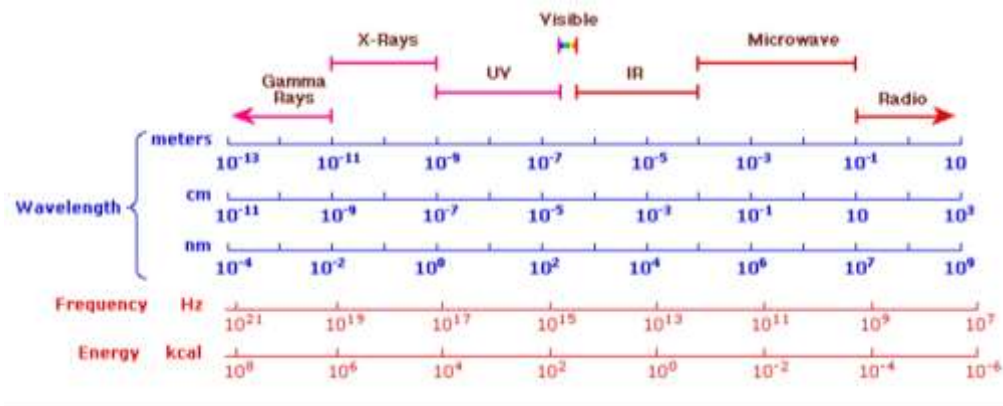


Figura 1-4 Regiones del espectro electromagnético.
(<http://sirfreakthemighty.wikidot.com/spectroscopy>)

La difracción de rayos X, es una técnica basada en la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 100 eV) que al chocar con un blanco metálico, produce un espectro continuo de rayos X, que es emitido hacia la muestra, los átomos que componen la estructura de la muestra difractan (dispersan) los rayos hacia un detector; al cambiar el ángulo de incidencia y de detección se origina un patrón de difracción denominado difractograma, el cual se presenta gráficamente como una serie de picos, donde cada pico representa las distancias interplanares de la red cristalina y cuya intensidad permite estimar la proporción de las fases cristalinas presentes en la muestra (Schwertman & Cornell, 1991). Las distancias interplanares y las intensidades de los picos son comparadas con las de compuestos conocidos, cuyos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para identificar el compuesto presente y la fase cristalina a la que pertenece.

1.9.4 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta que permite determinar la radiación infrarroja absorbida por los enlaces de una molécula, lo que ocasiona una modificación en sus niveles de energía vibracional, como resultado de la interacción radiación-materia; mediante lo cual es posible identificar los grupos funcionales existentes en la estructura molecular de una muestra.

La radiación infrarroja comprende el intervalo de 0.8 a 200 micrómetros (μm) del espectro electromagnético (Figura 1-4). Para propósitos analíticos se suele dividir el espectro de infrarrojo en tres regiones: cercano, medio y lejano, de las cuales, la región de mayor interés para el análisis químicos comprende el intervalo del infrarrojo medio, como se observa en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2 Regiones del Espectro infrarrojo (Rodríguez, 2002)

Región	Longitud de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})
Cercano	0.8 – 2.5	12500 – 4000
Medio	2.5 – 25	4000 – 400
Lejano	25 – 200	400 – 50

Los fotones que transporta la radiación infrarroja no son lo suficientemente energéticos como para inducir transiciones electrónicas, pero si pueden conseguir vibraciones de los enlaces de las moléculas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y el tipo de enlaces que los mantiene unidos.

A cualquier temperatura sobre el cero absoluto todos los enlaces químicos que conforman una molécula se encuentran en constante vibración a una frecuencia específica, de tal manera, que si la radiación incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de los enlaces de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio de amplitud de la vibración; la consecuencia es la absorción de la radiación. La radiación que no es adsorbida es transmitida en dirección a un detector y a una computadora que analiza y determina las frecuencias que si fueron adsorbidas, lo cual da como resultado la producción de un patrón vibracional que caracteriza a la molécula como tal, donde cada trazo, banda o máximo de adsorción se asocia a un tipo particular de enlace químico (Rodríguez, 2002).

1.9.5 Área específica (BET)

El método Brunauer, Emmett y Teller (BET), es una técnica de fisisorción de gases empleada para la determinación del área específica y distribución de tamaño de poro en diversos materiales. La fisisorción se produce cuando un gas (nitrógeno), se pone en contacto con un sólido desgasificado originándose fuerzas de Van der Waals.

La ecuación de isoterma BET en su forma lineal, está representada por la ecuación 2.

$$\frac{P}{V\left[\frac{P_0}{P}-1\right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots 2$$

Donde: V = volumen del gas adsorbido a una presión P, V_m= volumen del gas requerido para la formación de la monocapa, C= constante de BET y (P/P₀)= presión relativa del adsorbato.

Para la determinación del volumen del gas adsorbido en la monocapa, V_m, se grafican los valores correspondientes a la presión relativa (P/P₀) frente a P/V[(P₀/P)-1] y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación 2 se obtiene la pendiente y la ordenada al origen. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m. Finalmente, una vez conocidos el volumen del gas adsorbido en la monocapa, V_m y la constante BET, C, se puede obtener el valor del área específica a través de la ecuación 3.

$$S = \frac{V_m A N}{22.414 V_m} \dots\dots\dots 3$$

Donde: S= área específica, N= número de Avogadro y A= área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida.

Los sistemas de poro que forman parte de un sólido, pueden ser clasificados por su tamaño y forma. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) establece una clasificación del tamaño de poros (Tabla 1-3), según sea el valor de su diámetro promedio (Gregg y Sing, 1982).

Tabla 1-3 Clasificación del tamaño de poro (IUPAC)

Clasificación	Diámetro de Poro
Microporos	Menor a 2 nm
Mesoporos	Entre 2 y 50 nm
Macroporos	Mayores a 50 nm

1.10 Métodos para determinar la concentración de cobalto (Co²⁺)

1.10.1 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)

La determinación de Co²⁺ en solución acuosa por espectrofotometría de absorción atómica (EAA), permite detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico, por lo tanto, ha sido el método más ampliamente utilizado durante casi medio siglo para la determinación de elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tiene grandes convenientes ya que es de costo relativamente bajo, además de poseer una alta selectividad y sensibilidad, de tal manera que puede ser aplicada a una amplia variedad de muestras.

Por lo anterior las aplicaciones de la espectrofotometría de absorción atómica son innumerables, dentro de las cuales, se puede destacar las siguientes: química clínica, control de calidad, análisis de aguas residuales y potables, análisis de tierras y fertilizantes, medicina forense, metalurgia, control de procesos industriales y muchas otras áreas de la ciencia y la tecnología (Rocha, 2000).

La EAA, tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes.

La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona la pérdida de poder radiante con la concentración de la especie adsorbente, y que generalmente se encuentra expresada en términos de la absorbancia.

$$A = -\log_{10} T = \log(I_0/I) \dots \dots \dots 4$$

Donde A = Absorbancia, T = Transmitancia (I_0/I), I_0 = intensidad de la radiación incidente, I intensidad de la radiación transmitida.

En Espectrofotometría de Absorción Atómica la especie atómica se logra por la atomización de la muestra, cuando ésta en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y transportada a un nebulizador, donde la muestra se disemina en forma de aerosol. El aerosol formado es conducido a una flama de aire-acetileno, donde, el solvente es vaporizado, mientras el elemento es reducido al estado metálico sólido y que por efecto de la temperatura pasa del estado líquido al estado gaseoso de tal manera que los átomos en estado gaseoso obtenidos son capaces de absorber cualitativamente la radiación emitida por una lámpara de cátodo hueco. Finalmente, una vez que la señal de la lámpara pasa por la flama llega a un monocromador que tiene el propósito de discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector, a un amplificador y por ultimo a un sistema de lectura (*Figura 1-5*) (Skoog, et al., 2001).

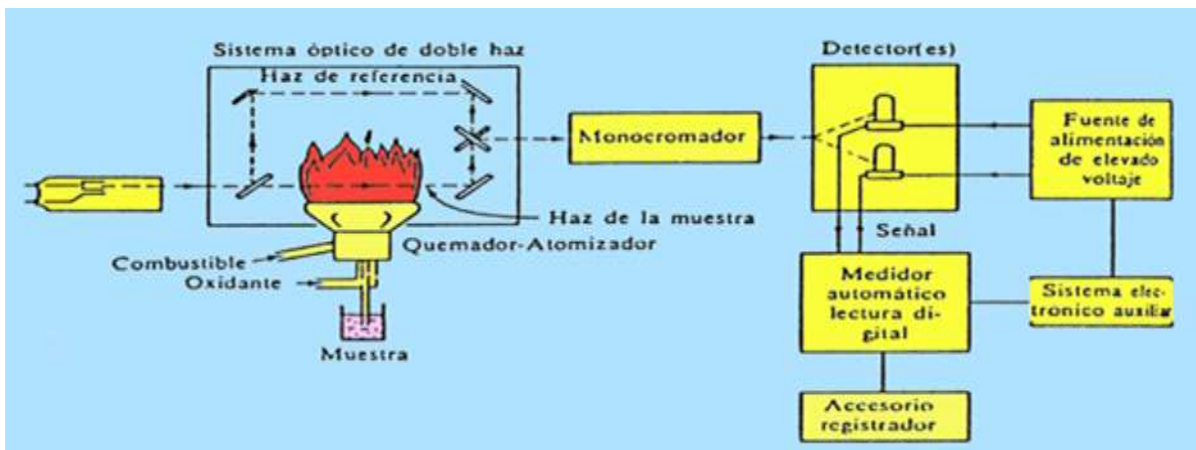


Figura 1-5 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Fuente: http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d4224

6641-3_____absor_atom.gif)

1.10.2 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Dentro de los métodos espectrofotométricos de análisis para identificar y cuantificar elementos presentes en distintos medios, entre ellas aguas residuales, se encuentra la espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia describe la interacción entre la radiación, principalmente la electromagnética, y la materia. Toda radiación electromagnética viene caracterizada por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν) o una energía (E), la relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck.

$$E = h\nu \dots\dots\dots 5$$

Donde: E = energía, h = constante de Planck, ν = frecuencia de radiación.

La espectrofotometría UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y 800 nm (Figura 1-4), y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En algunos casos, los efectos y la detección pueden llegar al IR cercano (800-900 nm). En la espectroscopia UV-Vis, una especie química (en general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo) absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transmisión de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado.

En el espectro UV-Vis normalmente sólo se aprecian 2 o 3 grandes bandas. Las bandas son anchas porque los electrones pueden tener muchos niveles energéticos dependiendo del entorno (vibraciones y/o rotaciones), de manera que lo que se suele representar como un nivel energético en realidad son muchos subniveles y son posibles todas las transiciones. El espectrofotómetro recoge todas estas pequeñas variaciones de absorción y da una banda ancha. No se da el valor del intervalo sino de la transmitancia máxima.

Para la determinación de cobalto por UV-Vis, la metodología que se emplea en este trabajo consiste en poner una solución de cobalto tratado con peróxido de hidrógeno y una solución saturada de un bicarbonato alcalino formando una solución de color

verde. El color verde es específico para el cobalto. Con este método se puede determinar bajas concentraciones de cobalto (4 ppm). Ayres, 1941; utiliza este complejo verde como una base para un método colorimétrico. También se ha utilizado como base para el análisis de complejos de cobalto por el método de titulación (Telep & Boltz, 1952).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de tamarindo en su forma natural; modificando su superficie con urea, NH_4NO_3 , agua y un tratamiento térmico para la remoción de cobalto divalente presente en solución acuosa.

2.2 Objetivos específicos

- Conocer las propiedades fisicoquímicas de la cáscara de tamarindo como material biosorbente mediante su caracterización.
- Evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de tamarindo natural y modificado con urea, NH_4NO_3 y agua, seguida de un tratamiento térmico para la remoción de cobalto divalente presente en solución acuosa.
- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación.
- Estudiar el efecto de la concentración de cobalto.
- Estudiar el efecto de volumen de agua empleada en la modificación del biomaterial.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

3 Metodología y Desarrollo experimental

La metodología que se llevó a cabo para el desarrollo experimental se clasificó en cuatro partes:

En la primera etapa se prepararon las soluciones de formaldehído, nitrato de plata, cloruro de cobalto y bicarbonato de sodio, se recolectó, acondicionó la cáscara de tamarindo proveniente del mercado de Ocoyoacac, Estado de México.

La segunda etapa se centró en la obtención del material carbonoso a partir del biosorbente natural modificada química y térmicamente a 600, 700, 800, 900 y 1000°C.

La tercera etapa se determinaron las isotermas variando la concentración inicial ($C_0 = 50, 100, 200, 300, 400, 500$ y 600 mg L^{-1}) por medio de un proceso en lote.

Finalmente en la cuarta etapa se caracterizó el biomaterial antes y después del contacto con la solución de Co^{2+} .

En la Figura 3-1 se muestra el diagrama general en donde se aprecian las principales etapas que se siguieron para el desarrollo del presente trabajo de investigación

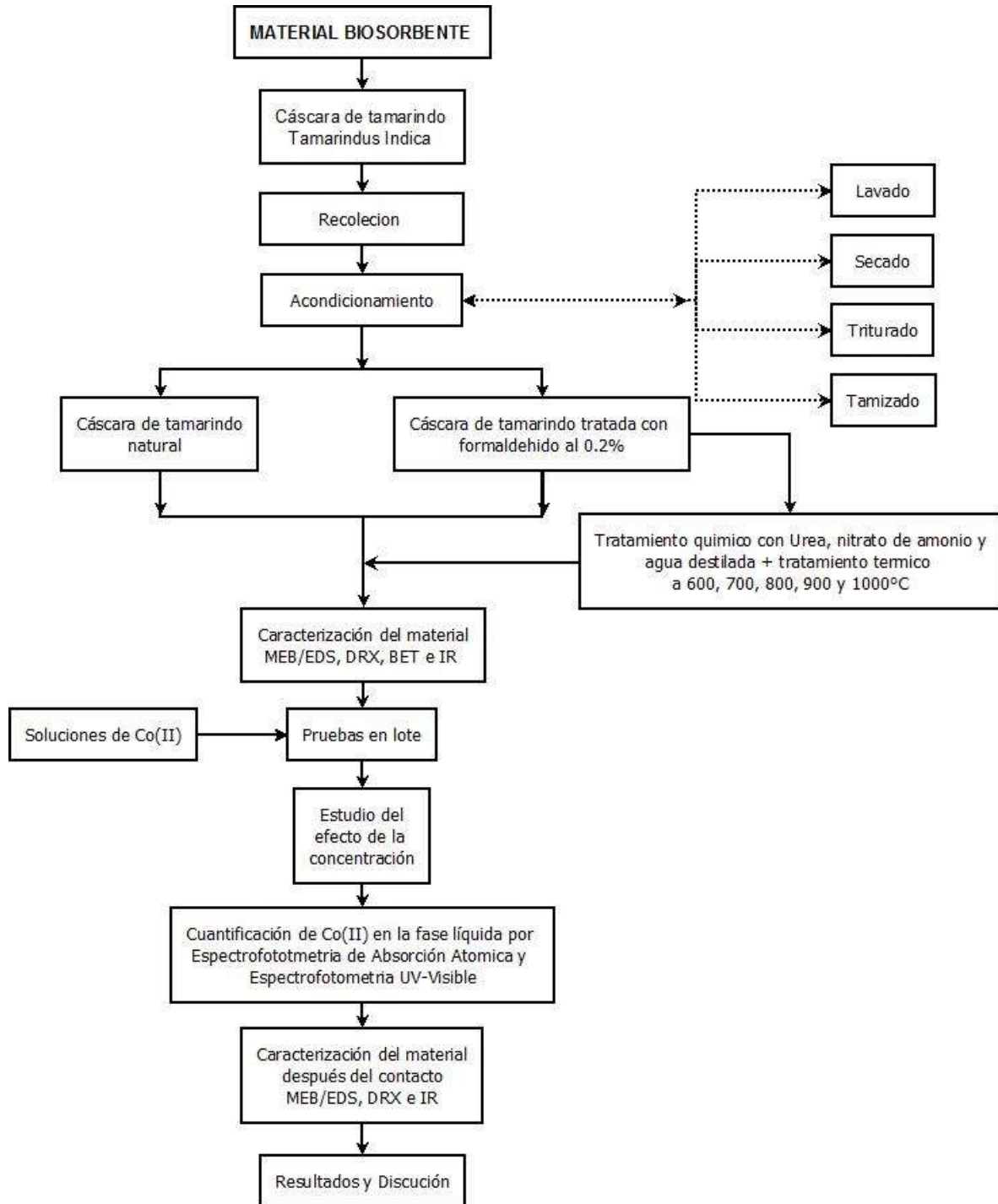


Figura 3-1 Diagrama general del desarrollo experimental

3.1 Preparación de soluciones

Los reactivos empleados en este trabajo fueron de grado analítico. Para preparar las soluciones y enjuagar el material del laboratorio se usó agua destilada.

La solución de cobalto se preparó a partir del $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Baker con P.M.= 237.93 g/mol, se pesó una cantidad conocida de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, esta muestra se disolvió en agua destilada. La concentración de la solución fue de 0.01 M y pH de 5.85. A partir de esta solución se realizaron diluciones de: 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 y 600 ppm, todas a pH 5.85.

La solución de formaldehído 0.2 % se preparó a partir de 4 ml de Formaldehído 36% de Baker P.M.= 30.031 g/mol, en un litro de agua destilada.

La solución de nitrato de plata se preparó a partir AgNO_3 de Baker con PM=169.87 g/mol, se pesó una cantidad conocida de AgNO_3 , esta muestra se disolvió en agua destilada, la concentración de la solución fue de 0.01 M.

KBr grado espectroscópico, Bicarbonato de Sodio de Baker con PM= 84.007 g/mol, peróxido de hidrógeno 3%, Urea de Merck con PM= 60.06 g/mol, NH_4NO_3 de Baker con PM= 80.052 g/mol.

3.2 Recolección de la cáscara de tamarindo

Se recolectaron muestras del fruto de tamarindo en el mercado de la municipalidad de Ocoyoacac, Estado de México. Se retiró la cáscara de los frutos (Figura 3-2), se enjuagó con suficiente agua destilada para remover las impurezas adheridas y se secó en la estufa a 70 °C durante 5 horas. Posteriormente, se trituraron y molieron empleando una licuadora marca Oster. Después se tamizó para obtener el tamaño de grano deseado (malla 20). El tamaño de partícula obtenido fue de 0.84 mm. La muestra se colocó en un recipiente adecuado, el cual se etiquetó como **CT-N** y se almacenó, hasta su uso.



Figura 3-2 Tamarindos, cáscara de tamarindo (CT) ,CT molidos (CT-N y CT-F).

3.3 Modificación de la cáscara de tamarindo con formaldehido

El material **CT-N**, se lavó con una solución al 0.2 % de formaldehido, hasta la eliminación total de color en la solución de lavado. El material se volvió a secar a 70 °C por 5 h. Esta muestra se etiquetó como **CT-F**.

3.4 Obtención del material carbonoso

3.4.1 Descripción del tratamiento

La cáscara de tamarindo acondicionada con formaldehido (CT-F) 1.2 g, se mezcló con 3.0 g de urea, 1.5 g NH_4NO_3 y 6 ml de agua destilada. La muestra fue tratada por combustión química a diferentes temperaturas (600, 700, 800, 900 y 1000 °C), en una mufla, durante 5 minutos. Este proceso se repitió varias veces hasta obtener una cantidad suficiente para realizar los experimentos de sorción. El material carbonoso se molió con un mortero de Agatha.

Las muestras obtenidas después del tratamiento térmico, se colocaron en viales de vidrio limpios y secos, los cuales fueron etiquetados como CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000 °C (Figura 3-3).

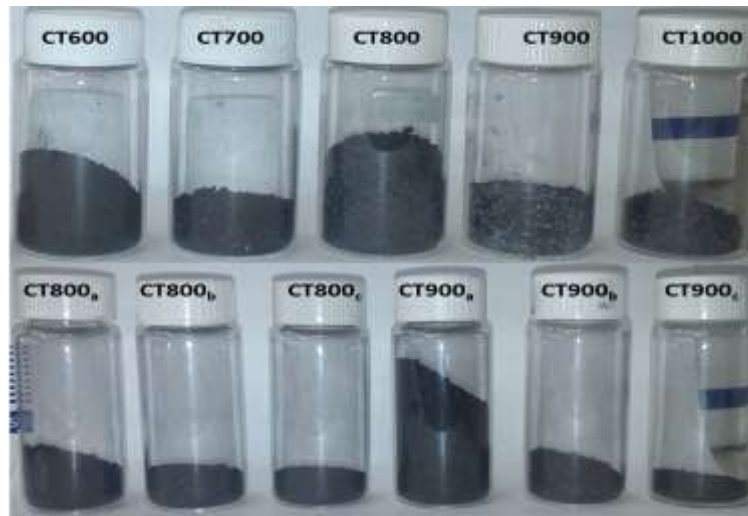


Figura 3-3 Muestras de cáscara de tamarindo: CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000.

3.4.2 Preparación de muestras para estudiar el efecto del volumen de agua

El procedimiento consistió en variar el volumen de agua de la mezcla, a las temperaturas de calcinación de 800 y 900°C, como a continuación se describe:

- a) 1.2 gramos de biomas CTF, 3 gramos de Urea, 1.5 gramos de NH_4NO_3 y 6 mL de agua, evaporando el agua en un termo agitador.
- b) 1.2 gramos de biomas CTF, 3 gramos de Urea, 1.5 gramos de NH_4NO_3 y 4 mL de agua.
- c) 1.2 gramos de biomas CTF, 3 gramos de Urea, 1.5 gramos de NH_4NO_3 y 2 mL de agua.

Las muestras se les etiqueto como CT800a, CT800b, CT800c, CT900a, CT900b, CT900c, respectivamente (Figura 3-3).

3.5 Caracterización de la muestras

Los materiales se caracterizaron antes y después del tratamiento térmico y experimentos de sorción. Los métodos de caracterización fueron la Microscopia Electrónica de Barrido de bajo vacío (MEB) para obtener su morfología,

Espectroscopia de Dispersión de Rayos-X (EDS) para determinar su composición elemental, el análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) para identificar los componentes que presenta la biomasa, Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para identificar a los grupos funcionales que presenta. Finalmente se realizó el análisis del área superficial mediante la técnica multipuntos BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Bajo vacío (MEB) y Microscopia Elemental por Espectroscopia de Rayos-X de Energía Dispersa

La determinación de la morfología y la composición química elemental de la cáscara de tamarindo, antes y después del tratamiento térmico y experimentos de sorción, se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido con un microscopio Jeol 5900LV, acoplado a una sonda para realizar Espectroscopia de Dispersión de Rayos-X.

Las muestras se colocaron en un porta muestras sobre una cinta de cobre y se utilizó un recubrimiento (en un tiempo de 90 segundos) de oro como conductor. Cada muestra se analizó en diez puntos a una amplitud de 500X (Figura 3-4).

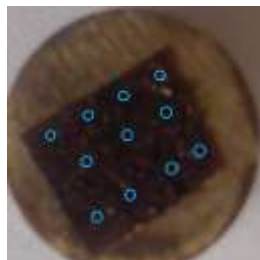


Figura 3-4 Área de las muestras para la determinación microanálisis elemental.

3.5.2 Difracción de Rayos-X

Para identificar los componentes de los materiales bajo estudio, se realizó utilizando un difractor de polvos SIEMENS D-5000, con ánodo de cobre, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Para la realización de este análisis se colocó una pequeña cantidad de las muestras, aproximadamente 0.5 g en un porta muestras, éste fue introducido en un goniómetro al que se le hizo incidir un haz de rayos-X, obteniéndose una gráfica de intensidad

contra el ángulo de difracción con un barrido de 10° a $70^\circ 2\theta$. Los resultados que se obtuvieron fueron confrontados con las tarjetas de los patrones reportados por la "Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)" para identificar los diferentes componentes cristalinos de la muestra. También se consideraron los componentes amorfos.

3.5.3 Espectroscopia de infrarrojo

Las diferentes muestras de cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento térmico y experimentos de sorción, se analizaron por Espectroscopia Infrarroja (IR), para determinar los grupos funcionales que son importantes para la sorción de metales en soluciones acuosas. Los espectros de infrarrojo, se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Magna IR spectrometer 550, entre 4000 y 350 cm^{-1} . Las muestras se prepararon mezclando aproximadamente 5 % de la muestra y 95 % de bromuro de potasio (KBr), para obtener pastillas traslucidas.

3.5.4 Área Específica (BET)

Se determinó el área específica de las diferentes muestras de cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento térmico y experimentos de sorción, mediante la técnica multipuntos Brunauer, Emmett y Teller (BET) utilizando el equipo Bersop_{max}. Las muestras fueron calentadas previamente a 70°C durante dos horas, con corriente de nitrógeno.

3.6 Proceso de sorción del cobalto

Para determinar la capacidad de sorción de Co^{2+} en las diferentes muestras de cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento térmico, se realizaron los pasos experimentales que a continuación se mencionan:

- i. Se pesaron 100 mg de la cáscara de tamarindo (CTN, CTF, CT600, CT700, CT800 {a, b, c}, CT900 {a, b, c} y CT1000) y se colocaron 10 mL de cada solución de concentraciones: 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 mg/L. Las muestras estuvieron

- en contacto por un tiempo de 24 horas, mediante agitación mecánica con una velocidad de 140 rpm y una temperatura constante de 20°C.
- ii. Una vez terminado el tiempo de contacto, se separaron las fases por medio de centrifugación y decantación.
 - iii. Para determinar la concentración de Co^{2+} de las fases líquidas (que contiene el adsorbato), se empleó la técnica de absorción atómica y por espectrofotometría UV-Visible.

3.7 Determinación de la concentración de cobalto (Co^{2+})

3.7.1 Absorción atómica

Se determinó la concentración de cobalto presente en la solución remanente por espectrofotometría de absorción atómica. Se empleó el espectrómetro de absorción atómica marca GBC 932 plus, utilizando la técnica de flama y una lámpara de cátodo hueco multielemental. Las lecturas se realizaron a una longitud de onda de 240.7 nm. Los datos obtenidos permitieron construir las gráficas de sorción correspondientes.

3.7.2 Mediciones de las soluciones de cobalto por UV-Vis

Con el fin de comparar las mediciones de concentraciones cobalto, también se realizó por espectrofotometría Uv-Vis. El cual consistió en realizar un barrido de absorción de las diluciones de cobalto [50-600 ppm], en el intervalo de longitud de onda de 200 a 700nm con el Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10. Para el tratamiento de los datos se utilizó una hoja de cálculo del programa Excel 2007.

Los estándares para la curva de calibración se prepararon adicionando en viales; 1 mL de solución de cobalto a concentraciones de 5, 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L; posteriormente se les agrego 9 mL de solución al 20% en peso de bicarbonato de sodio y finalmente se añadió 0.1 mL de peróxido de hidrogeno al 3%.

Por otro lado, después del proceso de sorción con el biosorbente preparado y las soluciones de 200, 300, 400, 500 y 600 mg/L de cobalto, se realizaron diluciones a 100 mg/L de cada una de estas concentraciones. Estas soluciones se prepararon de forma similar a los estándares para determinar su concentración por UV-Vis.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 Resultados y Discusión

4.1 Análisis morfológico (MEB) y composición elemental (EDS)

4.1.1 Muestras iniciales

En la **Figura 4-1** se observan las imágenes de CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800 y CT900 y CT1000, obtenidas por MEB. La morfología de las muestras fue compacta (imagen 1), alveolar (imágenes 2 y 7), porosa (imágenes 3 y 4) y granular (imágenes 5 y 6). Se aprecian cambios importantes en las muestras que fueron química y térmicamente tratadas a las diferentes temperaturas, con respecto a la que no fue tratada.

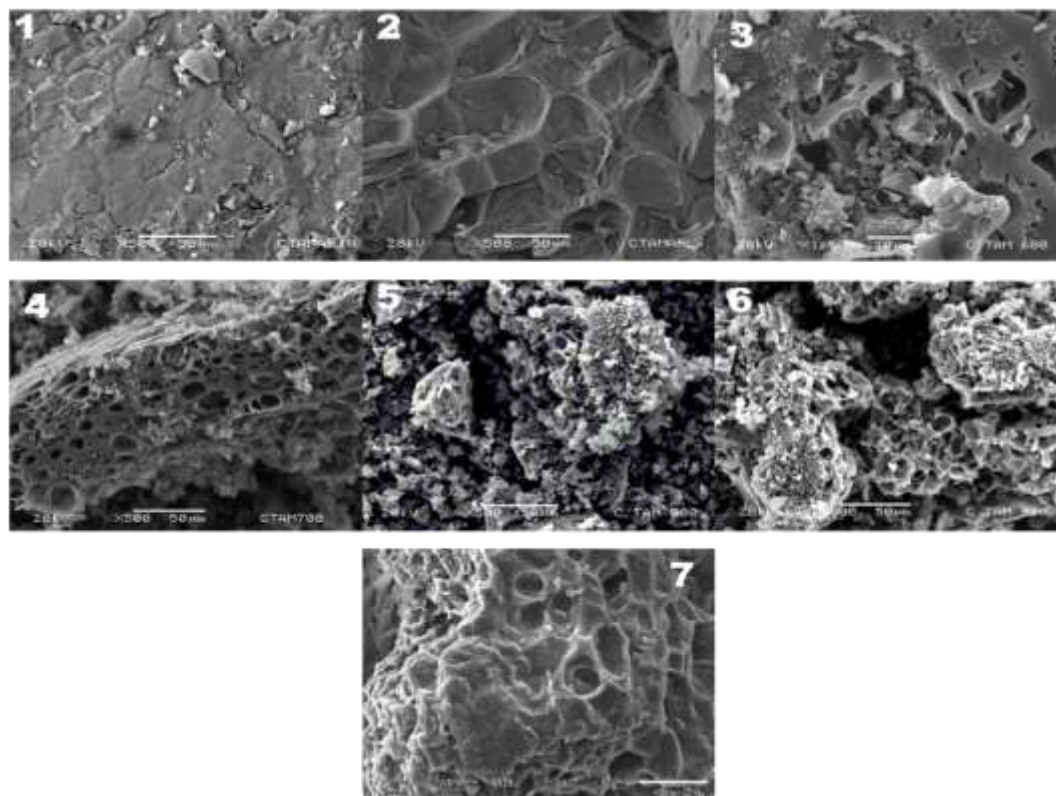


Figura 4-1 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo natural y modificado. 1) CNT, 2) CTF, 3) CT600, 4) CT700, 5) CT800, 6) CT900 y 7)CT1000.

Mediante EDS (Tabla 4-1), se identificaron y semicuantificaron a los elementos químicos principales, que constituyen las muestras. Para la determinación de microanálisis elemental se tomaron diez lecturas como se muestra en la Figura 3-4, obteniendo un promedio de la composición elemental de cada material.

La composición en % peso de los elementos encontrados en la muestra natural (CTN) fue de 61.17% C, 35.66 % O, 1.82 % Ca, 1.20 % K, además de otros elementos como Mg, Al, Na, y P; con un % en peso menor al 0.3%. Las muestras CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000, contienen entre un 70 y 90 % de C.

Tabla 4-1 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento químico y térmico.

Elemento	Tipo de muestra						
	% en peso atómico						
	CTN	CTF	CT600	CT700	CT800	CT900	CT1000
C	61.17 ± 9.43	65.69 ± 2.45	74.18 ± 1.33	79.07 ± 6.98	84.51 ± 0.52	85.65 ± 1.16	83.16 ± 4.05
O	35.66 ± 5.59	33.84 ± 2.49	13.05 ± 0.92	12.92 ± 0.46	12.3 ± 0.36	12.68 ± 0.87	14.14 ± 2.95
Al	0.27 ± 0.35	0.59 ± 0	---	0.11 ± 0.1	0.08 ± 0.03	0.09 ± 0.21	---
K	1.2 ± 0.56	---	---	---	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.11 ± 0
Ca	1.82 ± 4.58	0.36 ± 0.34	2.73 ± 0.67	2.27 ± 0.67	2.16 ± 0.31	2.12 ± 0.55	2.68 ± 1.15
Mg	0.17 ± 0.02	---	---	---	---	---	---
Si	---	---	---	0.1 ± 0.03	0.18 ± 0.07	0.11 ± 0.04	---
Fe	---	---	---	---	0.06 ± 0.05	0.09 ± 0	---

4.1.2 Muestras variando el volumen de agua

En la Figura 4-2 se observan las imágenes de CT800a, CT800b, CT800c, CT900a, CT900b y CT900c, obtenidas por MEB. Se observa que las muestras presentan una morfología compacta, rugosa y observándose pequeñas cavidades (imágenes 1 y 5), porosa (imágenes 2, 3 y 6), alveolar con pequeñas cavidades (imagen 4). Se aprecian cambios importantes en las muestras en las que se varió el volumen de agua antes de

la calcinación en comparación con las muestras química y térmicamente (800 y 900°C) tratadas con un volumen de agua de 6 mL.

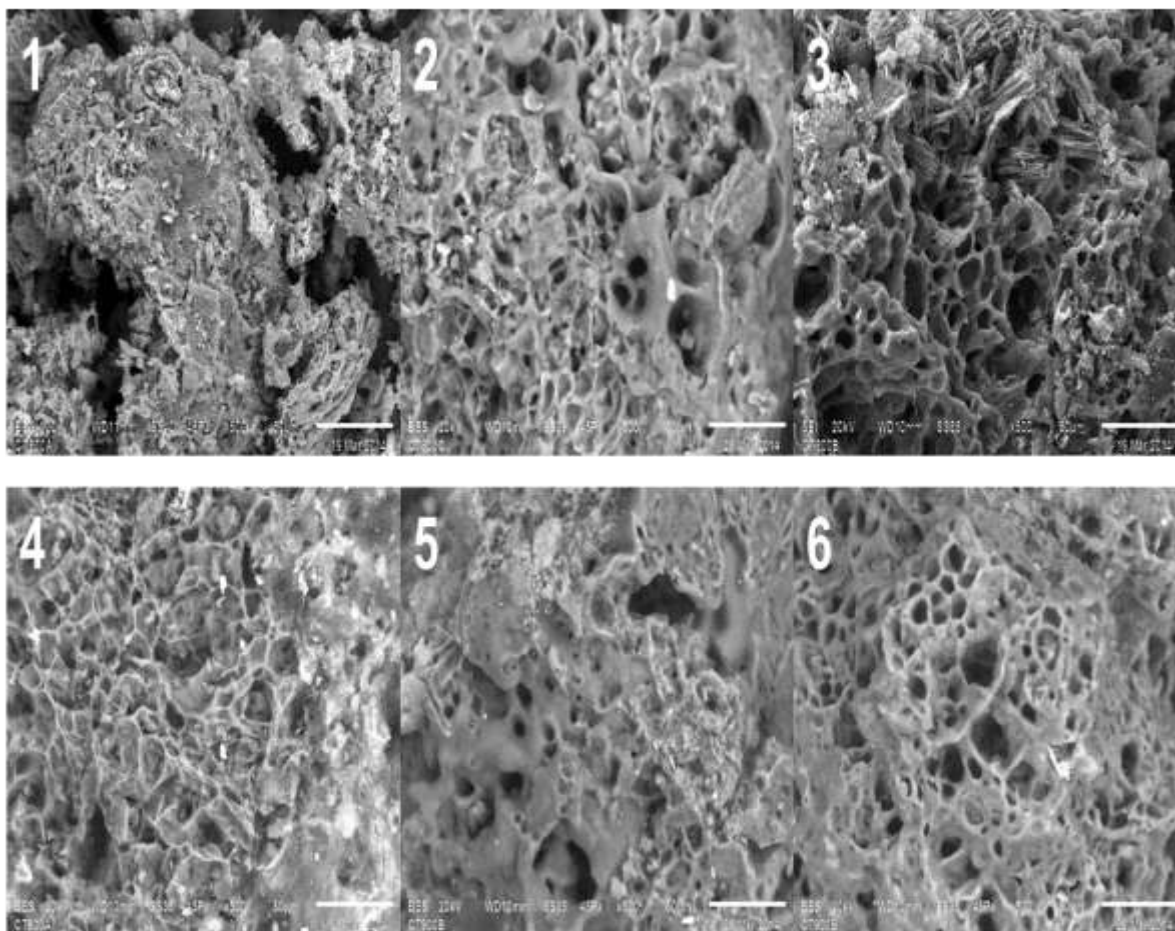


Figura 4-2 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo modificado variando el volumen de agua antes de la combustión a 800 y 900°C. 1) CT800a, 2) CT800b, 3) CT800c, 4) CT900a, 5) CT900b y 6) CT900c

En la Tabla 4-2 se identifica la composición en % peso mediante EDS de las muestras CT800 y CT900 variando el volumen de agua las cuales contienen relativamente el mismo % de C además de que se aprecia la ausencia del Si y Fe comparados con las muestras donde el volumen de agua fue de 6 ml.

Tabla 4-2 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo variando el volumen de agua antes de la combustión a 800 y 900°C.

Elemento	Tipo de muestra, % en peso							
	CT800	CT800a	CT800b	CT800c	CT900	CT900a	CT900b	CT900c
C	84.51 ±0.52	71.14 ±4.5	82.86 ±4.9	81.99 ±8.2	85.65 ±1.16	83.6 ±5.3	84.0 ±6.4	87.37 ±4.6
O	12.3 ±0.36	23.96 ±3.2	15.37 ±4.2	15.7 ±6.4	12.68 ±0.87	13.93 ±4.1	13.1 ±5	11.31 ±4.1
Al	0.08 ±0.03		0.16 ±0.04	0.25 ±0	0.09 ±0.21	---	---	0.76 ±0
K	0.05 ±0.01	0.25 ±0	0.1 ±0.03		0.04 ±0.01	0.17 ±0.1	---	---
Ca	2.16 ±0.31	4.87 ± 1.6	1.61 ±0.6	2.28 ±1.9	2.12 ±0.55	2.39 ±1.3	2.82 ±2.19	1.23 ±0.66
Si	0.18 ±0.07	---	---	---	0.11 ±0.04	---	---	---
Fe	0.06 ±0.05	---	---	---	0.09 ±0	---	---	---
P	---	---	0.14 ±0.01	---	---	4.15 ±0	---	0.09 ±0

4.1.3 Muestras en contacto con Co²⁺

En la Figura 4-3 se observan las imágenes de CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800 y CT900 y CT1000, obtenidas por MEB después del contacto con la solución de CoCl₂ a 0.01M. De manera general se observan partículas brillosas, que antes de la sorción no presentaban las muestras, además de que la morfología de CT-F, CT600, CT700, CT800 y CT900 y CT1000, no presenta cambios drásticos en la textura de la superficie después del proceso de sorción, lo que indica que el proceso no degrada al biosorbente, sin embargo al comparar la micrografía de CTN de la Figura 4-1 vs Figura 4-3 presenta cambios drásticos en su textura al pasar de un forma compacta a alveolar, esto se debe a que en el contacto con la solución de Co²⁺ esta presentaba una coloración café claro.

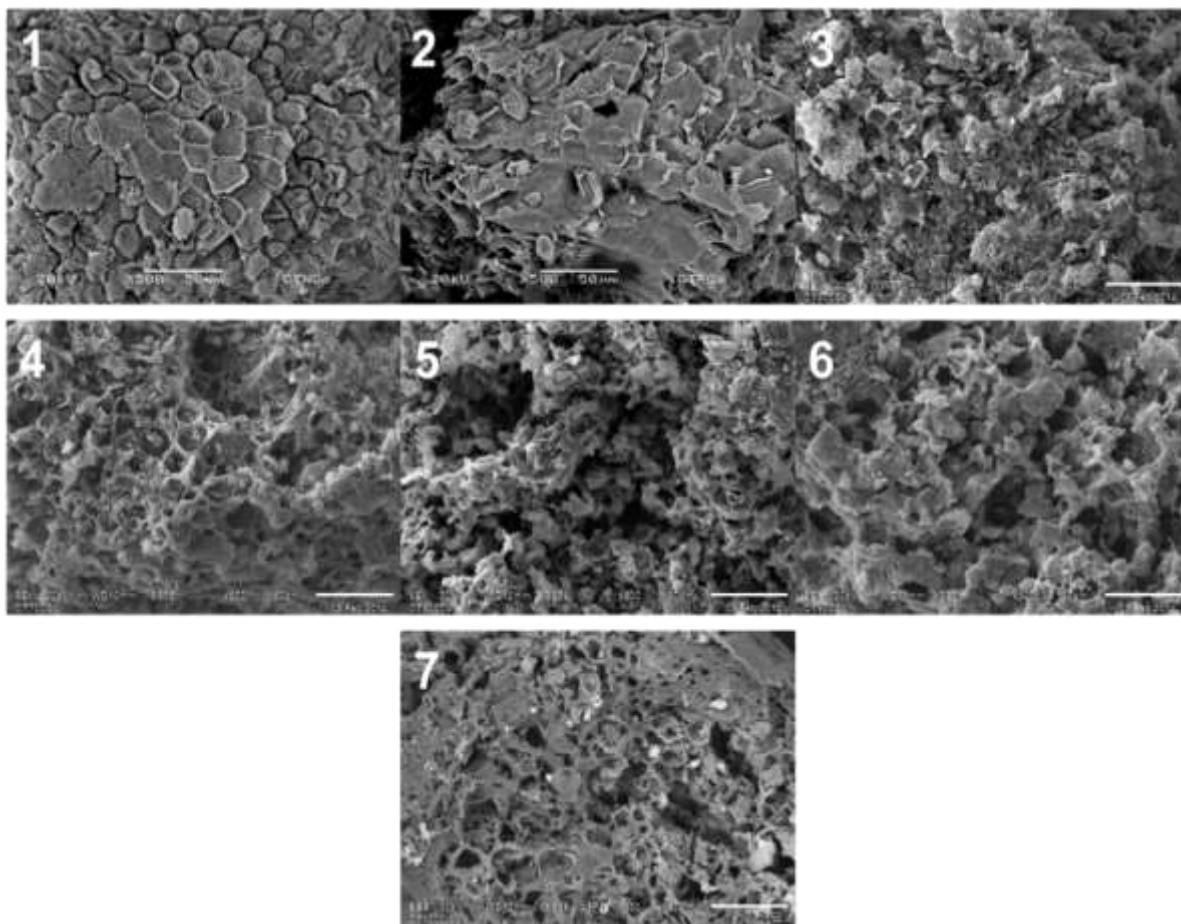


Figura 4-3 Imágenes MEB de cáscara de tamarindo natural y modificado. 1) CNT, 2) CTF, 3) CT600, 4) CT700, 5) CT800, 6) CT900 y 7)CT1000 después de l contacto con CoCl_2 .

Las partículas brillosas sugieren la presencia de Co^{2+} depositado sobre la superficie de la cáscara de tamarindo; para corroborar se realizó un microanálisis EDS de la superficie del material, indicando la presencia de Co^{2+} , como se observa en la, además de que la muestra CT900 presenta el mayor % en peso atómico de Co^{2+} como era de esperarse. Para identificar las partículas brillosas se hicieron análisis EDS puntuales para corroborar la presencia del ion Co^{2+} en cada una de las muestras y en algunas muestras se tomaron micrografías a diferentes aumentos (Figura 4-4).

Tabla 4-3 Composición elemental de las muestras de cáscara de tamarindo después del proceso de sorción.

Elemento	Tipo de muestra después del proceso de sorción, % en peso atómico						
	CTN	CTF	CT600	CT700	CT800	CT900	CT1000
C	64.5 ±2.2	65 ±1.59	84.3 ±1.30	78.1 ±4.79	72.2 ±7.58	73.9 ±2.47	75.3 ±11.95
O	33.7 ±2.80	34 ±1.65	12.9 ±1.12	16.7 ±3.02	20.7 ±4.94	19.4 ±2.46	19.9 ±10.13
Cl	0.9 ±1.84	0.4 ±0.25	0.4 ±0.27	0.7 ±0.51	0.5 ±0.22	0.4 ±0.33	0.5 ±0.18
Al	---	---	0.4 ±0.27	0.7 ±1.10	1.0 ±0.79	---	0.3 ±0
K	---	0.1 ±0.08	---	---	---	---	---
Ca	0.2 ±0.18	0.2 ±0.15	1.3 ±0.40	2.7 ±1.84	2.4 ±1.50	1.7 ±0.84	0.8 ±0.44
Co	0.7 ±1.38	0.4 ±0.16	0.8 ±0.41	0.9 ±0.39	2.9 ±0.97	4.5 ±0.78	3.4 ±2.33
Si	---	---	---	0.1 ±0.05	0.1 ±0.04	---	---
Fe	0.3 ±0	---	---	0.6 ±0.82	---	0.2 ±0.07	---
P	---	---	---	---	0.1 ±0.06	---	---

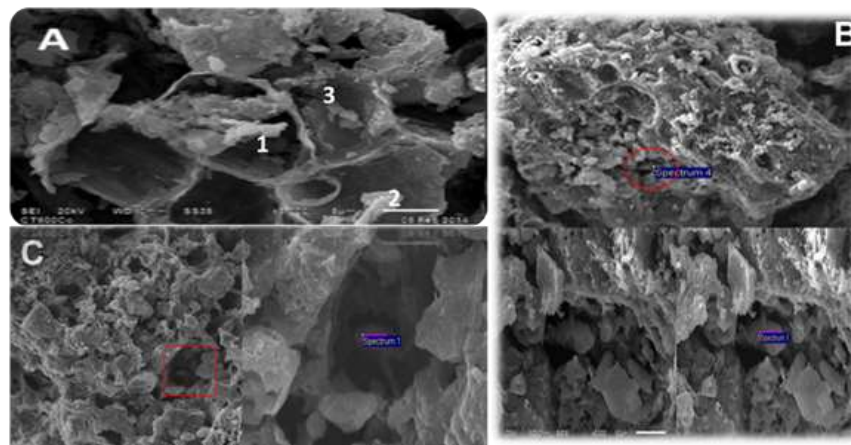


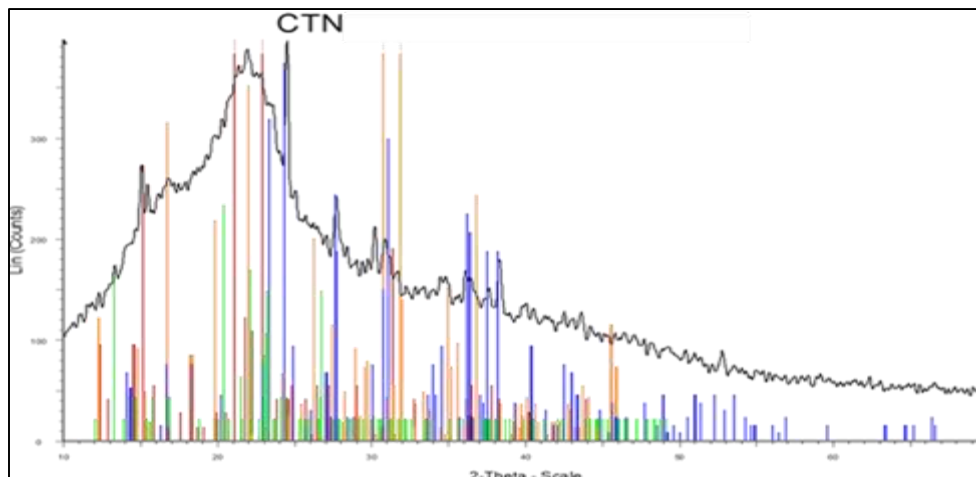
Figura 4-4 Imágenes MEB de la cáscara de tamarindo modificada después del proceso de sorción para identificar el ion Co^{2+} . A)CT600, B)CT800 y C)CT900.

Tabla 4-4 Composición elemental de los análisis puntuales de la cáscara de tamarindo modificada, para identificar el ion Co^{2+}

Elemento	CT600				
	Espectro			CT800	CT900
	1	2	3		
C	66.9	61.7	69.1	57.7	65.1
O	24.8	27.6	17.9	6.4	16.1
Cl	1.8	2.4	2.9	3.6	2.1
Ca	2.2	3.19	3.6	7.1	3.1
Co	4.4	5.1	5.9	25.2	13.6

4.2 Análisis de los componentes cristalinos o amorfos de las muestras (DRX)

El patrón de difracción de rayos-X de la muestra CTN se muestra en la Figura 4-5. Al comparar dicho patrón con los patrones reportados por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), se identificó que la cáscara de tamarindo está compuesta por silicatos de aluminio, calcio, magnesio y sodio. Por otro lado, los patrones de difracción de rayos-X, de las muestras química y térmicamente tratadas por combustión química, muestran la presencia de picos de poca y gran amplitud, mismos que son característicos de materiales amorfos o con poco grado de cristalinidad, principalmente carbono, como era de esperarse; pero también muestran la presencia de picos bien definidos, que de acuerdo con las tarjetas JCPDS corresponden a la calcita. Además, aparecen y desaparecen otras reflexiones, lo que indica un cambio en su estructura Figura 4-6.



CTN

00-050-1703 (C) – Silicon Oxide- Si56O112

00-042-0391(D) – Silicon Oxide – SiO₂

00-025-0816 (*) – Sodium Carbonate Hydrate – Na₂CO₃·7H₂O

00-025-0644 (I) – Potassium Hydrogen Tartrate – C₄H₅KO₆

Figura 4-5 Patrón de difracción de rayos X de CTN

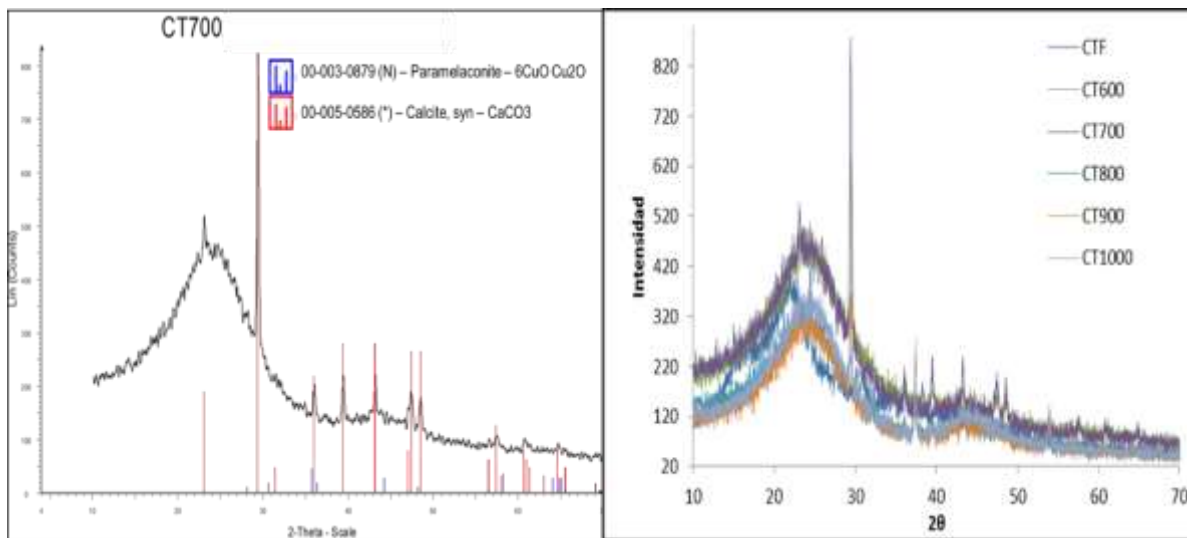


Figura 4-6 Patrones de difracción de rayos-X de CTF, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000.

4.3 Análisis de los grupos funcionales del material (IR)

4.3.1 Muestras iniciales

La Figura 4-7, muestra los espectros IR de la cáscara de tamarindo antes y después de su tratamiento. Los espectros manifiestan lo complejo que es la biomasa. Para ambos espectros se observa una amplia banda de 3100 a 3600 cm^{-1} que indica estiramientos primarios de los grupos $-\text{OH}$ o $-\text{NH}$ (Zhang, Zhou, & Guo, 2005). La vibración localizada a 2900 cm^{-1} corresponde a los grupos $-\text{CH}_2$. La vibración correspondiente a 2300 cm^{-1} se asocia al CO_2 , los picos localizados entre 1700 y 1600 cm^{-1} son característicos de vibraciones de grupos carboxilo provenientes de un ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) y picos correspondientes a vibraciones de grupos amino ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$). Mientras que el intervalo entre 1000 y 1100 cm^{-1} corresponde a una superposición de contribuciones de la vibración C-O y C-H. Ahalya, et al., 2008 analizó mediante IR la cascara de tamarindo sin reaccionar y pre tratada con 100 mg/L de Cr(VI) en solución y determino los grupos que juegan un papel importante en la biosorción de Cr (VI).

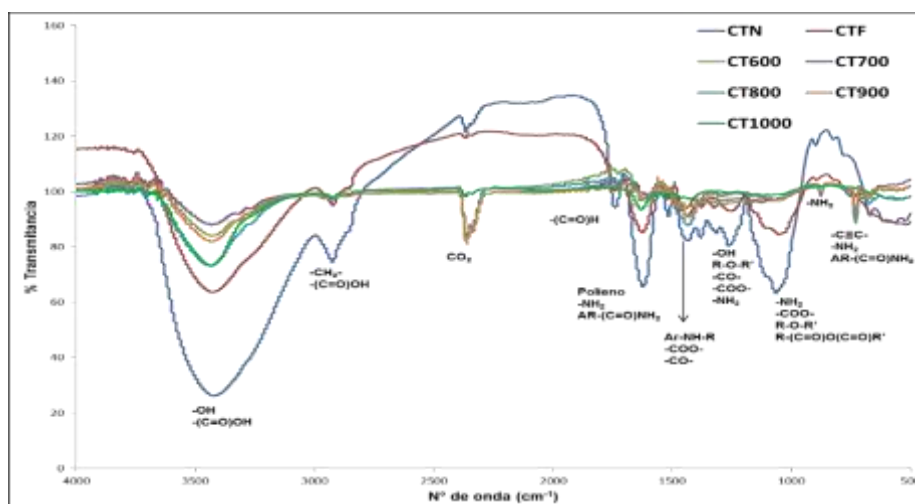


Figura 4-7 Espectros IR de CTN, CTF, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000

4.3.2 Muestras variando el volumen de agua

En la Figura 4-8, muestra los espectros IR de la cáscara de tamarindo, variando el volumen de agua antes del proceso de combustión a 900°C. Al comparar los espectros de la cáscaras modificadas con un volumen inicial de 6 mL de agua (CT900) con las muestras donde se varió el volumen de agua (6 mL+ evaporación, 4 y 2 mL), existen diferencias en los picos 750 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} que no se reportan en las muestras CT900 (a, b y c); los picos de $3100\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$, 2900 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , $1000\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ y 870 cm^{-1} no existen grandes diferencias significativas, solo pequeños cambios en los porcentajes de transmitancia.

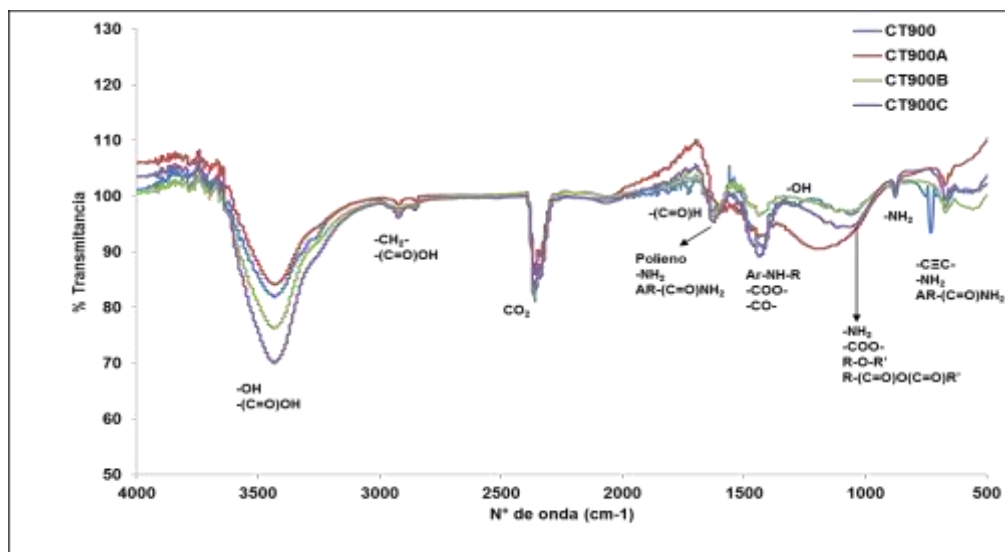


Figura 4-8 Espectros IR de CT900, CT900a, CT900b y CT900c variando el volumen de agua antes del proceso de combustión.

En la Tabla 4-5 se muestran los grupos funcionales presentes en la cáscara de tamarindo que juegan un papel importante en el proceso de biosorción del ion Co^{2+} , como se observa al modificar los volúmenes de agua algunos grupos funcionales no se registran en los espectros, lo mismo pasa al poner en contacto las muestras con la solución de CoCl_2 .

Tabla 4-5 Bandas asignadas a grupos funcionales que se encuentran en la cáscara de tamarindo antes, después de su modificación y después del proceso de sorción.

Grupo funcional			
N° de onda (cm ⁻¹)	Muestras iniciales	Muestras con variación de Vol. Agua	Muestras en contacto con cobalto
3425	-OH, -NH	-OH, -NH	-OH, -NH
2925	-CH	-CH	-CH
1740	-COO-	---	---
1621	C=C, -OH	C=C, -OH	C=C, -OH
1517	C=C	---	---
1461	C=C asignada al enlace asimétrico del CH ₃	C=C asignada al enlace asimétrico del CH ₃	C=C asignada al enlace asimétrico del CH ₃
1290	-COO-	---	---
870	-NH	-NH	-NH
750	C≡C	---	---
670	C=C, -NH	C=C, -NH	C=C, -NH

La mayoría de los biosorbentes debido a su naturaleza, presentan sitios de adsorción, como son grupos amino, carboxilo, hidroxilo, entre otros (Marshall, *et al.*, 1999; Vaughan, *et al.*, 2001). Por tanto, el análisis de espectroscopia de infrarrojo demuestra que la cáscara de tamarindo efectivamente contiene grupos funcionales que pudieran estar relacionados con la sorción de iones de metales pesados como lo menciona Zezzi & Teixeira, 2004; Zhang, *et al.*, 2005.

4.3.3 Muestras en contacto con Co^{2+}

Al comparar los espectros de la cáscara de tamarindo tratada con formaldehído antes y después del proceso de sorción de Co^{2+} , no existen grandes diferencias significativas, solo pequeños cambios en los porcentajes de transmitancia (Figura 4-9), esto se debe posiblemente a las mínimas cantidades presentes del metal en el material adsorbente.

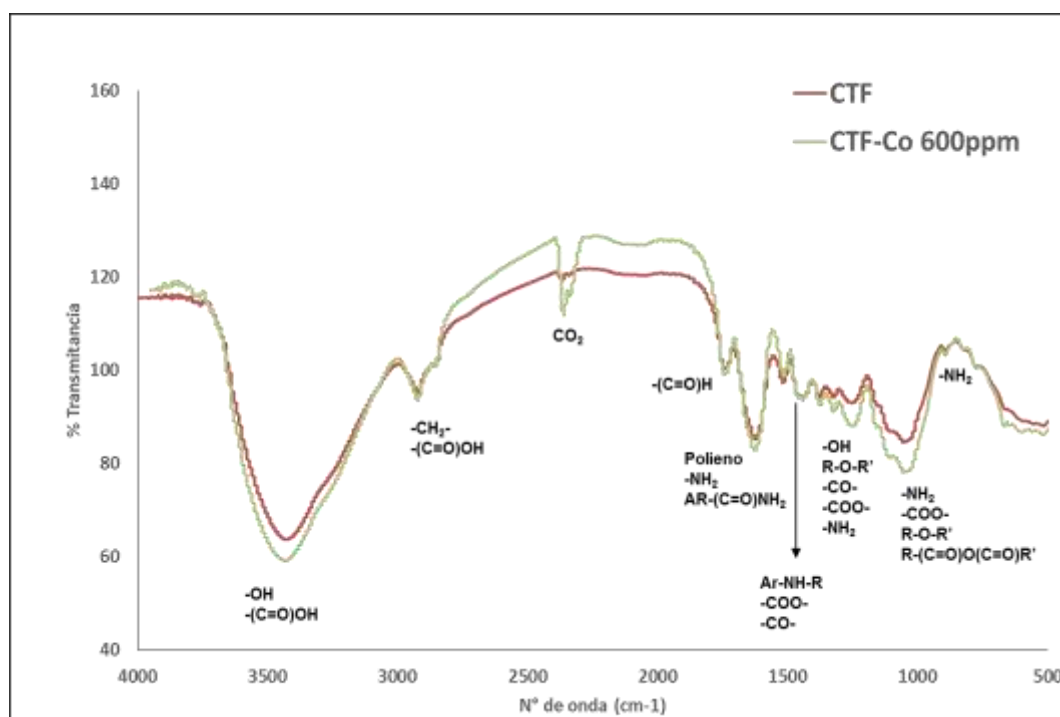


Figura 4-9 Espectros IR de la muestra CTF antes y después del proceso de sorción.

Los cambios son visibles en la cáscara de tamarindo tratada química y térmicamente a 900°C antes y después del proceso de sorción, estos cambios pueden ser apreciados en la Figura 4-10 al ver la ausencia de las bandas que van de 1700 a 1740 cm^{-1} , la banda de 1300 a 1280 cm^{-1} y la banda de 750 cm^{-1} después del proceso de sorción. Esto posiblemente se deba a que los grupos funcionales de estas regiones juegan un papel importante en la sorción de Co^{2+} .

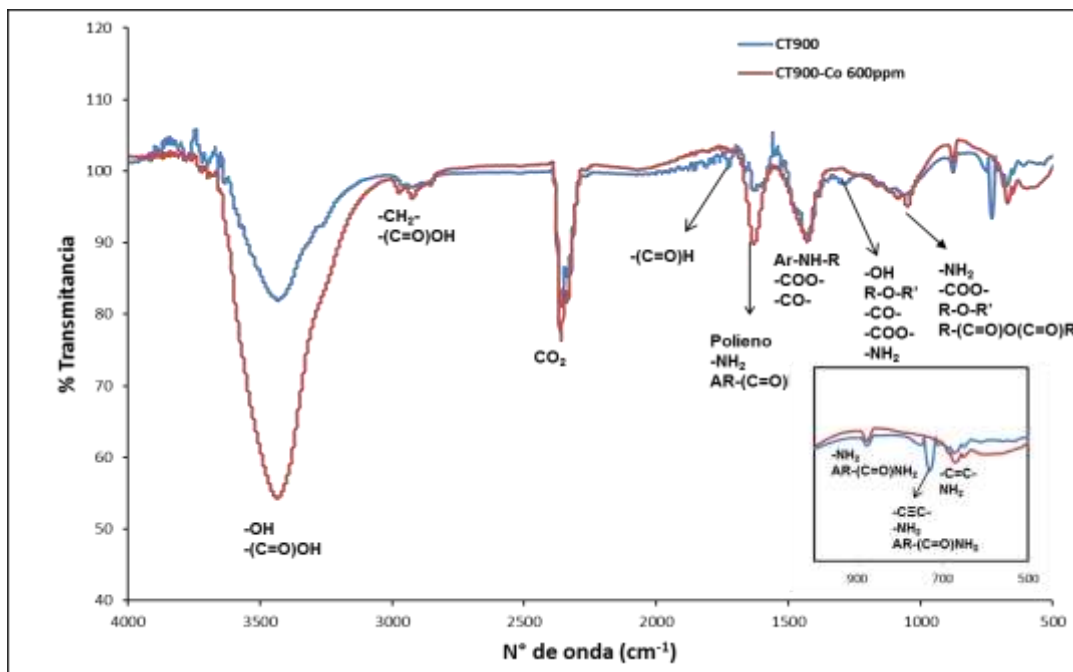


Figura 4-10 Espectros IR de la muestra CT900 antes y después del proceso de sorción.

4.4 Área específica

4.4.1 Muestras iniciales

La textura de un sólido, está comprendida por el área específica que a su vez está relacionada con la actividad de un sólido dentro de un medio reactivo, dependiendo de cada tipo de material y de las condiciones de trabajo en las que se lleve a cabo (presión y temperatura), por lo tanto es un factor físico en los procesos de adsorción, ya que la capacidad de un adsorbente para sorber especies químicas presentes en soluciones acuosas, depende en cierta forma del área específica.

En la Tabla 4-6, se muestran los resultados obtenidos del análisis del área específica del biosorbente acondicionado CTN como del tratado CTF, CT (600, 700, 800, 900 y 1000). Se puede observar que el tratamiento con formaldehído al 0.2% disminuye en un 159 su área específica, con respecto al biosorbente en su forma específica, también se observa que el tratamiento químico y térmico aumenta de forma gradual su área específica con respecto al incremento de temperatura de calcinación.

Tabla 4-6 Área específica, volumen total de poro y diámetro de poro de la cascara de tamarindo natural, tratada y acondicionada química y térmicamente.

Tipo de muestra	Área específica BET (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
CTN	2.3480	0.0033271	5.6679
CTF	0.5792	0.0021557	14.887
CT600	6.3954	0.024993	15.632
CT700	191.68	0.1128	2.3535
CT800	203.76	0.1176	2.3085
CT900	216.72	0.1339	2.4707
CT1000	34.822	0.02896	3.3271

4.4.2 Muestras variando el volumen de agua

En la Tabla 4-7, se muestran los resultados obtenidos del análisis del área específica del biosorbente CT800 y CT900, donde se varió el volumen de agua antes de la combustión. Se puede observar que el tratamiento disminuye en un 68 su área específica al disminuir el volumen de agua, con respecto al biosorbente calcinado con un volumen de 6 mL.

Tabla 4-7 Área específica, volumen total de poro y diámetro de poro de la cascara de tamarindo natural, tratada y acondicionada química y térmicamente con variación de volumen de agua.

Tipo de muestra	Área específica BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
CT800	203.76	0.1176	2.3085
CT800a	105.96	0.092309	3.4846
CT800b	64.322	0.044573	2.7718
CT800c	64.707	0.046098	2.8496
CT900	216.72	0.1339	2.4707
CT900a	30.55	0.05689	7.4489
CT900b	63.513	0.04471	2.8007
CT900c	59.838	0.040613	2.7149

De esta manera se puede decir que a mayor área específica tendríamos mayor capacidad de adsorción; sin embargo, el área específica no es el único factor que interviene en la adsorción, sino también dependerá de los sitios activos (grupos funcionales, componentes) que se tengan disponibles en cada material.

4.5 Sorción del cobalto

4.5.1 Valores pH

El valor de pH antes del proceso de sorción de la solución de Co²⁺ fue de pH = 5.8 y el de la soluciones residuales recuperadas después del contacto con las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900, CT1000, CT800A, CT800B, CT800C, CT900A, CT900B Y CT900C fueron en todos los casos, aproximadamente un 1.6 - a 2 veces mayor dependiendo de la temperatura utilizada para el tratamiento de las

muestras de cáscara de tamarindo. Estos resultados indican que los valores de pH cambiaron de 5.8 a 7.8 después del tiempo de contacto (Tabla 4-8).

Tabla 4-8 Valores de pH inicial y residual de las soluciones acuosas de Co^{2+} después del tiempo de contacto con las muestras carbonaceas.

Soluciones de Co^{2+}		
Muestras	pH inicial	pH de las soluciones residuales
CT-N	5.8	7.5
CT-F	5.8	7.4
CT600	5.8	7.7
CT700	5.8	7.6
CT800	5.8	7.5
CT900	5.8	7.5
CT1000	5.8	7.4
CT800A	5.8	7.7
CT800B	5.8	7.6
CT800C	5.8	7.6
CT900A	5.8	7.8
CT900B	5.8	7.6
CT900C	5.8	7.4

4.5.2 Sorción de Cobalto²⁺ (EAA y UV-Vis)

Al hacer el análisis comparativo de los métodos (EAA y UV-Vis) como se muestra en la Tabla 4-9 es apreciable que la máxima sorción se lleva a cabo en el material carbonoso CT900.

Tabla 4-9 Análisis comparativo de sorción de Co²⁺ por los métodos EAA y UV-Vis

Sorción de Co ²⁺ a concentración constantes de cobalto a 600 mg/L.		
Muestras	EAA q _t , mg/g	UV-Vis q _t , mg/g
CT-N	12.92 ±0.65	16.72
CT-F	5.43 ±0.47	2.10
CT600	10.20 ±0.35	4.31
CT700	8.87 ±0.02	11.08
CT800	23.17 ±1.26	19.36
CT900	41.06 ±2.56	37.12
CT1000	27.16 ±0.88	23.43
CT800A	20.89 ±3.55	14.20
CT800B	18.32 ±6.12	10.18
CT800C	17.94 ±7.71	11.14
CT900A	22.42 ±0.32	17.13
CT900B	22.59 ±10.68	26.92
CT900C	19.75 ±3.02	16.2

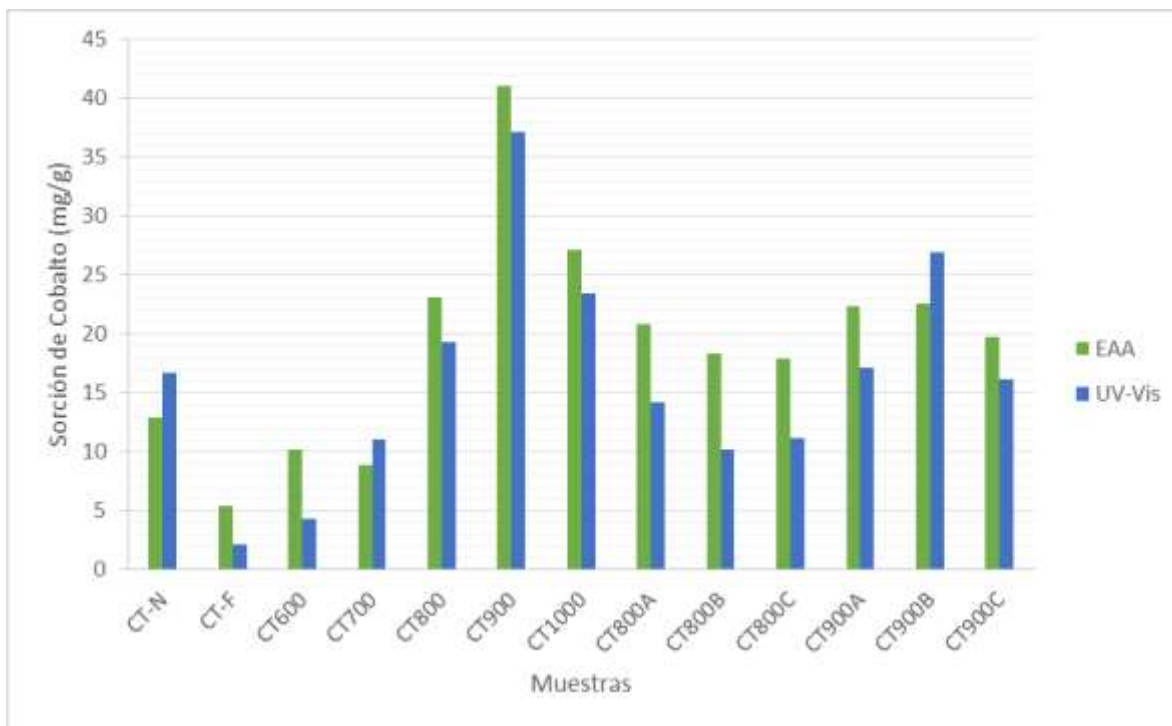


Figura 4-11 Comparación de la capacidad de sorción de Co^{2+} por los métodos de espectrometría de absorción atómica (EAA) y espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis) en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000 a concentración constante de cobalto 600 mg/L

De acuerdo con estos resultados, se observa que los métodos de medición de concentración de Cobalto concuerdan adecuadamente por la estadística que presentan (Figura 4-11).

Las Figuras 4-12, 4-13 y 4-14 se construyeron considerando los valores de la concentración de cobalto obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica.

Las Figuras 4-12, 4-13 y 4-14 muestran las variaciones de la capacidad de sorción de Co^{2+} obtenidas en cada una de las muestras de cáscara de tamarindo, tanto La natural como la modificada con formaldehído, así como las obtenidas por los procesos de combustión (CT-combustión) a diferentes temperaturas. Cuando se empleó la cáscara de tamarindo natural (CTN) en las pruebas de sorción, se observó que después del tiempo de contacto entre la biomasa y las soluciones de cobalto, las soluciones se

tornaban a una coloración café claro. De ahí la importancia de tratar el biosorbente con formaldehído para evitar este efecto.

En la Figura 4-12 se muestra el efecto de la Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000, cuando la concentración de Co^{2+} es constante. En esa Figura se puede observar, que en la muestra CT900, aumenta la Capacidad de sorción de Co^{2+} y disminuye en CT1000.

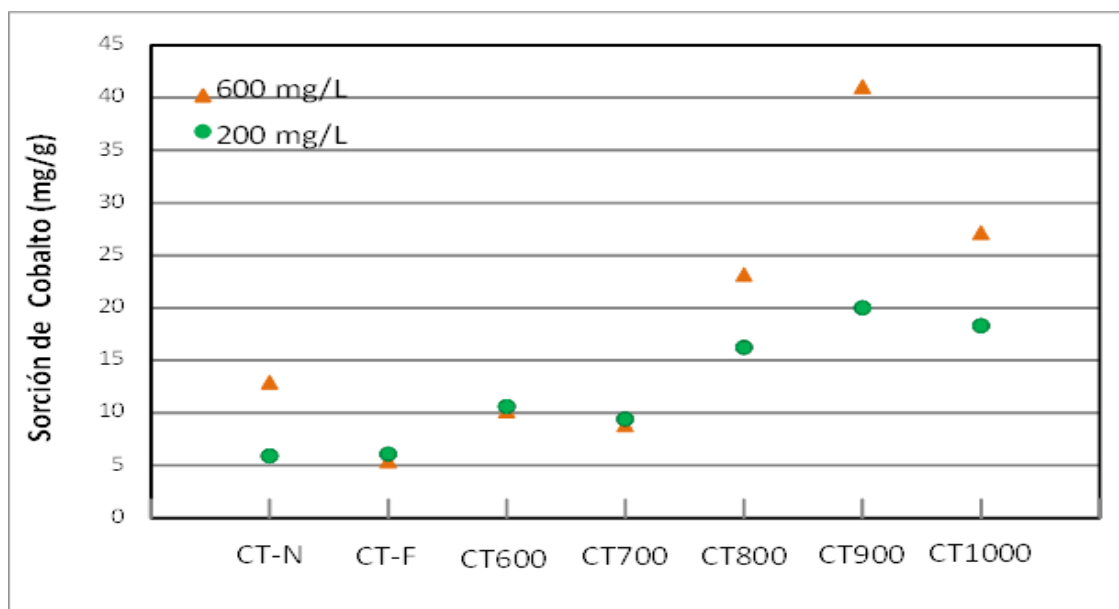


Figura 4-12 Efecto de la Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000 a concentración constante de cobalto (600 y 200 mg/L).

En la Figura 4-13 se muestra el efecto de la Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-N, CT-F, CT600, CT700, CT800, CT900 y CT1000, como una función de la concentración del cobalto en mg/L.

En esa Figura 4-13, se puede ver, en todos los casos, la capacidad de sorción del Co^{2+} en el equilibrio, fue más alto en la muestra CT900 a lo largo del intervalo de concentración de cobalto (100-600 ppm), sin embargo, con las otras muestras, el comportamiento de sorción de Co^{2+} fue variable. También, la muestra CT900 presenta la mayor capacidad de sorción en el equilibrio a una concentración de Co^{2+} de 600

mg/L (41.1 mg/g). Para las otras muestras (incluyendo CT-N y CT-F), la capacidad de sorción fue igual o inferior a 10 mg/g (Figura 4-13).

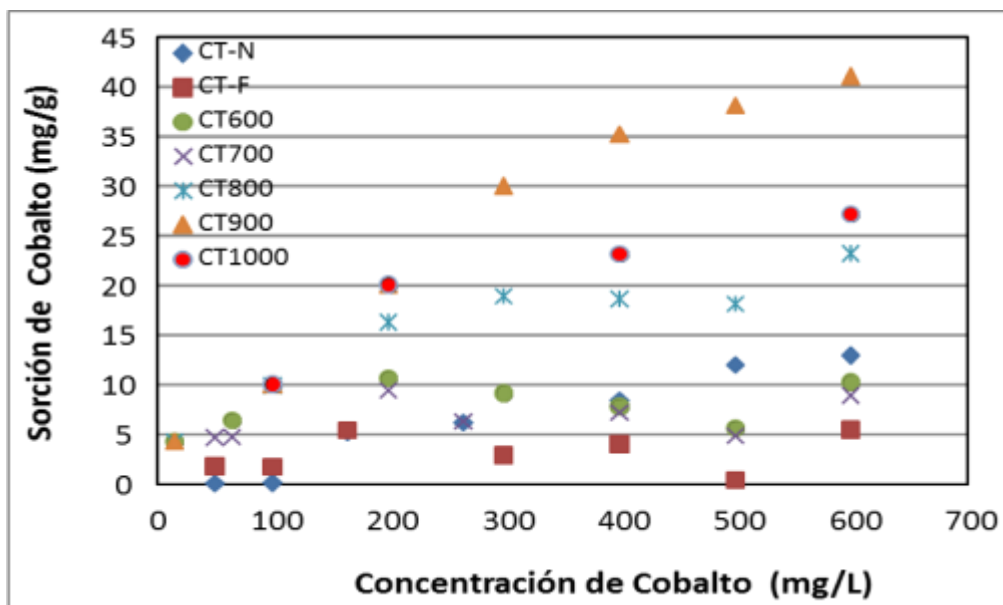


Figura 4-13 Capacidad de sorción de Co^{2+} en las muestras CT-combustión como una función de la concentración del cobalto en mg/L.

De acuerdo con estos resultados, la reacción de combustión puede proceder de dos maneras diferentes relacionados con el proceso de combustión. El primero, se produce cuando la temperatura de calentamiento aumenta desde 600 hasta 900 °C. En esta etapa el proceso de captación de Co^{2+} en el material carbonoso aumenta. Esto se puede deber a que la temperatura está dentro de un intervalo apropiado para que los gases de CO_2 , H_2O y NO_2 se pueden formar directamente, a partir de la reacción entre las muestras de cáscara de tamarindo y la urea, sin la necesidad de obtener oxígeno adicional. El segundo proceso se produce cuando la temperatura de reacción aumenta de 900 hasta 1000 °C. Durante el cual la captación de Co^{2+} en el material carbonoso disminuye. En este caso, la reacción de combustión necesita oxígeno externo. Por lo tanto, no existe una combustión máxima debido a que no se ha completado la reacción. De esta manera, el valor más alto del área específica de la muestra CT900 (Tabla 4-

6). La Tabla 4-6 explica su comportamiento óptimo de adsorción para retener Co^{2+} (Figuras 4-12, 4-13 y 4-14).

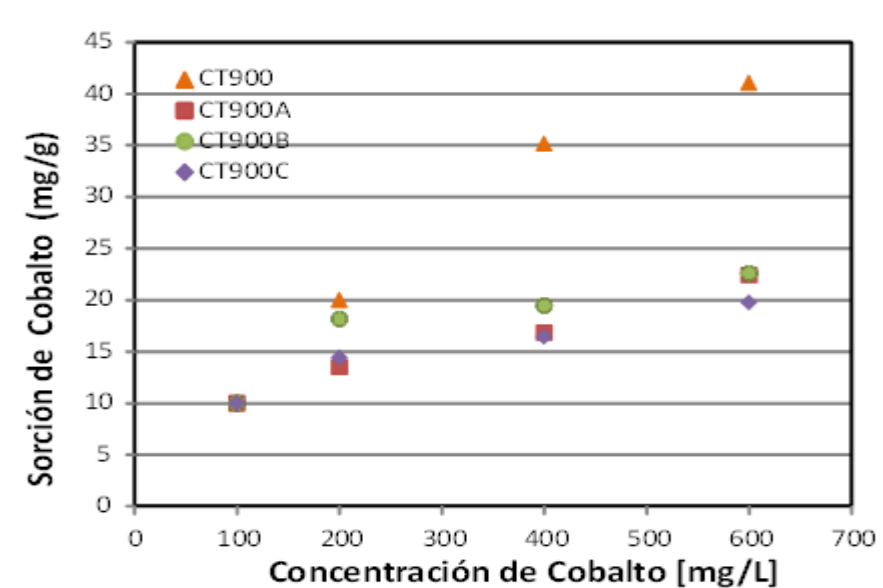


Figura 4-14 Efecto de la variación de volumen de agua en el proceso de combustión sobre la Capacidad de sorción de Co^{2+} en la muestra CT900 como una función de la concentración del cobalto en mg/L.

Al variar el volumen de agua (6, 4, y 2 ml) en la solución (CT-F, urea, nitrato de amonio y agua), la reacción de combustión también procede de dos maneras diferentes (Figura 4-14). El primero, se produce cuando el volumen de agua es igual a 6 ml, como ya se describió anteriormente. El segundo proceso se produce cuando el volumen de agua disminuye, entonces el proceso de captación de Co^{2+} en el material carbonoso CT900 disminuye, como ya se describió anteriormente. Este proceso también se efectuó para las muestras CT800 y para CT1000, en el cual se observó el mismo efecto.

Como se puede observar en estas Figuras 4-12, 4-13 y 4-14 la capacidad de adsorción máxima del Co^{2+} en el equilibrio fue de 41.1 mg/g de cobalto a una concentración de 600 mg/L de este elemento.

Para comparar la capacidad de sorción de material carbonoso obtenido en el presente trabajo, se presenta la Tabla 4-10. En esa Tabla se muestra las capacidades de sorción

del carbón activado obtenidos a partir de biomasa no viva y de lodos municipales para eliminar el cobalto. Estos resultados revelaron que el potencial de CT900 para la eliminación de Co (II) es comparable a los reportados en la literatura. Es importante mencionar que el área superficial de las muestras carbonosas no determina necesariamente las capacidades de sorción para el ion cobalto.

Tabla 4-10 Comparación de la capacidad de sorción de materiales carbonosos obtenido de diferentes biomosas no-vivas con el obtenido en el presente trabajo.

	Tipo de carbón	Materia prima	Área Específica m ² /g	Capacidad de Sorción (mg/g)	Referencia
Cobalto (II)	Carbón activado con vapor Sulfurizado	Bagazo de la caña de azúcar	500.5	128.7	(Krishnan & Anirudhan, 2002)
	Carbón activado	Huesos de aceitunas	886.7	20.0	(Alslaibi, <i>et al.</i> , 2013)
	Carbón activado	Piedra de albaricoque	---	111.1	(Abbas, <i>et al.</i> , 2013)
	Nuevo material carbonoso	Solución de combustión de la cascara de tamarindo modificado con formaldehido	216.72	41.1	Presente trabajo

Con el fin de comparar los distintos tratamientos y las condiciones durante el proceso de sorción de la cáscara de tamarindo se presenta la Tabla 4-11 la cual muestra las capacidades de sorción de diferentes iones metálicos, por mencionar al Cr (VI), la tabla en las primeras 3 investigaciones de este ion se muestra la diferencia de los tratamientos y como cada uno se ve afectado en el proceso de sorción así como las condiciones de temperatura, pH, pueden contribuir a la sorción del metal.

Tabla 4-11 Comparación de la capacidad de sorción de la cáscara de tamarindo con diferentes tratamientos .

Especie metálica	Tratamiento	Materia prima	Área específica m ² /g	Capacidad de sorción (mg/g)	Referencias
Cr (VI)	Carbón adsorbente tratado con 20° Bé de ácido fosfórico a 500°C, 30 min, lavada con NH ₃	Cáscara de tamarindo	431	70, 30 °C 81, 50 °C	pH 2, (Verma, <i>et al.</i> , 2006)
Cr (VI)	No hay datos (solo grupos funcionales por IR)	Cáscara de tamarindo		100 %	(Ahalya, <i>et al.</i> , 2008)
Fe (II)		Cáscara de tamarindo Cáscara de papa		11.75 7.87	(Prasad & Abdullah, 2009)
Cr (VI)	HCl, ácido oxálico	Cáscaras de tamarindo, 70°C, 30 min		74.62 (N-TS) 140.84(H-TS) 151.51(O-TS)	(Popury, <i>et al.</i> , 2007)
Fluor	Cáscara de tamarindo-CaCl ₂ Cáscara de tamarindo-MnO ₂	Cáscaras de tamarindo		1.99 mg/g	(Sivasankar, <i>et al.</i> , 2010)
Cd y Cu	Ácido fosfórico	Semillas de tamarindo	316PTNC 214 CAC	80 mg/L Cd 80 mg/L Cu	(Suganthi, 2012)
Mn	Pristine HCl	Cáscaras de tamarindo	0.19 P. V. 0.22	122 182	(Suguna, <i>et al.</i> , 2010)
Cr (VI) y Ni (II)	Carbón a partir de cáscaras de tamarindo (300°C, 5 min)	Cáscaras de tamarindo	2.1274		(Pandharipande & Kalnake, 2013)

PTNC = Carbón a partir de cascara de tamarindo tratada con ácido fosfórico

CAC = Carbón activado comercial

O-TS = Cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico

H-TS = Cáscara de tamarindo tratada con ácido

N-TS = Cáscara de tamarindo natural

P. V. = Volumen de poro.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- La cáscara de tamarindo natural exhibió un perfil de capacidad de remoción de cobalto divalente respectivamente más bajo que las CT-Combustión, pero ligeramente más alto que la cáscara de tamarindo tratada con formaldehído, pero las soluciones en contacto con la cáscara de tamarindo natural presentaban turbidez, por lo que se requeriría de un proceso más para la purificación del agua.
- Las características texturales de CT-Combustión juegan un papel importante en el proceso de sorción de metales pesados. Estas características dependen del modo de preparación del material carbonoso.
- La cáscara de tamarindo en solución puede ser modificada por el proceso de combustión a 900 °C en un tiempo muy corto (5 minutos). Este método es muy adecuado para la preparación de materiales para obtener áreas de superficies relativamente elevadas (hasta 216.72 m²/g) con microestructuras homogéneas.
- La capacidad de sorción más alta de Co²⁺ en el equilibrio fue de 41.1 mg/g obtenido por la muestra CT900 a la concentración de Co²⁺ de 600 mg/L.
- La correlación entre el área de superficie de las muestras CT-Combustión y la capacidad máxima de sorción de Co resultó ser, en parte, una función de las propiedades de superficie del material.
- Las muestras CT-Combustión son materiales eficaces para la sorción cuantitativa de cobalto.
- De acuerdo con estos resultados, se tiene un material carbonaceo que se obtiene a partir de la cáscara de tamarindo, disponible para separar metales pesados, que se encuentren como contaminantes del agua.

Recomendaciones

Con los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación, se establecen las siguientes recomendaciones.

- Realizar estudios de sorción con el biosorbente tratado química y térmicamente a 900°C, evaluando los efectos de pH, variando la cantidad del biosorbente y la temperatura.
- Realizar estudios de sorción con este material carbonoso empleando otros cationes o aniones metálicos.
- Realizar estudios de desorción de la muestra CT900, para evaluar la capacidad de regeneración y la posible recuperación del metal dentro del proceso.
- Realizar estudios de sorción de la muestra CT900 en proceso continuo (columna).

Referencias

Abbas, M., Kaddour, S., & Trari, M. (2013). Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* .

Agarwal, G. S., Bhuptawat, H. K., & Chaudhari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds. *Bioresource Technol*, 7(97), 949-956.

Ahalya, N., Kanamadi, R. D., & Ramachandra, T. V. (2008). Biosorption of Chromium (VI) by Tamarindus indica pod shells. *Journal of Environmental Science Research International*, 1(2), 77-81.

Alslaibi, T. M., Austen, I., Ahmad, M., & Abu-Foul, A. (2013). Comparative studies on the olive stone activated carbon adsorption of Zn²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺ from synthetic wastewater. *Desalin. Water Treat.*

Aranda, G. E. (2008). *Selección y caracterización de un producto agroindustrial o forestal capaz de remover cromo hexavalente y cromo total. Tesis de licenciatura.* México, D.F. .

Arica, M. Y., Tüzün, I. Y., Ince, Ö., & Bayramoglu, G. (2005). Utilisation of native, heat and acid treated microalgae Chlamydomonas reinhardtii preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochem*, 40, 2351-2358.

Atkins, P., & Clugston, M. (1999). Capítulo XXIV. Cambio. Movimiento Molecular en Líquidos y Difusión. Capítulo XXVII. Dinámica de Reacciones Moleculares. Encuentros Reactivos. Capítulo XXVIII. Procesos en Superficies Sólidas. Adsorción en Superficies. Omega.

Atkinson, B. W., Bux, F., & Kasan, H. C. (1998). *Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluent.*

ATSDR, A. p. (2014). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades.* Recuperado el 12 de Junio de 2014, de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts33.html

Ayres, G. H. (1941). Rept. New England Assoc. *Chem. Teachers*, 42(143), 7.

Baird, C. (2001). *Química Ambiental.* España: Reverté S. A.

Bishnoi, N., Ravindra, K., & Suman, M. (2007). Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Biosource Technology*, 98, 954-957.

Blanco, A., Sampedro, M. A., Sanz, B., Llama, M. J., & Serra, J. L. (2000). Immobilization of non-viable cyanobacteria and their use for heavy metal adsorption from water. *Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses Science*, 339.

- Bulut, Y., & Tez, Z. (2007). Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *149*, 35-41.
- Cañizares-Villanueva, R. (2000). Biosorción de Metales Pesados Mediante el Uso de Biomasa Cicrobiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, *42*, 131-143.
- Cervantes, C., Ramírez, M. I., Alvarez, H., & Vargas, E. (2000). Interacciones bacterianas con metales y metaloides tóxicos. *Biotecnología de minerales CONACYT*, 143-168.
- Chaikao, D., Kopasz, J., & Ellison, J. (1998). Use of sol-gel system for solid/liquid separation. *Industrial and engineering chemistry research*, *37*, 1071-1078.
- Colima produce, S. d. (2007). Retrieved Mayo 07, 2014, from <http://www.innovacion.gob.sv/inventa/attachments/article/2610/Tamarindo.pdf>
- CONAGUA, C. N. (2011). Capítulo VIII. Agua en el Mundo. In *Sistema Nacional de Información del Agua (SINA). Estancias del Agua en México 2011*. México, Distrito Federal: Subdirección General Técnica.
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption desing wastewater treatment*. Washington, D.C. USA.
- Das, N., Vimala, R., & Karthika, P. (2008). Biosorption of heavy metals - An overview. *Indian Journal of Biotechnology*, *7*, 159-169.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, *37*(18), 4311-4330.
- Dilek, F. B., Erbay, A., & Yetis, U. (2002). Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor. *37*, 723- 726.
- Dua, M., Singh, A., Sthunathan, N., & Johri, A. K. (2002). Biotechnology and boremediation: successes and limitations. *Appl Microbiol Biotechnol*, *59*(2-3).
- Eccles, H. (1999). Treatment of metal contaminated wastes: why select a biological process? *Tibtech*. (17).
- Eldowney, S. M., Hardman, D., & Waite., S. (1993). *Pollution: Ecology and Biotreatment*. New York, USA: Logman Scientific and Technical.
- Fundacion Mapfre, M. (1996). *Metales Pesados Toxicos. Normativa actual y tecnicas de análisis*. España: Mapfre Medicina S. A.
- Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., & Thauront, J. (1997). Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions*, *28*(1), 13-23.
- Garcia, N. (2006). *Capacidad de retencion de samario (III) en circon para su posible uso en barreras de contencion para confinamiento de residuos nucleares*. Mexico: Tesis Licenciatura, Quimico Farmaceutico Biologo.

- Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R., & Gupta, R. K. (2004). Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technol*, 92, 79-81.
- Göksungur, Y., Üren, S., & Güvenç, U. (2004). Biosorption of Cadmium and Lead Ions by Ethanol Treated Waste Baker's Yeast Biomass. *Bioresource Technology*, 93, 103-109.
- Gómez, C. (2007). Química Física Avanzada.
- Gupta, B. V. (2009). Utilization of waste product (Tamarind seeds) for removal of Cr (VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic, and regeneration studies . *Journal of environmental management*(90), 3013-3022.
- Ho, Y. S., Ng, J. C., & McKay, G. (2001). Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36(2), 241-261.
- INEGI, I. N. (2011). Descargas de Agua Residual Municipal y No Municipal, A Nivel Nacional, 2005 a 2009. In *Base de Datos Estadísticos 2009*. México, Distrito Federal.
- J. Wang, C. C. (2009). *Biosorbents for heavy metals removal and their future*. *Biotechnol Adv* 27 .
- Kim, T. Y., Park, S. K., Cho, S. Y., Kim, H. B., Y., K., Kim, S. D., & J., K. S. (2005). Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean J Chem. Eng.*, 22(1), 91-98.
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2002). Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from bagasse pith. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5085-5093.
- Kumar, R., Bishnoi, N., Garima, & Bishnoi, K. (2008). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *J Hazard Mater*, 135, 202-208.
- Kumiawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 83-98.
- Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., & Babel, S. (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366, 409-426.
- Lakshmipathiraj, P., Bhaskar, R. G., Raviatul, B. M., Parvathy, S., & Prabhaka, S. (2008). Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction. *Separation and Purification Technology*, 60, 96-102.
- Lenntech, W. T. (2014). *Cobalto (Co) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y medio ambiente*. Retrieved Marzo 2014, from <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/co.htm#Nombre#ixzz2nODIdyf1>

- Low, K. S., Lee, C. K., & Liew, S. C. (2000). Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry*, 36(1-2), 59-64.
- Macaskie, L. (1990). An Immobilized Cell Bioprocess for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Flows. *J. Che. Tech. Biotechnol*, 49, 357-379.
- Malkoc, E. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of Thuja orientalis. *J Hazard Mater*, 137, 899-908.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2003). The removal of chromium(VI) from synthetic wastewater by Ulothrix zonata. *Fresenius Environ Bull*, 12(4), 376-381.
- Malone, L. J. (1999). *Introduccion a la Química*. México: Noriega-Limusa.
- Marshall, W. E., Waterlle, L. H., Boler, D. E., Johns, M. M., & Toles, C. A. (1999). Anhaced metal adsorption by soybean hull modified with citric acid. *Bioresour. Technol.*, 69, 236-268.
- Mc Cabe, W., & Smith, J. (1994). *Operaciones Básicas de Ingenieria Química*. Barcelona, España: Reverté.
- N. Ahalya, T. V. (2003). Biosorption of heavy metals. *Res J Chem Environ*, 7(4), 71-79.
- Nakajima, A., & Sakaguchi, T. (1990). Recovery and removal of uranium by using plant wastes. *Biomass*, 21(1), 55-63.
- OMS, O. M. (1973). *Los oligoelementos en la nutrición humana*. Ginebra .
- Padmavathy, V., Vasudevan, P., & Dhingra, S. C. (2003). Biosorption of nickel(II) ion son Baker's yeast. *Process Biochem*, 38, 1389-1385.
- Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions. *Water Research*, 37(20), 4974-4980.
- Popury, S. R., Jammala, A., Abburi, K., & Naga, K. V. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (Tamarindus Indica) fruit shell-a comparative study. *Journal of Biotechnology*, 10(3), 358-367.
- Prasad, A. G., & Abdullah, M. A. (2010). Biosorption of Cr(VI) from synthetic wastewater using the fruit shell of gilmohar (Delonix regia): Application to electroplating wastewater. *BioResources*, 5(2), 838-853.
- Reoane, T., & Pepper, I. (2000). Microorganism and Metal Pollutants. In R. Maier, C. Gerba, & Pepper, *Enviromental Microbiology*. San Diego, USA: Academic Press.
- Rioduero, E. (1988). *Diccionario de Química* (2° ed.). México, Distrito Federal: Herdier Lexicon.
- Rocha, E. (2000). *Principios basicos de espectroscopía* . Mexico: Universidad Autonoma de Chihuahua.

- Rodriguez, A. (2002). *Introduccion a la espectroscopía de absorcion infrarroja para la caracterizacion*. México: ININ.
- S. L. Pandharipande, R. P. (2013). Tamarind fruit shell adsorbent synthesis, characterization and adsorption studies for removal of Cr(VI) and Ni (II) ions from aqueous solution. *International Journal of Engineering and Emerging Technologies*, Vol. 4(Núm. 2), 83-89.
- Sarin, V., & Pant, K. K. (2006). removal of chromium from industrial waste by using Eucalyptus bark. *Bioresource Technol*, 97, 15-20.
- Satyawali, Y., & Balakrishnan. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management.*, 86, 481-497.
- Schiewer, S., & Volesky, B. (2000). Biosorption Process for Heavy Metal Removal. *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 329-362.
- Schwertman, U., & Cornell, R. M. (1991). *Iron oxides in the laboratory* (Primera ed.). USA: VCH Publishers.
- SEDESOL, S. d. (2010). Generación de Residuos por Tipo de Residuo. In *Compendio de Estadísticas Ambientales 2010. Direccion General de Equipamiento e Infraestructura*. México, Distrito Federal.
- SEMARNAT, S. d. (2011). Volumen de Descarga de Aguas Residuales Industriales y Municipales. In *Compendio de Estadísticas Ambientales 2010*. México, Distrito Federal.
- Sivasankar, V., Ramachandramoorthy, T., & Chandramohan, A. (2010). Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated tamarind fruit (*tamarindus indica*) shell: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 719-729.
- Skoog, D. A., Holler, J. F., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de analisis instrumental* (Quinta ed.). Madrid, España: Mc GRAW-HILL.
- Soto, E. R., Lozano, R. T., Barbarin, C. J., & M., R. (2004). *Remosion de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos*.
- Suganthi, N. (2012). Fixed bed column Adsorption studies for removal metals ions using tamarind seeds. *Coromandal Journal of Science*, 1(1), 65-71.
- Suguna, M., Kumar, N. S., Subbaiah, M. V., & Krishnaiah, A. (2010). Removal of divalent manganese from aqueous solution using tamarindus indica fruit nut shell. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2(1), 7-20.
- Sun, J., Hippo, E., Marsh, H., & O'Brien, H. (1997). Activated carbon produced from an Illinois Basin Coal. *Carbon*, 35, 341-352.

- Suryanarayana, C., & Grant, M. (1998). *X-Ray diffraction a practical approach*. USA: Plenum Publishing Corporation.
- Telep, G., & Boltz, D. F. (1952). Ultraviolet Spectrophotometric determination of cobalt with peroxide and bicarbonate. *Analytical Chemistry*, 24(6), 945-947.
- 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*. 85, 155-158.
- Vaughan, T., Seo, C. W., & Marshall, W. E. (2001). removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour. Technol.*, 78, 133-139.
- Vázquez, G., & Echeverría, O. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. (Primera ed.). México: Fondo de cultura económica.
- Vazquez, P. J. (1996). Remoción electroquímica de cromo hexavalente. In *Tesis de licenciatura*. Mexico, D. F.
- Vegliò, F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316.
- Verma, A., Chakraborty, S., & Basu, J. K. (2006). (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and purification Technology*, 50, 336-341.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006b). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *J Hazard Mater*, 133, 304-308.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006a). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technol*(97), 1411-1419.
- Viveros Garcia, J. C., Figueroa Rodriguez, K. A., & Gallardo Lopez, F. (2012). Sistemas de manejo y comercialización de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) en tres municipios de Veracruz. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 3(6), 1217-1230.
- Vogel, E., & Rivas, E. (1997 b). Capítulo XVIII. Contaminación del Agua. In E. Enkerlin, G. Cano, & R. Garza (Eds.), *Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible* (pp. 371-383). México, Distrito Federal: Thompson.
- Volesky, B. (2003). *Sorption and Biosorption*. BV. Sorbex, Inc. Montreal-St. Lambert, Quebec, Canada.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water res*, 41(18), 4017-4029.
- Volesky, B., & Naja, G. (2011). Chapter III. The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. In E. Enkerlin, G. Cano, & R. Garza (Eds.), *Microbial Biosorption of Metals* (pp. 19-58). Springer-Londres, Inglaterra.

- Vullo, D. L. (2003). Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva*, 3(2), 93-104.
- Wang, J., Xu, F., Mei, W., Zhang, Z., & Cai, Q. (2009). The enhanced adsorption of difenxothiophene onto cerium/nickel-exchanged zeolite. *J. Hazardous. Mater.*, 163, 538-543.
- Weller, M. (2000). Inmunoctomatographic techniques a critical review. *Fresenius. Journal of Analytical Chemistry*, 366, 635-645.
- Yacaman, N. R. (1995). *Microscopia electrónica: una visión del microcosmo* (Primera ed.). México: Fondo de cultura económica.
- Yun, Y. S., Park, D., & Volesky, B. (2001). Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Envioren. Sci. Technol.*, 35, 4253-4358.
- Zafar, M. N., Nadeem, R., & Nahif, M. A. (2006). Biosorption of nickel from protonated rice bran. *J Hazard Mater*, 143(1-2).
- Zezi, M. A., & Teixeira, C. R. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *chemosphere*, 54, 987-995.
- Zhang, L., Zhou, D., & Guo, S. (2005). Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research*, 39, 3755-3762.