



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio de la Academia de Ciencias de Cuba, 2019

Sorbentes naturales cubanos para la descontaminación y determinación de metales tóxicos en aguas mediante extracción en fase sólida

Yusleydi Enamorado Horrutiner ¹ * <https://orcid.org/0000-0001-9146-4916>

Mario Simeón Pomares Alfonso ² <https://orcid.org/0000-0001-7337-5485>

Margarita Edelia Villanueva Tagle ¹ <https://orcid.org/0000-0002-1183-3986>

Gerardo Rodríguez Fuentes ² <https://orcid.org/0000-0001-5846-2863>

Moni Behar ³ <https://orcid.org/0000-0003-2932-1521>

Johnny Ferraz Dias ³ <https://orcid.org/0000-0002-1751-9541>

Mirella Peña Icart ² <https://orcid.org/0000-0001-9590-128X>

José Alejandro Ricardo García ¹ <https://orcid.org/0000-0002-1667-2018>

Rachel Lombana Fraguela ² <https://orcid.org/0000-0002-7160-3699>

¹ Facultad de Química, Universidad de la Habana. La Habana, Cuba

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana. La Habana, Cuba

³ Laboratório de Implantação Iônica, Instituto de Física, Universidad Federal de Rio Grande del Sur. Puerto Alegre, Brasil

*Autor para la correspondencia: yusleidy@fq.uh.cu / yuly.shakespeare@gmail.com

RESUMEN

Palabras clave

zeolita NZ; biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O5; metales tóxicos; pre concentración; remoción

Introducción. Los sorbentes naturales tienen un amplio uso en estudios medioambientales desde hace décadas. Estos materiales pueden ser empleados en el desarrollo de procedimientos analíticos para monitorear la contaminación por metales tóxicos en agua de consumo o alternativamente para la limpieza de aguas contaminadas. Entre los metales pesados más usados en la industria y por ende frecuentes en las aguas, se encuentran el Pb, Cd y Ni con altos efectos nocivos sobre la salud humana, incluso a concentraciones relativamente bajas en el orden de partes por millón. Por otra parte se encuentra el platino; algunas de sus sales son empleadas en la industria farmacéutica y otros procesos industriales que generan residuos tóxicos. En esta investigación se emplearon 2 sorbentes naturales cubanos: la biomasa inactiva del hongo *Aspergillus niger* O5 y la zeolita NZ purificada del yacimiento Tasajeras, con y sin tratamientos químicos. El propósito ha sido caracterizar estos materiales como sorbentes para el desarrollo de procedimientos analíticos de preconcentración/remoción de Pb(II), Ni(II), Cd(II) y Pt(IV) en agua de consumo. **Métodos.** La determinación de los metales durante los estudios de sorción se realizó en las fases líquida y sólida indistintamente. Se emplearon las técnicas EAA con llama, espectrofotometría UV-Vis, FRX y PIXE. También se realizó la caracterización químico-física de los sorbentes con técnicas modernas (SEM-EDS, IR, XRD, XPS, RBS, ERDA; por sus siglas en inglés) que contribuyeron a sugerir mecanismos de interacción entre metal y sorbente. **Resultados.** Los valores de máxima capacidad de sorción fueron: plomo: 8,6 mg·g⁻¹ y 75 mg·g⁻¹ en biomasa tratada con HCl y zeolita tratada con NH₃ respectivamente; platino: 80 mg·g⁻¹ en biomasa tratada con CTAB; níquel: 28 mg·g⁻¹



en zeolita tratada con NaOH y cadmio: 66 mg·g⁻¹ en zeolita sin tratar. En conclusión, los resultados obtenidos confirmaron la alta potencialidad de los sorbentes estudiados para la preconcentración/remoción de Pb(II), Ni(II), Cd(II) y Pt(IV) en agua de consumo.

Cuban natural sorbents for the decontamination and/or determination of toxic metals in waters by solid phase extraction

ABSTRACT

Keywords

NZ zeolite; *Aspergillus niger* O5 inactive biomass; toxic metals; pre-concentration; removal

Introduction: Natural sorbents have been widely used in environmental studies for decades. These materials can be used to develop analytical procedures to monitor and/or remove toxic metals from waters. Among the heavy metals most used in industry and therefore frequently found in water, are Pb, Cd and Ni with high harmful effects on human health, even at relatively low concentrations in the order of parts per million. On the other hand, some of Platinum salts are used in the pharmaceutical industry and other industrial processes that generate toxic waste. Two natural Cuban sorbents are used in this research, the inactive biomass of the *Aspergillus niger* O5 fungus and the purified NZ zeolite from Tasajeras deposit, with and without chemical treatments. The purpose has been to characterize these materials as sorbents to develop analytical procedures for preconcentration / removal of Pb (II), Ni (II), Cd (II) and Pt (IV) in drinking water. **Methods:** The determination of metals during the sorption studies was carried out in the liquid and solid phases indistinctly. The AAS with flame, UV-Vis spectrophotometry, XRF and PIXE techniques were used. The chemical-physical characterization of sorbents was also carried out with modern techniques (SEM-EDS; IR; XRD, XPS, RBS, ERDA), which contributed to suggesting mechanisms of metal-sorbent interaction. **Results:** The maximum sorption capacity values of sorbents were: Lead: 8.6 and 75 mg·g⁻¹ in biomass treated with HCl and zeolite treated with NH₃, respectively; Platinum: 80 mg·g⁻¹ in biomass treated with CTAB; Nickel: 28 mg·g⁻¹ in zeolite treated with NaOH and Cadmium: 66 mg·g⁻¹ in untreated zeolite. **Conclusions:** These results confirm the high potentiality of the studied sorbents for the preconcentration / removal of Pb (II), Ni (II), Cd (II) and Pt (IV) from drinking water.

INTRODUCCIÓN

El deterioro del medioambiente es una problemática que se ha vuelto notoria desde hace poco más de un siglo. En particular, los cuerpos de agua se ven afectados debido a que reciben descargas de contaminantes tóxicos, entre ellos metales pesados, que exceden su capacidad de autodepuración. Esto trae como consecuencia graves problemas de contaminación ambiental y alto riesgo toxicológico para todos los seres vivos.

En nuestro país, como ocurre en otras partes del mundo, la gran mayoría de las industrias se han construido cercanas al mar y a los ríos, donde se vierten grandes cantidades de desechos contaminantes. Autores cubanos^(1,2,3) han reportado la concentración de metales pesados, entre ellos Pb, Ni y Cd, presentes en sedimentos de varias localidades del país y han determinado su origen antropogénico o natural. El Ni y el Pb también se encuentran de forma natural en los suelos cubanos y un ejemplo de ello son los yacimientos del muni-

cipio holguinero de Moa y del municipio pinareño de Minas de Matahambre, donde se extraen minerales que contienen cada uno de estos metales, respectivamente. La presencia de estos elementos en el suelo hace que ingresen también de forma natural en las aguas superficiales y subterráneas.

En la última década, los citostáticos más utilizados en la terapia del cáncer, en Cuba y el mundo, se han basado en compuestos de Pt. Razón por la cual, este último y sus compuestos se consideran contaminantes emergentes, cuyos límites permisibles en agua no han sido establecidos aún por normas nacionales e internacionales. Generalmente, las fuentes fundamentales de emisión de este tipo de contaminantes son los hospitales y centros de producción de medicamentos.

Para evitar o reducir la entrada de metales pesados a los ecosistemas y cumplir con las disposiciones de las guías de calidad del agua de consumo,^(4,5) es necesario aplicar tratamientos a las aguas residuales para eliminar o reducir los contaminantes a límites permisibles. Existen normas y métodos

estandarizados ^(6,7) que permiten detectar y cuantificar bajas concentraciones de metales presentes en las aguas. Estos se basan en el uso de técnicas espectroscópicas de análisis. Entre estas, la espectrometría de absorción atómica con llama (EAA-LI) es la más simple, menos costosa y ampliamente difundida en los laboratorios analíticos, tanto de nuestro país como de otras regiones. Sin embargo, los límites de detección instrumental de la misma no son lo suficientemente bajos para determinar el contenido de algunos metales como el Pb, Ni y Cd a los niveles permisibles establecidos. Por esta razón, no es posible verificar la calidad del agua respecto a estos elementos usando la EAA-LI cuando alguno de ellos se encuentra por debajo de su límite de detección instrumental.

Para resolver esa problemática es necesario aplicar una etapa previa de concentración de los analitos antes de la determinación final. En la actualidad, los métodos de extracción en fase sólida (EFS) basados en la sorción han sido muy recurridos. ⁽⁸⁻¹⁵⁾ Existen muchos materiales propuestos en la literatura para la captura de metales presentes en aguas, propiciando su descontaminación. Sin embargo, en su mayoría tienen un costo elevado y en muchos casos no guardan una relación amistosa con el medioambiente. Los sorbentes naturales son ampliamente utilizados con estos fines debido a que se pueden obtener a muy bajos costos. La biomasa fúngica y las zeolitas naturales han sido empleadas con éxito. ⁽¹⁴⁻²²⁾ En cambio, existen pocos trabajos donde estos tengan utilidad para la preconcentración de metales con fines analíticos. ^(23,24)

En nuestro país se obtiene la biomasa inactiva del hongo *Aspergillus niger* O5, como subproducto en la producción de ácido cítrico ⁽²⁵⁾ y la zeolita natural NZ purificada, a partir de la clinoptilolita natural proveniente del yacimiento Tasajeras. ⁽²⁶⁾ Sin embargo, no se han encontrado publicaciones donde se utilicen estos materiales para la preconcentración de Pb, Ni, Cd y Pt.

En la literatura especializada también se reportan trabajos ⁽²⁷⁻²⁹⁾ donde se emplean este tipo de sorbentes para el tratamiento y remediación de ecosistemas acuáticos con una alta carga de metales tóxicos. En la mayoría de los casos, la determinación final se realiza en fase líquida. Un tratamiento previo del sorbente es necesario para extraer los metales lo que puede introducir más errores en el procedimiento global. En este sentido, las técnicas de análisis directo de sólidos, como la fluorescencia de rayos X (FRX) y la emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE, por sus siglas en inglés) pueden ser útiles. En particular, la FRX es una técnica relativamente sencilla, también disponible en muchos laboratorios analíticos de nuestro país y otras regiones.

En este trabajo se presentan los resultados más importantes ⁽³⁰⁻³⁴⁾ del colectivo de autores en los últimos años, sobre

estudios de preconcentración/remoción de metales tóxicos en agua empleando sorbentes naturales cubanos, que permitan proponer alternativas para controlar y mitigar situaciones relacionadas con la contaminación ambiental por este tipo de compuestos. El objetivo general del trabajo es caracterizar la biomasa de *Aspergillus niger* O5 y la zeolita NZ como sorbentes para el desarrollo de procedimientos analíticos de preconcentración/remoción de Pb(II), Ni(II), Cd(II) y Pt(IV) en agua de consumo.

MÉTODOS

Se empleó como sorbente a la biomasa inactiva del hongo *Aspergillus niger* O5, obtenida como subproducto en la fabricación de ácido cítrico ⁽²⁵⁾ en el laboratorio de microbiología de los metales de la Facultad de Biología de la Universidad de la Habana. Igualmente se empleó la zeolita natural NZ purificada, a partir de la clinoptilolita natural proveniente del yacimiento Tasajeras. ⁽²⁶⁾ Se realizaron tratamientos químicos para ambos materiales. La biomasa fue tratada con disoluciones de NaOH, HCl (ambos 0,1 mol·L⁻¹) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) 5 % v/v. Los materiales obtenidos se denominaron Bio-NaOH, Bio-HCl y Bio-CTAB. Mientras la zeolita se trató con disoluciones de NH₃, NaCl y NaOH (todas 1 mol·L⁻¹). Los materiales obtenidos se denominaron NZ-NH₃, NZ-NaCl y NZ-NaOH. Estos materiales se caracterizaron mediante varias técnicas: SEM-EDS; IR; XRD, XPS, RBS y ERDA.

Los ensayos de sorción se realizaron en modo estático y por triplicado. Una porción del sorbente previamente pesado se puso en contacto con 1 volumen exacto de la disolución del analito de concentración y pH conocidos. Se agitaron durante 1 tiempo determinado y posteriormente se separaron las fases mediante filtración por gravedad. La determinación de Pb, Ni y Cd se realizó en la disolución remanente en un espectrofotómetro de absorción atómica con llama (Shimadzu AA-6800/6650, Japón) según las instrucciones reportadas. ⁽⁶⁾ Las disoluciones remanentes de Pt se colectaron en matraces de 25 mL y se enrasaron con HCl 0,1 mol·L⁻¹ para posterior determinación mediante espectrometría de absorción molecular UV-Vis (Rayleigh UV-2601, China). Se empleó como señal analítica la absorbancia medida a 260 nm del complejo hexacloroplatinato (IV) previamente formado.

Se evaluó la influencia de las siguientes variables experimentales sobre la capacidad de sorción: pH de la disolución del metal, tiempo de contacto, masa del sorbente y volumen de disolución. Este estudio se realizó variando 1 parámetro a la vez y manteniendo el resto de las condiciones constantes.

Para los estudios de determinación directa de los analitos en el propio material sorbente mediante FRX y PIXE, se prepararon patrones de calibración por adición de estándar usando

como base los sorbentes en estudio. Se prepararon tabletas multielementales, en el intervalo 0,1 %-1,5 % de los elementos. Se obtuvieron pastillas de 400 mg y 600 mg, con 12 mm y 20 mm de diámetro respectivamente, 2 mm de espesor y la presión de briquetamiento fue 9 t/cm², durante 5 min. Se realizaron 3 réplicas por cada punto de la curva. Los espectros de FRX se obtuvieron en 1 espectrómetro modelo Rayn EDX-800 HS Shimadzu, Japón, equipado con una lámpara de Rh, voltaje 50 kV y corriente 100 mA. El análisis por PIXE se realizó empleando 1 acelerador Tandetron 3 MeV, con 1 haz de protones de 2 MeV, corriente media de 0,5 nA. Se utilizaron 2 detectores: litio dopado con silicio Si(Li) con resolución de energía de 150 eV a 5,9 keV y detector de germanio de alta pureza HPGe con resolución de energía de 180 eV a 5,9 keV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio del proceso de sorción de Pb y Pt en la biomasa de *Aspergillus niger* O5 y la sorción de Pb, Ni y Cd en la zeolita NZ. Ambos materiales, tratados y sin tratar. Caracterización químico-física

Los sorbentes de mayor capacidad de sorción obtenidos a partir de la biomasa resultaron de los tratamientos químicos con disoluciones de NaOH y HCl para Pb, con una capacidad

experimental de 8,6 mg·g⁻¹ en ambos casos. El tratamiento con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) de la biomasa resultó el óptimo para la sorción de Pt con una capacidad experimental de 80 mg·g⁻¹. En el caso de la zeolita NZ los tratamientos con disoluciones de NH₃ y NaOH fueron óptimos para la sorción de Pb y Ni, respectivamente. Empero, con la NZ sin tratar se obtuvo la mayor capacidad de sorción para Cd. La máxima capacidad de sorción experimental obtenida para estos elementos en la zeolita fue 75 mg·g⁻¹; 28 mg·g⁻¹ y 66 mg·g⁻¹ respectivamente.

De manera general, los tratamientos químicos aplicados a la biomasa liberaron los sitios activos al eliminar lípidos y proteínas que estaban presentes en la superficie del material. (16,35) Específicamente, en la figura 1 se observa que los tratamientos con disoluciones de HCl, NaOH y CTAB provocaron cambios morfológicos en la biomasa, respecto al material sin tratar, que pudieran tener una alta incidencia en el incremento de su capacidad de sorción.

En el análisis por microscopía electrónica de barrido de las muestras de zeolita también se observó que todos los tratamientos químicos aplicados a la NZ removieron material amorfo. Específicamente, los tratamientos con disoluciones de NaCl y NaOH dieron lugar a superficies más limpias don-

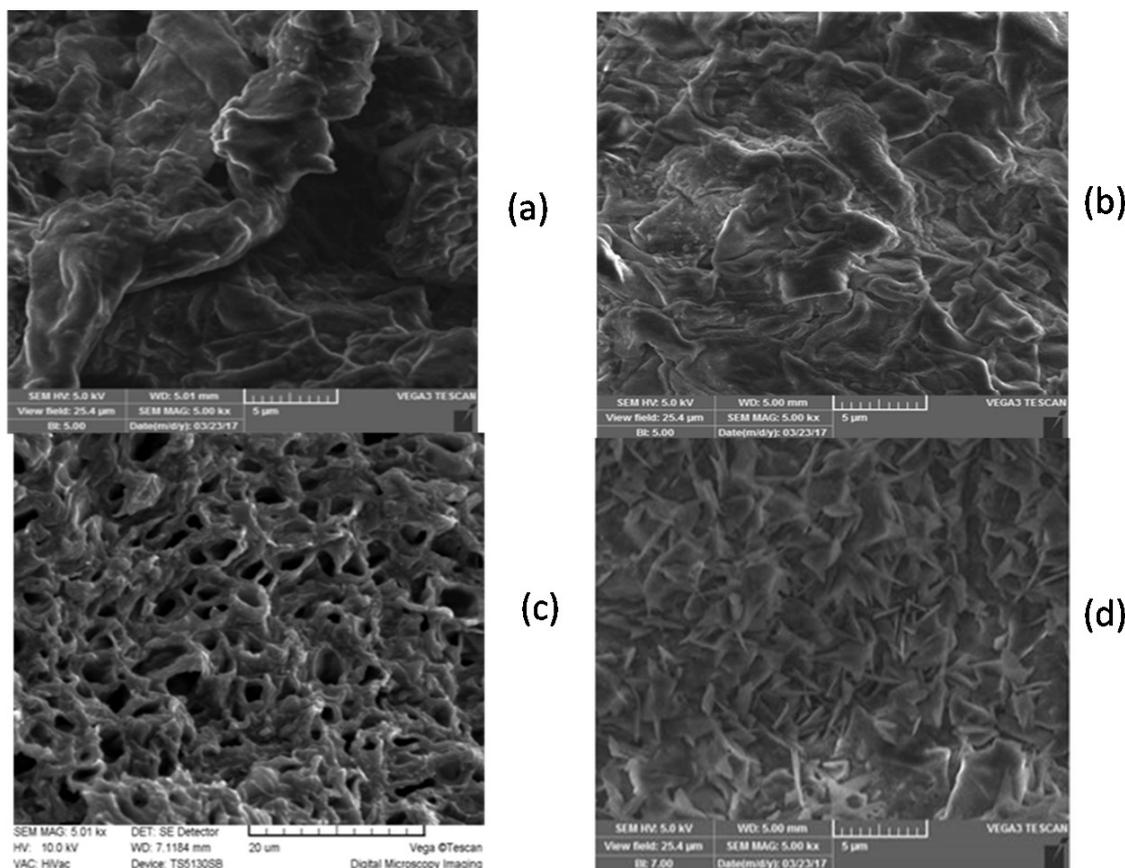


Fig. 1. Micrografías de biomasa: sin tratar (A), Bio-HCl (B), Bio-NaOH (C), Bio-CTAB (D).

de se observaron mejor las placas o listones de la misma, lo que permitió mejor accesibilidad de los iones metálicos a los sitios de interacción. Además, mediante análisis por DRX (figura 2) y por IR se obtuvieron evidencias que confirmaron la posible formación de una nueva fase cristalina a partir del tratamiento alcalino realizado, denominada zeolita P ya reportada en la literatura. ⁽³⁶⁾

Se obtuvieron las isotermas de adsorción para todos los sistemas metal-sorbente estudiados y los datos experimentales se ajustaron a modelos teóricos. El modelo de Freundlich resultó adecuado para describir el proceso de sorción en todos los casos, mientras que el modelo de Langmuir solo ajustó en algunos. Lo anterior sugirió que en la superficie de los materiales podrían existir tanto zonas homogéneas como heterogéneas energéticamente, para la sorción de los cationes metálicos.

Las condiciones seleccionadas para la sorción cuantitativa en los materiales de mayor capacidad, en el modo estático, fueron: pH 5; dosis del sorbente de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Pb, Pt y Cd y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Ni; tiempo de contacto de 30 min y 1 h para la biomasa y zeolita respectivamente. El estudio cinético del proceso de sorción y el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden permitió verificar que podrían existir procesos de quimisorción durante la retención de Pb, Pt, Ni y Cd en los sorbentes estudiados.

Se realizaron ensayos de sorción competitiva de Pb, Ni y Cd en la zeolita NZ. Esta presentó una alta selectividad por el plomo, ya sea bajo condiciones competitivas como no competitivas. En cambio, para Cd, que en disolución monoelé-

mental fue retenido por NZ con una afinidad similar a la del plomo, bajo condiciones competitivas la eficiencia de sorción disminuyó aproximadamente un 40 %. Además, se corroboró la baja selectividad de NZ por el níquel a temperatura ambiente, ya reportada por otros autores. ⁽³⁷⁾

Desarrollo de procedimientos analíticos para la determinación de Pb en agua y de Pb, Ni y Cd en el material sorbente

Se desarrollaron procedimientos analíticos para la determinación de Pb en agua potable, así como para la determinación de Pb, Ni y Cd directamente en los materiales sorbentes estudiados. En este sentido, se realizó una validación parcial para describir en una primera aproximación la calidad de estos procedimientos. Para evaluar la veracidad se realizaron experimentos de recuperación, adicionando una cantidad conocida de cada elemento a las muestras. ⁽³⁸⁾

Para la determinación de Pb en agua potable se desarrollaron 2 procedimientos por EAA con llama previa EFS en la biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O5 y en la zeolita NZ tratada con NH_3 . Se alcanzaron límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) en el intervalo de $0,0024$ a $0,0089 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0,0113$ a $0,0244 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. El sesgo estuvo entre 3 % y 10 % con una precisión entre 3 % y 15 % aproximadamente. Con ambos procedimientos se pudo determinar cuantitativamente concentraciones de Pb igual o inferiores a la establecida ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en la NC 827 ⁽⁴⁾ para la calidad del agua potable.

Por otra parte, se evaluaron 2 procedimientos para la determinación directa de Ni, Cd y Pb por FRX en la zeolita NZ y en la biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O5. La cuantificación se realizó mediante el método de adición de estándar sobre el propio sorbente. Se alcanzaron LD y LC en el intervalo de 0,0007 % a 0,0735 % y 0,0015 % a 0,1270 % respectivamente. De acuerdo con los valores de sesgo obtenidos entre 0,3 % y 6,42 % y una precisión entre 1,2 % y 7,5 % se pudo afirmar que la posibilidad de determinar cuantitativamente todos los analitos en ambas matrices, excepto el Pb en la biomasa. En este último caso, debido al sesgo obtenido (25,42 %) el procedimiento se propuso para un análisis semicuantitativo.

También se evaluaron 2 procedimientos para la determinación directa de Pb, Cd y Ni por PIXE en la zeolita NZ y en la biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O5. La cuantificación se realizó mediante el método de parámetros fundamentales con un material de referencia. Según los estudios realizados, para cuantificar estos elementos en la matriz de zeolita NZ se recomendó utilizar el patrón de zeolita preparado en el laboratorio, mientras que para las muestras de biomasa se recomendó utilizar los patrones finos. ⁽³⁹⁾ Se alcanzaron LD y LC en el intervalo de 0,0002 % a 0,1758 % y de 0,0006 % a 0,5860 %, respectivamente. En el análisis de Ni, tanto en la bio-

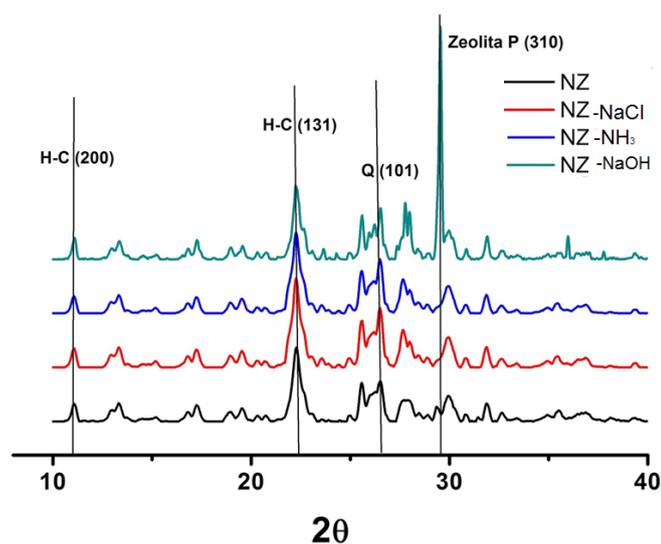


Fig. 2. Patrones DRX de NZ, NZ-NaCl, NZ-NH₃ y NZ-NaOH. Las señales de difracción identificadas con los índices de Miller (hkl), corresponden a las fases mineralógicas: Heulandita-Clinoptilolita (H-C), Cuarzo (Q) y Zeolita P.

masa como en la zeolita, se obtuvieron valores de precisión (7,39 % y 3,46 %, respectivamente) y sesgo (2,1 % y 8,44 %, respectivamente) aceptables para el análisis cuantitativo de este elemento. Sin embargo, para Cd y Pb el sesgo fue elevado (44,5 % y 31,6 % en biomasa y 20,6 % y 16,7 % en zeolita, respectivamente). Por ello, el procedimiento se propuso para un análisis semicuantitativo de Cd y Pb en ambas matrices.

Conclusiones

Se reportaron por primera vez las características de sorción con fines analíticos de Pb^{2+} y Pt^{4+} en la biomasa inactiva del hongo *Aspergillus niger* O5 y de Pb^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} en la zeolita NZ purificada, con y sin tratamientos químicos. Específicamente, el tratamiento con disolución de NH_3 a la zeolita NZ se utilizó por primera vez para la preconcentración de Pb en aguas. Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de cuantificar la concentración de plomo en agua potable a la concentración máxima permisible en la norma cubana, con técnicas accesibles en los laboratorios de análisis. La validación parcial realizada confirmó la potencialidad de la preconcentración de Pb en biomasa de *Aspergillus Niger* O5 y en la zeolita ZN y su posterior determinación mediante EAA con llama. La caracterización químico-física de los sorbentes y el ajuste de los datos cinéticos al modelo de pseudo segundo orden, permitió verificar la existencia de procesos de quimisorción durante la retención de Pb, Pt, Ni y Cd en los materiales sorbentes estudiados. Las técnicas FRX y PIXE fueron potencialmente útiles para la determinación directa de Ni, Cd y Pb en la biomasa inactiva de *Aspergillus niger* O5 y en la zeolita NZ, después de su remoción en agua de consumo contaminada. Los procedimientos de EFS desarrollados en este trabajo y su introducción en los laboratorios del Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos podrán contribuir a mitigar las limitaciones actuales que tiene el país para evaluar la calidad del agua de consumo de acuerdo con las normativas vigentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de la Dra. Orquídea Coto Pérez, el MSc. Alexander Govín Sanjudo y la Lic. laneya Hernández Díaz, todos de la Facultad de Biología de la Universidad de La Habana. Así como a la Lic. Yamilis de la Caridad Pumariega Reyes de la Facultad de Química de la Universidad de La Habana y el Dr. Manuel Valiente de la Universidad Autónoma de Barcelona.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Díaz Rizo O, Olivares Rieumont S, y colaboradores. Estudio radiométrico y de niveles de metales pesados en sedimentos de zonas de interés pesquero, terapéutico y ambiental y en suelos

urbanos de diferentes ciudades de Cuba. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba. 2015; 5(3).

- Olivares Rieumont S. Niveles de cadmio, plomo, cobre y zinc en hortalizas cultivadas en una zona altamente urbanizada de la Ciudad de la Habana, Cuba. Rev. Int. Contam. Amb. 2013; 29(4): 285-93.
- Quero Jiménez PC, Zorrilla Velazco M, Morales Fernández S, Rodríguez Pequeño M. Determinación de la contaminación por metales pesados en suelos aledaños a la empresa Electroquímica de Sagua. Revista Centro Azúcar. 2017; 44(3): 53-62.
- Norma Cubana NC 827:2017. Agua potable-Requisitos sanitarios (Obligatoria). 2017.
- Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, EPA 822-S-12-001. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. Washington, DC. 2012.
- APHA, AWWA, WFF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 3111B-Metals By Flame Atomic Absorption Spectrometry. 18th edition. USA Washington, DC.: American Public Health Association, 1998.
- Environmental Protection Agency, EPA. Water Test Methods and Guidelance. 1994.
- Inglezakis V.J, Diamandis N.A, Loizidou M.D, Grigoropoulou H.P. Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite. J Colloid Interface Sci. 1999, 215: 54-7.
- Inglezakis V.J, Loizidou M.D, Grigoropoulou H.P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. Water Research.2002; 36: 2784-92.
- Inglezakis V.J, Loizidou M.D, Grigoropoulou H.P. Ion Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. J Colloid Interface Sci. 2003; 261: 49-54.
- Ramos R.L, Mendoza M.S.B, Barrón J.M, Piña A.A. Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. Rev Soc Quím Mex.2004; 48: 130-6.
- Castaldi P, Santona L, St Enzo, Melis P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. J Hazard Mater. 2008; 156: 428-34.
- Yilmaz Yurekli. Removal of Heavy Metals in Wastewater by Using Zeolite Nano-Particles Impregnated Polysulfone Membranes. Journal of Hazardous Materials. 2016; 309: 53-64.
- Eman MF, Fatma FA, Soad A, El-zayat. Biosorption of heavy metals onto different eco-friendly substrates. J. Toxicol. Environ. Health Sci. 2017 ;9(5): 35-44.
- Okenicova L, Zemberyova M, Procházková S. Biosorbents for solid-phase extraction of toxic elements in waters. Environ. Chem. Lett. 2016; 14(1): 67-77.
- Kumar Gupta V, Nayak A, Agarwal S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. Environ. Eng. Res. 2015; 20(1): 001-18.
- Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Furrer G. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. Environ Earth Sci. 2011; 62: 559-68.
- Marskovska I, Mihalev T, Sotirova E. Determination of the order of selective adsorption of heavy metals by natural zeolite type clinoptilolite and synthetic clinoptilolite type L. Journal of the Balkan Tribological Association. 2017; 23: 390-9.

19. Atkovska K, Lisichkov K, Ruseska G, Dimitrov A.T, Grozdanov A. Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: a review. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018; 53(2): 202-17.
20. Zendselska A, Golomeova M, Jakupi Š, Lisičkov K, Kuvendžiev S, Marinkovski M. Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metals from waters resources. *Geologica Macedonica*. 2018; 32(1): 21-32.
21. Belova T.P. Adsorption of heavy metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Fe²⁺) from aqueous solutions by natural zeolite, *Heliyon*. 2019; 5(9) e02320. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02320>
22. Mosai AK, Chimuka L, Cukrowska EM, Kotz IA, Tutu H. Removal of platinum (IV) from aqueous solutions with yeast functionalised. *Chemosphere*. 2020; 239: 124768.
23. Bag H, Rehber AT, Lale M. Determination of trace metals in geological samples by Atomic Absorption Spectrophotometry after preconcentration by *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite. *Analytical Sciences*. 1999; 15: 1251-56.
24. Granda M, Pérez A.I, Díaz M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends Anal Chem*. 2006; 25: 24-30.
25. Abím L, Coto O, Gómez Y, Rosecker K. Screening of fungi with capacity for organic acid production. *Rev. Biología*. 2002; 16(1): 68-70.
26. Rodríguez Fuentes G, Torres J.C, Mora E, Vega N. Cuban patent application No. 2000-0221.
27. ShaobinW, Yuelian P. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 156: 11-24.
28. Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Furrer G. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. *Environ Earth Sci*. 2011; 62: 559-68.
29. Gavrilesco M. Removal of heavy metals the environment by biosorption. *Eng. Life Sci*. 2004; 4(3): 219-32.
30. Enamorado H. Y, Villanueva T.M, Hernández D. I, Coto P.O, Pomares A. M.S. Characterization of the inactive biomass *Aspergillus niger* O-5 as Pb (II) sorbent. *Química. Nova*. 2011; 34(7): 1141-6.
31. Enamorado HY, Villanueva TM, Behar M, Rodríguez FG, Ferras DJ, Pomares AM. Cuban zeolite for lead sorption: application for water decontamination and metal quantification in water using nondestructive techniques. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016; 13: 1245-56.
32. Villanueva T ME, Lombana FR, Ricardo G JA, Enamorado HY, Peña IM, Rodríguez FG, Govín A, Pomares A.MS. Caracterización de 2 sorbentes naturales para la evaluación de la contaminación por metales en muestras de aguas. *Acta Microscópica*. 2018; 27(3): 147-59.
33. Lombana F.R, Pomares A.M.S, Govin S.A, Peña I.M, Villanueva T.M.E. Study of the Pt(IV) sorption on the *Aspergillus niger* O-5 biomass for remediation and/or analytical purposes. *Bioremediation Journal*. 2020; 24:2-3: 95-111.
34. Ricardo G.J.A, Enamorado H.Y, Rodríguez F.G, Pomares A.M.S, Villanueva T.M.E. Characterization of zeolite as sorbent for Ni(II) concentration in aqueous solutions. *Microchemical Journal*. 2021; 164: 106064. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106064>
35. Dursun, AY, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*. 2006; 28(2): 187-95.
36. Rodríguez FG, Ávila P, Rodríguez II, Rebollar M, Betancourt M, Concepción B, Bogdanchikova N. Environmental remediation uses of honeycomb monoliths catione natural clinoptilolite. *Stud Surf Sci Catal*. 2004, 154C: 2555-9.
37. Rodríguez I.I, Modificación de la clinoptilolita natural para el tratamiento de residuales de la industria del níquel. Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de la Habana. 2002.
38. Eurolab España. Morillas PP y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos. Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. 2016.
39. Commercial monoelemental thin film MICROMATTER™ XRF Calibration Standards [internet] 2021[consultado 10/10/2021]. Disponible en: <https://www.micromatter.com/XRFCalibrationStandards.aspx>

Recibido: 26/10/2021

Aprobado: 15/12/2021

Conflicto de interés

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle.

Curación de datos: Yusleydi Enamorado Horrutiner, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela.

Análisis formal: Yusleydi Enamorado Horrutiner, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela, Mirella Peña Icart.

Adquisición de fondos: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle.

Investigación: Yusleydi Enamorado Horrutiner, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela.

Metodología: Margarita Edelia Villanueva Tagle, Yusleydi Enamorado Horrutiner, Mirella Peña Icart.

Administración del proyecto: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle.

Recursos: Gerardo Rodríguez Fuentes, Moni Behar, Johnny Ferraz Díaz

Supervisión: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle, Mirella Peña Icart, Yusleydi Enamorado Horrutiner

Validación: Yusleydi Enamorado Horrutiner, José Alejandro Ricardo García, Rachel Lombana Fraguela

Visualización: Yusleydi Enamorado Horrutiner

Redacción-borrador original: Yusleydi Enamorado Horrutiner

Redacción-revisión y edición: Yusleydi Enamorado Horrutiner, Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle

Financiación

Esta investigación se realizó bajo el amparo de los siguientes proyectos de investigación:

Estudio de sorción de contaminantes en biomasa microbiana con fines analíticos de preconcentración y de remoción de aguas residuales industriales. (Red de Biotecnología y Biomedicina). Proyecto universitario.

Aumento de la confiabilidad en la cuantificación de metales en muestras ambientales y materiales de avanzada. Proyecto universitario.

Desarrollo, validación y aplicación de procedimientos para evaluar la contaminación por metales tóxicos en muestras ambientales. Proyecto del Programa Nacional de Ciencias Básicas.

Análisis de materiales con técnicas analíticas basadas en haces de iones y espectrometría óptica. CAPES-MES N°121/11. Proyecto Internacional.

Eliminación y recuperación de contaminantes farmacéuticos persistentes en las aguas residuales mediante un proceso selectivo

sin reactivos (RECOPHARMA). Proyecto Internacional del programa Horizonte 2020.

Cómo citar este artículo

Enamorado Horrutiner Y, Pomares Alfonso MS, Villanueva Tagle ME, Rodríguez Fuentes G et al. Sorbentes naturales cubanos para la descontaminación y/o determinación de metales tóxicos en aguas mediante extracción en fase sólida. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba [internet] 2022[citado en día, mes y año];12(2): e1168. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1168>

