



UADY

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

POSGRADO INSTITUCIONAL EN CIENCIAS

QUIMICAS Y BIOQUIMICAS

ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DEL BIS[2-(1H-BENZIMIDAZOL-2-IL)FENIL]DISULFURO PARA LA ELIMINACION DE PLOMO, ZINC Y CADMIO DE SOLUCIONES ACUOSAS

TESIS

**PRESENTADO POR
JOSUÉ ORDAZ RIVERA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

Noviembre 2019



UADY
UNIVERSIDAD
AUTONOMA
DE YUCATAN

POSGRADO INSTITUCIONAL EN CIENCIAS

QUIMICAS Y BIOQUIMICAS

ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL USO DEL BIS[2-(1H-BENZIMIDAZOL-2-IL)FENIL]DISULFURO PARA LA ELIMINACION DE PLOMO, ZINC Y CADMIO DE SOLUCIONES ACUOSAS

TESIS

PRESENTADA POR

JOSUÉ ORDAZ RIVERA

EN OPCIÓN AL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

Noviembre 2019



UADY
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

**COORDINACIÓN GENERAL
DEL SISTEMA DE POSGRADO
INVESTIGACIÓN Y VINCULACIÓN**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

Mérida, Yuc., 13 de noviembre de 2019
Oficio Num.: PICQB/244/2019

Asunto: Autorización de digitalización

La tesis “**Estudio de la viabilidad del uso del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro para la eliminación de plomo, zinc y cadmio de soluciones acuosas**” presentada por el I.B.Q Josué Ordaz Rivera, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas y Bioquímicas, ha sido aprobada en cuanto a su contenido científico y en cuanto a lo establecido en el Manual de Procedimientos del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas, por lo que se le autoriza la digitalización de los ejemplares correspondientes.

Directores de la tesis

Adriana Esparza Ruiz

Dra. Adriana Esparza Ruíz

Jesús

Jesús Alberto Barrón Zambrano

Sinodales

Dr. Cristian Carrera Figueiras

M. en C. Daniel Humberto Rosas Sánchez

Dra. Susana Rincón Arriaga

Firmas

**ATENTAMENTE
“LUZ, CIENCIA Y VERDAD”**

Maira Rubi Segura Campos
**DRA. MAIRA RUBI SEGURA CAMPOS
COORDINADORA DEL POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**



**POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS
Y BIOQUÍMICAS**

c.c. Archivo
MRSC

Coordinación General de Posgrado, Investigación y Vinculación
Periférico Norte Km 33.5 Tablaje Catastral 13615 Colonia Chuburná de Hidalgo Inn
Teléfonos: 946 09 56, ext. 1116 | Mérida, Yucatán, México | www.uady.mx

AGRADECIMIENTOS

A mis padres que a pesar de la distancia estuvieron al pendiente de mí y me apoyaron en lo que fue posible en su momento.

A mis hermanos que siempre han sido una inspiración para seguir adelante.

A mis amigos y compañeros de la maestría que hicieron pasar los momentos de tensión a diversión.

A mis amigos en mi hogar por hacer que los regresos a mi hogar fueran todos dignos de recordarse por siempre.

Al Dr. Federico Antonio Gutiérrez Miceli por ser la persona que me mostro lo que es la investigación y me oriento en el pasado.

A Blizzard Entertainment por crear tan fabulosas historias que han repercutido tanto en mi personalidad como en mis valores hasta el momento, mostrando que todo puede ocurrir y que lo mejor a pesar de las circunstancias es que uno debe persistir hasta el final.

A la Facultad de Ingeniería Química por brindar los equipos para llevar a cabo la investigación y la infraestructura, y a su personal por la atención, la compañía, los consejos y el apoyo brindado.

A la Dra. Adriana Esparza Ruiz y al Dr. Jesús Alberto Barrón Zambrano por su continuo asesoramiento y los buenos recuerdos en mi formación académica durante la maestría.

Al Dr. Cristian Carrera Figueiras, la Dra. Susana Rincón Arriaga y al M.C. Daniel Humberto Rosas, por la amabilidad, los comentarios, sugerencias, enseñanzas y paciencia que tuvieron al evaluarme durante el tiempo en la maestría.

A mis maestros que me dieron clases durante la maestría por todas las enseñanzas, la paciencia, la amabilidad, la consideración, la dedicación, los consejos y el apoyo brindado.

A DIOS por permitirme realizar esta etapa de mi vida rebosando de salud física y mental, y por ultimo a todas aquellas personas que a lo largo de mi vida me dieron su apoyo y sus palabras de aliento, porque esa pequeña contribución siempre la llevo en mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

Además de un agradecimiento de manera especial al Conacyt-México por la beca de maestría 636015. Así como al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANBIO) (Proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822, 292692, 294643) por la obtención de los experimentos de SEM, BET, TGA y XRD.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en los laboratorios de análisis instrumental, química inorgánica, química de materiales y química general de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, bajo la dirección de la Dra. Adriana Esparza Ruiz y el Dr. Jesús Alberto Barrón Zambrano y formó parte del Proyecto Estudio de la viabilidad del uso del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro para la eliminación de plomo, zinc y cadmio de soluciones acuosas, apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con la beca concedida para realizar la maestría.

RESUMEN

La contaminación del agua es un problema muy atendido por el agotamiento del agua que cumple con los parámetros de calidad para su consumo, debido por los contaminantes que pueda tener, entre ellos los metales pesados, los cuales son un riesgo para los seres vivos y el medio ambiente, por su toxicidad. Por lo cual se han desarrollado diferentes métodos para removerlos de los medios hídricos, como la adsorción. En este trabajo se evaluó al bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro (bis(2phSbz)) como material adsorbente para remover plomo(II) cadmio(II) y zinc(II) de soluciones acuosas. Para lo cual primero se realizó su caracterización en el estado sólido haciendo uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción y desorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA). Posteriormente, se evaluó el bis(2phSbz) como material adsorbente a través de tres experimentos: 1) el efecto del pH en la adsorción, 2) las cinéticas de adsorción, utilizando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y 3) el estudio de la adsorción en función de la concentración inicial de los iones metálicos para obtener las isothermas de adsorción, empleando los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich. Por los resultados obtenidos, se describió al (bis(2phSbz)) como un sólido cristalino que consiste de partículas rectangulares lisas de tamaño no uniforme aglomeradas con un tamaño de partícula de 9.9107 nm; la capacidad de adsorción del material estudiando con los iones metálicos seleccionados se lleva a cabo a un pH = 5. El bis(2phSbz) es capaz de adsorber iones metálicos a partir de soluciones acuosas y que entre los iones estudiados se presenta mayor afinidad y capacidad de adsorción en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Los datos cinéticos se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden, sugiriendo que la adsorción ocurre a través de un proceso de quimisorción, mientras que los datos de equilibrio se ajustaron mejor al modelo de Langmuir indicando que los sitios activos de adsorción son energéticamente iguales. Por lo anterior, se concluyó que, por su estructura química, el bis(2phSbz) puede ser un buen material adsorbente, siendo más importante la afinidad química del adsorbente por los iones metálicos que las propiedades superficiales o morfológicas.

ABSTRACT

Water pollution is a problem very attended by the depletion of water with the quality parameters for its consumption, due to the contaminants that it may have, including heavy metals, which are a risk for living beings and environment, for its toxicity. Therefore, different methods have been developed to remove them from water resources, such as adsorption. This work evaluated the bis[2-(1H-benzimidazol-2-yl)phenyl]disulfide] (bis(2phSbz) like a adsorbent material to remove lead(II), cadmium(II) and zinc(II) in aqueous solutions. For which, first it was performed the solid state characterization using the scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption and desorption, X-ray powder diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Subsequently, the (bis (2phSbz) was evaluated as adsorbent material through three experiments: 1) the effect of pH on adsorption, 2) adsorption kinetics, using the first and second order pseudo kinetic models and 3) the study of adsorption based on the initial concentration of metal ions to obtain adsorption isotherms, using the Langmuir and Freundlich equilibrium models. For the results obtained, (bis (2phSbz) was described as a crystalline solid consisting of smooth rectangular particles of non-uniform size agglomerated with a particle size of 9.9107 nm; the adsorption capacity of the material studying with the selected metal ions was carried out at a pH = 5. The bis (2phSbz) is capable of adsorbing metal ions from aqueous solutions and that among the ions studied there is greater affinity and adsorption capacity in the order $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. The kinetic data were better adjusted to the pseudo second order model, suggesting that adsorption occurs through a chemisorption process, while equilibrium data was better adjusted to the Langmuir model indicating that the active adsorption sites are energetically equal. Therefore, it was concluded that due to its chemical structure, bis (2phSbz) can be a good adsorbent material, the chemical affinity of the adsorbent for metal ions being more important than surface or morphological properties.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	3
CONTAMINACIÓN DEL AGUA	3
METALES PESADOS EN LA INDUSTRIA	4
MÉTODOS UTILIZADOS PARA ELIMINAR METALES DE MEDIOS ACUOSOS	6
ADSORCIÓN	8
FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN	9
ASPECTOS TERMODINÁMICOS	10
ASPECTOS CINÉTICOS	12
MATERIALES ADSORBENTES	13
EL BIS[2-(1H-BENZIMIDAZOL-2-IL)FENIL]DISULFURO COMO AGENTE QUELANTE	16
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES EN EL ESTADO SÓLIDO	17
HIPÓTESIS	21
JUSTIFICACIÓN	23
OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES	25
OBJETIVO GENERAL	25
OBJETIVOS PARTICULARES	25
MATERIALES Y MÉTODOS	27
CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE EN EL ESTADO SÓLIDO	27
ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL BIS[2-(1H-BENZIMIDAZOL-2-IL)FENIL]DISULFURO	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
CONCLUSIONES	41
REFERENCIAS	43
ANEXOS	49

Índice de figuras

Figura 1. Isotermas de Freundlich y Langmuir.....	11
Figura 2. Estructura del bis(2phSbz) y su derivado protonado con H ₂ SO ₄	16
Figura 3. Compuestos de coordinación de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ y Co ²⁺ del bis(2phSbz).....	17
Figura 4. Metodología de los experimentos de adsorción.....	28
Figura 5. Micrografías con diferentes aumentos del bis(2phSbz).....	31
Figura 6. Isotherma de adsorción del bis(2phSbz).....	32
Figura 7. Difractograma del bis(2phSbz).	32
Figura 8. TGA del bis(2phSbz).	34
Figura 9. Relación del pH y la capacidad de adsorción del bis(2phSbz) con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).....	34
Figura 10. Porcentaje de adsorción de los iones metálicos en relación al pH del bis(2phSbz) con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).	35
Figura 11. Resultados de la adsorción de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) en la evaluación de las cinéticas del bis(2phSbz).	36
Figura 12. Isotermas de adsorción del bis(2phSbz) y su correspondiente curva modelada del modelo de equilibrio de Langmuir	38
Figura 13. Isotermas de adsorción del bis(2phSbz) y su correspondiente curva modelada del modelo de equilibrio de Freundlich.....	38

Índice de tablas

Tabla 1. Ejemplos de materiales adsorbentes utilizados para adsorber iones metálicos de medios acuosos.	13
Tabla 2. Distancia interplanar, ángulo de difracción e intensidad de los picos representativos del difractograma.	33
Tabla 3. Coeficientes de determinación y constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la adsorción del zinc(II), cadmio(II) y plomo(II) por el bis(2phSbz).	37
Tabla 4. Constantes ajustadas de los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich de la adsorción del bis(2phSbz) con el zinc(II), cadmio(II) y plomo(II).	39

Índice de anexos

Anexo 1. Cinéticas de pseudo segundo orden para el bis(2phSbz), a) con plomo(II), b) con cadmio(II) y c) con zinc(II).	49
Anexo 2. Cinéticas de pseudo primer orden para el bis(2phSbz), a) con plomo(II), b) con cadmio(II) y c) con zinc(II).	50

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos con metales pesados es uno de los problemas de mayor riesgo para los seres vivos y el medio ambiente. Algunos métodos para descontaminar dichos efluentes, como coagulación, extracción líquido-líquido, precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver.

Por lo anterior, se han estudiado otras técnicas para la remoción de metales, como la adsorción, que se define como un fenómeno superficial, en el cual las moléculas de una sustancia en fase fluida, conocida como adsorbato, se fijan sobre la superficie de otra sustancia en fase sólida, denominada adsorbente. Existen varios materiales que se utilizan para la adsorción de metales pesados, entre ellos zeolitas, resinas, desechos agroindustriales, óxidos o biopolímeros, entre otros. Aunque, la mayoría presenta diversas desventajas como son: altos costos, poca selectividad, largos tiempo de contacto y bajos rendimientos.

Por lo que urge encontrar nuevos materiales adsorbentes con mejores rendimientos, mayor selectividad y capaces de realizar su propósito en el menor tiempo posible, entre otras características. Una alternativa es el uso de agentes quelantes o complejantes. Estudios previos demostraron que el bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro (bis(2phSbz), es una molécula acomplejante de iones pesados, como cobalto(II), zinc(II) y cadmio(II), debido a que la molécula contiene en su estructura átomos donadores de densidad electrónica, como azufre y nitrógeno, que poseen afinidad por los iones metálicos.

Por lo cual, este trabajo se estudió la viabilidad del uso del benzimidazol para la eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas. Con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas como material, se llevó a cabo su caracterización en el estado sólido por la difracción de rayos X en polvo (XRD), adsorción y desorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). Luego se evaluó la influencia de tres parámetros sobre las propiedades de adsorción del bis(2phSbz): pH, concentración de metales pesados (isotermas de adsorción) y tiempo de contacto (cinéticas de adsorción). Posteriormente, se emplearon los modelos cinéticos de pseudoprimer y pseudosegundo orden para determinar el mecanismo de adsorción. Luego, los datos de equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los estudios cinéticos mostraron que el tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio depende del ion metálico evaluado y los datos experimentales se ajustaron mejor a la cinética de pseudo segundo orden, lo que sugiere que la adsorción ocurre a través de un proceso de quimisorción. Por otro lado, las isotermas de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, indicando que los sitios activos de adsorción son energéticamente iguales. Los valores de q_{max} y K_L obtenidas indican que el material adsorbente bis(2phSbz) tiene mayor afinidad y capacidad de adsorción por el Pb^{2+} que por los iones de Cd^{2+} y Zn^{2+} .

ANTECEDENTES

Contaminación del agua

De acuerdo a la Carta Europea del Agua, la contaminación de ésta "consiste en la modificación de su calidad, que generalmente es provocada por el hombre, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano".¹ A medida que la sociedad se ha desarrollado, el interés en la calidad del agua se ha incrementado. Existen algunos factores que influyen directamente en la calidad del agua, como son la expansión industrial, la progresiva concentración de la población en las ciudades y más aún, su uso como vehículo de evacuación de sustancias y productos tóxicos que afectan sus características fisicoquímicas. Al estar contaminada no puede ser usada para consumo humano, en la industria o en la agricultura, lo que reduce su disponibilidad.

Contaminación del agua por la actividad industrial

La mayoría de las industrias necesitan agua en mayor o menor cantidad en los diferentes procesos de producción, de lavado, calentamiento y refrigeración (temperatura), así como para generar vapor, transportar sustancias o partículas disueltas; como materia prima, disolvente y parte constituyente de productos.² El agua de proceso puede ser afectada por los productos utilizados, ya que se trata de una amplia gama de químicos con ciertos efectos tóxicos que se incorporan a la misma, de ahí que contenga sustancias tóxicas como ácidos, sales, metales pesados y materiales en descomposición, que al ser vertida a los desagües, y llegar a los ríos, lagos o mares, los contamine, volviéndose un riesgo grave para la salud y el medio ambiente.³ Se han establecido reglamentos para tratar el agua producida por la industria antes de ser liberada a los cuerpos de agua, con la finalidad de que al pasar por el tratamiento se aseguren los estándares de calidad básicos para el efluente. En México, los reglamentos que describen la condición del agua antes de ser liberada son las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), entre ellas la NOM-001-SEMARNAT-1996, la NOM-002-SEMARNAT-1996 y la NOM-003-SEMARNAT-1997.

Por otro lado, la contaminación del agua puede darse por accidente debido a los derrames de productos industriales en los cuerpos de agua, lo que provoca un grave problema ecológico. Por lo tanto, la actividad industrial ejerce una presión sobre los recursos hídricos, no solo por la cantidad de agua consumida en la propia producción, sino también por los impactos derivados de los vertidos de aguas residuales, de manera regular o accidental, así como de su enorme potencial contaminante.

Actualmente, las industrias utilizan el 22 % del agua que se consume en el mundo, solo en los países desarrollados el porcentaje consumido por la industria asciende a un 59 %, mientras que en los países subdesarrollados llega a un 10 %. Se prevé que en el año 2025 la proporción del consumo en la industria por los países subdesarrollados alcance un 24 % y se calcula, que para entonces, se gasten 1,170 km³ de agua anual para usos industriales en el mundo.² En los países desarrollados las legislaciones restrictivas y sancionadoras han provocado que la mayoría de los efluentes líquidos de origen

industrial sean tratados en plantas depuradoras. Asimismo, se han mejorado los procesos de producción tanto para consumir menos agua como para contaminarla menos. Sin embargo, el Programa Mundial de Evaluación de Recursos Hídricos calcula que en los países en vías de desarrollo, el 70% de los desechos industriales se descargan sin recibir tratamiento alguno y allí contaminan el suministro de agua apta para el uso, por lo que la población está expuesta al peligro que representan las fuentes de agua contaminadas.⁴

Metales pesados en la industria

Existe una gran preocupación a nivel mundial por el incremento de la contaminación de efluentes industriales por metales pesados, como cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio, debido a que son sustancias tóxicas que tienden a persistir indefinidamente en el medio ambiente, comprometiendo el bienestar y equilibrio no solo de la fauna y la flora, sino también la salud de las personas.⁵⁻⁷

El efecto contaminante de los metales radica en que pueden reemplazar metales de características similares de las proteínas o enzimas, o generar estrés oxidativo: el metal interactúa con el ion superóxido produciendo oxígeno y el metal en su forma reducida. Posteriormente, ese metal reducido interacciona con el H₂O₂ produciendo radicales hidroxilo, HO·, especie altamente oxidante que provoca daños en lípidos de membranas, en proteínas y en ácidos nucleicos.⁸

Los metales pesados como contaminantes pueden detectarse en todas las fases de los sistemas ambientales y biológicos, por lo cual las personas están expuestas a ellos a través del aire, los alimentos y el agua contaminados. Las concentraciones mínimas en la sangre son hasta de 0.1 mg/L para el plomo y arriba de 5.0 mg/L para el cadmio. No obstante, los síntomas de la exposición ocurren incluso a concentraciones inferiores, como es el caso del plomo, por lo cual un nivel “seguro” de plomo en el cuerpo, no está definido.⁹ Con respecto al zinc, el consumo tolerable es de 40 mg/día.¹⁰ Además, “la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, menciona que los límites permisibles en el agua de calidad para consumo humano para el plomo, cadmio y zinc son de 0.01 mg/L, 0.005 mg/L y 5 mg/L, respectivamente.

Aspectos importantes de los metales plomo, cadmio y zinc

El plomo es un elemento abundante en la naturaleza que causa efectos nocivos a la salud. Está clasificado como carcinógeno humano por la Agencia de Protección Ambiental de EUA (EPA, por sus siglas en inglés), por lo que es frecuente realizar análisis de plomo en muestras de agua, alimentos y del medio ambiente, como parte importante de los estudios de salud pública.¹¹

Además, el plomo es utilizado en diversos ámbitos, como en baterías, monitores de computadores, pantallas de televisión, joyería, latas de conserva, tintes para el pelo, grifería, pigmentos, aceites, cosmetología, aleaciones, cerámicas, municiones, soldaduras, plomadas, armamento, radiación atómica, insecticidas, entre otros.⁶ Es un

elemento tóxico y su absorción es un grave riesgo de salud pública por tener numerosos efectos adversos; provoca retraso del desarrollo mental e intelectual de los niños, causa hipertensión y enfermedades cardiovasculares en adultos, así como efectos nocivos en múltiples órganos del cuerpo humano. La intoxicación se debe a la ingestión accidental de compuestos de plomo o a la ingestión por parte de los animales de forrajes o alimentos con plomo, procedentes de áreas ambientalmente contaminadas.^{6,12} Su ingesta a través del agua potable se debe comúnmente a la corrosión del metal en el sistema de distribución de agua periférica, especialmente a la tubería.¹²

Por otro lado, el cadmio también ha sido clasificado por la Agencia de Protección Ambiental de los EUA como posible carcinógeno humano, debido a que expone a la salud humana a graves riesgos, como provocar la muerte cuando se expone a altos niveles de manera crónica.¹³ Casi todo el cadmio se obtiene como subproducto de la fundición y refinado de minerales de zinc. Es utilizado para hacer pinturas, plásticos, pilas, baterías, abonos, soldaduras, asbestos, pigmentos, barras (reactores nucleares), vidrio y porcelana, así como en la industria farmacéutica y en la fotografía.⁶

La principal fuente de exposición al cadmio para la mayoría de los seres vivos son los alimentos y el agua contaminada, aunque también puede ser absorbido por el aparato respiratorio. La consideración del consumo de cadmio por los alimentos es debido a su ingreso en la cadena trófica por las especies con dieta vegetal, ya que lo acumulan de alimentos, como cereales, vegetales y papas que pueden asimilarlo. La presentación y severidad de los signos, síntomas y alteraciones en el organismo se relaciona con las cantidades, el tiempo de exposición y con la vía de entrada del metal. En exposición crónica se observa anemia, disfunción renal, cálculos renales, osteoporosis, osteomalacia, trastornos respiratorios, hipertensión, trastornos nerviosos, pérdida de peso y apetito, cáncer de próstata y pulmón. En intoxicación aguda hay neumonitis y edema pulmonar, gastroenteritis, náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, fallo renal, y finalmente puede ocurrir aberraciones cromosómicas, efectos teratogénicos y congénitos. Incluso, en el riñón (túbulos renales) se puede acumular hasta por 30 años.⁶

Respecto al zinc, este se emplea en la galvanización del hierro y acero, así como en la manufacturación del latón. Los objetos galvanizados (alambres, clavos, láminas, etc.) se emplean en la industria automotriz y en la de construcción; en equipamientos de oficinas y utensilios de cocina. También, se utilizan grandes cantidades de zinc en la obtención de aleaciones y como agente reductor. Dentro de sus principales compuestos, el óxido de zinc es el más cuali- y cuantitativamente empleado.

El zinc es un oligoelemento esencial para la salud humana, es importante para las funciones fisiológicas de los tejidos vivos y regula muchos procesos bioquímicos. Sin embargo, demasiado zinc provoca problemas de salud eminentes, como calambres estomacales, irritaciones en la piel, vómitos, náuseas y anemia.¹³ Por ello, a pesar de ser el menos tóxico de todos los oligoelementos y su margen de seguridad es muy amplio, es necesario mencionar el daño a la salud que puede ocasionar. Existen investigaciones que indican el posible desarrollo de alteraciones como consecuencia de la ingestión de dosis elevadas durante periodos de tiempo más o menos largos. Además se ha demostrado que en hombres, un elevado consumo de suplementos de zinc produce un riesgo significativamente mayor de cáncer avanzado de próstata, así como la inhibición de los efectos beneficiosos de los biofosfonatos, el incremento de los niveles

de testosterona, incremento de colesterol, reducción de los niveles de HDL (High Density Lipoprotein Cholesterol) y puede fomentar una disfunción inmune.¹⁰

Métodos utilizados para eliminar metales de medios acuosos

El impacto ambiental generado por la presencia de metales pesados en efluentes contaminados, ha llevado a desarrollar diferentes métodos para su tratamiento, entre ellos coagulación, extracción líquido-líquido, precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación.^{5,7,14,15} Sin embargo, estos métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver.^{5,7,15} A continuación, se presentan las ventajas y limitaciones de algunas técnicas para la eliminación de iones de metales pesados de aguas residuales.

Precipitación química

Es un proceso efectivo y por mucho el más utilizado en la industria, es relativamente económico y simple de operar. En los procesos de precipitación, los productos químicos reaccionan con los iones metálicos pesados para formar precipitados insolubles, los cuales se pueden separar del agua por sedimentación/decantación o filtración, el agua tratada se descarga o se reutiliza. Los principales agentes precipitantes son el hidróxido y el sulfuro.¹³ Aunque en algunos casos, estos procesos presentan problemas como dosis elevadas de agentes precipitantes, su descomposición en materiales peligrosos y poca selectividad.¹⁶

Respecto a la precipitación química para metales pesados, se estudió la aplicación de la sal de potasio del ligante 1,3-bencenodiamidoetanotiol (BDET) a muestras recolectadas de un sitio de reciclaje de baterías de plomo que genera aguas residuales. Se encontró que más del 99.4 % del plomo fue eliminado de una concentración inicial promedio de 3.61 mg/L en 15 min y los precipitados permanecían estables durante pruebas de lixiviación de 30 días.¹⁶ Por otro lado, se estudió el uso de un subproducto de la tecnología de desulfuración de gas de combustión húmeda a base de magnesio sin oxidación forzada con el objetivo de probar un residuo para el tratamiento de aguas residuales industriales de vanadio. Se observó que con alrededor de 4 g disminuyó la concentración de cromo y vanadio de 75.54 mg/l y 0.503 mg/L a 0.051 mg/L y 0.036 mg/L, correspondientemente.

Intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico se han usado ampliamente para eliminar metales pesados del agua residual debido a su alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia de eliminación, a su selectividad, tienen bajo costo, rápida cinética y en algunos casos se produce una cantidad menor de lodo en comparación con otros métodos.^{13,17} No obstante, se ve bastante afectada por ciertas variables, como el pH, la temperatura, la concentración inicial de metal, el tiempo de contacto, la carga iónica.¹³

Entre los estudios para eliminar metales pesados por intercambio iónico se encuentran los que evalúan el rendimiento. Se reportó la resina intercambiadora de cationes Dowex HCR S/S para eliminar zinc de soluciones acuosas, encontrando una eficiencia de eliminación del 98%.¹⁷ Por otro lado, otro estudio probó la adsorción de zinc y cobre del intercambiador catiónico de macroalgas *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus), observándose que el sodio, potasio, magnesio y calcio fueron reemplazados fácilmente por el zinc y el cobre, además de que la capacidad de adsorción máxima fue a pH = 4, sin embargo disminuyó a la mitad en pH = 2.

Filtración de membrana

Las tecnologías de filtración con diferentes tipos de membranas muestran una gran promesa para la eliminación de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Entre los procesos más utilizados, se encuentra la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la nanofiltración y la electrodiálisis.

La ultrafiltración (UF, por sus siglas en inglés) es una técnica de membrana que funciona a bajas presiones transmembrana para la eliminación de material disuelto y coloidal. Para obtener una alta eficiencia de eliminación de iones metálicos, se han propuesto la UF asistida por la formación de micelas (MEUF, por sus siglas en inglés) y la UF asistida por la formación de complejos (PEUF, por sus siglas en inglés).

En el caso de la MEUF es una técnica alternativa viable que es económica y efectiva para remover iones de metales pesados de aguas residuales en comparación con las técnicas convencionales, ya que las membranas se pueden agregar como una modificación de las plantas existentes.¹⁸ La eficiencia de eliminación de metales depende de la concentración del metal y del surfactante, del pH de la solución, de la fuerza iónica y de los parámetros relacionados con la operación de la membrana, y dado que el agente tenso activo, puede representar una gran parte de los costos operativos, es esencial recuperar y reutilizar el agente tenso activo de la manera más económica posible. Además, tiene que eliminarse el surfactante y los metales pesados para no causar contaminación secundaria.¹³

En cuanto al PEUF también se ha propuesto como un método factible para separar una gran variedad de iones metálicos de corrientes acuosas. Utiliza un polímero soluble en agua para formar iones metálicos complejos y formar un macromolecular, que tiene un peso molecular más alto que el corte de peso molecular de la membrana. Los principales parámetros que afectan a PEUF son el tipo metal y polímero, la relación de metal a polímero, pH y existencia de otro metal iones en la solución. Entre las ventajas del PEUF se encuentra su alta eficiencia de eliminación, alta selectividad de unión y concentrados metálicos altamente concentrados para su reutilización. Sin embargo, aún no se ha extendido ampliamente en la industria.¹³

La ósmosis inversa (RO) usa membranas semipermeables que permite que el fluido, que se está purificando, pase a través de ella, al tiempo que rechaza los contaminantes. Se han investigado los sistemas apropiados de RO para eliminar los metales pesados, en los cuales sean obtenidos resultados exitosos. Se encontró que las eficiencias de

remoción de metales pesados fueron muy altas, pero estos aún no se han aplicado, debido al inconveniente de alto consumo de energía por las presiones de bombeo y la restauración de las membranas.¹³ Además, puede llegarse a requerirse una alimentación de muy alta calidad para un funcionamiento eficiente de las unidades RO.¹³

Respecto a los estudios que se han reportado para la remoción de metales por membranas, está uno que utiliza un sistema de biorreactor de membrana a escala piloto en combinación con la ósmosis inversa. Las remociones de plomo y níquel fueron del 100 %, de cromo del 89 % y de cobre del 49 %. Sin embargo, presentó el inconveniente de alto consumo de energía debido a las presiones de bombeo y regeneración de las membranas.^{13,19}

Coagulación y floculación

La coagulación es la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados. Aunque, su principal objetivo son los coloides hidrofóbicos y partículas suspendidas, hay un rango estrecho de concentraciones óptimas de coagulante para lograr la eliminación de metales pesados. La floculación es la acción de los polímeros para formar puentes entre los flóculos y unir las partículas en grandes aglomerados o aglomeraciones. Una vez que las partículas suspendidas se han floculado en partículas más grandes, generalmente se pueden eliminar o separar por filtración, colado o flotación. Aunque se utilizan muchos tipos de floculantes, es casi imposible eliminar el metal pesado del agua residual directamente por los floculantes actuales. En general, la coagulación y la floculación no pueden tratar completamente y deben ser seguidas de sedimentación y filtración.¹³ Además el proceso no garantiza la eliminación total de varios metales cuando se trabaja con mezclas de metales.²⁰

Entre los estudios para eliminar metales pesados por coagulación y floculación se encuentran aquellos que prueban con varios agentes coagulantes, como el sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio (PACl) y cloruro de magnesio, con Koaret PA 3230 como polielectrolito como método de eliminación de plomo y zinc. Se observó que el valor del pH para la eliminación máxima de plomo presentó variación entre los agentes coagulantes, independientemente de los tipos de solución. El PACl fue el más efectivo y que la dosis de coagulante para lograr más del 99 % de eliminación en las soluciones mixtas que contienen plomo(II) y zinc(II) aumenta con las concentraciones iniciales de Zn(II); y que el tiempo de sedimentación de los flóculos disminuye mediante la adición del coagulante.

Debido a los inconvenientes de los métodos señalados anteriormente para la remoción de metales pesados en los medios hídricos, se continua con la búsqueda de alternativas para eliminarlos de manera más eficiente y menos perjudicial, como la adsorción.

Adsorción

El proceso de adsorción se define como un fenómeno superficial, en el cual las moléculas de una sustancia en fase fluida, conocida como adsorbato, se fijan sobre la superficie de otra sustancia en fase sólida, denominada adsorbente, en función de distintas fuerzas activas. Así, cuando una molécula se aproxima a la superficie se origina un aumento de

la energía cinética y una disminución de la energía potencial, por lo que la molécula resulta atraída por dicha superficie. Este proceso suele ser espontáneo y tiene lugar con una disminución en la energía libre de adsorción.²¹ Puede tener lugar por procesos de fisisorción y quimisorción. La fisisorción se caracteriza por interacciones dipolo y van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente, además, deja intactas las especies químicas del adsorbato y el adsorbente. Por otro lado, la quimisorción está relacionada con la formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente y resulta de una reacción química (unión covalente o iónica con grupos funcionales).^{22,23} Ambos procesos son fácilmente distinguibles en la mayoría de los casos debido a las diferencias tanto en la escala de energía como en la escala de tiempo de desorción, siendo la fisisorción/fisidesorción más rápida que la quimisorción/quimidesorción.²²

Como método de tratamiento de aguas residuales, la adsorción se destaca por trabajar eficazmente a concentraciones bajas de contaminante, su flexibilidad frente a las variaciones de caudal y concentración, sus moderadas necesidades de espacio, la facilidad de automatización y la posibilidad de regenerar el adsorbente, así como la de recuperar las sustancias retenidas, cuando ello resulte de interés económico.²⁴

Factores que influyen en la adsorción

La capacidad de adsorción de un material depende de tres factores importantes:

- Características del efluente a tratar. Se pueden mencionar sus características fisicoquímicas, como el pH, concentración de contaminante, fuerza iónica y concentración de especies interferentes.
- Condiciones de operación del proceso. Como tiempo de contacto, velocidad de agitación o flujo, temperatura y viscosidad.
- Propiedades del material. Se consideran sus propiedades fisicoquímicas de ácido base, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales presentes, estabilidad química, área superficial y distribución de tamaño de poro.

Entre los factores previamente mencionados los más relevantes en el estudio de tratamiento de aguas son el pH, la concentración de contaminante, el área superficial, el tiempo de contacto y la temperatura.

- a) *Área superficial.* Corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior poroso. De este modo se entiende que la velocidad de adsorción aumentara inversamente en el diámetro de partículas adsorbentes, al igual que aumenta la relación adsorbente-adsorbato. Una condición previa para un área de superficie alta es la alta porosidad del material, que permite una gran superficie interna constituida por las paredes de los poros. Como regla general, cuanto mayor es el sistema de poros y más finos son los poros, mayor es la superficie interna. Asimismo, una cierta fracción de poros más grandes es necesaria para permitir el transporte rápido de adsorbato a los sitios de adsorción. Por lo tanto, la distribución del tamaño de poro es un aspecto de calidad importante, además de la textura. En cuanto a la química de la superficie puede ser de interés particular para procesos de quimisorción.

- b) *pH*. Dependiendo del medio será el comportamiento de la partícula adsorbente con respecto al adsorbato, debido a que el grado de acidez o basicidad permite o impide la unión del adsorbente con el analito.
- c) *Temperatura*. Influye en la medida que las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas y, por tanto, el grado de adsorción será presumiblemente mayor, al disminuir la temperatura, aunque las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción.

Aspectos termodinámicos

Las isotermas son fundamentales tanto para el diseño de sistemas de adsorción, así como para poder comprender el proceso de adsorción. La isoterma de adsorción muestra la capacidad de adsorción de un adsorbente en tanto a la masa de un material que puede ser adsorbido por el adsorbente evaluado. En sistemas simples se puede trazar una curva de la concentración de soluto en la fase sólida, en función de la concentración de soluto en la fase líquida al equilibrio.

La adsorción aparente del soluto se denomina capacidad de adsorción q (mg/g) de adsorbente y está dada por la ecuación:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial de soluto en el medio líquido (mgL⁻¹)

C_e = Concentración de soluto en el equilibrio en el medio líquido (mgL⁻¹)

V = Volumen del líquido (L)

m = Masa de adsorbente (g)

En general, se considera que la concentración en la fase sólida debe medir todo el soluto identificable o recuperable que queda dentro de los límites exteriores de la partícula, sea cual fuere su estado químico o físico.

Modelos de isotermas

Los modelos de isotermas describen el equilibrio del proceso y permiten predecir la capacidad de un adsorbente para eliminar un contaminante presente en aguas residuales. Los modelos más utilizados para describir con éxito la capacidad de adsorción son los de Langmuir (1918) y Freundlich (1926), cuya forma se representa en la figura 1.²⁵

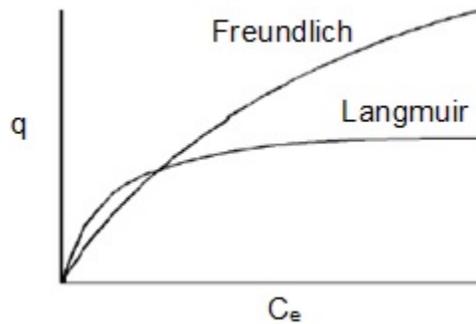


Figura 1. Isotermas de Freundlich y Langmuir.

1. *Isoterma de Langmuir*

Este modelo asume que la adsorción se desarrolla sobre una superficie homogénea, donde todos los sitios de adsorción son idénticos y energéticamente iguales, ecuación 2. También considera que es una propiedad finita porque una vez alcanzado el equilibrio ya se han consumido todos los sitios activos del adsorbente. Asimismo, corresponde a una adsorción química (quimisorción) en monocapa donde se asume que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas, pero sí existe una capacidad máxima de absorción. Además, puede ser usada para describir condiciones en la adsorción de diferentes sistemas de sorbato-sorbente, siempre y cuando se reconozcan sus limitaciones y restricciones.²⁶

$$q = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

K_L = Constantes que representa la energía de adsorción (L/mg).

q_m = Cantidad máxima de moléculas adsorbidas por unidad de masa de sorbente(mg/g).

C_e = Concentración de soluto en el equilibrio en el medio líquido (mgL^{-1}).

2. *Isoterma de Freundlich*

Este modelo es empírico y es utilizado para describir formas de adsorción multicapa y centros activos de sistemas heterogéneos, es decir, que existen lugares donde la concentración del soluto adsorbida es mayor, debido a que posee sitios con diferentes energías de adsorción.^{27,28} Considera que los sitios de unión más fuertes son ocupados primero y la energía de adsorción disminuye exponencialmente con el agotamiento de los centros activos del adsorbente.²⁹ La ecuación de este modelo está dada por:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

K_F = Capacidad de adsorción relativa del adsorbente (mg/g).

n = Factor de heterogeneidad.

Aspectos cinéticos

La cinética de adsorción es un parámetro igual de importante que la capacidad de adsorción. Esta determina la velocidad a la que el adsorbente es capaz de eliminar las diferentes especies de sustancias de la solución, es decir establece el tiempo que necesita el adsorbente para llegar a su máxima capacidad de adsorción, a determinadas condiciones.³⁰ Además, permite determinar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción. Cabe destacar que también se aplican en el diseño apropiado de plantas de tratamiento que utilizan el método de adsorción, en resumen, se puede predecir la velocidad a la que se elimina cualquier contaminante en soluciones acuosas.

Modelos cinéticos

Los modelos matemáticos de cinéticas más utilizados son el de pseudo primer orden (Ec.4) y el pseudo segundo orden (Ec.5). La ecuación de pseudo primer orden indica que la adsorción del sistema será por fisiorción, mientras que la ecuación de pseudo segundo orden señala que la adsorción será controlada por el fenómeno de quimisorción.³¹

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e} \right) + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

q_t = Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t (mg/g).

t = Tiempo (min).

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g).

k_1 = Constante de velocidad (min^{-1}) para la cinética de pseudo primer orden.

k_2 = Constante de velocidad para la cinética de pseudo segundo ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$).

Otro modelo igualmente utilizado para describir la cinética de adsorción es el de difusión intraparticular, que se refiere al transporte del adsorbato desde la superficie del adsorbente hasta los sitios de adsorción. El modelo está dado por la ecuación:

$$q = K_{pi} t^{1/2} + C \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde

K_{pi} = Constante de velocidad de la difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

C = Intercepto.

Si la difusión intraparticular está involucrada en el proceso de adsorción, al graficar q_t versus $t^{1/2}$ debe resultar en una correlación lineal y la difusión de partículas sería la etapa de control, si pasa a través del origen. Cuando las gráficas no pasan por el origen, indican

que existe algún grado de control en el límite de la capa de adsorción, que la difusión no es el único paso de control y que otros procesos controlan la velocidad.³²

Materiales adsorbentes

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos; en cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Un adsorbente ideal debería presentar superficies grandes por unidad de masa y afinidad por los analitos de interés. Por ello, aunque muchos materiales pueden inmovilizar los metales pesados, solo aquellos con suficiente capacidad de unión y selectividad de los grupos atrayentes son adecuados para el uso en un proceso de adsorción a gran escala.

Los adsorbentes naturales tienen áreas de superficie mucho más pequeñas que los adsorbentes diseñados altamente porosos y la superficie interna de los adsorbentes diseñados es mucho más grande que su superficie externa. Entre los adsorbentes naturales típicos están los minerales de arcilla, zeolitas naturales, desechos y subproductos agroindustriales de bajo costo (LCAs, por sus siglas en inglés), óxidos o biopolímeros. Las capacidades de adsorción de los adsorbentes naturales y otros adsorbentes de bajo costo son mucho más bajas y las propiedades están sujetas a variaciones más fuertes. Aunque pueden ser interesantes debido a sus bajos precios, en la mayoría de los estudios sobre adsorbentes de bajo costo se limitan en aplicaciones muy específicas y no hay suficiente información disponible para una generalización de las experiencias y para una evaluación final.³³

Por otro lado, los adsorbentes sintéticos o diseñados, aunque son muy costosos, exhiben las mayores capacidades de adsorción y son producidos bajo un estricto control de calidad, por cual muestran propiedades casi constantes. Se clasifican en adsorbentes carbonosos, adsorbentes poliméricos, oxídicos, tamices moleculares de zeolita y Metal-Organic Frameworks (MOFs, por sus siglas en inglés).^{33,34} Algunos estudios de los materiales previamente mencionados se concentran en la tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de materiales adsorbentes utilizados para adsorber iones metálicos de medios acuosos.

Material	Iones de metales pesados	Mejora	Resultados/observaciones
MOF ³⁵	Pb ²⁺	Elevada área superficial y alta porosidad	-Porcentajes de remoción arriba del 80% y reciclaje del material adsorbente.
Zeolita ³⁶	Fe ²⁺ y Mn ²⁺	Recubrimiento de óxidos metálicos	-La altura de la capa de zeolita y el caudal son los factores que ejercen mayor influencia en la remoción.
Oxido metálico ³⁷	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ y Zn ²⁺	Tamaño de partícula	-Pérdida parcial o total de su capacidad de adsorción y selectividad.
Biopolímero (quitosano) ³⁸	Cr ⁶⁺ y Au ³⁺	Estabilidad en medios ácidos	-Mayor adsorción en medios ácidos.

Polímero ³⁹	Hg ²⁺	Grupos funcionales con azufre	-Mayor adsorción dependiendo del metal. -Reducción de 10 mg/L a 1 µg/L de mercurio.
Poliimididas y poliamidinas ⁴⁰	Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ y Pb ²⁺	Grupos funcionales con nitrógeno	-Mayor adsorción para ciertos iones metálicos.
1,3-bencenodiamina etanotiol (BDET) ⁴¹	Fe, Mg, Mn, Se, Sr, Pb, Co, Cu, Cd, As, Al, Ba, Be, Sb, Cr	Compuestos azufrados y nitrogenados	-Elimina cerca del 90% de varios metales tóxicos o problemáticos.
Resina CSMA-AP ⁴²	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ y Zn ²⁺	Actividad quelante	-pH efectivo de 3-6 -Porcentajes de eliminación decrecientes con el incremento de iones metálicos.

Aspectos generales de materiales usados como adsorbentes

Los MOFs poseen elevadas áreas superficiales y gran porosidad. Han sido probados para eliminar diversas sustancias peligrosas del medio ambiente,^{34,43,44} entre ellas, moléculas orgánicas y metales pesados. En un estudio, el MOF conocido como MIL-101(Cr)-Cl, se aplicó para adsorber ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), se encontró que su capacidad de adsorción aumentó en comparación con la del MOF MIL-101(Cr) del cual fue sintetizado.³⁴ En otro estudio se aplicó el MOF-545 para la remoción de plomo(II) de soluciones acuosas, donde se evaluaron rangos de pH, cantidades del material utilizado para la remoción, efecto de las interferencias y la reutilización, entre otras consideraciones, se encontró que la mayor remoción se dio en un intervalos de pH de 6.5 y 8.0, se observó que se removió más plomo(II) al aumentar la cantidad del MOF. Los iones evaluados no tuvieron efectos de interferencia significativos y el material pudo reutilizarse.³⁵

Las zeolitas naturales se han usado como base para elaborar materiales híbridos con características mejoradas, con el fin de adsorber una mayor cantidad de iones metálicos, bajo ciertas condiciones. Cuchimaque *et al.*,³⁶ obtuvieron un material adsorbente de Fe²⁺ y Mn²⁺, a través del recubrimiento de una zeolita natural con Fe₂O₃ y MnO₂, encontraron que la altura de la columna de zeolita y el caudal son los factores que ejercer mayor influencia en la remoción.

Otros materiales usados en adsorción son los óxidos metálicos nanométricos (NMOs), que se encontraban entre los más prometedores para eliminar metales pesados de sistemas acuosos, debido a sus grandes áreas de superficie y altas actividades causadas por el efecto de cuantificación de tamaño. Sin embargo, al reducir el tamaño de micrómetros a nanómetros causa un aumento de la energía de la superficie, lo que conduce a una pérdida de su estabilidad. Ocasionalmente que su gran capacidad y selectividad se reduzca en gran medida o incluso se pierda. Además, los NMOs no se pueden utilizar en lechos fijos ni en ningún otro sistema de flujo debido a las excesivas caídas de presión (o la difícil separación de los sistemas acuosos) y la poca resistencia

mecánica. Por ello, para mejorar la aplicabilidad de las NMOs en el tratamiento de aguas residuales, se han impregnado en soportes porosos de gran tamaño para obtener adsorbentes compuestos o híbridos. Donde los soportes porosos utilizados han incluido carbono activado, materiales naturales, poliméricos sintéticos y otros. Por ejemplo, en el estudio del adsorbente híbrido HMO-001, el cual fue fabricado impregnando dióxido de manganeso hidratado de nano tamaño en una resina porosa de intercambio catiónico de poliestireno (D-001). Se observó mayor retención del plomo por el HMO-001 en presencia de calcio, magnesio y sodio en agua en comparación con el intercambiador catiónico D-001. Además, fue capaz de disminuir el plomo de 1 mg/L a menos de 0.01 mg/L durante su evaluación en una columna de adsorción de agua simulada.³⁷

Los derivados de quitosano son otra alternativa de adsorción. Se ha llevado a cabo la modificación química con glicidiltrimetilamonio y glutaraldehído para presentar una nueva versión de adsorbentes de quitosano, mejorando así su estabilidad en medios ácidos y su resistencia térmica. Obteniendo resultados satisfactorios de adsorción a pH mayor de 4.0 y con diferencias de aproximadamente el doble de material adsorbido entre el cromo y el oro, mostrando que puede variar la cantidad de material adsorbido dependiendo del metal.³⁸

Por otro lado, se han observado que las modificaciones químicas de los adsorbentes con diferentes grupos funcionales permiten mejorar la selectividad y afinidad hacia ciertos iones metálicos,^{5,45} como lo demostró el estudio de una resina intercambiadora de iones, que contiene grupos tiol para la remoción de mercurio en agua, que dio como resultado la disminución en la concentración de mercurio de 10 mg/L a 1 µg/L.³⁹ Otro reporte en la literatura donde utilizaron poliimidinas y poliamidinas, se obtuvo mayor adsorción para ciertos iones de metales pesados y se observó una relación inversa con el radio de los iones metálicos, presentando mayor adsorción para los iones de metales pesados en el orden siguiente: $Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+} > Pb^{2+}$.⁴⁰

Respecto a moléculas orgánicas que se han usado para quelar (o acomplejar) metales pesados, contienen átomos capaces de donar densidad electrónica, como pueden ser nitrógeno, oxígeno y azufre, por mencionar algunos. El 1,3-bencenodiamina etanotiol (BDET), fue desarrollado para unirse de manera selectiva a metales pesados blandos a partir de una solución acuosa, se probó en muestras del drenaje de una mina abandonada y se encontró que eliminó cerca del 90 % de metales tóxicos (Fe, Se, Pb, Co, Cu, Cd, As, Cr, entre otros). Además, el BDET redujo la concentración de metales divalentes en agua y sedimentos por debajo de los límites establecidos por la agencia de protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés).⁴¹

En general, los materiales acomplejantes son buena opción como adsorbentes de iones metálicos, como se reportó en estudios de adsorción con las resinas CSMA-AP, CSMA-MP, CSMA-M y CSMA-MA con actividad quelante.^{42,46} Por ejemplo, en el estudio de la resina CSMA-AP se evaluó el pH, la dosis de adsorbente, tiempo de contacto y concentración de los iones metálicos, utilizando Cd^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} . Obteniéndose rangos de pH efectivos de 3-6, porcentajes de eliminación crecientes con el incremento de la dosis del adsorbente, porcentajes de eliminación decrecientes con el incremento de la concentración de iones y porcentajes de eliminación crecientes hasta de 30 a 40 minutos.⁴⁶

El bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro como agente quelante

El disulfuro bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro (bis(2phSbz), Figura 2 es un derivado de la familia de los benzimidazoles, moléculas que han sido usadas para acomplejar iones metálicos, debido a su actividad biológica versátil, a su reactividad y adaptabilidad en la estabilización de diversas estructuras.^{47,48} En el análisis estructural del bis(2phSbz) y sus especies protonadas con diferentes ácidos de Brønsted, como son H_2SO_4 y H_3PO_4 , entre otros, se encontró que pueden estabilizar diferentes conformaciones a través de interacciones débiles cooperativas, como son puentes de hidrógeno e interacciones intramoleculares de calcógenos. Estas últimas, en la especie neutra favorecen que la molécula tenga una conformación abierta por la formación de interacciones $\text{N}\cdots\text{S}\cdots\text{N}$, Figura 2 lado izquierdo. Cuando esos sitios son bloqueados con un protón proveniente del ácido de Brønsted, con el fin de evitar dicha interacción, se favorece la conformación de sobre (doblada), ocasionada ahora por otras interacciones de calcógenos, en este caso átomos de oxígenos de dos moléculas de agua, en este caso $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{S} - \text{S}\cdots\text{OH}_2$. En la Figura 2, lado derecho, se observa que los hidrógenos ácidos protonaron los nitrógenos tipo piridínicos (los que tenían el par de electrones libres) y el ion sulfato (SO_4^{2-}) queda puenteando ambos protones (como si fuera un broche); son los oxígenos de moléculas de agua los que se alinean con los azufre, favoreciendo interacciones $\text{O}\rightarrow\text{S}$.⁴⁸

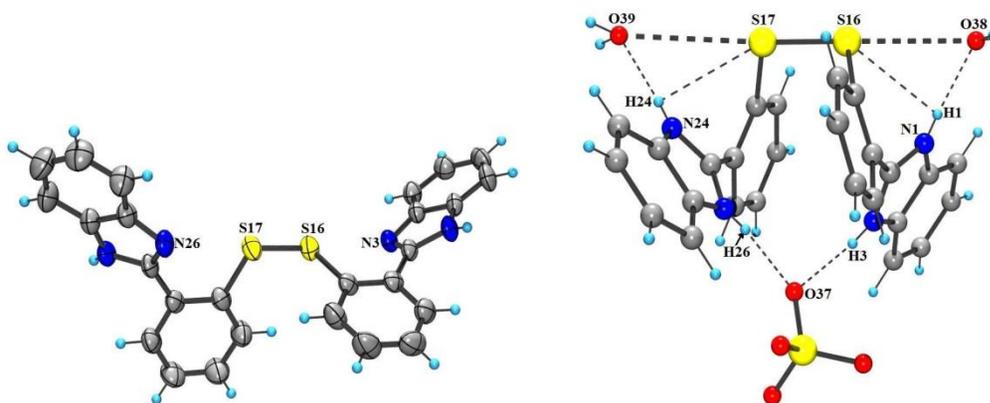


Figura 2. Estructura del bis(2phSbz) (izquierda) y su derivado protonado con H_2SO_4 . Distancias cortas $\text{O}\rightarrow\text{S}$: $\text{S17}\cdots\text{O39}$ de 3.171(3) Å y $\text{S16}\cdots\text{O38}$ de 3.453(3) Å y enlaces de hidrógeno: $\text{S17}\cdots\text{H24}$ [2.91(4) Å] y $\text{S16}\cdots\text{H1}$ [2.98(4) Å]; $\text{O39}\cdots\text{H24}$ [1.95(5) Å] y $\text{O38}\cdots\text{H1}$ [1.96(5) Å]; $\text{O37}\cdots\text{H26}$ [1.92(4) Å] y $\text{O37}\cdots\text{H3}$ [2.06(5) Å].

Su capacidad coordinante fue evaluada con iones de cobalto(II), zinc(II) y cadmio(II).⁴⁷ Se encontró que el bis(2phSbz) actúa como ligante bidentado, uniéndose al metal a través de uno de los átomos de nitrógeno, formando un macrociclo de 11 miembros, Figura 3.

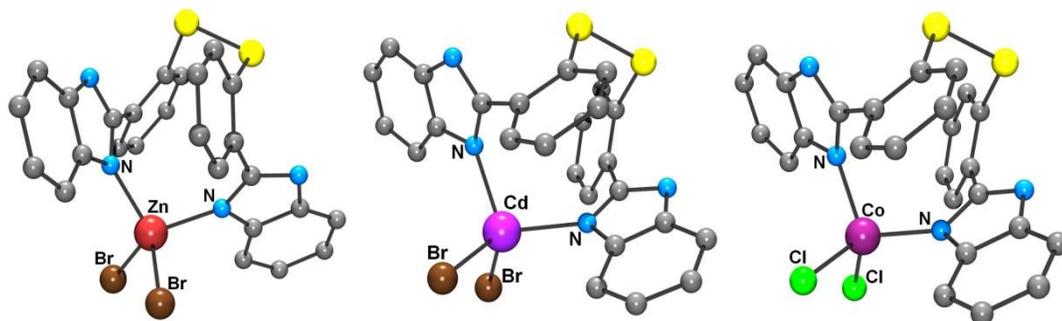


Figura 3. Compuestos de coordinación de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Co^{2+} del bis(2phSbz).

Como se observa, la versatilidad de este disulfuro orgánico frente al cambio de pH y quelar metales, lo vuelven un candidato ideal para ser estudiado como material adsorbente de iones metálicos de soluciones acuosas.

Caracterización de los materiales adsorbentes en el estado sólido

Con la finalidad de conocer cómo están constituidos los materiales adsorbentes, es decir cómo es la superficie, su volumen, tamaño de poro, las transformaciones que sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, entre otros, se analiza por diferentes técnicas, como son la adsorción y desorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico, por mencionar algunas. A continuación, se describen brevemente las que se utilizaron en este estudio.

Adsorción y desorción de nitrógeno (BET)

El conocimiento de la adsorción de gas se utiliza para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro de los materiales en el estado sólido.^{49,50} La medición de adsorción de la interface sólido-gas determina la naturaleza y comportamiento de las superficies sólidas, para lo cual, generalmente se considera que el nitrógeno es el más adecuado para la determinación del área superficial.⁵⁰ Entre los métodos usados, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), es el estándar para la determinación del área de superficie interna, se basa en la adsorción de gas a baja temperatura (típicamente adsorción de nitrógeno a 77°K) y posteriormente la aplicación de la isoterma (BET). El área superficial interna determinada se conoce como el área superficial BET, A_{BET} .³³

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X ha sido una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales en el estado sólido que cumplen con la condición de tener una estructura cristalina, pues la información obtenida de la interacción entre los rayos X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado.⁵¹ La difracción de los rayos X por materiales cristalinos es un proceso de dispersión

coherente, la cual se origina por el choque de los fotones incidentes contra los electrones firmemente ligados a los átomos. Cada átomo irradiado del material dispersa de manera individual en todas las direcciones.

Dado que un material está formado por muchos átomos y cada uno de ellos es una fuente de radiación coherente, ocurren fenómenos de interferencia constructiva o destructiva entre los rayos X dispersados. En determinadas direcciones del espacio, los rayos dispersos están en fase y producen interferencia constructiva de ondas, y es en estas direcciones en donde se observan máximos de intensidad en la difracción. Es así como por medio del análisis de materiales por difracción de rayos X es posible identificar las estructuras cristalográficas presentes en las muestras, y a través de éstas, la composición química.⁵¹ Los métodos de rayos X de polvos se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química.⁵²

Otro dato importante que se puede obtener de los patrones de la difracción de rayos X, es el tamaño de grano. Para esto, se emplea la ecuación de Debye-Scherrer, que establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a la ecuación: ⁵³

$$\tau = K\lambda/B\cos(\theta_B) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

K = factor de forma.

λ = la longitud de onda de la fuente de rayos X aplicada.

B = El ancho medio del pico considerado para el cálculo.

θ_B = El ángulo correspondiente con el máximo del pico ($2\theta_B$).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de materiales semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales, catalisis heterogénea, películas delgadas, física de nanocompuestos y fotoelectroquímica. Dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes, permite que sea aplicada en una gran variedad de muestras, ambientes y necesidades experimentales (procesos térmicos, corrosivos, etc.).⁵²

Esencialmente, la técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, el cual provoca la aparición de diferentes señales que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Cuando el haz de electrones con suficiente energía interacciona con la materia se producen diferentes señales que recogidas con detectores, lo cual proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.⁵⁴ En términos generales, la microscopía de barrido electrónico es una técnica de obtención de imágenes utilizada en la investigación de materiales por su alta resolución y capacidad de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras. Un equipo de SEM es capaz de tomar una "imagen" de la

muestra aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones.⁵²

Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas analíticas térmicas son útiles para obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas de una muestra dada en función del tiempo o la temperatura,⁵⁵ entre ellas el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo),⁵² implica un enfoque fenomenológico dinámico para el estudio de materiales mediante la observación de la respuesta de estos materiales a un cambio de temperatura.⁵⁶ Actualmente, el TGA se utiliza para estudiar propiedades de sólidos con la ventaja de usar pequeñas muestras con control de temperatura para mediciones simultáneas y continuas de pérdida de peso a alta sensibilidad.⁵⁵

HIPÓTESIS

Hipótesis de investigación

El bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro tiene el potencial para adsorber iones metálicos pesados, como zinc(II), cadmio(II) o plomo(II), de soluciones acuosas.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente, uno de los problemas ambientales más graves es la presencia de metales pesados en los recursos hídricos, debido al aumento de las actividades industriales que involucran a éstos en sus procesos y al riesgo que representan para los seres vivos y el medio ambiente. Es conocido que pueden llegar a formar compuestos muy estables no biodegradables, por lo que permanecen por mucho tiempo en el ambiente, comprometiendo el bienestar y equilibrio del ecosistema.

Se han desarrollado diferentes métodos para el tratamiento de los efluentes industriales contaminados con estas sustancias. Sin embargo, algunos de ellos han resultado bastante costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos que conllevan estos procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver. En consecuencia, se han buscado nuevos métodos para la remoción de metales, como la adsorción, que puede ser una buena opción cuando se tienen bajas concentraciones de metales contaminantes. Entre sus ventajas, no genera fangos, posee la posibilidad de regenerar el adsorbente y recuperar la sustancia retenida. Además, se ha observado que los materiales adsorbentes quelantes son una buena opción para adsorber iones metálicos y que existen grupos funcionales que son más afines a los iones de metales pesados, como el azufre por el plomo, el zinc por nitrógeno, por citar algunos ejemplos.

Es por ello, que en este estudio se propuso evaluar el potencial del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro como material adsorbente de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) de soluciones acuosas. Dado que es una molécula orgánica con sitios donadores de densidad electrónica, como son nitrógeno y azufre, que pueden quelar a los iones metálicos en estudio.

OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES

Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro de iones de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) en soluciones acuosas.

Objetivos particulares

1. Caracterizar el bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro en el estado sólido usando diferentes técnicas analíticas con el fin de conocer sus propiedades como material.
2. Estudiar la influencia del pH, tiempo de contacto y concentración de metales sobre la capacidad de adsorción del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).
3. Comparar las capacidades de adsorción del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro de los metales en estudio, utilizando modelos cinéticos y de equilibrio previamente establecidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización del material adsorbente en el estado sólido

Para la caracterización del material adsorbente en el estado sólido se utilizaron las técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno, la microscopia electrónica de barrido, la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico.

Adsorción-desorción de nitrógeno. El estudio se llevó a cabo en un analizador automático de área superficial específica, volumen y tamaño de poro, BEL JAPAN modelo BELSOR-MAX-LP. Se obtuvieron los valores del diámetro de poro, área superficial y volumen de poro mediante la adsorción-desorción de N₂, a una temperatura de 77 K. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 473 K durante una hora en atmósfera de nitrógeno. Los datos se analizaron utilizando el método Brunauer Emmett Teller (BET).

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Las micrografías del material adsorbente se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-760 1F de la marca JEOL con un voltaje de aceleración de 5 kV.

Difracción de rayos X en polvo (XRD). El material adsorbente se analizó en un Difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D8 advance con una CuK α ($\lambda = 1.5418$ Å) y con un paso de 0.02°, a un tiempo de paso de 0.5 s. Este análisis se realizó en el intervalo de 2 θ de 3° a 60°. A partir de los patrones de la difracción de rayos X se calculó el tamaño de grano, empleando la ecuación de Debye-Scherrer.

Análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura de descomposición y el porcentaje de fase orgánica se obtuvieron mediante análisis termogravimétrico. Las muestras se calentaron desde 30 hasta 900 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno en un analizador termogravimétrico marca TA INSTRUMENTS modelo DISCOVER.

Estudio del proceso de adsorción del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro

Para evaluar la capacidad de adsorción del material se tomaron en cuenta tres parámetros: pH, tiempo de contacto (cinéticas de adsorción) y concentración inicial de ión metálico (isotermas de adsorción). En la Figura 4 se muestra el diagrama general del procedimiento:

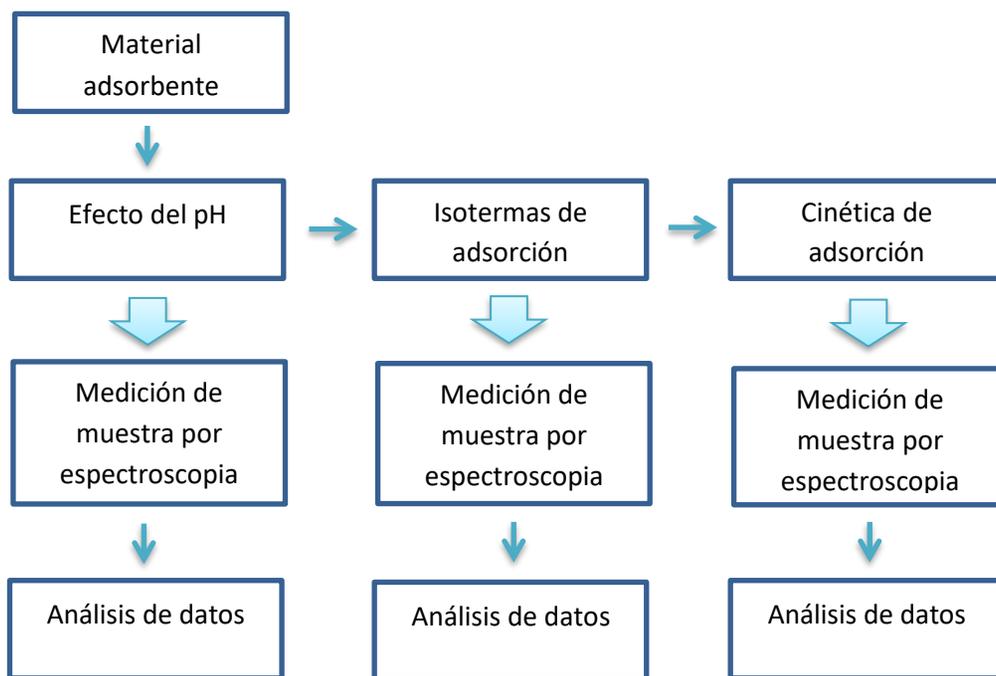


Figura 4. Metodología de los experimentos de adsorción.

Efecto del pH

Para estudiar el efecto del pH en el proceso de adsorción, se preparó una solución de 50 mg/L de cada ión metálico metal pesado con agua destilada. Luego se adicionaron 10 mL de la solución del metal pesado en 10 frascos de vidrio y se ajustó el pH de cada frasco de 1 a 10 con ayuda de soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio (5 M, 1 M y 0.1 M). Posteriormente se tomó 1 mL de cada uno de los frascos y se depositaron en tubos eppendorf, para el análisis de concentración inicial. Después se agregaron 10 mg del adsorbente a cada frasco y se agitaron en un agitador magnético SK-330-Pro a 250 rpm por 24 horas, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Posteriormente, se dejó que sedimentaran las partículas y se recolectó 1 mL del sobrenadante en tubos eppendorf para el análisis de la concentración al equilibrio. Las concentraciones se determinaron mediante espectrofotometría de emisión atómica con plasma de microondas por un equipo de modelo 4200 MP-AES de la marca Agilent technologies. La capacidad de adsorción se determinó utilizando la ecuación 1, citada en la página 22.

Cinética de adsorción

Se prepararon 250 mL de solución acuosa de los iones metálicos de plomo y cadmio, y 125 mL en el caso del zinc a 50 mg/L con agua destilada y se les ajustó el pH al valor de máxima adsorción (observado en la prueba de pH) utilizando soluciones de ácido

clorhídrico e hidróxido de sodio. Después se tomó un mL de muestra como concentración inicial para los iones metálicos de plomo y cadmio, y 0.5 mL en el caso del zinc (tiempo cero). Se pesaron 250 mg del material adsorbente para la evaluación con plomo y cadmio, y 125 mg en el caso del zinc. Luego, se agregaron a las soluciones anteriores, correspondientemente, e inmediatamente se puso en agitación (a 250 rpm) y la medición del tiempo. Se tomaron muestras de la solución (un mL para los iones metálicos de plomo y cadmio, y 0.5 mL en el caso del zinc) a tiempos previamente establecidos (1-1,440 minutos). Las muestras se analizaron por espectrofotometría de emisión atómica con plasma de microondas para determinar la concentración de metal remanente. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudoprimer- y pseudosegundo orden.

Isotermas de adsorción

Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones (10-900 mg/L) de cada ion metálico con agua destilada. Luego, se pusieron 10 mL de las soluciones correspondientes al plomo y cadmio, y 5 ml en el caso del zinc en frascos de vidrio y se ajustaron al pH de máxima adsorción (determinado en la prueba del efecto del pH), utilizando soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Después, se tomó y depositó un mL para la evaluación del plomo y cadmio, y 0.5 mL en el caso del zinc de las soluciones de cada frasco en tubos eppendorf para la determinación de la concentración inicial. Posteriormente, se agregaron 10 mg del material adsorbente a las soluciones acuosas previamente preparadas de plomo y cadmio, y 5 mg en el caso del zinc, y se agitaron a 250 rpm durante 24 horas, a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Al término del tiempo, se separaron las partículas por sedimentación. Se tomaron muestras del sobrenadante para obtener la concentración al equilibrio. Las concentraciones iniciales y finales se determinaron mediante espectrofotometría de emisión atómica con plasma de microondas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material adsorbente en el estado sólido

Para conocer algunas propiedades del material bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro bis(2phSbz), se llevó a cabo un análisis estructural y morfológico haciendo uso de diferentes técnicas analíticas en el estado sólido. El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra que el material consiste de partículas aglomeradas (Figura 5A) y rectangulares de apariencia lisa y tamaño no uniforme (Figura 5B).

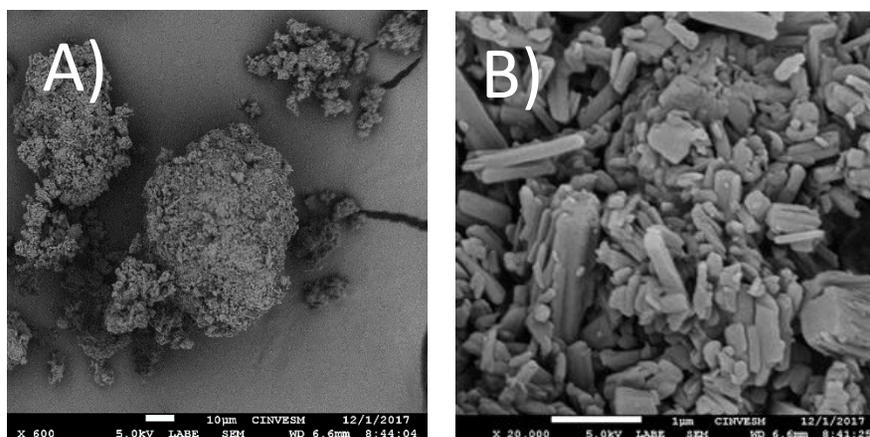


Figura 5. Micrografías con diferentes aumentos del bis(2phSbz). A) 600x y B) 20'000x

Por otro lado, en la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno, se obtuvo una isoterma, Figura 6, que según la clasificación de isotermas de adsorción de la Unión Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), corresponde a un isoterma tipo II, característica de sólidos no porosos o macroporosos. El volumen total del poro encontrado fue de $0.01316 \text{ cm}^3/\text{g}$ y su área superficial BET de $3.55 \text{ m}^2/\text{g}$. Considerando su área superficial, existen mesoporos que probablemente son generados por huecos intersticiales que se forman entre los aglomerados del sólido.

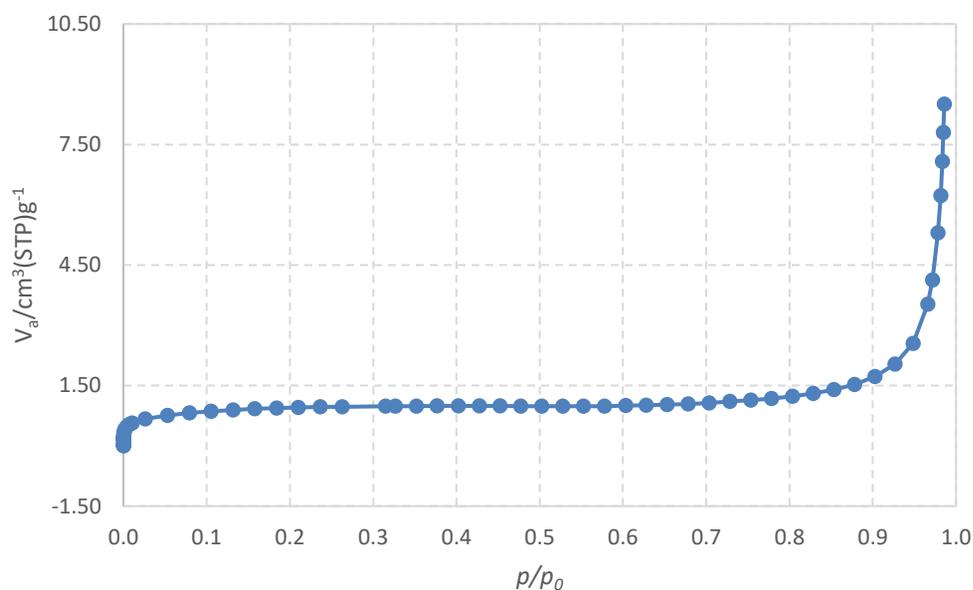


Figura 6. Isotherma de adsorción del bis(2phSbz).

Esto puede ocasionar la existencia de menos sitios en los que pueda interactuar el adsorbente con el adsorbato, como se demostró en un estudio del quitosano, que las variaciones de las micrografías y el área superficial se pueden explicar por la formación de una red tridimensional organizada y eficiente en las cadenas del quitosano, proporcionando así una mayor área superficial. Además, se observó que el quitosano modificado que presentó menor área superficial (el modificado con glicidiltrimetilamonio) tenía una distribución de partículas menos organizada en tamaño y distribución.³⁸

En el análisis del difractograma del bis(2phSbz), Figura 7, se encontró que corresponde a un sólido cristalino, cuyos valores de las distancias interplanares, ángulos de difracción e intensidad (cuentas) son mostradas en la tabla 2.

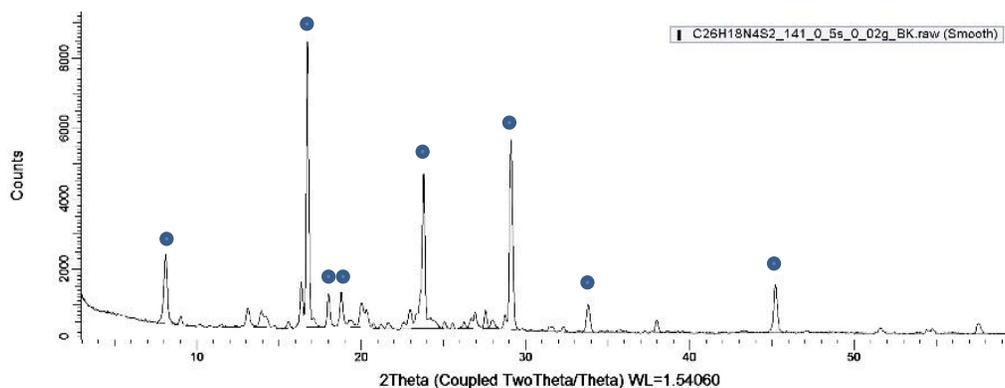


Figura 7. Difractograma del bis(2phSbz).

Tabla 2. Distancia interplanar, ángulo de difracción e intensidad de los picos representativos del difractograma.

Distancia interplanar (nm)	Angulo de difracción (2 θ)	Intensidad
0.54	8.1	2514
0.89	16.73	8833
0.55	18.01	1311
0.52	18.8	1383
0.42	23.78	4866
0.34	29.1	5856
0.29	33.82	992
0.22	45.21	1596

A partir del patrón de difracción de rayos X se calculó el tamaño de grano, empleando la ecuación de Debye-Scherrer, $\tau = K\lambda/B\cos(\theta_B)$, utilizando el pico con ángulo de difracción (2 θ) de 16.73 y 8833 de intensidad, encontrando que su valor del tamaño de grano es de 9.9107 nm.

Como material, es importante conocer la estabilidad térmica para definir los medios en los que puede ser usado, razón por la cual se realizó el análisis termogravimétrico. En el intervalo de temperatura estudiado (ver Figura 8), se observa que el bis(2phSbz) pierde el 95 % de su peso, mostrando un comportamiento de material orgánico. Las pérdidas de peso a temperaturas menores a 130 °C se podrían atribuir a la eliminación de moléculas de disolvente, principalmente agua, adsorbida sobre la superficie por la humedad del ambiente, debido a la pérdida del 2% de su peso total en esa temperatura. Además, hay una primera descomposición a 180 °C en la que se pierde 15% del peso, seguida de otras a los 303 °C con una pérdida de 12% y a los 487 °C en la que se pierde un 66% del peso de la muestra. La tasa más alta de descomposición fue los 777° C, atribuyéndose esta última a un proceso de carbonización.

Al comparar los resultados del TGA del bis(2phSbz) con otros compuestos a base de benzimidazol ya reportados en la literatura se observa que los perfiles de degradación son similares.^{57,58} De forma más específica, la pérdida del 27% de su peso en el rango de 160-303 °C podría ser por la pérdida parcial del benzimidazol, debido a que sucede de forma similar en unas macromoléculas reportadas por Tantry *et al.*, (la Ftalocianina 1,3,4-oxadiazol-2-ilmetil-1H-bencimidazol sustituida con níquel, cobalto y cobre).⁵⁷ La degradación del aminometil benzimidazol en complejos de cobre(II) se reportó en el rango de 653-740 °C.⁵⁸ Por lo anterior, se podría deducir que aproximadamente en este rango de temperatura exista la pérdida de peso ocasiona por el resto de los benzimidazoles que no se habían degradado, debido a la pérdida del 66% de su peso cerca de ese rango de temperatura.

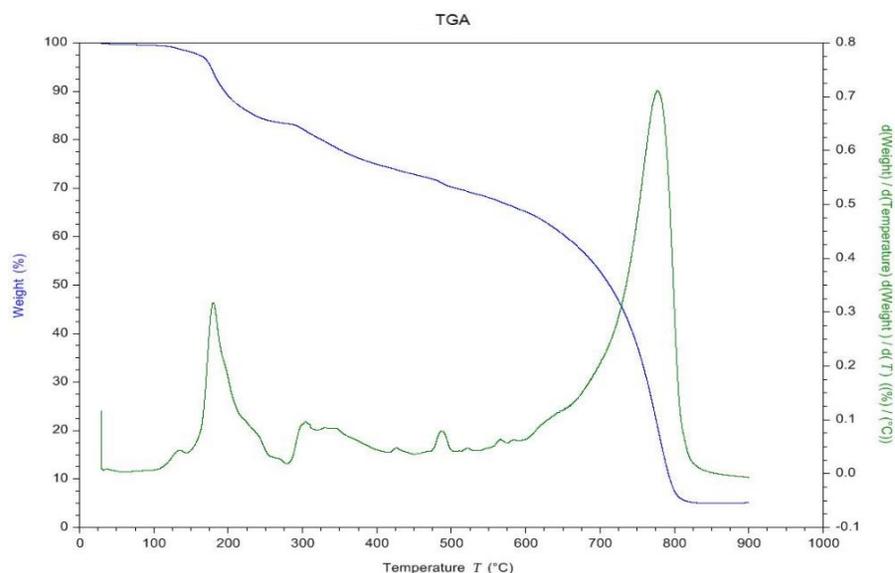


Figura 8. TGA del bis(2phSbz).

Estudio del proceso de adsorción del bis(2phSbz)

La evaluación del potencial de adsorción del bis(2phSbz) de iones metálicos pesados se llevó a cabo a través del pH, tiempo de contacto y de la concentración de los iones de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) en soluciones acuosas.

Analizando la gráfica siguiente, Figura 9, a simple vista, se observan dos tendencias importantes; 1) el ion plomo muestra un comportamiento constante en la capacidad de adsorción en todo el intervalo del estudio de pH, mientras que 2) los iones cadmio y zinc presentan un aumento significativo a partir de pH 4, manteniéndose constante hasta pH 7. Este comportamiento se explica más adelante.

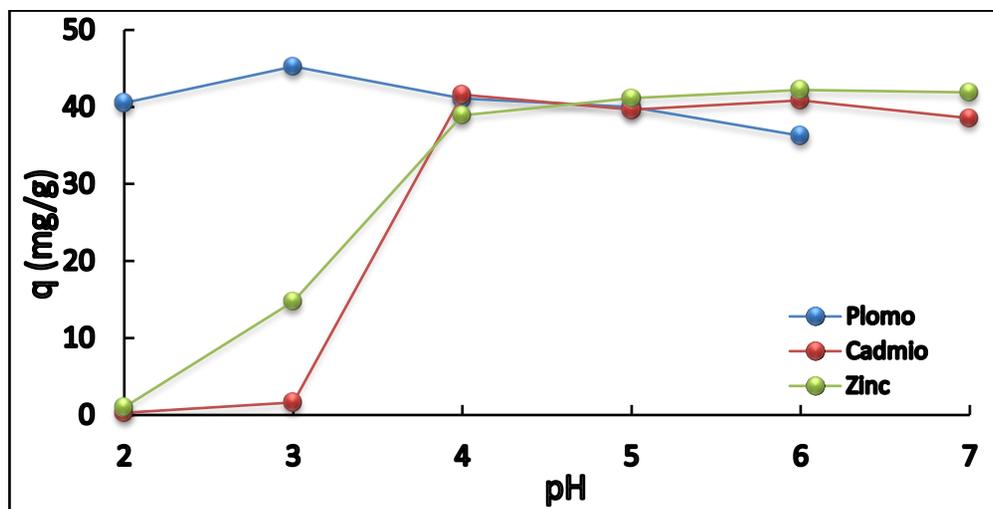


Figura 9. Relación del pH y la capacidad de adsorción del bis(2phSbz) con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).

De forma general, en todas las disoluciones de $\text{pH} = 1$, el ligante bis(2phSbz) se solubiliza, por lo que a este pH no podría ser utilizado como adsorbente. Asimismo, a pH básicos se observó la precipitación de los iones metálicos por formación de los hidróxidos respectivos, por lo que no están disponibles para la adsorción. Este tipo de comportamiento ya ha sido observado en otros estudios de adsorción, donde se describe el mismo efecto, ocasionado por la dificultad del hidróxido metálico(II) de liberar al ion metálico(II) correspondiente.^{42,59}

Las capacidades máximas de adsorción (q) se obtuvieron en el rango de pH de 4 a 6 para los tres iones metálicos y los valores fueron de 45.26 mg/g para plomo(II) y 41.59 mg/g para cadmio(II) y 42.21 mg/g para zinc(II). Sus porcentajes máximos de adsorción de 99.43%, 91.79% y 91.49%, en ese mismo orden, Figura 10.

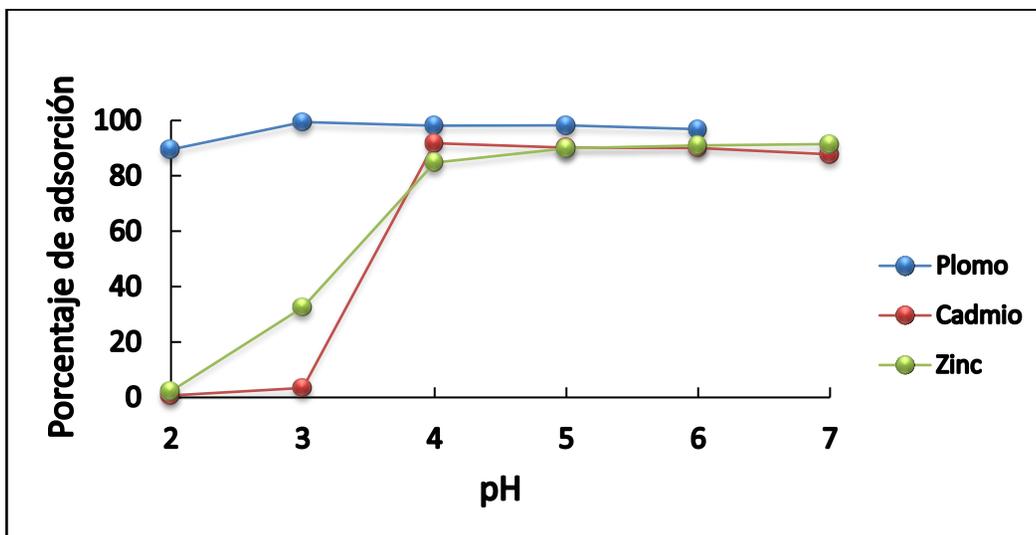


Figura 10. Porcentaje de adsorción de los iones metálicos en relación al pH del bis(2phSbz) con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).

En el caso de los iones de Zn^{2+} y Cd^{2+} , las bajas capacidades de adsorción y los bajos porcentajes de adsorción observadas a $\text{pH} < 4$, puede deberse a la presencia de los iones hidronio que compiten con los metales por los sitios de adsorción del ligante, como se reportó en la literatura en el estudio que se hizo de la protonación del bis(2phSbz).⁴⁸ Además, este tipo de comportamiento se observó en materiales como la vermiculita intercambiadora de Na^+ , y una versión suya modificada con clorhidrato de cisteamina y el MOF-5 y su versión funcionalizada con grupos tiol, el HS-mSi@MOF-5.^{59,60}

Una posible explicación de las variaciones de la capacidad y porcentajes de remoción, siendo mayor adsorción por el plomo seguida por el cadmio y el zinc, en la cual se observa una tendencia similar a su radio atómico, $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$, que de acuerdo a la teoría de ácidos y bases duros y suaves de Pearson,⁶¹ el azufre al ser una base blanda y el plomo(II) un ácido blando, tienden a unirse con mayor facilidad. Razón por la cual, en el plomo(II) el pH no influye tanto, debido a su gran afinidad por el azufre. Existen otros materiales con azufre que han reportado la afinidad de los iones de metales pesados a grupos funcionales que contienen azufre, como en el estudio de las

microesferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ funcionalizadas con tiol, en el cual se obtuvo porcentajes de remoción de plomo y mercurio entre el 85% y 95% en un rango amplio de pH y en el estudio del MOF Thiol-HKUST-1, que mostro aproximadamente el 100% de remoción, atribuyéndose los resultados en ambos estudios a las interacciones entre los grupo tioles y los iones de plomo y mercurio, correspondientemente.^{62,63}

Por lo anterior, se puede deducir que el pH juega un papel importante en el proceso de adsorción de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) por el bis(2phSbz), siendo la máxima adsorción en el rango de pH de 4 a 6 para los iones metálicos. Por lo tanto, se eligió el pH 5 para los experimentos subsiguientes, con el fin de evitar la precipitación de los iones metálicos y la protonación del disulfuro.

Cinéticas de adsorción

En la evaluación de la cinética de adsorción del bis(2phSbz) con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II), se observó que el tiempo para alcanzar el equilibrio varía dependiendo del ion metálico empleado, observándose un menor tiempo con el plomo, seguido por el cadmio y por último el zinc, lo cual puede observarse en la figura 11 a) y más fácilmente observable en la b). Además, se obtuvo que entre los primeros 10 minutos el bis(2phSbz) adsorbió arriba del 90% del plomo presente en la muestra, llegando prácticamente al equilibrio. Respecto a la adsorción de cadmio, se observó que llega al estado de equilibrio aproximadamente a los cuarenta y cinco minutos. En cuanto a la adsorción de zinc, se observó que necesita mas de noventa minutos para alcanzar el equilibrio.

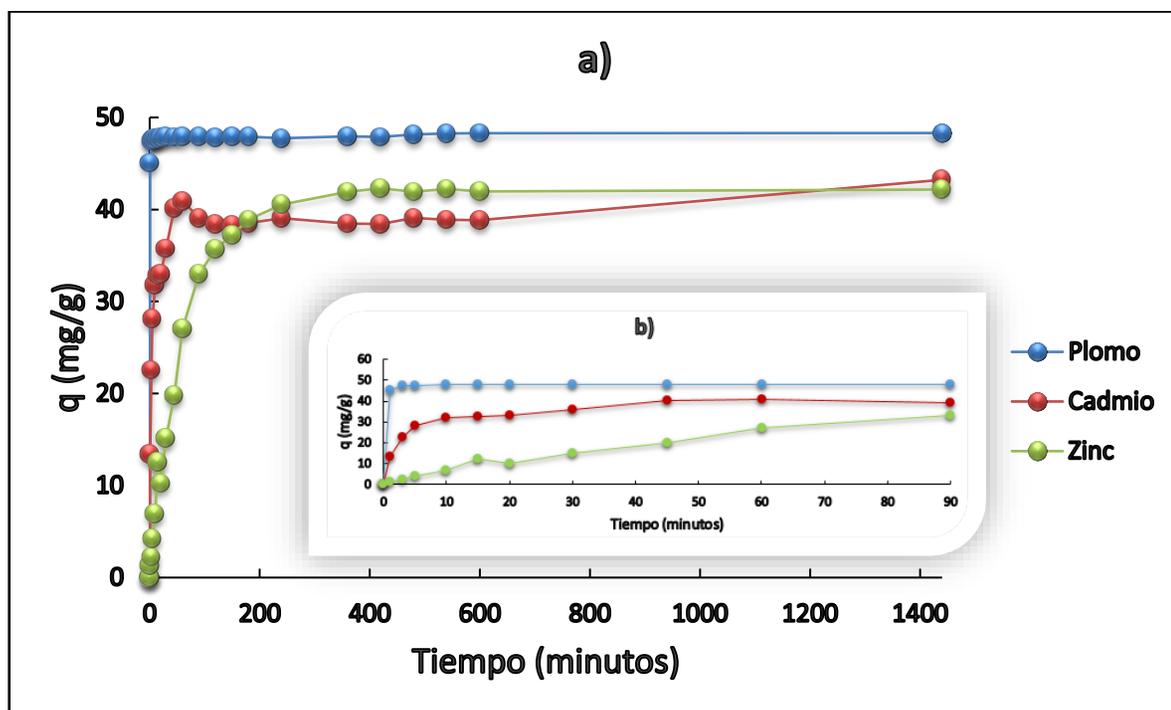


Figura 11. Resultados de la adsorción de plomo(II), cadmio(II) y zinc(II) en la evaluación de las cinéticas del bis(2phSbz).

Se probaron dos modelos de cinéticas de adsorción con los datos obtenidos en la ecuación 4 y 5. Sin embargo, basándose en los coeficientes de determinación entre los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para los iones de metal pesado plomo, cadmio y zinc, el modelo de pseudo segundo orden resulto ser más adecuado que el modelo de pseudo primer orden, para los tres iones metálicos. Los resultados del ajuste están dados en la tabla 3.

Tabla 3. Coeficientes de determinación y constantes de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la adsorción del zinc(II), cadmio(II) y plomo(II) por el bis(2phSbz).

Ion metálico	Modelo Cinético de Pseudo primer orden			Modelo Cinético de Pseudo segundo orden		
	r^2	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	r^2	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{min}^{-1})$
Zinc(II)	0.5240	25.930	0.00030	0.9986	43.860	0.0285
Cadmio(II)	0.5358	10.851	0.00034	0.9966	42.190	0.0775
Plomo(II)	0.0937	1.9500	0.00039	1.0000	48.080	5.6216

Como se puede apreciar en el anexo 1, la linealidad de las gráficas comprueba el ajuste del modelo de pseudo segundo orden para los iones de metales pesados de plomo, cadmio y zinc. En caso contrario, se observó que el ajuste del modelo de pseudo primer orden no consigue formar una línea recta para los iones de metales pesados, como se muestra en el anexo 2.

Respecto a los resultados en el tiempo de contacto, se observó de acuerdo a la aplicación de los modelos cinéticos, que el proceso de adsorción se da a través de la quimisorción, debido a que los resultados en la cinética de pseudo segundo orden fueron los que se ajustaron mejor, indicando que el mecanismo que controla principalmente la adsorción es la unión química entre el adsorbato y el adsorbente. Lo cual coincide con los resultados obtenidos de otros materiales que poseen grupos funcionales con azufre y nitrógeno. Como el MOF Cu-MOFs/Fe₃O₄ que posee grupos funcionales con nitrógeno, el cual fue evaluado con plomo(II) y cuyo mecanismo de adsorción fue descrito por la quimisorción, descrita por la cinética de pseudo segundo orden.⁴³ De igual manera, un MOF funcionalizado con grupos tiol, fue utilizado para la remoción de plomo(II) y cadmio(II), obteniéndose que la adsorción se realizaba por quimisorción, debido a que los datos obtenidos se ajustaron mejor al modelo cinético de pseudo segundo orden.⁵⁹ Además de que otros materiales probados con zinc(II) y cadmio(II) que poseen grupos funcionales con nitrógeno o azufre han sido reportados por ajustarse mejor a la cinética de pseudo segundo orden, describiendo así una adsorción por quimisorción.⁶⁴⁻⁶⁶

Isotermas de adsorción

Se observó que las capacidades de adsorción en el equilibrio del bis[2-(1H-benzimidazol-2-il)fenil]disulfuro con los iones de metales pesados incrementa considerablemente con el aumento de su concentración inicial en la solución, sin embargo, en el caso del zinc(II) se llega a una fase de equilibrio en la cual la capacidad de adsorción no cambia o cambia poco con el aumento de la concentración inicial, como se muestra en la figura 15c. Lo

cual puede ser ocasionar por la saturación del ion metálico en los sitios activos de adsorción en la superficie del material, como se atribuyó a un MOFs evaluado con plomo(II).⁶⁷ Además, a partir de la pendiente inicial se puede sugerir que todas las isotermas corresponde a la clase L de acuerdo con la clasificación de Giles, en la cual se explica que la formación de la región plana del gráfico es por la formación de una monocapa cuando la adsorción alcanza la saturación. En la figura 12 y 13 se observan las gráficas de las isotermas.

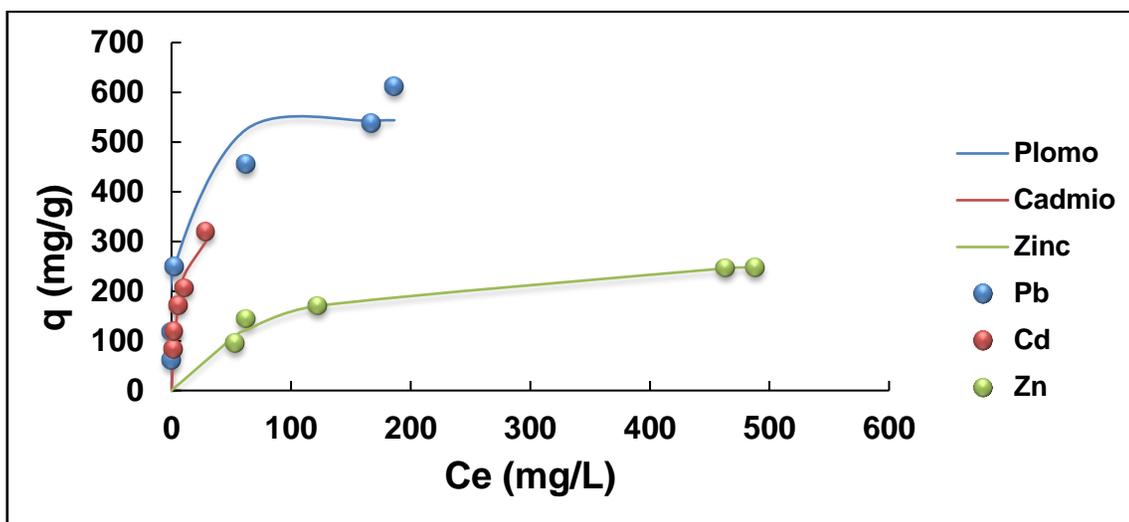


Figura 122. Isotermas de adsorción del bis(2phSbz) y su correspondiente curva modelada del modelo de equilibrio de Langmuir con plomo(II), cadmio(II) y zinc(II). Curva teórica (—), y datos experimentales (●).

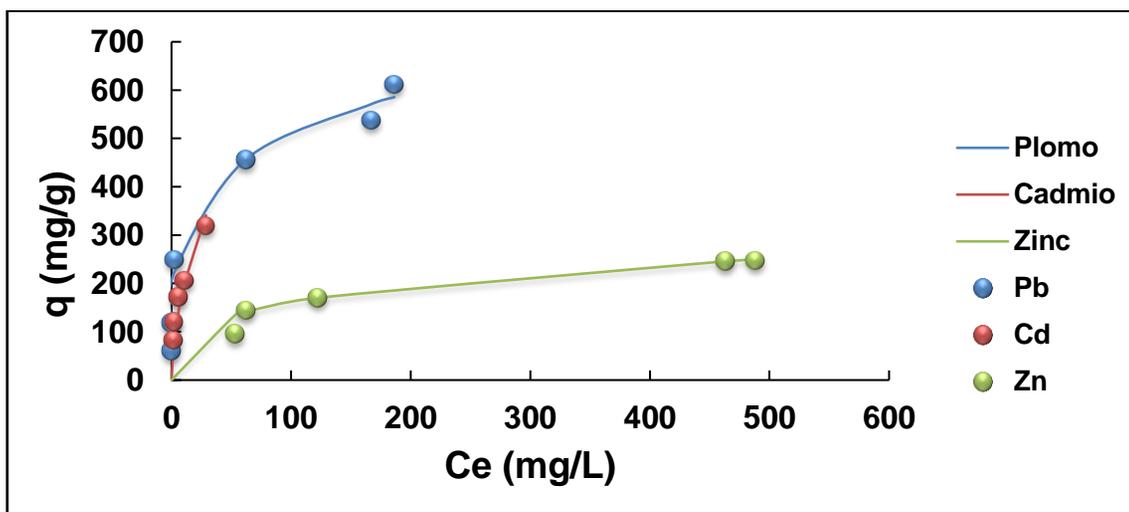


Figura 133. Isotermas de adsorción del bis(2phSbz) y su correspondiente curva modelada del modelo de equilibrio de Freundlich con plomo(II), cadmio(II) y con zinc(II). Curva teórica (—), y datos experimentales (●).

Se probaron dos modelos de equilibrio con los datos obtenidos de las pruebas de isotermas aplicando las formas lineales de ecuaciones de Langmuir y Freundlich, a partir de las ecuaciones 2 y 3, para determinar las características de la adsorción que se describe con dichos modelos de equilibrio. Sin embargo, basándose en los coeficientes de correlación entre los modelos de equilibrio que se muestra en la tabla 4, el modelo de Langmuir resulto ser el más adecuado que el modelo Freundlich, lo que indica que los sitios activos de adsorción son energéticamente iguales, lo cual coincide con otros resultados de algunos materiales evaluados por los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich que poseen grupos funcionales con nitrógeno y azufre.^{59,66,68}

A través de la optimización por medio de un ajuste por mínimos cuadrados del solver en el programa de Excel, se obtuvo el ajuste de las constantes obtenidas en los modelos de equilibrio durante la elaboración de la curva de las isotermas teóricas de Langmuir y Freundlich, las cuales se muestran en la tabla 4. En la figura 15 y 16 se muestra las curvas teóricas de las isotermas obtenidas por la optimización.

Tabla 4. Constantes ajustadas de los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich de la adsorción del bis(2phSbz) con el zinc(II), cadmio(II) y plomo(II).

Ion metálico	Langmuir			Freundlich		
	r^2	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	r^2	n	$K_F(\text{L/g})$
Zinc(II)	0.9659	292.3659	0.0114	0.7432	3.6255	45.2168
Cadmio(II)	0.9305	362.9403	0.1636	0.9103	1.8263	54.1310
Plomo(II)	0.9444	553.4000	0.3007	0.7639	4.42	179.4053

Por los valores obtenidos de las constantes en el modelo de equilibrio descrito por Langmuir, se observó que existe una mayor afinidad (K_L) y capacidad de adsorción (q_m) por el plomo(II), seguida por el cadmio(II) y por último el zinc(II). La mayor capacidad de adsorción y afinidad presentada para el plomo y cadmio, podría ser explicada por el principio de ácidos y bases duras y blandas, debido a que los iones metálicos grandes con baja electronegatividad y una alta polarizabilidad, como el plomo(II) y el cadmio(II) se clasifican como ácidos blandos, los cuales poseen afinidad por las bases blandas como el grupo azufrado, debido a que estos puede formar centros donadores que son altamente polarizables y capaces de interactuar con gran afinidad con los orbitales de capa baja de los ácidos blandos, ocasionando así la afinidad entre el ácido y base blanda, como se comentó en un estudio de la adsorción de plomo(II) y mercurio(II).⁶⁸ Aunado a esto, el mismo principio de ácidos y bases duras y blandas podría explicar la mayor afinidad y capacidad de adsorción para el plomo, ya que el plomo se considera un ácido más blando que el cadmio, por lo cual tendría mayor afinidad por los grupos azufrados del material evaluado.

Por otra parte, también se podría explicar la diferencia de la capacidad de adsorción y la afinidad entre el plomo y el cadmio por la energía de hidratación que presentan, ya que la energía de hidratación que posee el plomo(II) es menor la del cadmio(II) y los metales pesados con menor energía de hidratación son separados más fácilmente de las moléculas de agua y pasan a ser iones descubiertos que luego pueden interactuar con la superficie del material evaluado, como se mencionó en un estudio de adsorción con plomo(II), cadmio(II), cobre(II) y cromo(III).⁶⁹

En cuanto a la baja afinidad y capacidad de adsorción del zinc(II), probablemente se debe a la hidratación que presenta, debido a que la adsorción de una superficie sólida en un medio acuoso debe superar una barrera de energía para el intercambio de las esferas de hidratación.⁷⁰ Con respecto a esto, el zinc en comparación con los otros dos iones metálicos evaluados presenta mayor hidratación por tener un mayor potencial iónico, lo que causa una disminución en su cantidad adsorbida por el material propuesto, como se comentó en un estudio de adsorción con los iones de mercurio(II), plomo(II), cadmio(II) y zinc(II).⁷¹

CONCLUSIONES

Se encontró que el bis(2phSbz) es un sólido cristalino de tamaño de grano de 9.9107 nm que consiste de partículas aglomeradas, rectangulares y de tamaño no uniforme, carentes tanto de porosidad como rugosidad, así como de una estructura que favorece una elevada área superficial. El bis(2phSbz) es capaz de adsorber iones metálicos a partir de soluciones acuosas que, entre los iones estudiados, presenta mayor afinidad y capacidad de adsorción en el orden $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Las cinéticas se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden, indicando una quimisorción. Los sitios activos de adsorción fueron energéticamente iguales, de acuerdo al modelo de Langmuir. Por lo anterior, se puede decir que por su estructura química, el bis(2phSbz) puede ser un buen material adsorbente, siendo más importante la afinidad química del adsorbente por los iones metálicos que las propiedades superficiales o morfológicas.

REFERENCIAS

- (1) Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente. http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/ima/menuitem.5893969315ab596f7bbe6c6f5510e1ca/?vgnnextoid=8b287938ead11210VgnVCM1000001325e50aRCRD&vgnnextchannel=6448958a8551b210VgnVCM2000000624e50aRCRD&lr=lang_es (accessed Aug 30, 2019).
- (2) UNESCO. <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/industry/> (accessed Aug 30, 2019).
- (3) Aguamarket. <http://www.aguamarket.com/tema-interes.asp?id=79&tema=> (accessed Aug 30, 2019).
- (4) Koshland Science Museum. <https://www.koshland-science-museum.org/water/html/es/Treatment/Industrial-Pollution.html> (accessed Sep 25, 2017).
- (5) Tejada, T. C.; Villabona, O. Á.; Garcés, J. L. Adsorción de Metales Pesados En Aguas Residuales Usando Materiales de Origen Biológico. *Tecno Lógicas* **2015**, *18*, 34, 109–123.
- (6) Londoño, F. L. F.; Londoño, M. P. T.; Muñoz, G. F. G. Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotechnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial* **2016**, *14*, 2, 145.
- (7) Salazar, C. C. A.; Villalobos, P. M. Characterization and Surface Reactivity of Natural and Synthetic Magnetites: II. Adsorption of Pb(II) and Zn(II). *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2017**, *33*, 1, 165–176.
- (8) López, T. L. L. Estudio de Complejos Metálicos Con Ligandos de Interés Biológico. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la plata, Buenos Aires, Argentina, Octubre 2016.
- (9) Nikolić, R.; Krstić, N.; Jovanović, J.; Kocić, G.; Cvetković, T. P.; Radosavljević, S. N. Monitoring the Toxic Effects of Pb, Cd and Cu on Hematological Parameters of Wistar Rats and Potential Protective Role of Lipoic Acid and Glutathione. *Toxicol. Ind. Health* **2015**, *31*, 3, 239–246.
- (10) Rubio, C.; González, W. D.; Izquierdo, R. E. M.; Revert, C.; Rodríguez, I.; Hardisson, A. El Zinc: Oligoelemento Esencial. *Nutr. Hosp.* **2007**, *22*, 1, 101–107.
- (11) Habila, M. A.; Yilmaz, E.; Althman, Z. A.; Soylak, M. Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Multivariate Optimization for Separation-Enrichment of Traces Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *37*, 306–311.
- (12) Soylak, M.; Yilmaz, E. Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Lead as Pyrrolidinedithiocarbamate Chelate Prior to Its Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Desalination* **2011**, *275*, 1–3, 297–301.
- (13) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 3, 407–418.
- (14) Lavado, M. C.; Sun, K. M. R.; Bendejú, S. Adsorción De Plomo De Efluentes Industriales Usando Carbones Activados Con H₃Po₄. *Rev Soc Quím Perú.* **2010**, *76*, 2, 165–178.
- (15) Lara, J.; Tejada, C.; Villabona, Á.; Arrieta, A.; Conde, C. G. Adsorción de Plomo y Cadmio En Sistema Continuo de Lecho Fijo Sobre Residuos de Cacao. *Rev. ION.* **2016**, *29*, 2, 113–124.

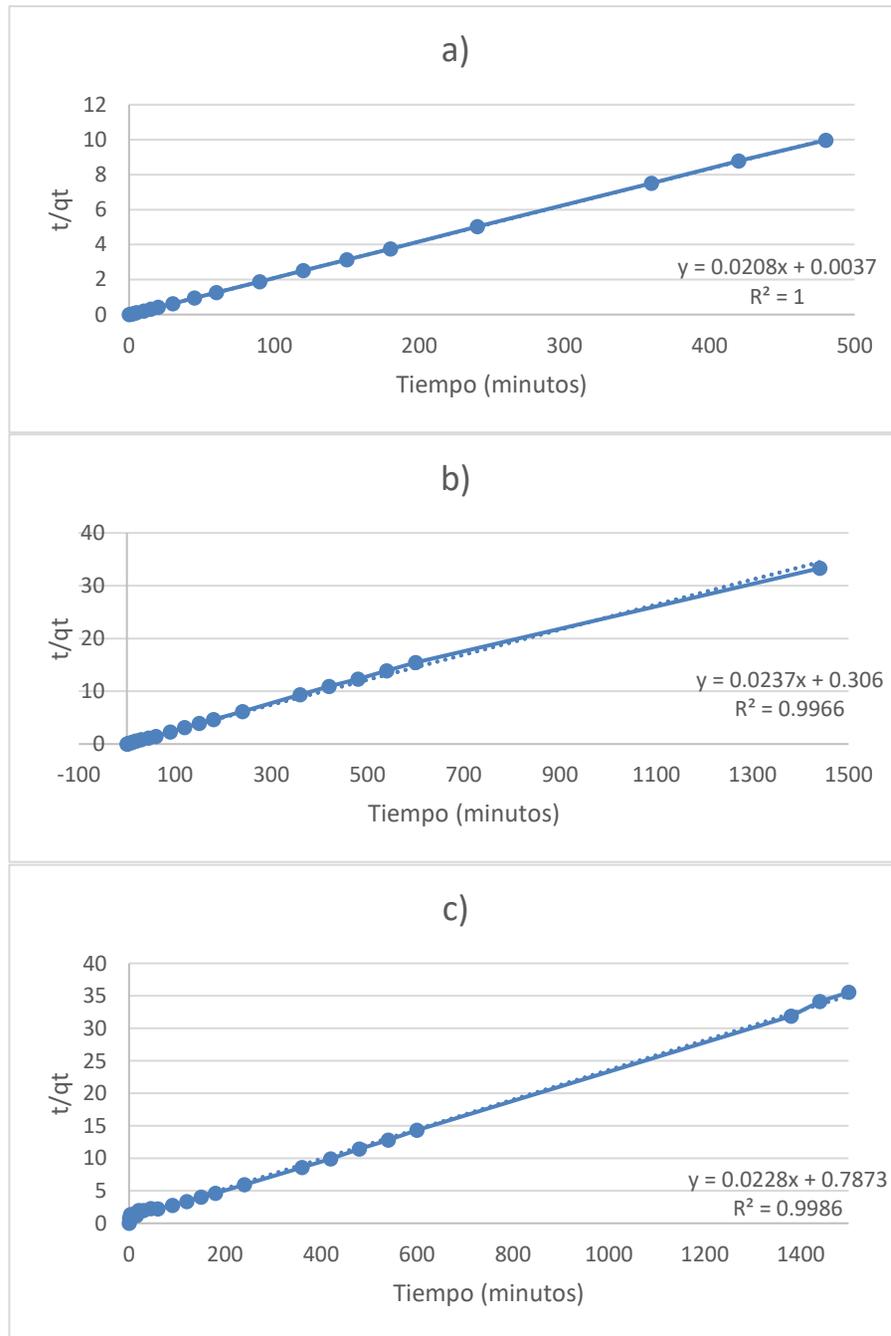
- (16) Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A. Chemical Precipitation of Lead from Lead Battery Recycling Plant Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 6, 1579–1582.
- (17) Alyüz, B.; Veli, S. Kinetics and Equilibrium Studies for the Removal of Nickel and Zinc from Aqueous Solutions by Ion Exchange Resins. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 1–3, 482–488.
- (18) Li, X.; Zeng, G. M.; Huang, J. H.; Zhang, C.; Fang, Y. Y.; Qu, Y. H.; Luo, F.; Lin, D.; Liu, H. L. Recovery and Reuse of Surfactant SDS from a MEUF Retentate Containing Cd²⁺ or Zn²⁺ by Ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* **2009**, *337*, 1–2, 92–97.
- (19) Dialynas, E.; Diamadopoulou, E. Integration of a Membrane Bioreactor Coupled with Reverse Osmosis for Advanced Treatment of Municipal Wastewater. *Desalination* **2009**, *238*, 1, 302–311.
- (20) Pang, F. M.; Kumar, P.; Teng, T. T.; Omar, A. K. M.; Wasewar, K. L. Removal of Lead, Zinc and Iron by Coagulation-Flocculation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2011**, *42*, 5, 809–815.
- (21) Esquivel, M. D. M. Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de Materiales Periódicos Mesoporosos Organosilícicos. Tesis de Doctorado, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, Abril 2011.
- (22) Calvi, A.; Ferrari, A.; Sbuelz, L.; Goldoni, A.; Modesti, S. Recognizing Physisorption and Chemisorption in Carbon Nanotubes Gas Sensors by Double Exponential Fitting of the Response. *Sensors* **2016**, *16*, 5, 731.
- (23) Xiong, W.; Peng, J.; Hu, Y. Use of X-Ray Absorption near Edge Structure (XANES) to Identify Physisorption and Chemisorption of Phosphate onto Ferrihydrite-Modified Diatomite. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 1, 528–532.
- (24) Leyva, R.; Flores, J. V.; Díaz, P. E.; Berber, M. S. Adsorción de Cromo (VI) En Solución Acuosa Sobre Fibra de Carbón Activado. *Inf. Tecnol.* **2008**, *19*, 5, 27–36.
- (25) Prasetyo, I. Removal of Toxic Metals from Aqueous Solutions by Biosorption. Tesis de Maestría, Universidad de McGill, Montreal, Canadá, Marzo 1992.
- (26) Ergene, A.; Ada, K.; Tan, S.; Katircioğlu, H. Removal of Remazol Brilliant Blue R Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Immobilized Scenedesmus Quadricauda: Equilibrium and Kinetic Modeling Studies. *Desalination* **2009**, *249*, 3, 1308–1314.
- (27) Belhachemi, M.; Addoun, F. Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Methylene Blue onto Activated Carbons. *Appl. Water Sci.* **2011**, *1*, 3–4, 111–117.
- (28) Karahan, S.; Yurdakoç, M.; Seki, Y.; Yurdakoç, K. Removal of Boron from Aqueous Solution by Clays and Modified Clays. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 1, 36–42.
- (29) Gregorio, C. y Pierre, M. B. Traitement et Épuration Des Eaux Industrielles Polluées. Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation Chimique, Presse universitaire de Franche-Comté, 2007.
- (30) Cruz, M. T. N. Evaluación de Las Propiedades de Adsorción de Boro de Materiales Híbridos TiO₂-Glucamina y SiO₂-Glucamina En Medios Acuosos. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma De Yucatán, Mérida, México, Mayo 2014.
- (31) Tobalina, R. C. Adsorción de Boro Por Medio de Perlas de Alganito. Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Cataluña, Cataluña, España, Junio 2009.
- (32) Murillo, Y. S.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Determinación de La Cinética de Adsorción de 2,4-Dinitrofenol En Carbonizado de Hueso Bovino Por Espectrofotometría Uv-Vis. *Rev. Colomb. Quim.* **2011**, *40*, 1, 91–103.
- (33) Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment; Fundamentals, Processes*

- and Modeling*; Gruyter, D.: Dresde, 2012; pp 11, 25 y 34.
- (34) Chen, T.; Zhang, C.; Qin, Y.; Yang, H.; Zhang, P.; Ye, F. Preparation of Cationic MOFs with Mobile Anions by Anion Stripping to Remove 2,4-D from Water. *Materials (Basel)*. **2017**, *10*, 8, 879.
 - (35) Tokaloğlu, Ş.; Yavuz, E.; Demir, S.; Patat, Ş. Zirconium-Based Highly Porous Metal-Organic Framework (MOF-545) as an Efficient Adsorbent for Vortex Assisted-Solid Phase Extraction of Lead from Cereal, Beverage and Water Samples. *Food Chem.* **2017**, *237*, 707–715.
 - (36) Cuchimaque, C. L.; Vargas, L. Y. F.; Ríos, C. A. R. Fe and Mn Retention in Natural Water by Adsorption-Oxidation on Clinoptilolite. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **2013**, *66*, 24–44.
 - (37) Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 317–331.
 - (38) Navarro, A. E.; Manrique, Á.; Iparraguirre, E.; Díaz, C.; Jacinto, C.; Cuizano, N.; Llanos, B. P. Síntesis y Caracterización de Quitosano Cuaternario Nativo y Reticulado En Polvo Para Su Aplicación En La Adsorción de Aniones Metálicos. *Rev. Soc. Quím. Perú* **2010**, *76*, 4, 313–321.
 - (39) Dujardin, M. C.; Cazé, C.; Vroman, I. Ion-Exchange Resins Bearing Thiol Groups to Remove Mercury. Part 1: Synthesis and Use of Polymers Prepared from Thioester Supported Resin. *React. Funct. Polym.* **2000**, *43*, 1, 123–132.
 - (40) Soleimani, B.; Taghavi, M.; Ghaemy, M. Synthesis , Characterization and Heavy Metal Ion Adsorption Behavior of Imidazole-Based Novel Polyamides and Polyimides. *J. Mex. Chem. Soc.* **2017**, *61*, 3, 229–240.
 - (41) Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A. Chemical Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage. *Water Res.* **2002**, *36*, 19, 4757–4764.
 - (42) Samadi, N.; Hasanzadeh, R.; Rasad, M. Adsorption Isotherms, Kinetic, and Desorption Studies on Removal of Toxic Metal Ions from Aqueous Solutions by Polymeric Adsorbent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 11, 1–13.
 - (43) Shi, Z.; Xu, C.; Guan, H.; Li, L.; Fan, L.; Wang, Y.; Liu, L.; Meng, Q.; Zhang, R. Magnetic Metal Organic Frameworks (MOFs) Composite for Removal of Lead and Malachite Green in Wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *539*, 382–390.
 - (44) Gandara, F. Metal-Organic Frameworks: Nuevos Materiales Con Espacios Llenos de Posibilidades. *An. la Real Soc. Española Quím.* **2012**, *108*, 3, 190–196.
 - (45) Pan, B.; Zhang, Q.; Du, W.; Zhang, W.; Pan, B.; Zhang, Q.; Xu, Z.; Zhang, Q. Selective Heavy Metals Removal from Waters by Amorphous Zirconium Phosphate: Behavior and Mechanism. *Water Res.* **2007**, *41*, 14, 3103–3111.
 - (46) Samadi, N.; Ansari, R.; Khodavirdilo, B. A Suitable Method for Removing of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Proper Copolymer and Its Derivations. *Eurasian J. Anal. Chem.* **2018**, *13*, 2.
 - (47) Esparza, R. A.; González, G. G.; Mijangos, E.; Peña, H. A.; López, S. H.; Flores, P. A.; Contreras, R.; Barba, B. N. Coordination Chemistry of a Bis(Benzimidazole) Disulfide: Eleven Membered Chelate Ring in Cobalt(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Halide Compounds; Oxidative Disulfide Cleavage When Coordinated to Nickel(II). *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 27, 6302–6309.
 - (48) Esparza, R. A.; Peña, H. A.; Hernández, D. J.; Flores, P. A.; Contreras, R. Effect of Weak Sulfur Interactions and Hydrogen Bonds in the Folded or Unfolded Conformation of Bis[2-(1H-Benzimidazol-2-Yl)Phenyl]Disulfide Derivatives. *Cryst.*

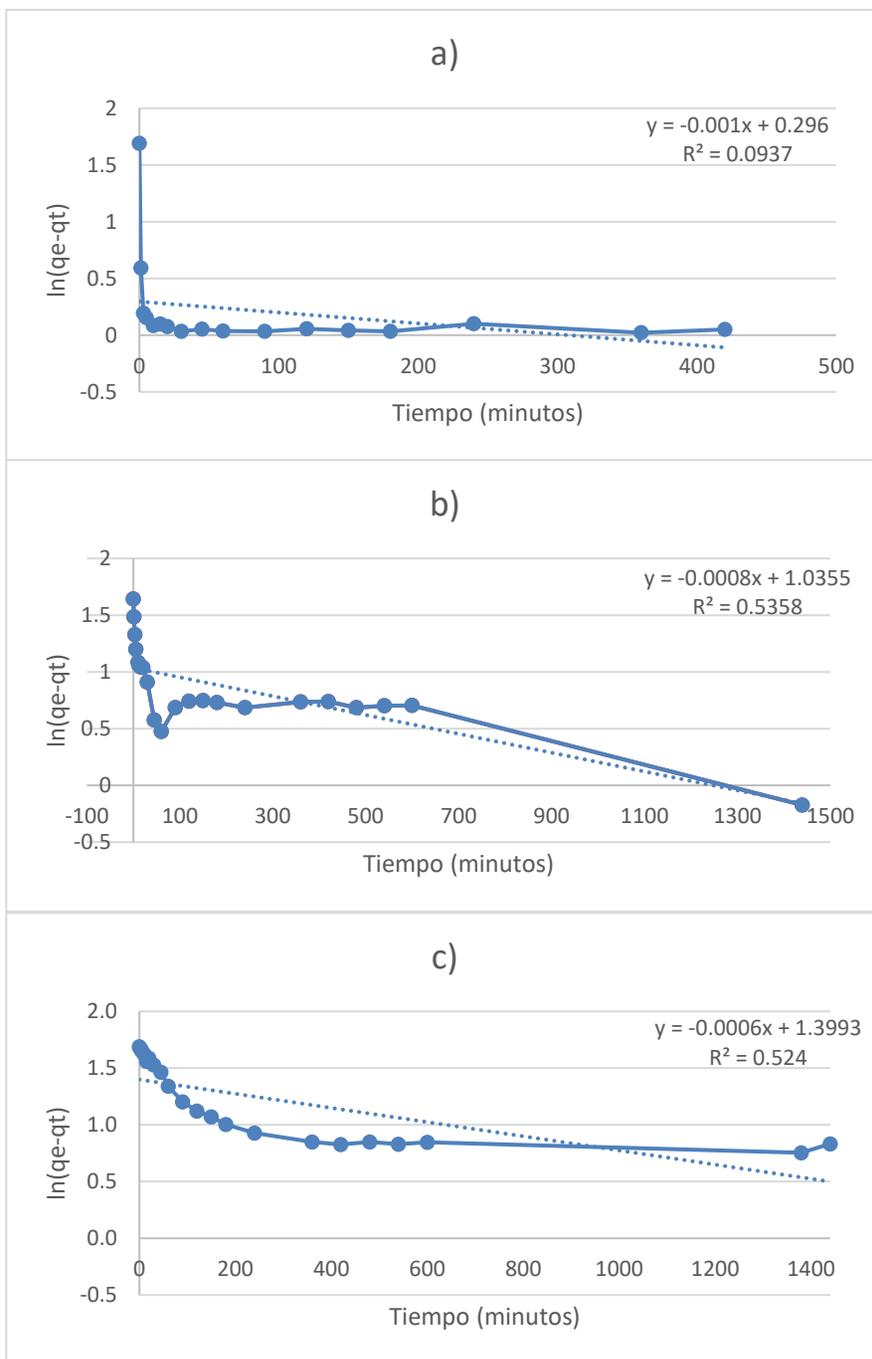
- Growth Des.* **2007**, 7, 10, 2031–2040.
- (49) Vargas, R. Y. M.; Gómez, V. V.; Vázquez, L. E.; García, B. A.; Aguilar, S. G.; Murrieta, S. H.; Salmón, M. Caracterización Espectroscópica, Química y Morfológica y Propiedades Superficiales de Una Montmorillonita Mexicana. *Rev. Mex. Ciencias Geológicas* **2008**, 25, 1, 135–144.
- (50) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 4, 603–619.
- (51) Betancourth, G. D.; Gómez, C. J. F.; Mosquera, J. C.; Tirado, M. L. Análisis Por Difracción de Rayos x de Rocas Provenientes de Región Esmeraldífera. *Sci. Tech.* **2010**, 16, 44, 257–260.
- (52) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5a ed.; McGrawHill: Madrid, 2001; pp 315, 577, 578, 592, 593, 604 y 864.
- (53) Hargreaves, J. S. J. Some Considerations Related to the Use of the Scherrer Equation in Powder X-Ray Diffraction as Applied to Heterogeneous Catalysts. *Catal. Struct. React.* **2016**, 2, 1–4, 33–37.
- (54) Mercy, S. D. E. Estudio Cinético de La Adsorción de Cd(II) Sobre Hojuelas y Perlas de Gel de Quitosano. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México, Mayo 1999.
- (55) Critter, S. A. M.; Airoidi, C. Thermal Analysis of Brazilian Tropical Soils Originating from Different Sources. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 7, 1250–1258.
- (56) Guggenheim, S.; Koster, V. G. A. F. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis. *Clays Clay Miner.* **2001**, 49, 5, 433–443.
- (57) Tantry, R. N.; Jathi, K.; Harish, M. N. K.; Angadi, S. A. R.; Chinnagiri, K. K. T. Synthesis, Spectral and Thermal Degradation Kinetics Studies of Benzimidazole Substituted Metal Phthalocyanine through Oxadiazole Bridge (M=Co,Ni,Cu). *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, 3, 11, 36–46.
- (58) Song, W. J.; Cheng, J. P.; Jiang, D. H.; Guo, L.; Cai, M. F.; Yang, H. B.; Lin, Q. Y. Synthesis, Interaction with DNA and Antiproliferative Activities of Two Novel Cu(II) Complexes with Schiff Base of Benzimidazole. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 121, 70–76.
- (59) Zhang, J.; Xiong, Z.; Li, C.; Wu, C. Exploring a Thiol-Functionalized MOF for Elimination of Lead and Cadmium from Aqueous Solution. *J. Mol. Liq.* **2016**, 221, 43–50.
- (60) Do Nascimento, F. H.; Souza, D. M. de C.; Masini, J. C. Evaluation of Thiol-Modified Vermiculite for Removal of Hg(II) from Aqueous Solutions. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 124–125, 227–235.
- (61) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 22, 3533–3539.
- (62) Ke, F.; Jiang, J.; Li, Y.; Liang, J.; Wan, X.; Ko, S. Highly Selective Removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ by Thiol-Functionalized Fe₃O₄ @metal-Organic Framework Core-Shell Magnetic Microspheres. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 413, 266–274.
- (63) Kobielska, P. A.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Nayak, S. Metal-organic Frameworks for Heavy Metal Removal from Water. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 358, 92–107.
- (64) Wang, K.; Gu, J.; Yin, N. Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) Using NH₂-Functionalized Zr-MOFs via Rapid Microwave-Promoted Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 7, 1880–1887.

- (65) Jiang, L.; Li, S.; Yu, H.; Zou, Z.; Hou, X.; Shen, F.; Li, C.; Yao, X. Amino and Thiol Modified Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Simultaneous Removal of Lead, Zinc and Phenol from Aqueous Solutions. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *369*, 398–413.
- (66) Martin, P. P.; Agosto, M. F.; Bengoa, J. F.; Fellenz, N. A. Zinc and Chromium Elimination from Complex Aqueous Matrices Using a Unique Aminopropyl-Modified MCM-41 Sorbent: Temperature, Kinetics and Selectivity Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1, 1210–1218.
- (67) Shi, Z.; Xu, C.; Guan, H.; Li, L.; Fan, L.; Wang, Y.; Liu, L.; Meng, Q.; Zhang, R. Magnetic Metal Organic Frameworks (MOFs) Composite for Removal of Lead and Malachite Green in Wastewater. *Colloids Surfaces A* **2018**, *539*, 382–390.
- (68) Zhang, C.; Sui, J.; Li, J.; Tang, Y.; Cai, W. Efficient Removal of Heavy Metal Ions by Thiol-Functionalized Superparamagnetic Carbon Nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 45–52.
- (69) Liu, W.; Wang, T.; Borthwick, A. G. L.; Wang, Y.; Yin, X.; Li, X.; Ni, J. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} onto Titanate Nanotubes: Competition and Effect of Inorganic Ions. *Sci. Total Environ. Eff. Inorg. ions* **2013**, *457*, 171–180.
- (70) Xiao, B.; Thomas, K. M. Adsorption of Aqueous Metal Ions on Oxygen and Nitrogen Functionalized Nanoporous Activated Carbons. *Langmuir* **2005**, *21*, 9, 3892–3902.
- (71) Košak, A.; Lobnik, A.; Bauman, M. Adsorption of Mercury(II), Lead(II), Cadmium(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions Using Mercapto-Modified Silica Particles. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, *12*, 2, 461–472.

Anexos



Anexo 1. Cinéticas de pseudo segundo orden para el bis(2phSbz), a) con plomo(II), b) con cadmio(II) y c) con zinc(II).



Anexo 2. Cinéticas de pseudo primer orden para el bis(2phSbz), a) con plomo(II), b) con cadmio(II) y c) con zinc(II).

