

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"FIJACIÓN DE CADMIO POR CÁSCARA DE NUEZ"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

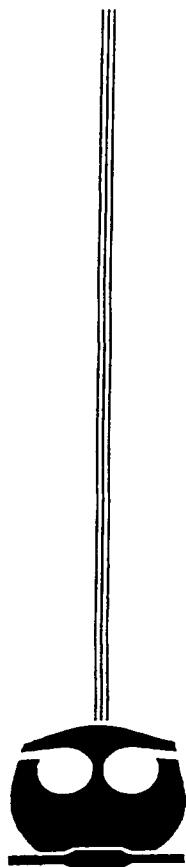
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

JESSICA CLAUDIA GONZÁLEZ MEJÍA



EXAMENES PROFESIONALES 2002
MEXICO, D. F. FACULTAD DE QUÍMICA





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

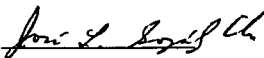
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Prof. Marisela Gutiérrez Franco
Vocal:	Prof. José Luz González Chávez
Secretario:	Prof. Rosa Elva Rivera Santillán
1er. Suplente:	Prof. Olivia Zamora Martínez
2do. Suplente:	Prof. Alfonso López Juárez

Sitio donde se desarrolló el tema: Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química
Analítica, Laboratorio 104.

Asesor: Dr. José Luz González Chávez

Firma: 

Sustentante: Jessica Claudia González Mejía

Firma: 

AGRADECIMIENTOS

- A PROBETEL por su apoyo para la realización de este trabajo.
- A la Fundación TELMEX por su apoyo a lo largo de mis estudios universitarios.
- Al Dr. José Luz González Chávez, por su tiempo, comprensión y apoyo.
- A todos los miembros del jurado evaluador por su tiempo y sugerencias.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México.

DEDICATORIA

A Dios:

Por permitirme alcanzar esta meta y por ser mi guía durante todos estos años.

A mis padres:

Por su amor y paciencia, por estar siempre conmigo y por su apoyo incondicional, ya que sin ellos no lo hubiera logrado.

A mi hermana:

Por ser mi amiga, por sus consejos, apoyo y por su cariño.

A toda mi familia:

Por el apoyo en los momentos difíciles, por preocuparse siempre por mí y por darme la mejor de las familias. A todos ustedes que han formado parte de mi vida.

A Yair:

Por ser mi mejor amigo, por su apoyo y cariño; por estar siempre conmigo y por no dejarme en los momentos difíciles.

Al Dr. José Luz González

Por su apoyo y asesoría que me llevaron a concluir satisfactoriamente éste trabajo; así como por sus consejos, no solo como profesor, sino también como amigo.

A todos mis amigos:

De la Preparatoria, Marcela, Sandra, Tania, Verónica y Yesenia; del laboratorio, Francia, Olivia, Erwin, Fabián y Sergio, gracias por ayudarme a pelar nueces; del CUC, Angélica, Eli, Lucero, Natalia, Jaime, Rodrigo y Tony; y a todos mis amigos de la Facultad de Química, que por ser tantos no hago una lista, pero ustedes saben a quienes me refiero; así como los que he conocido a lo largo de este tiempo, Adriana, Jazz, Javier y Rogelio.

RESUMEN

El control de la contaminación del agua es de sobremana importante no sólo por motivos de conveniencia y bienestar públicos, sino porque se acusan sensibles deficiencias en el suministro de agua limpia para aplicaciones domésticas e industriales. Uno de los factores de mayor importancia es el efecto de la contaminación de los seres vivos, incluyendo el ejercido sobre el mismo hombre.

Los métodos utilizados para la remediación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados incluyen alguno de los siguientes procesos: neutralización y precipitación química, separación sólido/líquido, oxidación o reducción química, tecnologías de membranas, resinas intercambiadoras de iones, adsorción con carbono, extracción con disolventes, dilución y recuperación por evaporación. Una de las mayores desventajas de estas tecnologías es que transforman la contaminación acuática en un problema asociado con la eliminación de los desechos sólidos generados. Además, estos procesos resultan poco efectivos o extremadamente caros.

El proceso de bioadsorción consiste en la eliminación de los metales y/o de sus compuestos, que se hallan presentes en una disolución, por medio de material biológico (biomasa); dicho proceso es potencialmente aplicable para el tratamiento de aguas, porque es posible alcanzar la calidad del agua para beber del agua tratada especialmente en columnas empacadas.

La regeneración del material bioadsorbente o el múltiple reuso es una ventaja para incrementar la economía del proceso. La desorción del metal se realiza con soluciones ácidas o salinas. Estas soluciones altamente concentradas pueden ser procesadas por otras técnicas como precipitación para remover los metales y recuperarlos. El proceso completo de bioadsorción incluye la adsorción de los metales en disolución y el ciclo de desorción.

En México se producen tres tipos de nueces: nuez criolla, nuez de castilla y nuez encarcelada. En este estudio se utilizó cáscara de nuez encarcelada como material adsorbente (biomasa). Se hicieron pruebas para su caracterización, posteriormente se estudió la captación de cadmio con dicha biomasa, variando el contacto con la disolución (en agitación y en columna) y se determinó si había consumo o liberación de protones, también se estudió la elución del metal para la posible reutilización de la biomasa.

ÍNDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. GENERALIDADES.....	3
2.1 El impacto de la contaminación.....	4
2.2 Tipos de contaminantes tóxicos.....	4
2.2.1 Contaminación por metales pesados.....	5
2.3 Cadmio.....	7
2.3.1 Propiedades físicas y químicas.....	7
2.3.2 Origen natural.....	7
2.3.3 Contaminación a causa de cadmio.....	8
2.3.4 Usos industriales.....	9
2.3.5 Efectos del cadmio en la salud humana.....	10
2.4 Control de calidad del agua y normatividad.....	11
2.5 Remediación de las aguas residuales contaminadas por metales pesados.....	12
2.5.1 Neutralización y precipitación.....	13
2.5.2 Separación sólido/líquido.....	14
2.5.3 Cementación.....	14
2.5.4 Tecnologías de membranas.....	14
2.5.5 Intercambio iónico.....	15
2.5.6 Adsorción.....	15

2.6	Bioadsorción.....	16
2.6.1	Mecanismo.....	17
2.6.1.1	Bioadsorción.....	18
2.6.1.2	Bioacumulación.....	18
2.6.2	Elución.....	19
2.6.3	Factores que influyen en la bioadsorción.....	19
2.6.3.1	Tipos de biomasa.....	20
2.6.3.2	Efecto de la concentración de biomasa.....	20
2.6.3.3	Efecto del pH.....	20
2.6.3.4	Efecto de la temperatura.....	21
2.6.3.5	Efecto del pretratamiento físico y químico.....	22
2.6.3.6	Efecto de la concentración de cationes.....	22
2.6.3.7	Efecto de la fuerza iónica.....	22
2.6.4	Aspectos económicos.....	23
2.7	Nuez.....	25
2.7.1	Características físicas.....	25
2.7.2	Composición química.....	25
2.7.3	Valor nutritivo de las nueces.....	26
2.7.4	Recolección y elaboración.....	27
2.7.5	Almacenaje y ranciedad.....	28
2.7.6	Producción.....	28
2.7.7	Usos.....	30
2.7.8	Subproductos.....	30

3. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Reactivos.....	33
3.2 Equipo.....	33
3.3 Caracterización de la biomasa.....	33
3.3.1 Titulación con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.....	33
3.3.2 Variación de pH en función del tiempo.....	34
3.3.3 Determinación del potencial zeta.....	34
3.3.4 Espectro de infrarrojo.....	34
3.4 Fijación del cadmio por la biomasa.....	35
3.4.1 Método de determinación de cadmio.....	35
3.4.2 Variación de pH y fijación de cadmio en función del tiempo.....	35
3.4.3 Determinación del potencial zeta de biomasa-cadmio.....	36
3.4.4 Espectro de infrarrojo.....	36
3.5 Experimentos en columna.....	37
3.5.1 Fijación de cadmio con biomasa empacada en columna.....	37
3.5.2 Elución del cadmio.....	37
4. RESULTADOS.....	38
4.1 Caracterización de la biomasa.....	38
4.1.1 Titulación con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.....	38
4.1.2 Variación del pH en función del tiempo.....	40
4.1.3 Determinación del potencial zeta.....	41
4.1.4 Espectro de infrarrojo.....	42

4.2	Fijación de cadmio por la biomasa.....	43
4.2.1	Método de determinación de cadmio.....	43
4.2.2	Variación de pH y fijación de cadmio en función del tiempo.....	45
4.2.2.1	Concentración de cadmio a distintos pH's en función del tiempo.....	46
4.2.2.2	Capacidad de adsorción y rendimiento de la biomasa.....	47
4.2.3	Determinación del potencial zeta de biomasa-cadmio.....	49
4.2.4	Espectro de infrarrojo.....	51
4.3	Experimentos en columna.....	52
4.3.1	Fijación de cadmio con biomasa empacada en columna.....	52
4.3.2	Capacidad de adsorción y rendimiento de la biomasa en columna..	53
4.3.3	Elución del cadmio.....	53
5.	CONCLUSIONES.....	55
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	56

1. INTRODUCCIÓN

El control de la contaminación del agua es de sobremanera importante no sólo por motivos de conveniencia y bienestar públicos, sino porque se acusan sensibles deficiencias en el suministro de agua limpia para aplicaciones domésticas e industriales. Uno de los factores de mayor importancia es el efecto de la contaminación sobre los seres vivos, incluyendo el ejercido sobre el mismo hombre.

A través del tiempo las empresas han ido cambiando su mentalidad; ya que antes sólo se preocupaban por producir. Ahora también se interesan por cumplir otros requisitos como calidad y seguridad, con lo cual ha surgido en la mayoría de las empresas una cultura de seguridad industrial. No sólo hay medidas preventivas o normatividad a seguir en cuanto al manejo de equipos, sino también en cuanto al personal que opera éstos, con lo que se pretende cortar posibles riesgos o accidentes de una empresa. De igual forma se debe cumplir con la normatividad ecológica para que las emisiones o efluentes de la empresa sean tratados de forma adecuada y no dañen el medio ambiente, estas normas se establecen a nivel internacional para la protección ambiental.

Se entiende como ambiente al conjunto de elementos naturales y artificiales o inducidos por el hombre que hacen posible la existencia y desarrollo de los seres humanos y demás organismos vivos que interactúan en un espacio y tiempo determinados.

En México existen Normas Oficiales para la protección del ambiente, la Norma NOM-CRP-001-ECOL/93, establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que los hacen peligrosos por su toxicidad al ambiente. Los residuos peligrosos en cualquier estado físico por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas, biológico infecciosas representan un peligro para el equilibrio ecológico, por lo que se definen cuáles son esos residuos, identificándolos y ordenándolos por giro industrial y por el tipo de proceso. La Norma NOM-CRP-002-ECOL/93, establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen peligroso al residuo. La Norma NOM-CRP-054-ECOL/93 establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos y los divide en grupos reactivos; el cadmio se encuentra en el grupo 34 (Metales y compuestos de metales tóxicos).

El fenómeno de adsorción de metales puede tener numerosas aplicaciones cuando los metales deben ser removidos de disoluciones concentradas.

El gran número de metales que pueden ser adsorbidos sirven como base para la nueva tecnología de bioadsorción que propone la remoción y recuperación de los metales provenientes de disoluciones o efluentes industriales, por ello se han hecho esfuerzos para desarrollar un proceso de acumulación de metales por biomasa. El proceso de bioadsorción consiste en la eliminación de las especies metálicas y/o de sus compuestos, que se hallan presentes en una disolución, por medio de biomasa (material biológico).

El proceso de bioadsorción de metales tóxicos es especialmente conveniente como tratamiento "limpiador" de aguas (la concentración inicial del metal, por ejemplo, es de 1 a 100 mg/L y la concentración final es <0.01 a 0.1 mg/L), especialmente en columnas empacadas.

La biomasa saturada puede ser regenerada, incinerada o almacenada en tierras rehabilitadas. El proceso de bioadsorción sirve para reducir el volumen de desperdicio de agua. Alternativamente, la regeneración del material bioadsorbente o el múltiple reuso es una ventaja para incrementar la economía del proceso. La desorción del metal se realiza con disoluciones ácidas o salinas. Estas disoluciones altamente concentradas con metales pueden ser procesadas por otras técnicas como precipitación para remover los metales y recuperarlos. El proceso completo de bioadsorción incluye la adsorción de los metales en disolución y el ciclo de desorción.

Para evaluar el proceso de bioadsorción como tratamiento típico de aguas residuales, es necesario predecir cuánto metal puede ser captado bajo diferentes condiciones del proceso.

En México, se producen tres tipos de nueces: nuez criolla, nuez de castilla y nuez encarcelada. El presente trabajo está enfocado a la utilización de la cáscara de nuez encarcelada como posible adsorbente para la remediación de las aguas residuales. Cabe señalar que la cáscara representa aproximadamente el 41% del peso total de la nuez encarcelada.

2. GENERALIDADES

El agua es esencial para todos los sistemas humanos y cubre aproximadamente el 70% de la superficie de la tierra; solamente el 3% de ésta es agua potable, indispensable en la vida animal y vegetal. El agua pura es incolora, inodora e insípida; se contamina por las sustancias con las que está en contacto, las impurezas del agua incluyen sólidos suspendidos y disueltos. Los sólidos suspendidos son sustancias que no están solubles en el agua y están presentes como partículas. Estas partículas usualmente provocan turbidez. Los sólidos disueltos y suspendidos están presentes en muchas aguas superficiales⁽¹⁾.

Debido a la limitada cantidad de agua en el planeta, ésta participa en ciclos complicados para su reuso y se mantiene constante por el ciclo hidrológico. El agua líquida se evapora, pasa a la atmósfera, cae en forma de lluvia y parte de ella queda en forma sólida, retardándose así su ciclo^(2, 3). El garantizar la cantidad y la calidad de las reservas de agua disponible es, por lo tanto, una tarea de gran importancia para la protección del medio ambiente⁽⁴⁾.

El término "calidad del agua" es ampliamente usado y tiene una gran variedad de significados; cada individuo tiene diversos intereses en el agua para su uso particular, los cuales incluyen usos comerciales e industriales o propósitos recreativos. El agua para beber y para la preparación de comida debe estar libre de microorganismos que sean capaces de provocar enfermedades; así como de minerales y sustancias orgánicas que provoquen efectos fisiológicos adversos⁽⁵⁾. Esta calidad está amenazada, cada vez más, por la contaminación que sufre tanto el agua superficial como el agua subterránea debido a la presencia habitual de residuos domésticos e industriales. En la medida en que estos residuos no sean destruidos o se consiga que permanezcan depositados en forma sólida inalterable, llegarán con las aguas residuales a los desagües y desde allí a los ríos y mares, si es que no son separados por métodos mecánicos, biológicos o de cualquier otro tipo⁽⁴⁾.

Descargas industriales, consumo municipal, desechos agrícolas, contaminación del terreno, deposición aerobia y sedimentación, son las más frecuentes vías de introducción de agentes tóxicos al ambiente marino. Los contaminantes también pueden provenir de procesos naturales fisiológicos y/o físicoquímicos⁽⁶⁾.

2.1 El impacto de la contaminación

El crecimiento de la población mundial aunado al deseo de tener estándares de vida de buena calidad han sido las causas de la contaminación masiva en todo el mundo.

Un contaminante es una sustancia presente en concentración más alta de lo natural como resultado de las actividades humanas, cuya presencia tiene efectos perjudiciales sobre el medio ambiente o sobre cualquier cosa de valor perteneciente a él. Algunos contaminantes pueden causar sólo desviaciones en la composición normal del medio ambiente y no llegar a ser perjudiciales, pero otros pueden modificarla drásticamente y ser altamente dañinos.

Las actividades domésticas, industriales y agrícolas generan grandes cantidades de productos de desecho, y la vía del agua es un medio barato y eficaz para deshacerse de ellos. Debido a que la contaminación procede del hombre y de sus actividades, él mismo debería ser capaz de controlar sus efectos, sin embargo, el control de la contaminación es muy caro, y los costos de su control pueden ser ampliamente superados en forma de aumento de recursos⁽⁴⁾.

El tratamiento de los recursos hídricos debe permitir que el agua sustente la vida de la población existente y las diversas actividades sociales, sin eliminar el potencial de crecimiento y expansión, es decir, favoreciendo el bienestar social por medio de la mejora de la calidad de la vida⁽⁴⁾.

2.2 Tipos de contaminantes tóxicos⁽⁴⁾

Los tipos de contaminantes tóxicos se pueden clasificar como sigue:

- a) Metales pesados: plomo, níquel, cadmio, cinc, cobre y mercurio, subproductos de muchos procesos industriales y algunos agrícolas.
- b) Compuestos orgánicos: pesticidas organoclorados, herbicidas, difenilos policlorados (PCB), hidrocarburos alifáticos clorados, disolventes, detergentes de cadena lineal, hidrocarburos derivados del petróleo, hidrocarburos aromáticos, dibenzodioxinas cloradas, compuestos organometálicos, fenoles y formaldehído.
- c) Gases: Cloro y amoniaco.

- d) Aniones: cianuro, fluoruro, sulfuro y sulfito.
- e) Ácidos y Bases.

2.2.1 Contaminación por metales pesados

En el transcurso de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante en decidir sobre el bienestar de la humanidad y en la prosperidad de muchas civilizaciones. Las enfermedades transmitidas mediante el consumo del agua contaminada han sido controladas en las naciones industrializadas, pero siguen preocupando en los países pobres, especialmente en aquellos donde el número de la población supera los recursos disponibles para proporcionar agua potable sana o para el tratamiento de las aguas residuales⁽⁴⁾.

Entre los contaminantes más preocupantes se deben mencionar sobre todo los metales pesados, cuya influencia ha podido constatarse desde la antigüedad. En el pasado se creía que el consumo de agua que contenía bajas concentraciones de metales pesados no era perjudicial. Sin embargo, actualmente se sabe que el consumo de ciertos metales pesados en agua contaminada puede causar severos efectos en la salud, aún cuando la concentración de dichos metales sea en partes por millón, y en algunos casos, en partes por billón; además, las enfermedades que provocan son tanto más peligrosas cuanto más se concentran en la cadena biológica⁽⁷⁾.

Generalmente se denominan metales pesados, en la química del agua, a todos los metales excepto los alcalinos y los alcalinotérreos. Sin embargo, este término puede resultar engañoso ya que de dichos elementos no a todos se les puede considerar pesados en lo que se refiere a peso atómico, densidad o número atómico, y algunos ni siquiera tienen carácter totalmente metálico, tal es el caso del arsénico.

De la tabla periódica, aproximadamente 80 elementos pueden considerarse metálicos. Algunos de estos elementos son esenciales para la vida y otros son considerados tóxicos. Macronutrientes como calcio, magnesio, hierro, potasio y sodio son particularmente importantes en la vida, pero pueden ser tóxicos en concentraciones excesivas⁽⁶⁾. Son relativamente pocos los que tienen reconocido carácter tóxico (arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, selenio, estaño, cinc, lantánidos y actínidos)⁽⁸⁾. Cabe recordar que la toxicidad de los metales se ve afectada por las condiciones ambientales tales como la temperatura, el pH y la dureza del agua.

La contaminación en el medio marino presenta actualmente el mayor problema de contaminación, esto se debe a que la mayoría de los desechos de la actividad humana se depositan en ellos, ya sea por depósito natural a través de la lluvia, la atmósfera y los ríos, o por vertederos hechos por el hombre para ese fin. La contaminación en dicho medio puede tener graves consecuencias, como epidemias o enfermedades de la piel entre los usuarios de playa.

Todos los metales pesados pueden llegar a las aguas subterráneas y superficiales, al suelo o al mar por numerosas vías. Son vertidos con frecuencia a las alcantarillas y de allí llegan a los ríos y posteriormente al mar, o bien penetran en el medio marino por vertidos directos. Su principal origen son los efluentes industriales, aunque las aguas residuales urbanas también los contienen, si bien en mucha menor cuantía.

Los metales pesados procedentes de procesos industriales y especialmente de la minería ocupan un lugar importante entre los contaminantes. Por otra parte, metales no incluidos entre los tóxicos pueden dar lugar a trastornos en el medio marino si su concentración llega a alcanzar valores altos, como por ejemplo los barros rojos, que son residuos de la fabricación del aluminio a partir de las bauxitas, y los residuos ácidos de hierro que proceden de la obtención del dióxido de titanio⁽⁹⁾.

Los metales pesados son perjudiciales para la salud pública debido a que muchos organismos, base de la cadena trófica, entre ellos bacterias, hongos, levaduras, algas, plantas e incluso animales superiores, pueden bioacumularlos.

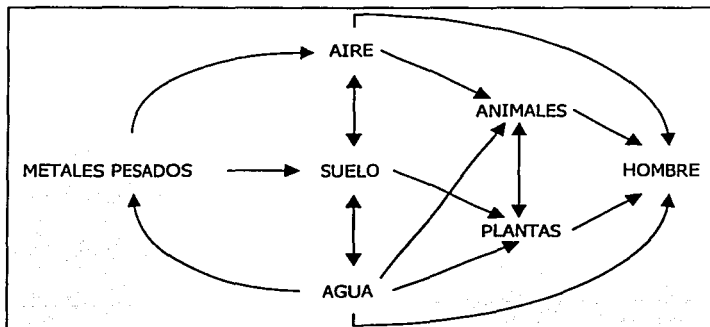


Figura 1. Vías de intoxicación del hombre por metales pesados

2.3 Cadmio

2.3.1 Propiedades físicas y químicas

El cadmio tiene un número atómico de 48, masa atómica relativa de 112.4 g/mol, es un elemento metálico y pertenece al grupo 2B de la tabla periódica. En pocas ocasiones se encuentra en estado puro, pero se puede encontrar en varios tipos de rocas, suelos y agua, así como en el carbón y petróleo; también el cobre, plomo y zinc son fuentes naturales de cadmio.

El cadmio puede formar numerosas sales, su movilidad en el ambiente y sus efectos en el ecosistema dependen en gran medida de la naturaleza de estas sales; también puede existir unido a proteínas y otras moléculas orgánicas y forma sales con ácidos orgánicos.

Tabla 1
Propiedades físicas y químicas del cadmio

Símbolo	Cd
No. Atómico	48
Masa Atómica (g/mol)	112.41
Densidad Relativa (g/cm ³)	8.642
Punto de Fusión (°C)	320.9
Punto de Ebullición (°C)	765
Solubilidad en agua (g/L)	Insoluble

2.3.2 Origen natural

El cadmio está ampliamente distribuido en la corteza terrestre en una concentración promedio de alrededor de 0.1 mg/Kg y se encuentra comúnmente asociado con el zinc; sin embargo, se encuentra en niveles más altos en rocas sedimentarias⁽¹⁰⁾. El clima y la erosión dan como resultado el transporte de grandes cantidades de cadmio a los océanos, lo cual representa la mayor contribución en el ciclo total del transporte de cadmio^(11, 12).

En terrenos alejados de yacimientos minerales, se han determinado concentraciones típicas entre 0.1 y 0.4 mg/Kg. La concentración media de cadmio en suelos no volcánicos está dentro de un intervalo de 0.01 a 1 mg/Kg, pero en suelos volcánicos se han encontrado niveles de 4.5 mg/Kg^(13, 14).

El contenido de cadmio promedio en agua de mar es alrededor de 0.1 microgramos por litro o menor⁽¹⁵⁾. Las determinaciones de cadmio disuelto, en aguas de mar abierto dan valores menores de 5 nanogramos/litro; la distribución vertical de cadmio disuelto en agua de océanos está caracterizada por una disminución superficial y un enriquecimiento en aguas profundas, lo cual corresponde al patrón de la distribución de nutrientes en estas áreas⁽¹⁶⁾. Esta distribución es el resultado de la absorción de cadmio por el fitoplanctón en aguas superficiales, su transporte a la profundidad, su incorporación a restos biológicos y la liberación subsecuente. En contraposición el cadmio está concentrado en aguas superficiales de áreas de manantiales y esto siendo acorde con los niveles elevados de planctón originados por la actividad humana.

Los sedimentos oceánicos dentro de las áreas de alta actividad humana, pueden contener niveles de cadmio marcadamente elevados, como resultado de la asociación con desechos biológicos.

En áreas muy remotas inhabitadas, la concentración de cadmio en el aire es menor de 1 nanogramo/m³ ⁽¹⁰⁾.

2.3.3 Contaminación a causa de cadmio

La actividad volcánica es la fuente natural de mayor liberación de cadmio a la atmósfera. El incremento total anual debido a esta fuente ha sido calculado entre 100 y 500 toneladas⁽¹⁰⁾. El vulcanismo subterráneo también es una fuente de liberación de cadmio al ambiente, pero el papel de este proceso en el ciclo total del cadmio aún no ha sido cuantificado.

La minería de metales no ferrosos representa una fuente mayoritaria de liberación de cadmio al medio acuático. La contaminación por esta fuente puede provenir del agua de drenado de minas, de aguas residuales provenientes del procesamiento de los minerales, derrames de las presas de jales, agua de lluvia que corre en el área general de la mina y de las partículas más

ligeras que pasan sobre los cedazos en las operaciones de purificado. La liberación de estos efluentes a los cursos de agua puede conducir a una contaminación en los lechos, río abajo, lejos de la operación minera⁽¹⁷⁾. Se ha estimado que a nivel mundial, la fundición de minerales metálicos no ferrosos es la fuente humana más grande de liberación de cadmio al medio acuático.

La acidificación de suelos y de lagos, puede dar como resultado un incremento en la movilidad de cadmio de los suelos y sedimentos y conducir a un incremento de niveles en las aguas superficiales y los océanos.

La aplicación de fertilizantes fosfatados en la agricultura, representa un incremento de cadmio en suelos cultivables. El contenido de cadmio en los fertilizantes fosfatados, varía ampliamente dependiendo de la roca fosfórica utilizada para la fabricación del fertilizante.

2.3.4 Usos industriales

Las aplicaciones principales del cadmio corresponden a cinco categorías: galvanizado de acero, estabilizador de PVC, pigmento en plásticos y vidrio, material de electrodo en baterías de cadmio - níquel y componente de varias aleaciones⁽¹⁸⁾.

La importancia relativa de las aplicaciones ha cambiado considerablemente en los últimos años. El empleo de cadmio para electroplatinado representaba en 1960 la mitad de todo el cadmio consumido mundialmente, pero en 1983 su proporción fue menor del 25%. Esta disminución se asocia a la introducción de límites de descarga estrictos para trabajos de platinado y más recientemente a la introducción en ciertos países de restricciones generales en el consumo de cadmio. En contraste, el uso de cadmio en baterías ha mostrado un notable crecimiento en años recientes; de sólo 8% del mercado total en 1970 se incrementó a 37% en 1985. El empleo de cadmio en baterías es de importancia, en particular para Japón y representó alrededor del 75% del consumo total en 1985⁽¹⁹⁾.

Los pigmentos y estabilizadores representaron el 22% y 12% respectivamente del consumo total de 1985. El comportamiento del mercado para el cadmio en pigmentos permaneció relativamente estable entre 1970 y 1985, pero el empleo del metal en estabilizadores durante este período mostró un considerable declive, en gran parte como resultado de factores económicos.

El empleo del cadmio como constituyente de aleaciones es relativamente pequeño y ha declinado también en importancia en los últimos años, representando alrededor del 4% de todo el cadmio empleado en 1985⁽¹⁹⁾.

2.3.5 Efectos del cadmio en la salud humana

La salud desde el punto de vista ecológico involucra el equilibrio de tres elementos: agente, hombre y medio ambiente; se han establecido para cada uno de ellos las bases para evaluar el riesgo que produce la presencia del tóxico⁽²⁰⁾.

En relación al agente, debemos considerar las propiedades fisicoquímicas, concentración, dosis y la presencia de otros contaminantes. Los factores relacionados con el hombre son el patrón o carga genética, capacidad de respuesta, estado de nutrición, edad, estado hormonal y la presencia de un estado patológico previo. Con respecto al medio ambiente interesa la exposición, sitio, duración y frecuencia⁽²⁰⁾.

Cuando se ingiere cadmio el cuerpo lo absorbe de manera eficiente y lo concentra dentro de sus tejidos; esta absorción se incrementa cuando se tiene una dieta baja en calcio⁽²¹⁾. Los síntomas generalmente aparecen al cabo de 15 – 30 minutos: salivación, náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, vértigo e inconciencia.

Los síntomas pueden ser:⁽⁹⁾

Agudos: Se producen cuando hay una exposición de corta duración y el agente químico (cadmio) es absorbido rápidamente. Período latente de 12 a 16 horas; dolor de cabeza, vértigo, irritabilidad, alteraciones gastrointestinales, dolor de pecho intenso y constricción, tos con hemoptisis, deficiencia respiratoria, fiebre, transpiración profusa, postración, neumonitis y edema pulmonar.

Crónicos: Se produce por exposiciones repetidas a muy bajas dosis durante un período prolongado, los síntomas pueden presentarse por acumulación del tóxico o por acumulación de efectos (la cantidad eliminada del agente es menor que la absorbida). Rinofaringitis: Dolor, epistaxis, ulceraciones y atroñas muconasales, anopáticas, anemia, orlas de cadmio amarillas sobre los dientes; fibrosis y enfisema pulmonar.

2.4 Control de calidad del agua y normatividad

La calidad del agua potable ha sido un factor determinante en decidir sobre el bienestar de la humanidad y en la prosperidad de muchas civilizaciones. Desde que se presentaron epidemias como consecuencia de la contaminación del agua por metales pesados, las autoridades tuvieron que dictar medidas de protección contra la contaminación del suministro público y privado del agua, aunque ésta fuera involuntaria o causada por descuido. Sin embargo, desde que las aguas superficiales (que muchas veces se utilizan como agua potable y en el verano para actividades al aire libre) se ven cada vez más contaminadas por los desagües industriales y domésticos, la legislación ha tenido que asegurar la defensa general de las mismas mediante procedimientos administrativos.

La protección del agua se ha extendido recientemente también a los mares, a pesar de su enorme volumen, y se lleva a cabo mediante leyes internacionales, aplicando las medidas correspondientes.

La determinación de los valores límite de los metales pesados en el agua potable no es una tarea exclusiva del químico, sino que corresponde al médico, en lo que se refiere a los peligros para la salud, y al biólogo en lo referente a posibles daños a la flora y la fauna. En países como E.U.A. las disposiciones legales correspondientes a dichos valores varían mucho entre los distintos estados.

Las Normas Oficiales Mexicanas en materia de aguas relacionadas con cadmio son:

- NOM-AA-051-1981 Análisis de Agua. Determinación de metales pesados (método espectrofotométrico de absorción atómica).
- NOM-AA-060-1981 Análisis de Agua. Determinación de cadmio (método colorimétrico de la ditizona).

Las Normas Ecológicas sobre aguas son:

- NTE-CCA-052-ECOL-1993 Establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

La WHO (World Health Organization) establece el estándar de cadmio en el agua para beber de 0.003 mg/L y en descargas límite de cadmio de 1.5 mg/L para Canadá, 0.6 mg/L para México y 0.1 mg/L para E.U.A.

2.5 Remediación de las aguas residuales contaminadas por metales pesados

El objetivo del tratamiento de las aguas residuales no es solamente la purificación de dicha agua para cumplir los requisitos legales, sino también, cuando sea posible, su reutilización o reciclado parcial o total.

Los procesos de separación se refieren a todas las operaciones que convierten una mezcla de sustancias en dos o más productos de composición diferente. Las operaciones de separación son procesos de transferencia de materia entre fases debido a que implican la creación, mediante la adición de calor, como ocurre en destilación, o de un agente material, como en adsorción o extracción, de una segunda fase, y la subsecuente separación selectiva de componentes químicos de la mezcla monofásica original por transferencia hacia la nueva fase creada⁽²²⁾. Durante el siglo XX han sido desarrolladas y aplicadas con bastante éxito diversas técnicas encaminadas a la separación y purificación de las aguas residuales. Estos métodos se desarrollaron, en principio, como respuesta a la incidencia en la salud pública de los vertidos de aguas residuales al medio ambiente. El crecimiento industrial y urbano, puso de relieve la importancia de la limitada disponibilidad de terreno necesario para la evacuación del agua residual mediante irrigación, el único método utilizado hasta esos momentos. Desde entonces, el gran número y diversidad de los procesos de separación que han surgido se debe a la complejidad de los materiales que requieren este tipo de tratamiento.

El tipo de operación de separación destinado al tratamiento de las aguas contaminadas con metales pesados puede variar. En el caso de los residuos industriales seriamente contaminados va desde los procesos principales hasta el refinamiento utilizado para la eliminación de los elementos que, pueden permanecer en concentraciones de trazas. Así, el tipo de proceso o combinación de procesos que se debe utilizar depende del metal en cuestión y de la concentración final deseada.

Convencionalmente, los métodos utilizados para la remediación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados incluyen alguno de los siguientes procesos: neutralización y precipitación química, separación sólido/líquido (filtración, sedimentación o flotación), oxidación o reducción química (cementación), tecnologías de membranas (ósmosis inversa, electrodiálisis y diálisis), resinas intercambiadoras de iones, adsorción con carbono, extracción con disolventes, dilución y recuperación por evaporación^(23, 24, 25).

En general, una de las mayores desventajas de estas tecnologías es la producción de lodos. En otras palabras, estas tecnologías transforman la contaminación acuática en un problema asociado con la eliminación de los desechos sólidos generados. La cantidad de estos lodos, así como su calidad varían en función de los productos químicos utilizados y del tipo de metal involucrado⁽¹⁰⁾. Además, estos procesos resultan poco efectivos o extremadamente caros, especialmente, cuando la concentración de los metales en forma disuelta en el agua a tratar es baja y se sitúa en el rango de 1 a 100 mg/L⁽²⁴⁾.

2.5.1 Neutralización y precipitación⁽²⁶⁾

Para purificar las aguas residuales contaminadas con metales por estos procedimientos se deben tener en cuenta las siguientes características:

- pH
- Contenido en metales pesados
- Aniones presentes

El reactivo que se emplea debe seleccionarse cuidadosamente para reajustar dichas características, es decir, neutralizar la acidez y precipitar los metales pesados y/o los aniones. En algunas ocasiones es necesario el uso de más de un reactivo.

Los neutralizantes más comunes son el óxido, el hidróxido y el carbonato de calcio. Estos compuestos no solamente neutralizan la acidez, sino que también forman compuestos insolubles con metales pesados y en general con distintos tipos de aniones y/o cationes. Debido a la baja solubilidad de los reactivos, se requieren tiempos de reacción relativamente largos, lo que limita la eficiencia del proceso. El carbonato y el hidróxido sódico son también buenos agentes de neutralización/precipitación, sin embargo, no son capaces de conseguir la precipitación de los

aniones, por lo que si hubiera aniones indeseables en las aguas residuales, éstos no podrían ser eliminados.

Los procesos de neutralización/precipitación se llevan a cabo en reactores agitados.

2.5.2 Separación sólido/líquido

El tratamiento de las aguas residuales implica la separación de sólidos en suspensión, los cuales pueden contener metales pesados.

Después de la coagulación y la floculación, los sólidos en suspensión se separan de la corriente residual mediante técnicas tales como: sedimentación, flotación, centrifugación o filtración.

2.5.3 Cementación⁽²⁷⁾

La cementación es un proceso utilizado como método de purificación de las disoluciones en la obtención hidrometalúrgica de muchos metales, por lo que también se emplea como método de purificación de aguas residuales.

La cementación se basa en el hecho de que un metal deposita, como consecuencia de su actividad electroquímica, a los iones de otro metal de mayor nobleza.

2.5.4 Tecnologías de membranas

Pueden distinguirse dos tipos de tecnologías, las basadas en los procesos de ósmosis inversa y en los de electrodiálisis.

La ósmosis inversa consiste en forzar al agua impura a pasar a través de una membrana semipermeable que sólo permite el paso del agua y ningún otro material. Este proceso depende de la adsorción preferente del agua en la superficie de la membrana, la cual se compone de acetato de celulosa o poliamida porosa. El agua pura contenida en la capa adsorbida sobre la membrana se ve forzada a fluir, bajo presión, a través de los poros de la misma.

La electrodiálisis consiste en aplicar una corriente eléctrica continua a través de una masa de agua dividida en varios compartimentos verticales por medio de membranas alternativamente permeables para los cationes y los aniones. Los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.

2.5.5 Intercambio iónico⁽²⁷⁾

Se trata de un proceso por el cual los iones de una especie dada de un material insoluble de intercambio (resina) son desplazados por iones de una especie en disolución. Para la eliminación total de los compuestos disueltos, deben usarse resinas de intercambio catiónicas y aniónicas.

Los intercambiadores de iones operan, generalmente, en columnas de lecho compacto de flujo descendente. El agua entra por la parte superior de la columna bajo presión, pasando en el curso de su descenso, a través del lecho de la resina, evacuándose por el fondo. Cuando la capacidad de la resina se haya agotado, se lava la columna a contracorriente para eliminar los sólidos atrapados y a continuación se regenera. La resina de intercambio catiónico se regenera con un ácido fuerte (ácido clorhídrico o sulfúrico) y el hidróxido sódico se usa generalmente para la regeneración de la resina intercambiadora de aniones.

El intercambio iónico tiene como limitación la saturación de los lechos por las altas concentraciones de sólidos suspendidos en el efluente y el posible crecimiento bacteriano en las resinas causando una operación ineficaz. Además, no todos los iones disueltos se eliminan por igual, cada resina se caracteriza por una cierta selectividad y el resultado es que algunos de los iones disueltos se eliminan sólo parcialmente al final de cada serie.

2.5.6 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que ocurre entre una fase fluida (gaseosa o líquida) y otra sólida. La especie adsorbida se llama adsorbato y puede haber uno o más en una operación de adsorción. La sustancia sólida sobre cuya superficie ocurre la adsorción se denomina adsorbente. Por ser un fenómeno superficial, un buen adsorbente es aquel que ofrece gran área superficial por unidad de peso o volumen⁽¹⁴⁾.

Uno de los adsorbentes más utilizados a nivel industrial es el carbón activado, el cual tiene como limitación importante su gran costo, ya que se consume gran cantidad de energía en la activación y regeneración del mismo. Otra desventaja adicional es la disminución de la capacidad de adsorción, estimada en torno al 10%, después de cada regeneración⁽²⁷⁾.

2.6 Bioadsorción

En las últimas décadas, los métodos de intercambio iónico y de adsorción han sido los más utilizados para la separación de iones metálicos de soluciones acuosas. Sin embargo, recientemente el uso de biomasa ha abierto nuevas expectativas para la eliminación de los metales tóxicos y radioactivos que contaminan las aguas residuales para que su descarga en la naturaleza se realice de una forma aceptable, o para la recuperación de los metales valiosos⁽¹⁵⁾.

La ventaja de la bioadsorción es no solamente que puede ser operada bajo un amplio rango de condiciones (pH, temperatura), sino especialmente puede ser económicamente atractiva por el bajo costo de los materiales que pueden ser ocupados como bioadsorbentes⁽²⁸⁾. Se incluyen productos residuales de otras industrias o biomasa que abundan en la naturaleza.

El proceso de bioadsorción es un proceso que consiste en la eliminación de las especies metálicas y/o de sus compuestos, que se hallan en una disolución, por un material biológico llamado biomasa. Dicho proceso puede considerarse como el resultado de la formación rápida de enlaces covalentes o iónicos entre una especie metálica y algunos componentes particulares de la biomasa⁽²⁵⁾.

En la bioadsorción, la biomasa puede ser de distinta naturaleza, puede estar viva o muerta (metabólicamente inactiva), libre o inmovilizada en algún soporte, puede ser unicelular o pluricelular, tratarse de algún compuesto celular (diferentes tipos de polímeros), o de extractos celulares, o incluso de productos de excreción. La composición química es la responsable de la captación de los iones metálicos y/o los complejos metálicos de las soluciones. Este hecho aclara la necesidad de mantener el desarrollo de las condiciones para que la biomasa capte metales.

Tabla 2
Ventajas y desventajas en la bioadsorción
con biomasa muerta frente a la biomasa viva

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - La toxicidad del metal no es un factor limitante. - No es necesario el aporte de nutrientes. - El proceso no tiene limitaciones fisiológicas. - La adsorción es rápida y eficaz. - Fácil desorción y recuperación del metal. - Posible recuperación de la biomasa. - Fácil modelización del proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> - La adsorción es sensible al pH y al estado químico del metal. - Saturación de la biomasa: cuando los grupos activos están ocupados. La desorción del metal es necesaria para la reutilización de la biomasa. - Carencia de potencial biológico para convertir la valencia de la especie metálica de una forma soluble en otra menos soluble. - La producción de las sustancias adsorbentes está limitada en la fase de precrecimiento.

Pueden acumularse grandes cantidades de metales en una biomasa mediante varios procesos, tanto dependientes como independientes de la actividad metabólica de dicha biomasa. Esto ocurre en general en dos fases, en la primera, bastante rápida, el metal se une a la biomasa independientemente de su actividad metabólica (bioadsorción); esta etapa depende principalmente de los ligandos o grupos funcionales que se encuentran en la superficie de la biomasa. La segunda fase es lenta y se debe a los efectos simultáneos del crecimiento de la biomasa y de la adsorción del metal en su superficie, se trata de una adsorción activa vía una difusión pasiva (bioacumulación)^(25, 27).

2.6.1 Mecanismo

Los mecanismos de bioadsorción son muy complejos y se considera que incluyen una combinación de fenómenos como:

- Transporte activo de los iones metálicos a través de la pared celular del bioadsorbente.
- Ingestión de partículas por un mecanismo pinocitótico.
- Intercambio iónico.
- Complejación o quelación.
- Adsorción física.
- Precipitación.
- Atrapamiento de partículas por órganos o metabolitos extracelulares.

Los dos primeros procesos están relacionados con la actividad metabólica del bioadsorbente, mientras que el resto de los procesos pueden realizarse tanto por biomasa viva como muerta.

La bioadsorción es un fenómeno físico-químico rápido, y el equilibrio depende de una serie de factores que pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Características del bioadsorbente, tales como el pretratamiento que se le hace a la biomasa antes de procesarla en la bioadsorción.
- Características físico-químicas del metal de interés.
- Características de la disolución metálica, tales como el pH, la temperatura, la coexistencia de otros iones, el diseño del reactor, etc.

2.6.1.1 Bioadsorción

La Bioadsorción es un fenómeno de adsorción que tiene lugar como consecuencia de las atracciones electrostáticas entre los cationes metálicos y los lugares de la superficie del bioadsorbente cargados negativamente.

Es importante señalar que la cantidad total de metal adsorbido es siempre superior a la cantidad teórica necesaria para saturar estequiométricamente los sitios activos de la biomasa. Para explicar esta situación, se ha propuesto un mecanismo en dos etapas. Durante la primera etapa, el metal se adsorbe en los lugares activos de la biomasa de forma estequiométrica. En la segunda etapa, esta cantidad de metal va a actuar como puntos de nucleación para la deposición de una parte de metal que se encuentra en la disolución, lo que conduce a la formación de agregados, denominados cristaloides. La bioadsorción no es un fenómeno específico, debido a que muchas biomásas pueden contener una gran variedad de grupos funcionales.

2.6.1.2 Bioacumulación

La bioacumulación o la bioadsorción activa es el resultado de la retención de metales por microorganismos vivos. La energía de activación del fenómeno de bioacumulación es mucho mayor que la necesaria para el fenómeno de bioadsorción.

La adsorción pasiva (bioadsorción) es un fenómeno rápido e independiente de la presencia de la presencia de nutrientes, mientras que la adsorción activa (bioacumulación) es lenta y depende de la presencia de nutrientes.

2.6.2 Elución

Es muy importante que la unión biomasa-metal pueda romperse por agentes apropiados (desorción o elución), y así la biomasa pueda regenerarse para un posterior uso. No obstante, en general, la biomasa pierde capacidad de adsorción en cada ciclo de adsorción-desorción. Como no siempre es posible dicha regeneración, una alternativa a la recuperación del metal es el uso de la incineración, lo que podría estar justificado únicamente cuando se trata de biomasa barata y de fácil accesibilidad.

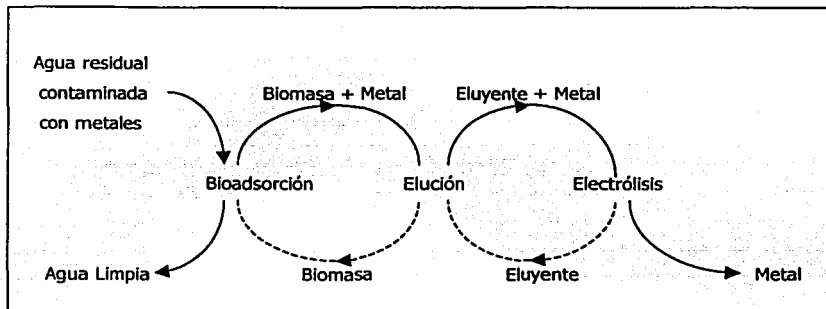


Figura 2. Diagrama de flujo del multiuso de la biomasa en los ciclos de adsorción - desorción (las líneas discontinuas indican las rutas de reciclaje de la biomasa y del eluyente)

2.6.3 Factores que influyen en la bioadsorción

Existen una serie de factores que benefician o perjudican el proceso de bioadsorción, a continuación se habla acerca de cada uno de ellos.

2.6.3.1 Tipos de biomasa

Muchos tipos de biomasa como hongos, bacterias, algas y lodos, entre otros, han sido estudiados para la bioadsorción de metales. Se ha observado que no sólo las especies de la biomasa, sino también las condiciones del medio de cultivo, así como el estado fisiológico y la edad del organismo influyen en la adsorción⁽²⁹⁾. En muchos casos la adsorción por materia muerta provee más efectividad que los organismos vivos^(30, 31).

La cantidad particular de metal atrapado en el bioadsorbente depende, sin embargo, no sólo del bioadsorbente seleccionado, sino también del tipo de ion metálico, su concentración y otros parámetros físico-químicos de la disolución (pH, fuerza iónica).

2.6.3.2 Efecto de la concentración de biomasa

La concentración de biomasa es un factor que afecta la bioadsorción del metal. La capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta la concentración de biomasa; debido posiblemente a la disminución de los sitios de unión causada por interacciones electrostáticas⁽³²⁾.

2.6.3.3 Efecto del pH

En la adsorción el valor del pH en la solución es de gran importancia. El comportamiento general observado, para diferentes tipos de metales y bioadsorbentes, es que la bioadsorción del metal es despreciable a valores de pH entre 1 y 2 y se incrementa conforme el pH aumenta hasta alcanzar un máximo a valores entre 5 y 7⁽²⁶⁾.

Cuando se inmoviliza la biomasa también existe una dependencia en el pH, presentando la máxima adsorción a valores de 6 y 7, con reducciones de la capacidad de adsorción hasta de un 50% cuando el pH es 2. Se sabe, de manera general, que la adsorción de los cationes metálicos (por ejemplo: Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn, Al, Co) se incrementa con el incremento del pH.

Hay 3 formas en las cuales el pH puede influenciar en la bioadsorción de metales:

- a) El estado de los sitios activos puede ser cambiado. A bajos valores de pH, en donde existe una alta concentración de protones, los cationes metálicos y los protones compiten por los sitios de

unión de la pared celular, lo cual da como resultado que debido a fuerzas de repulsión, la captura del metal disminuya; conforme el pH se incrementa, se exponen más sitios de unión con carga negativa, lo cual da como resultado que la atracción por iones positivamente cargados se incremente; en virtud de que ha sido observado de que aún a bajos valores de pH ocurre captura de iones positivamente cargados, se sugiere también que el mecanismo de adsorción se debe además a fenómenos no electrostáticos⁽²⁶⁾.

- b) A valores muy bajos de pH, como los empleados en la regeneración (desorción) del adsorbente, la estructura del material bioadsorbente puede ser dañada.
- c) La especiación de los metales en solución es dependiente del pH. Mientras que en soluciones acuosas se encuentran como cationes hidratados cuando el pH es bajo, a pH's mayores se presentan como hidróxidos, especialmente los cationes más cargados.

La adsorción depende no sólo de la atracción del sorbato con la superficie del sólido, sino también de su hidrofobicidad. Esto significa que la sorción incrementa con la disminución de la solubilidad. Como la solubilidad de muchos complejos metálicos en solución disminuye conforme aumenta el pH, esto provee una posible explicación adicional de por qué la adsorción aumenta con el incremento del pH. Otras posibles explicaciones del incremento de adsorción con el incremento del pH son que las especies hidrolizadas tienen menos afinidad a la hidratación, es decir, se necesita menos energía para la remoción o la reorientación de las moléculas de agua hidratadas⁽³³⁾.

Para valores mayores de pH, la solubilidad de los complejos metálicos disminuye tanto que la precipitación ocurre. La precipitación puede contribuir a la total remoción de los metales de la solución (y por lo tanto ser deseable para las aplicaciones de remoción de metales), esto provoca una mayor dificultad en el estudio de la bioadsorción.

2.6.3.4 Efecto de la temperatura

Los procesos físicos simples de adsorción son generalmente exotérmicos (por ejemplo, la constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura). Sin embargo, el efecto de la temperatura en la bioadsorción es relativamente pequeño y sólo es significativo de manera más pronunciada cuando se trabaja a temperaturas bajas (4 ó 5°C).

2.6.3.5 Efecto del pretratamiento físico y químico

La capacidad de adsorción de una determinada biomasa puede ser aumentada por un pretratamiento de la misma; este procedimiento puede ser físico o químico. Bajo diferentes condiciones de procesamiento; se ha demostrado que tanto el tamaño de partícula como la modificación química de la biomasa, pueden tener influencia significativa pero impredecible en la adsorción de los metales⁽³³⁾.

Se puede decir, que el mejoramiento de la capacidad de adsorción con pretratamiento químico puede ser debido a un cambio en la permeabilidad de la pared celular, lo cual genera espacios más accesibles a los sitios de unión.

2.6.3.6 Efecto de la concentración de cationes

La captación del metal por biomasa metabólicamente inactiva, es significativamente afectada por la presencia y concentración de otros cationes en la solución, dependiendo de las interacciones químicas de las otras especies iónicas con el metal de interés y con la biomasa.

La captación del metal de disoluciones con más de una especie presente es menor que en las que existe una sola especie, esto se debe a que muchos de los grupos funcionales de la pared celular no son específicos y los diferentes cationes compiten por los sitios de unión⁽³⁴⁾.

2.6.3.7 Efecto de la fuerza iónica

Los metales en disolución no están presentes únicamente como iones libres, sino que interactúan con otros iones llamados ligandos para formar complejos. Teóricamente la presencia de ligandos (a niveles que no causen precipitación) puede provocar lo siguiente⁽³⁵⁾:

- 1) Formación de complejos que tienen más alta afinidad al adsorbente que los iones metálicos libres (aumento de sorción).
- 2) Formación de complejos que tienen menos afinidad al adsorbente que los iones metálicos libres (reducción de sorción).

- 3) Interacción de aniones con la biomasa, cambiando el estado de los sitios activos, lo cual provoca aumento o reducción en la captación.

En muchos casos de bioadsorción, la captación de los metales tiende a disminuir en presencia de ligandos (excepto de OH^-). Esto significa que aparentemente la biomasa tiene menos afinidad por muchos ligandos metálicos que por los cationes metálicos libres. Por lo tanto, la influencia de ligandos en disolución puede ser entendida como una competencia con la biomasa por la captación de iones metálicos. La capacidad de un ligando para formar complejos metálicos está determinada por su actividad en disolución y esta actividad depende de varios parámetros como lo son temperatura, concentración, fuerza iónica y pH. La fuerza iónica de una disolución es el efecto combinado de las cargas de los iones y sus concentraciones⁽³⁶⁾; en experimentos donde se quiere estudiar el efecto de otros factores, es necesario mantenerla constante, esto se logra adicionando a la solución electrolitos soporte o contra-aniones en cantidades apropiadas⁽³⁷⁾.

En los efluentes industriales típicos que contienen metales, es poco común la presencia de agentes complejantes fuertes, por lo que la importancia de este efecto es secundaria.

2.6.4 Aspectos económicos

El proceso de la bioadsorción puede ser aprovechado para la recuperación de los metales que se encuentran en las aguas residuales, con el objeto de disminuir su impacto medioambiental y, además, para tener la posibilidad de recuperarlos y reciclarlos. Sin embargo, para ser factible este proceso tiene que competir tecnológica y económicamente con los ya existentes; por lo tanto, la biomasa debe tener ciertas características como:

- Gran eficiencia para la retención de los metales con capacidades de adsorción de $\approx 150\text{mg}$ de metal/g de biomasa seca.
- Bajo costo de producción: El precio de un bioadsorbente puede ser la décima parte del precio de una resina intercambiadora de iones⁽³⁸⁾.

- Puede ser utilizada en varios ciclos de adsorción-desorción. La regeneración de la biomasa cargada es importante para mantener el costo total del proceso en niveles bajos, y a su vez tener la posibilidad de recuperar los metales; de esta forma la desorción debe conducir a:
 - Efluentes con concentraciones metálicas altas facilitando una buena recuperación de los metales.
 - Biomosas bien conservadas, con la mayor parte de su capacidad de adsorción, es decir, que tras repetidos ciclos de uso se mantenga sin importantes daños químicos ni físicos.
 - Evitar la contaminación de la disolución tratada con productos que la propia biomasa pueda regenerar.

La mayoría de las industrias son incapaces de reducir las concentraciones de los metales pesados en sus efluentes por debajo de los límites establecidos por las distintas instituciones medioambientales, aunque se han venido realizando considerables esfuerzos en la mejora de técnicas de tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados. Estas técnicas, son ya en su mayoría obsoletas debido a que fueron introducidas hace 10 ó 15 años, es decir, justo cuando el problema de la contaminación con metales pesados cobró una relevancia significativa y fue sometido a un examen minucioso por parte de las agencias medioambientales. A pesar de que en la actualidad ya se han ido sustituyendo por otras tecnologías más sofisticadas, el reto todavía es grande ya que casi todas las variables que definen un efluente de aguas residuales, tales como el flujo, la concentración de los metales, el pH, los sólidos en suspensión y la presencia de otros contaminantes (aceites, petróleo, etc.), pueden variar en cada momento y muchas de las técnicas actuales difícilmente pueden hacer frente a esta situación tan cambiante.

Además del bajo costo, la bioadsorción tiene otras ventajas:

- Mejor calidad del efluente, lo que permite entrar en el rango de las descargas permitidas.
- Operación simple.
- Proceso muy rápido. El 90% de la adsorción ocurre en los primeros 5 minutos.
- Amplio rango de valores de pH de operación, comprendidos en la mayoría de los casos entre 3 y 10.
- Amplio rango de temperaturas de operación, que pueden ir de 4 a 90°C.
- Posibilidad de recuperación de los metales que resultan de la operación de la elución.
- Proceso independiente de la concentración metálica, aplicable cuando la concentración del metal es inferior a 10 mg/L o cuando es superior a 100 mg/L.

- La bioadsorción tiene muy poca afinidad para los iones Ca y Mg, muy abundantes en las aguas residuales y poco contaminantes, evitando así su interferencia en el proceso de adsorción con el resto de los metales de mayor grado de toxicidad.

2.7 Nuez

Se entiende por nueces o frutos de almendra los que tienen una sola semilla, oleosa y comestible, encerrada en una cáscara leñosa y dura. Los frutos de almendra son cultivados principalmente para alimentación y para obtener aceites, algunos se emplean en medicina, ornamentación y otros usos⁽³⁹⁾.

2.7.1 Características físicas

Las nueces difieren considerablemente en forma y estructura dependiendo de su tipo. La corteza de la nuez del nogal blanco americano tiene suturas y se hiende en cuatro partes en la madurez, en tanto que la nuez del nogal europeo está entera. Las nueces del Brasil y del paraíso son verdaderas semillas, envueltas en un fruto seco hueco que contiene cierto número de nueces triangulares. La cáscara que encierra la pepita es una estructura celular dura de espesor variado; algunas se rompen fácilmente, como en la nuez europea, en cambio las nueces americanas, la nuez del Brasil y la nuez de acajú tienen cáscara que sólo puede romperse mediante un fuerte golpe. La nuez de acajú tiene doble cáscara, la cual contiene un aceite acre de naturaleza fenólica y de importantes usos industriales.

2.7.2 Composición química

La mayor parte de las nueces se caracterizan por su elevado contenido de aceite y de proteínas y bajo porcentaje de carbohidratos. Ciertas nueces, como la nuez de acajú contienen notable cantidad de almidón y mucho aceite.

La porción comestible constituye desde el 15% hasta el 73% de la nuez, como en la nuez de mantequilla. La doble cáscara de la nuez de acajú que contienen un líquido tóxico, comprende aproximadamente 70% de la nuez. Las almendras de la mayor parte de las nueces oleosas

contienen aproximadamente 3% de agua, mientras que las nueces amiláceas contienen 50% o más de agua. El contenido en proteínas varía desde aproximadamente el 2.05% hasta el 30%; algunas nueces comestibles contienen alrededor de 60% de grasa. Con pocas excepciones, las nueces son más bien bajas en carbohidratos, especialmente en almidón. El extracto no nitrogenado comprende los componentes (la mayor parte carbohidratos) no incluidos en el extracto etéreo (grasas), en las proteínas (N x 6.25), fibra cruda y cenizas. Los componentes de las cenizas, (generalmente menos de 3% en la almendra o pepita), son los óxidos de potasio, calcio, magnesio, sodio, hierro, azufre, silicio y fósforo, y en menores cantidades manganeso, cobre y zinc.

El contenido en proteínas de la mayor parte de las nueces comestibles es elevado, y cuando se emplean como alimento, las nueces suministran suficiente cantidad de algunos aminoácidos esenciales para el crecimiento y sostenimiento de los tejidos del cuerpo⁽²⁹⁾. La mayor parte de las nueces tienen gran cantidad de aceite, alrededor de 60%, y llega hasta 76% en algunas variedades de pacana. Generalmente, el aceite está contenido en el embrión de la semilla.

Las nueces son una buena fuente de elementos minerales esenciales en la nutrición, entre ellos el cobre, manganeso, hierro y azufre. La mayor parte de las nueces contiene buena provisión de vitaminas A y B; pero generalmente faltan las demás vitaminas.

En algunas variedades de nueces se ha encontrado una concentración tóxica de bario (hasta 4,000 ppm); se han referido casos de enfermedades en los niños que comen estas nueces.

2.7.3 Valor nutritivo de las nueces

Las nueces son esencialmente ricas en proteínas y grasas, y la mayor parte de ellas suministran alrededor de 6,600 calorías como valor energético por kilogramo de almendra, superior al de la mayor parte de los alimentos; los cereales suministran unas 3,630, las carnes 1,780 y las frutas menos frescas alrededor de 660 calorías por kilogramo. Las calorías por kilogramo de alimento se calculan con la siguiente fórmula:

$$41 (\% \text{ proteínas} + \% \text{ total de carbohidratos [extracto no nitrogenado} + \text{fibra]}) + 93 (\% \text{ de grasa})$$

Un kilogramo de nueces (porción comestible limpia) es equivalente en energía a 2.3 Kg de pan, 3.7 Kg de bistec, 12.3 Kg de papas o 15 Kg de naranjas. Un hombre, en trabajo común,

requiere 3,000 calorías por día para producción de energía; 75 gramos de proteínas, 85 gramos de grasa, 0.67 gramos de calcio, 1.44 gramos de fósforo y 0.0015 gramo de hierro. Así, 450 g de nueces oleaginosas suministran todas las calorías que se necesitan en un día, aproximadamente 40% de las proteínas, 60% del fósforo, 30% del calcio y del hierro y 4 veces la demanda de grasa. Las nueces contienen buena cantidad de vitamina A y de complejo vitamínico B y son excelente fuente de hierro, cobre, manganeso y azufre, pero generalmente carecen de vitamina C y de calcio.

Las nueces son un alimento concentrado y pueden causar molestias si no se mastican bien; se emplean en ensaladas, pasteles, pastas y dulces y como raciones extraordinarias para personas que consumen grandes cantidades de energía, más que como dieta básica. Las ventajas de las nueces sobre la carne son que están estériles (libres de bacterias de la putrefacción y de parásitos), no necesitan preparación culinaria y no originan productos de desecho, como el ácido úrico formado por las purinas de las carnes. Su principal desventaja es que no suministran volumen para propulsión en el intestino, lo que sí hacen las carnes y otros alimentos⁽³⁹⁾.

2.7.4 Recolección y elaboración

Recolección. En los últimos años ha sido posible mecanizar la recolección de la nuez. Se ha generalizado el uso de un aparato sacudidor unido a un tractor, con un eje excéntrico que lleva un largo cable para sacudir las ramas y hacer que caigan las nueces. Este aparato elimina el golpeado de las nueces en los árboles con varas largas, como antes se hacía, y realiza el trabajo de diez hombres. La envoltura adherida a la cáscara se separa mediante dos horas de maceración en agua; después se secan las nueces para procesarlas.

Monda, cascadura y blanqueo. Se ha diseñado maquinaria muy complicada y se está empleando extensamente para limpiar, clasificar, blanquear, cascar y empaquetar las nueces comestibles; instalaciones de monda y elaboración funcionan en muchas de las grandes áreas productoras.

Pelado y salado. Algunas de las semillas de nueces preparadas para el mercado y para obtener algunos productos son peladas (separación de la piel o membrana que cubre la parte carnosa blanca). Las semillas son empapadas en agua caliente hasta que la piel se desprende fácilmente; entonces son deshidratadas y pueden sumergirse en aceite de cacahuete o de coco a 149°C y saladas para la venta como almendras saladas.

2.7.5 Almacenaje y ranciedad

Como la mayor parte de las nueces son ricas en aceites, la ranciedad es uno de los primeros signos de alteración. La ranciedad es de dos tipos: oxidativa, en la cual se forman aldehídos y cetonas por adición de oxígeno molecular; e hidrolítica, formación de ácidos grasos libres por hidrólisis enzimática de los glicéridos en presencia de la humedad. El calor, la humedad y la luz solar favorecen el enranciamiento de las semillas oleaginosas; por consiguiente, las mejores condiciones de almacenaje son: baja temperatura, poca humedad y reducción o ausencia de luz.

La mayoría de las nueces no pueden guardarse más de 3 ó 4 meses a temperaturas ordinarias, especialmente durante el verano. Sin embargo, se ha demostrado que las nueces y sus productos se conservan perfectamente durante un año a temperaturas entre 0 y 5°C. Las semillas oleaginosas puestas en latas y cerradas por el procedimiento del vacío se conservan satisfactoriamente; ensayos con nueces guardadas en envases de vidrio, Pliofilm y otros, y bien cerrados con nitrógeno, gas carbónico y otros gases, no dieron buen resultado si las nueces no se mantenían en refrigeración.

Las nueces son muy susceptibles a la infestación por gorgojos, especialmente en tiempo caluroso. La infestación se evita almacenando las nueces en frigorífico o fumigándolas en recipiente abierto con bromuro de metilo o ácido cianhídrico, o en el vacío con una mezcla de sulfuro de carbono y gas carbónico.

2.7.6 Producción⁽⁴⁰⁾

En México, únicamente se producen 3 tipos de nuez, a continuación se muestra una tabla en donde aparece la información más importante de esos tipos de nueces.

Tabla 3
Resumen nacional de la nuez

Tipo de Nuez		1,995	1996	1997	1998	1999	2000
Superficie Sembrada (Ha.)	NUEZ CRIOLLA						106
	NUEZ DE CASTILLA	137	3,563	1,077	1,079	712	737
	NUEZ ENCARCELADA	51,690	50,423	44,324	46,587	49,444	49,635
	TOTAL	51,827	53,986	45,401	47,666	50,156	50,478
Superficie Cosechada (Ha.)	NUEZ CRIOLLA						106
	NUEZ DE CASTILLA	132	3,523	1,017	1,009	625	727
	NUEZ ENCARCELADA	41,443	40,973	42,008	45,399	48,534	47,992
	TOTAL	41,575	44,496	43,025	46,408	49,159	48,825
Volumen de la Producción (Ton.)	NUEZ CRIOLLA						83
	NUEZ DE CASTILLA	597	6,942	2,947	2,798	2,351	2,023
	NUEZ ENCARCELADA	45,632	44,109	49,070	58,922	61,799	57,873
	TOTAL	46,229	51,051	52,017	61,720	64,151	59,980
Valor de la Producción (\$)	NUEZ CRIOLLA						1,148,000
	NUEZ DE CASTILLA	7,611,291	42,226,168	20,575,158	23,409,275	25,148,893	24,582,531
	NUEZ ENCARCELADA	618,292,610	389,808,443	808,962,456	1,136,183,945	1,265,414,123	1,233,553,822
	TOTAL	625,903,901	432,034,611	829,537,614	1,159,593,220	1,290,563,016	1,259,284,353
Rendimiento (Ton. / Ha.)	NUEZ CRIOLLA						0.79
	NUEZ DE CASTILLA	4.52	1.97	2.898	2.773	3.762	2.783
	NUEZ ENCARCELADA	1.10	1.077	1.168	1.298	1.273	1.206
Precio Medio Rural (\$ / Ton.)	NUEZ CRIOLLA						13,781.51
	NUEZ DE CASTILLA	12,749.23	6,082.71	6,981.73	8,366.25	10,695.92	12,151.40
	NUEZ ENCARCELADA	13,549.54	8,837.39	16,485.89	19,282.99	20,476.17	21,314.71

2.7.7 Usos

Nueces y productos de las nueces. Las nueces se emplean principalmente como producto comestible y van al mercado con cáscara o sin ella, según lo requiera la demanda. Las nueces más populares con cáscara son las pacanas mejoradas o con cubierta delgada, la nuez de nogal europeo, la avellana, la almendra, la nuez del Brasil, el cacahuete y el pistacho. Las semillas saladas y tostadas son: la nuez de acajú, la macadamia y la pignolia. Las nueces se emplean mucho en alimentos, se extraen aceites para especialidades y se elaboran con nueces muchos productos de confitería y repostería. El pistache, la nuez europea, la pacana y la almendra se emplean mucho en los helados. Las harinas de nueces son un buen suplemento de la harina de trigo. La harina de cacahuete es un alimento sano y muy nutritivo; contiene más del cuádruple de proteínas, 8 tantos de grasa y 9 tantos de los componentes minerales de la harina de trigo.

El tung y la olticia dan aceites secantes rápidos para la industria de pinturas y barnices; los aceites de coco babasú y palma se emplean principalmente en la fabricación de margarina, jabón, crema para afeitar, cosméticos y otros productos domésticos. El aceite de nuez es excelente como secante y se emplea en la preparación de colores para los artistas. El aceite de cacahuete se emplea como lubricante, en la fabricación de nitroglicerina y en cremas para afeitar, champúes y cosméticos; es uno de los principales aceites para la fabricación de la margarina y manteca de pastelería.

Las nueces tienen otros muchos usos industriales y domésticos. La nuez de marfil o nuez de tagua es material con que se hacen botones y artículos de tornería; la nuez de kola suministra ingredientes para una bebida popular en América. La nuez de areca es usada en la India y en Malasia como masticatorio; también se usa en prácticas veterinarias para expulsar las tenias.

2.7.8 Subproductos

Aceite. Cantidades considerables de aceite se obtienen por expresión de los desechos del descascarado y tratamiento de las nueces. En este material de desecho se hayan nueces deterioradas no comestibles y fragmentos de semillas recuperados de las cáscaras; unas 300 toneladas de aceite de pacana y de 300 a 600 toneladas de aceite de nuez se producen anualmente de tales orígenes. Estos aceites se refinan y sirven para la alimentación o para fabricar jabones, la

torta oleaginosa es un alimento para el ganado. Los aceites de los huesos de frutas, que se parecen mucho al aceite de almendras, y a veces lo sustituyen, son producidos en gran escala para cosméticos; la producción anual del aceite de semilla de albaricoque es de unas 100 toneladas⁽⁴¹⁾.

El aceite de acajú, cuando es obtenido por tratamiento con calor, contiene aproximadamente 90% de cardanol (mezcla de fenoles de composición media $C_{21}H_{32}O$, resultante de la descarboxilación del ácido anacárdico, $C_{22}H_{32}O_3$, y sus polímeros y aproximadamente 10% de cardol, $C_{21}H_{32}O_2$). Condensado con el formaldehído y otros productos químicos, forma resinas, las cuales se emplean en la manufactura de forros de frenos, embragues y otras superficies de fricción, en barnices y revestimientos aislantes e impermeables al agua, en resinas de laminación, composiciones de moldeo, cementos a prueba de aceites y de ácidos, baldosas para suelos industriales, cilindros de máquinas de escribir y otros muchos productos. Los barnices hechos con estas resinas son resistentes a los ácidos y a los álcalis y poseen gran resistencia a la acción reblandecedora de los aceites minerales; se emplean para papel de revestimiento en tapas de botellas y en otras muchas aplicaciones de aislamiento e impermeabilización.

Cáscaras y cortezas. Los desperdicios de las cáscaras de las nueces, que provienen del descascarado y de las operaciones de tratamiento, tienen muchas aplicaciones. Las cáscaras de la pacana y de la nuez reducidas a harina de grano de varios tamaños, sirven como arenilla suave en la limpieza a chorro de metales, como ingrediente en rellenos de plásticos, en cajas para baterías, en formas para moldear resinas y en losetas industriales; como diluyente de insecticidas y para la limpieza de pieles en peletería. Los conos de los altavoces de radio hechos de harina de cáscara de nuez emiten mejor las vibraciones que los hechos de otros materiales. La harina de cáscara de nuez se emplea como diluyente de insecticidas para la agricultura; contiene mucha lignina y 5% de cutina; ésta ayuda a la absorción y retención de los agentes tóxicos. El contenido en cutina reduce la absorción de la resina cuando la harina se emplea en resinas de moldeo, y la lignina ayuda a la cohesión del producto moldeado. Las dos en conjunción reducen la proporción de resina necesaria para hacer el compuesto de moldeo⁽⁴²⁾. Una cubierta práctica de pavimento se ha creado con una mezcla de aluminio, harina de cáscara de nuez, pigmento y materiales resinosos. Se aplica a una base flexible y el conjunto se cubre con materia colorante y un adhesivo para llenar los poros. En la industria de los plásticos se emplean anualmente alrededor de 2 millones de kilogramos de harina de cáscara de nuez, aproximadamente la mitad de la producción de esa harina. Se requiere maquinaria especial para la molienda y la transmisión del material pulverizado, ya que el polvo

tiene el riesgo de explosión espontánea; este peligro ha sido dominado en gran parte aplicando una finísima rociada de agua a la harina de las cáscaras a medida que sale del molino.

El desecho del descascarado de la pacana ha presentado posibilidades comerciales para la producción de aceite, tanino, harina de cáscara y carbón activado. El ácido tánico producido con las cáscaras de pacana en su mayoría, se emplea en la industria de curtidos y en la perforación de pozos de petróleo para regular la viscosidad de los lodos de perforación.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

- Biomasa (cáscara de nuez encarcelada) molida y tamizada en malla 150. Para los experimentos en columna se utilizó biomasa tamizada en malla 10.
- Ácido clorhídrico, marca J. T. Baker al 37.5%.
- Hidróxido de sodio en granallas, marca Mallinkrodt de una pureza del 98.6%.
- Cloruro de potasio, marca Merck con pureza del 99.5%.
- Nitrato de cadmio marca Mallinkrodt R.A. con pureza del 99.9% para preparar disolución de cadmio de 100 ppm y 10,000 ppm.

3.2 Equipo

- pH-metro marca Metrohm modelo 620 con electrodo combinado para medida de pH.
- Equipo para determinación de potencial zeta marca Zeta-meter, modelo 3.0+.
- Electrodo combinado de Ion Selectivo de Cadmio.
- Tarjeta de Adquisición de Datos marca Keithley KNM-TC42-RS232-C.

3.3 Caracterización de la biomasa

3.3.1 Titulación con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio

Se adicionó 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez) en 50 mL de agua destilada. Dicha disolución se agitó continuamente y se tituló. Se siguió el mismo procedimiento para la titulación con ácido clorhídrico (0.1 M) e hidróxido de sodio (0.1 M).

Se midieron los cambios de pH conforme se realizó la titulación.

3.3.2 Variación de pH en función del tiempo

A 50 mL de agua destilada se le fijó un valor de pH y se adicionó 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez), a partir de este momento se midieron los valores de pH cada segundo. Este estudio se realizó con y sin control de fuerza iónica. Para los experimentos con control de fuerza iónica se empleó KCl 0.5 M.

Estas mediciones se hicieron en un intervalo de pH de 3 a 9 y se capturaron los resultados con la tarjeta de adquisición de datos.

3.3.3 Determinación del potencial zeta

Se colocaron 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez) en 50 mL de agua destilada, a dicha disolución se le fijó el pH y se le midió el potencial zeta, la desviación estándar y el número de mediciones. La lectura se realizó fijando una diferencia de potencial de 150 V y se hicieron las mediciones en la escala completa del Zeta-metro.

Estas mediciones se hicieron en un intervalo de pH de 3 a 9.

3.3.4 Espectro de infrarrojo

A. Biomasa natural

Se molió finamente la biomasa (cáscara de nuez) y el producto fue caracterizado por espectroscopía IR.

B. Biomasa lavada

Se molió finamente la biomasa (cáscara de nuez), se colocó en agua destilada bajo agitación magnética, posteriormente se filtró y se secó; el producto fue caracterizado por espectroscopía IR.

C. Biomasa acondicionada a pH ácido

Se molió finamente la biomasa (cáscara de nuez), se colocó en agua destilada bajo agitación magnética, a dicha disolución se le agregó ácido clorhídrico hasta que el valor de pH

estuviera constante (≈ 2), posteriormente se filtró, se secó y el producto fue caracterizado por espectroscopía IR.

D. Biomasa acondicionada a pH básico

Se molió finamente la biomasa (cáscara de nuez), se colocó en agua destilada, a dicha disolución se le agregó hidróxido de sodio hasta que el valor de pH estuviera constante (≈ 10), posteriormente se filtró, se secó y el producto fue caracterizado por espectroscopía IR.

3.4 Fijación del cadmio por la biomasa

3.4.1 Método de determinación de cadmio

La determinación de cadmio se realizó con el electrodo combinado de ion selectivo mediante el trazo de su curva de calibración.

3.4.2 Variación de pH y fijación de cadmio en función del tiempo

Se preparó una disolución (50 mL) cuya concentración fue de 100 ppm de cadmio, se le fijó un valor de pH y se adicionó 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez), a partir de este momento se midieron los valores de pH y de potencial con el electrodo de ion selectivo. Las lecturas se realizaron cada segundo con la tarjeta de adquisición de datos.

Las condiciones de trabajo que se variaron fueron las siguientes:

- ✓ Con control de fuerza iónica
- ✓ Sin control de fuerza iónica

Estas mediciones se hicieron en un intervalo de pH de 3 a 9.

3.4.3 Determinación del potencial zeta de biomasa-cadmio

Se preparó una disolución de 100 ppm de cadmio y se adicionó 1 g. de biomasa (cáscara de nuez), a dicha disolución se le fijó un valor de pH = 8 hasta que se estabilizó, posteriormente se filtró y se secó.

0.1 g de biomasa previamente acondicionada se adicionó en 100 mL de agua destilada, a esta disolución se le fijó un valor de pH hasta que permaneciera estable y se midió el potencial zeta con diferencia de potencial de 150 V en la escala completa del Zeta-metro. Se hicieron varias lecturas y se tomó su desviación estándar.

Estas mediciones se hicieron en un intervalo de pH de 3 a 9 siguiendo el mismo procedimiento.

3.4.4 Espectro de infrarrojo

Se preparó una disolución con una concentración conocida de cadmio (sin controlar Fuerza Iónica), se agregó 1 g de biomasa, dicha disolución se ajustó a un valor de pH = 5 (esperando a que dicho valor de pH se estabilizara). Dicha disolución se filtró y el sólido se dividió en 3 muestras (A, B y C).

El producto sólido de la muestra A fue caracterizado por espectroscopía IR.

El producto sólido de la muestra B se colocó en agua destilada y el pH de la disolución se ajustó a un valor de 3 (esperando a que dicho valor de pH se estabilizara), la disolución se filtró, se secó y el sólido fue caracterizado por espectroscopía IR.

El producto sólido de la muestra C se colocó en agua destilada y el pH de la disolución se ajustó a un valor de pH = 8 (esperando a que dicho valor de pH se estabilizara), la disolución se filtró, se secó y el sólido fue caracterizado por espectroscopía IR.

En este experimento se varió:

- ✓ Concentración de cadmio (100 y 10,000 ppm)

3.5 Experimentos en columna

3.5.1 Fijación de cadmio con biomasa empacada en columna

Se empacó la columna con la biomasa, se preparó una disolución de agua destilada con un valor de pH entre 6 y 6.5, posteriormente se acondicionó la biomasa de la columna con dicha disolución; una vez lista la biomasa, se hizo pasar a través de la columna una disolución de cadmio de 100 ppm con un valor de pH entre 6 y 6.5.

Se recolectaron muestras de 25 mL de la disolución de cadmio después de pasar por la columna para analizarlas posteriormente.

Los análisis de cadmio se realizaron por espectroscopía de absorción atómica.

3.5.2 Elución del cadmio

A la columna que contenía la biomasa con cadmio se le hizo pasar ácido clorhídrico 0.1 M para lograr la elución del cadmio y con ello su recuperación y la reutilización de la biomasa.

Se recolectaron fracciones de 20 mL y los análisis de cadmio se realizaron por espectroscopía de absorción atómica.

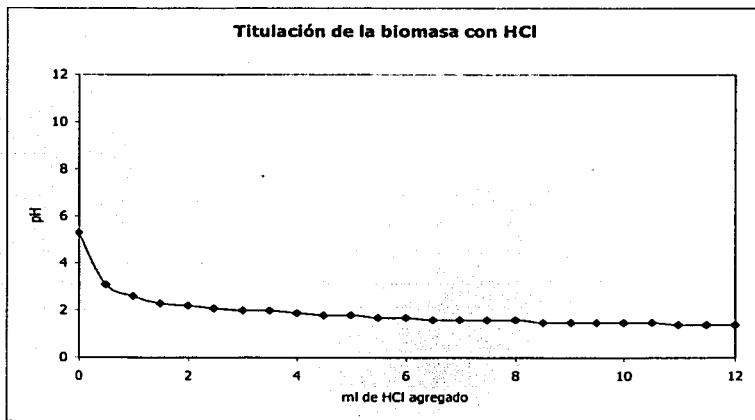
4. RESULTADOS

4.1 Caracterización de la biomasa

4.1.1 Titulación con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio

Titulación con ácido clorhídrico

Se colocaron 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez) en 50 mL de agua destilada con un pH inicial de 5.3, esta disolución se mantuvo en agitación y se tituló con ácido clorhídrico 0.1 M; los resultados se muestran en la gráfica 1.



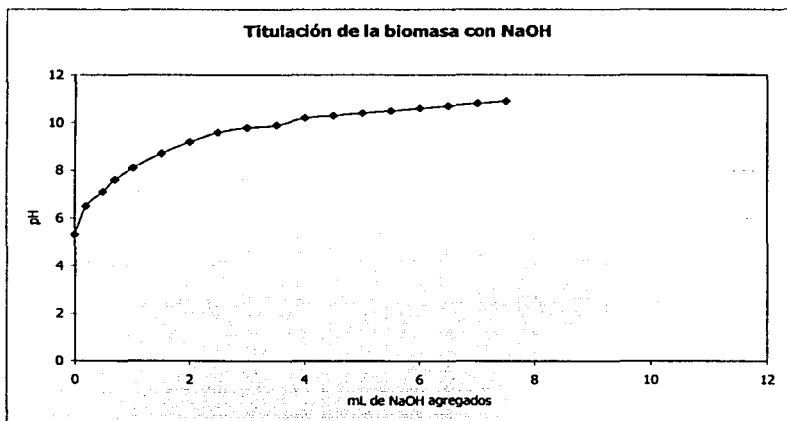
Gráfica 1. Titulación de la biomasa con ácido clorhídrico

El pH de la disolución disminuyó conforme se agregó ácido clorhídrico hasta llegar a un valor de 1.3. En la gráfica anterior se ve que el pH disminuye rápidamente, cabe mencionar que el valor de pH se estabiliza rápidamente después de cada adición de reactivo titulante, por lo que se puede decir que no hay consumo de protones y los cambios ocurridos se deben a las características

ácido-básicas del agua (disolvente) cuando se agrega ácido, de manera que la biomasa no tiene ningún efecto.

Titulación con hidróxido de sodio

Se colocaron 0.1 g de biomasa (cáscara de nuez) en 50 mL de agua destilada con un pH inicial de 5.2, esta disolución se mantuvo en agitación y se tituló con hidróxido de sodio 0.1 M, los resultados se muestran en la gráfica 2.



Gráfica 2. Titulación de la biomasa con hidróxido de sodio

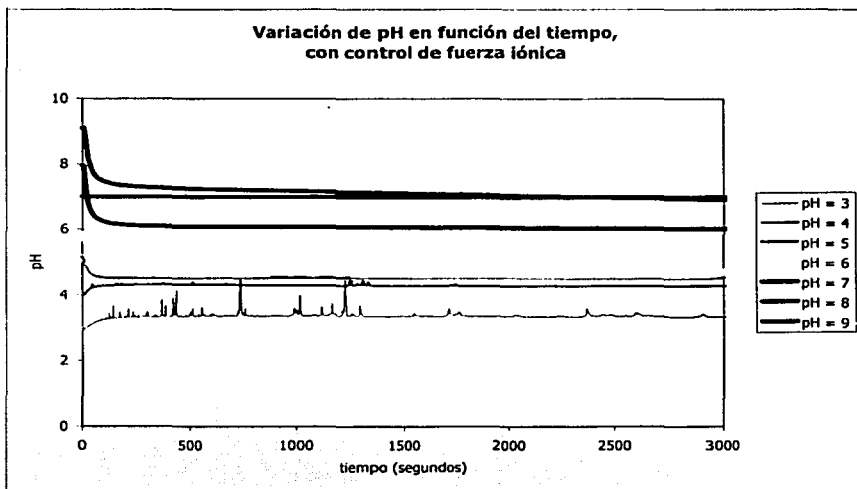
El pH de la disolución aumentó conforme se agregó hidróxido de sodio, hasta llegar a un valor de 10.9. En la gráfica anterior se ve que el pH aumenta constantemente y se estabiliza rápidamente, por lo que se puede decir que no hay consumo de iones hidroxilo y que los cambios ocurridos se deben a las características ácido-básicas del agua cuando se agrega una base, de manera que la biomasa no tiene ningún efecto.

Por medio de la titulación de la biomasa con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio se puede afirmar que la cáscara de nuez no consume ni libera iones con características ácido-básicas.

4.1.2 Variación del pH en función del tiempo

Se realizaron experimentos para medir la variación del pH en el tiempo con y sin control de fuerza iónica (fijada con cloruro de potasio 0.5 M), y se encontró que para ambos casos el comportamiento de la biomasa es muy parecido, por lo que únicamente se reportan los datos en los cuales se controla la fuerza iónica, ya que en los experimentos de captación de cadmio, el monitoreo con el electrodo de ion selectivo se realiza con fuerza iónica controlada.

Para medir la variación de pH con control de fuerza iónica en el tiempo se prepararon disoluciones de agua destilada con un valor de pH (de 3 a 9), posteriormente se adicionó 0.1 g de biomasa y a partir de este momento se midieron los cambios de pH cada segundo. Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 3.



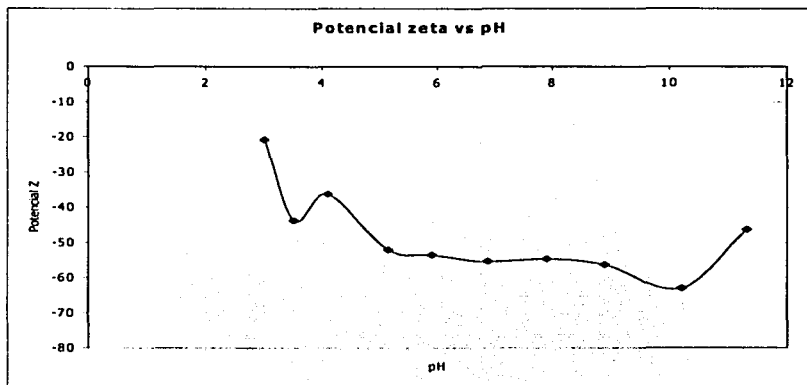
Gráfica 3. Variación del pH en función el tiempo
(con control de fuerza iónica)

De la gráfica 3 se observa que las disoluciones con un pH inicial muy ácido (3 y 4) tienden a aumentar dicho valor; en cambio, las disoluciones con un pH no muy ácido o básico (de 5 a 9) disminuyen y varios de ellos se estabilizan entre 5 y 7, siendo mayores los cambios cuando los pH's son mayores.

El pH se estabiliza rápidamente, alcanzando el equilibrio para todos los casos antes de los 500 segundos, es decir, antes de 10 minutos. Aunque existen variaciones de pH's éstas son pequeñas, lo que confirma los resultados obtenidos en las valoraciones de la biomasa con ácido clorhídrico y con hidróxido de sodio, en el sentido de que no hay ni liberación ni consumo de iones con características ácido-básicas por la biomasa.

4.1.3 Determinación del potencial zeta

Se prepararon disoluciones para medir los valores de potencial zeta a distintos pH's, los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 4.



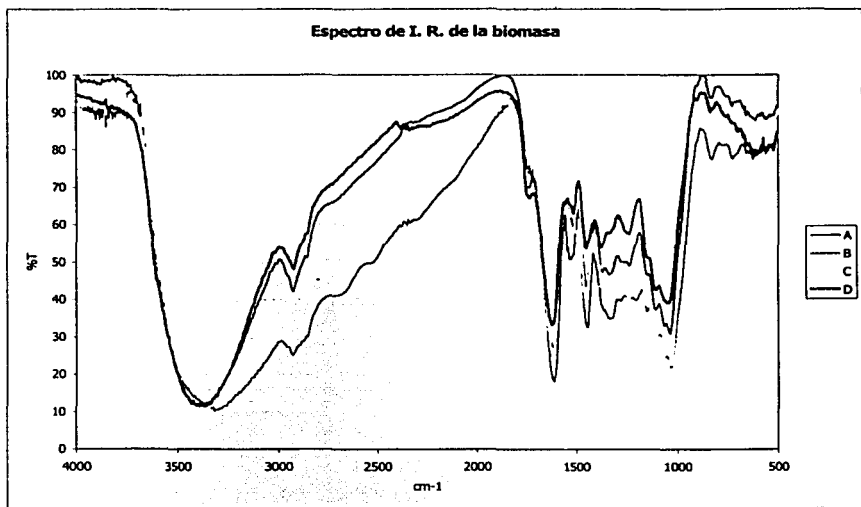
Gráfica 4. Potencial zeta de la biomasa en función del pH

En la gráfica anterior se puede ver que para todos los valores de pH (3 a 11) la biomasa presenta valores de potencial negativos, si la biomasa presentara adsorción por mecanismo

electrostático, ésta se llevaría a cabo de manera efectiva en todo el intervalo de pH estudiado, esto se debe a que una partícula positiva estaría muy atraída por la carga negativa de la biomasa.

4.1.4 Espectro de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de la biomasa bajo distintas condiciones de pH se muestran en la gráfica 5.



Gráfica 5. Espectros de infrarrojo de la biomasa

(A. Biomasa natural; B. Biomasa lavada; C. Biomasa acondicionada a pH ácido;
D. Biomasa acondicionada a pH básico)

En la gráfica 5 se pueden ver los espectros de la biomasa bajo distintas condiciones. Dichos espectros son prácticamente iguales, todas las muestras presentan los mismos picos, lo que corrobora los resultados obtenidos en las valoraciones, en el sentido de que la biomasa no presenta características ácido-básicas.

4.2 Fijación de cadmio por la biomasa

4.2.1 Método de determinación de cadmio

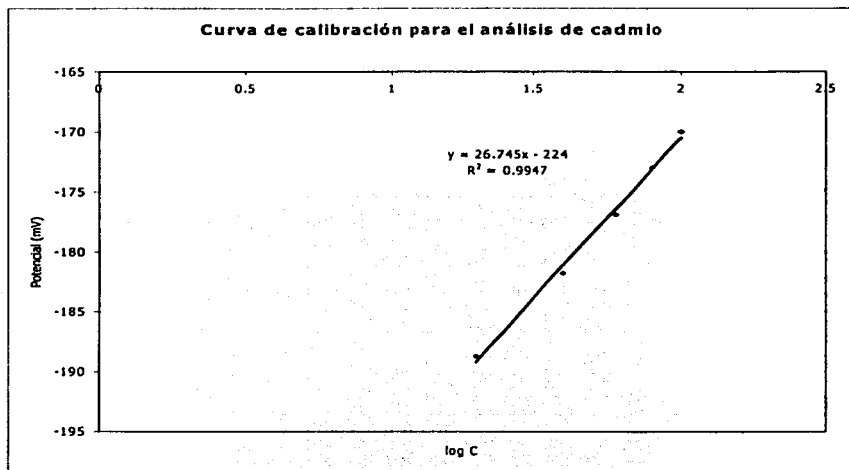
Para la determinación del cadmio se utilizó un electrodo combinado de ion selectivo de cadmio, por lo que se trazó una curva de calibración para lograr la determinación de dicho elemento.

Los valores de potencial obtenidos para la calibración del electrodo de ion selectivo a distintas concentraciones y con control de fuerza iónica (con cloruro de potasio 0.5 M) se presentan en la tabla 4.

Tabla 4
Valores de potencial
para distintas concentraciones de cadmio

Concentración de cadmio (ppm)	Potencial (mV)
20	-188.7
40	-181.8
60	-176.9
80	-173
100	-170

A partir de los datos de la tabla 4 se hizo una gráfica y dichos valores se sometieron a un ajuste por mínimos cuadrados, de tal forma que se trazó la curva de calibración para el electrodo de ion selectivo. Los resultados se muestran en la gráfica 6.



Gráfica 6. Curva de calibración para el análisis de cadmio con el electrodo de ion selectivo

De la gráfica 6 se obtiene la siguiente ecuación:

$$y = 26.745x - 224$$

si esta ecuación la ponemos en términos de nuestras variables usadas resulta:

$$E = 26.745 \cdot \log[\text{Cd}^{2+}] - 224$$

$$E = m \cdot \log[\text{Cd}^{2+}] - C$$

A partir de la gráfica 8 se puede calcular la concentración de cadmio con la siguiente ecuación:

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{(E+C)/m}$$

donde:

$[Cd^{2+}]$ = Concentración de cadmio (ppm)

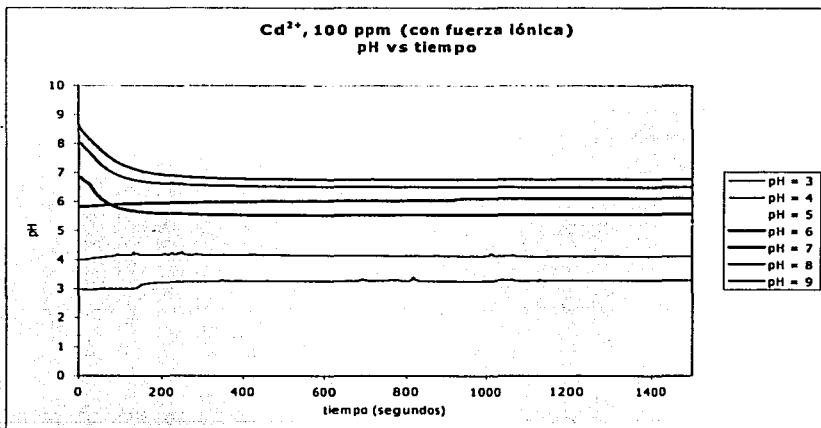
E = Potencial del electrodo (mV)

m = Pendiente de la curva de calibración del electrodo (26.745)

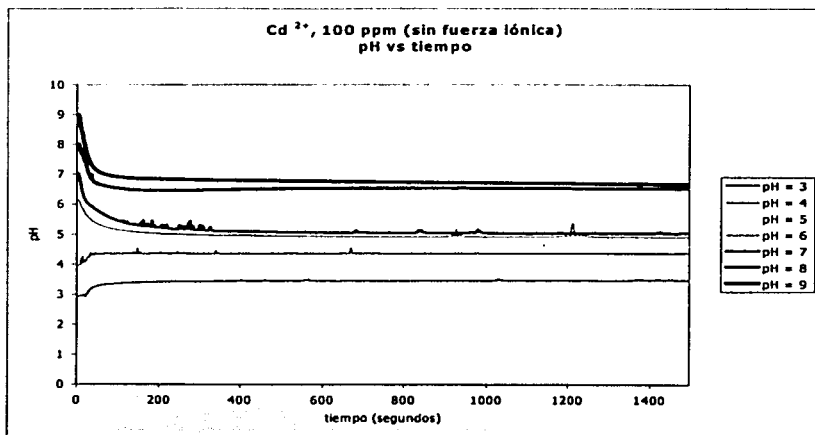
C = Constante de la curva de calibración (-224 mV)

4.2.2 Variación de pH y fijación de cadmio en función del tiempo

Para medir la fijación de cadmio y la variación del pH en el tiempo se prepararon disoluciones con cadmio (100 ppm) con valores iniciales de pH de 3 a 9, posteriormente se agregó 0.1 g de biomasa y a partir de este momento se midieron los cambios de pH cada segundo. Estos experimentos se realizaron con control de fuerza iónica (cloruro de potasio 0.5 M) y sin control de fuerza iónica; esta variación se hizo con el fin de estudiar el efecto de la fuerza iónica. Los resultados obtenidos se presentan en las gráficas 7 y 8.



Gráfica 7. Variación de pH en presencia de cadmio con control de fuerza iónica



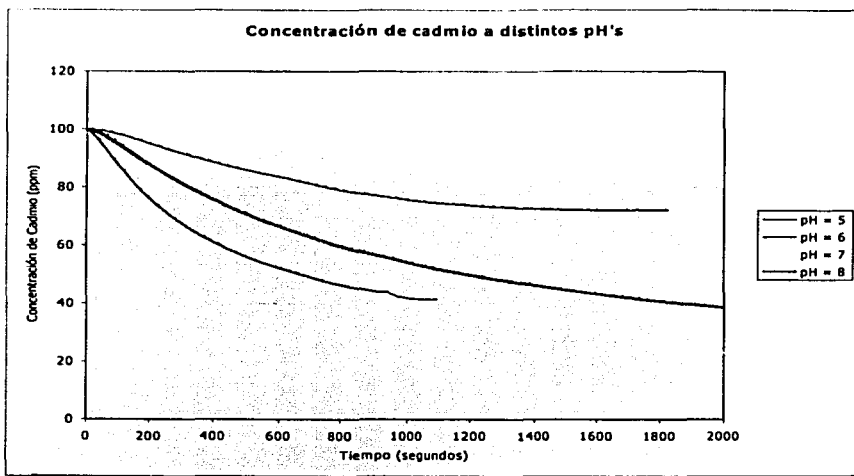
Gráfica 8. Variación de pH en presencia de cadmio sin control de fuerza iónica

Los resultados obtenidos con y sin fuerza iónica son muy parecidos, la mayor diferencia la podemos encontrar en la disolución cuyo pH inicial es 5, ya que en un caso aumenta su valor de pH y para el otro caso disminuye, sin embargo, en ambos casos el cambio es poco significativo.

En general los resultados obtenidos para la variación del pH en función del tiempo en presencia de cadmio son muy similares a los obtenidos en ausencia de éste.

4.2.2.1 Concentración de cadmio a distintos pH's en función del tiempo

A partir de los valores de potencial medidos en la experimentación y con la ecuación para la curva de calibración del electrodo se pueden calcular las concentraciones de las disoluciones en función del pH a lo largo del tiempo. Estos resultados se muestran en la gráfica 9.



Gráfica 9. Concentración de cadmio a distintos pH's (con fuerza iónica) en función del tiempo

En la gráfica 9 se muestran los resultados más significativos de disminución en la concentración de cadmio, los cuales abarcan un intervalo de pH de 5 a 8; para estos valores de pH vemos la disminución de cadmio en la disolución, lo cual indica la adsorción de éste por la biomasa. La mejor adsorción de cadmio por la biomasa se obtuvo a un pH de 7.

4.2.2.2 Capacidad de adsorción y rendimiento de la biomasa

La capacidad de adsorción de la biomasa (q) se calculó con la fórmula siguiente y se reporta en la tabla 5.

$$q = (V_0 * (C_0 - C_e)) / B$$

donde:

q = Capacidad de adsorción de la biomasa.

V_0 = Volumen inicial de la disolución metálica (L).

C_0 = Concentración inicial de cadmio (ppm o mg/L).

C_e = Concentración de equilibrio o concentración final de cadmio (ppm o mg/L).

B = Cantidad de biomasa añadida a la disolución de cadmio en el tiempo cero (mg).

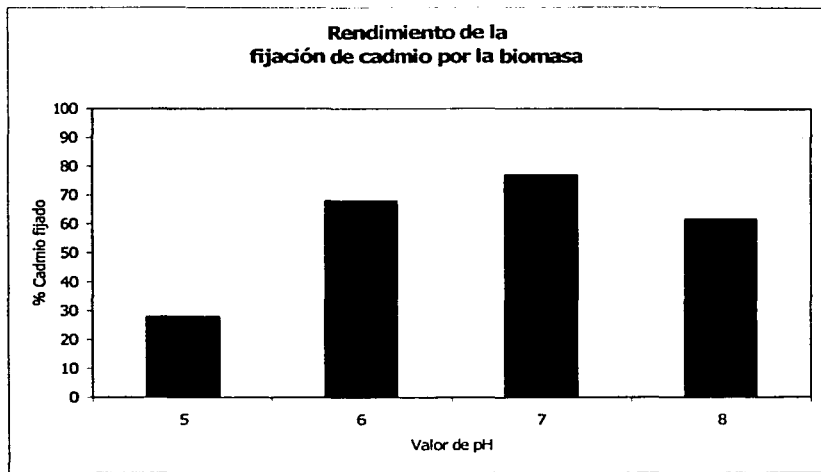
Tabla 5
Capacidad de adsorción de la biomasa
a diferentes valores de pH

pH	C_e	q
5	72.21	0.013895
6	32	0.034
7	22.94	0.03853
8	38.4	0.0308

Para calcular el rendimiento de la fijación de cadmio por la biomasa se usó la siguiente ecuación:

$$R(\%) = 100 - C_e$$

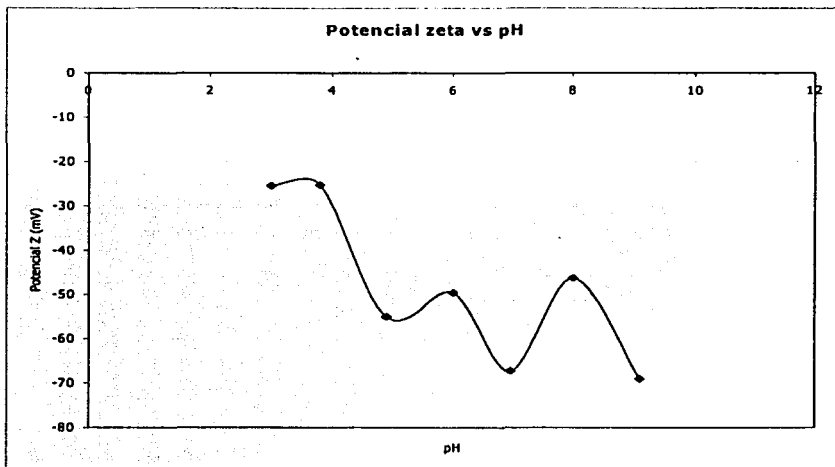
Los resultados del rendimiento de fijación de cadmio por la biomasa se muestran en la gráfica 10.



Gráfica 10. Rendimiento de la biomasa a distintos valores de pH

4.2.3 Determinación del potencial zeta de biomasa-cadmio

Se preparó una disolución de cadmio de 100 ppm a la cual se le agregó biomasa y se le fijó un pH de 8, posteriormente a esta biomasa se le midió el potencial zeta a distintos valores de pH, los resultados se muestran en la gráfica 11.



Gráfica 11. Potencial zeta de la biomasa en presencia de cadmio a distintos valores de pH

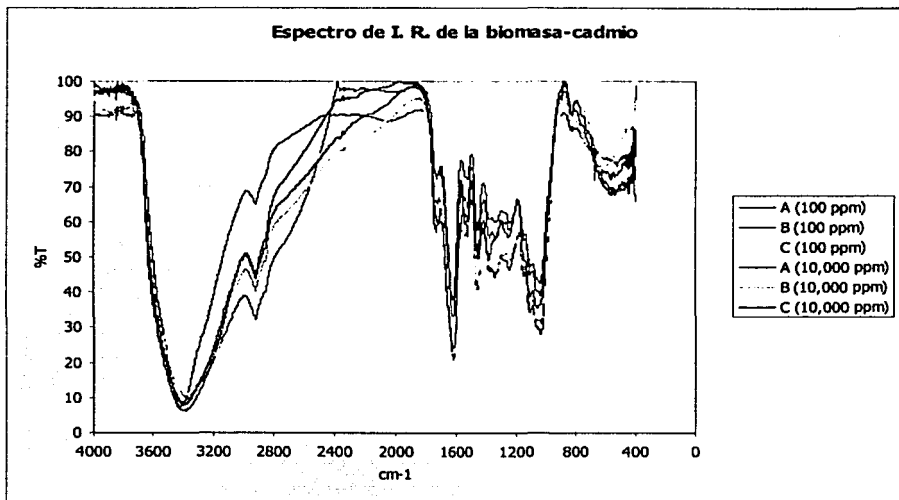
En la gráfica 11, se puede observar que el potencial zeta para todos los pH's en presencia de cadmio es negativo. Si se hace una comparación entre los valores de potencial zeta obtenidos para la biomasa en ausencia y presencia de cadmio (gráficas 4 y 11, respectivamente), se puede ver que en ambos casos la biomasa presenta valores de potencial zeta negativos.

En el intervalo de pH de 3 a 4, se tienen valores de -20 a -45 mV en ausencia de cadmio, mientras que en presencia de éste, los valores van de -20 a -30 mV. Para valores de pH de 5 a 9, en ausencia y en presencia de cadmio, se tienen valores de potencial zeta de -40 a -70 mV.

Aunque se observan cambios no significativos en los valores de potencial zeta, existen diferencias en la forma de las curvas, esto se debe probablemente a la existencia de los complejos formados entre el cadmio y los iones hidroxilo.

4.2.4 Espectro de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para la biomasa en presencia de cadmio, variando la concentración de éste se muestran en la gráfica 12.



Gráfica 12. Espectros de Infrarrojo de la biomasa en presencia de cadmio
 (A. Biomasa acondicionada a pH =5; B. Biomasa acondicionada a pH = 3;
 C. Biomasa acondicionada a pH = 8)

En la gráfica 12 se puede observar que los espectros de la biomasa con distintas concentraciones de cadmio son prácticamente iguales, es decir, únicamente cambia la intensidad de los picos, pero todos ellos se conservan.

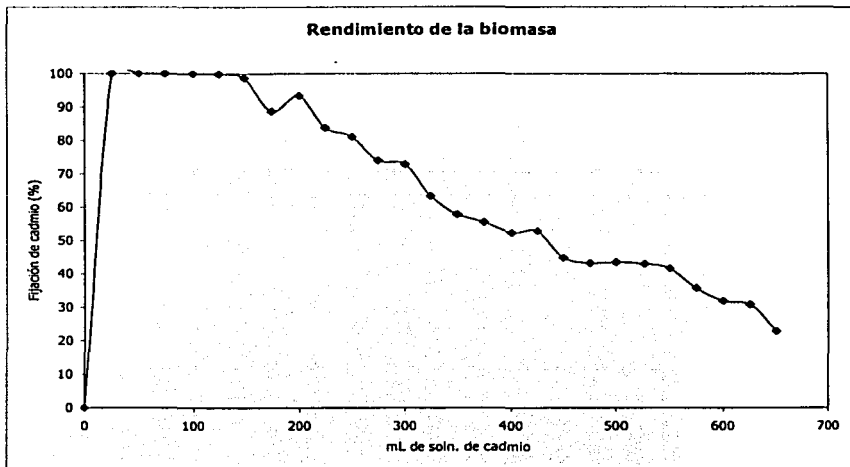
Si se comparan los espectros de la biomasa en presencia y en ausencia de cadmio también se puede observar que no existen diferencias; con esto se puede afirmar que la fijación de Cadmio sobre la biomasa no altera los grupos funcionales de ésta.

4.3 Experimentos en columna

4.3.1 Fijación de cadmio con biomasa empacada en columna

Se empacó una columna (longitud empacada = 5 cm y diámetro = 1.75 cm) con 5.52 g de biomasa, se acondicionó la biomasa con agua destilada (con pH entre 6 y 6.5), y se hizo pasar a través de ésta una disolución (650 mL) de cadmio de 100 ppm (con pH entre 6 y 6.5).

Se tomaron muestras de 25 mL (cada una de ellas) de la disolución de cadmio después de pasar por la columna y se analizaron por espectroscopía de absorción atómica. A partir de las concentraciones obtenidas se calculó el rendimiento de fijación de cadmio en %. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 13.



Gráfica 13. Rendimiento de la biomasa en columna empacada

En la gráfica anterior se pueden ver los resultados obtenidos de la fijación de la biomasa en columna y se puede observar que en los primeros 150 mL la biomasa adsorbe todo el cadmio presente en la disolución y conforme se hace pasar un mayor volumen de disolución la biomasa se empieza a saturar hasta ya no ser efectiva.

4.3.2 Capacidad de adsorción y rendimiento de la biomasa en columna

La capacidad de adsorción global de la biomasa (q) se calculó de la misma forma en que se explicó anteriormente (4.2.2.2), considerando las condiciones finales.

El valor de q obtenido es:

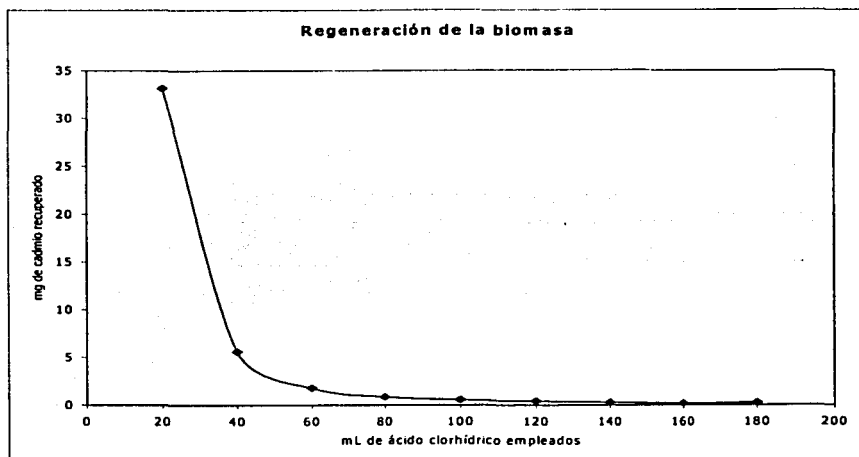
$$q = 0.00776 \text{ mg Cd fijados / mg de biomasa}$$

Al comparar la capacidad de adsorción de la biomasa en una disolución con su capacidad en una columna empacada, se puede observar que la capacidad de adsorción de la biomasa en la columna es menor. Este resultado es lógico ya que por un lado como se puede observar en la gráfica 13, la biomasa aún no está saturada, y por otro lado, el contacto entre la biomasa y la disolución es más efectivo cuando se agitan, sin embargo, la manera más práctica de trabajar es en columna.

4.3.3 Elución del cadmio

A la columna que contenía la biomasa saturada con cadmio se le hizo pasar 180 mL de Ácido Clorhídrico 0.1 M para lograr la elución del metal y con ello la regeneración de la biomasa.

Se tomaron muestras de 20 mL (cada una de ellas) de la disolución de ácido clorhídrico y se analizaron por espectroscopía de absorción atómica, los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 14.



Gráfica 14. Regeneración de la biomasa por ácido clorhídrico

En la gráfica anterior se puede observar que con 20 mL de ácido clorhídrico 0.1 M se logra prácticamente la recuperación total del metal (cadmio), lo cual nos indica que la cáscara de nuez es una buena opción para ser empleada como biomasa, ya que no sólo es un buen adsorbente y logra captar gran cantidad del cadmio contenido en el agua, sino que también con poco volumen de ácido es posible la recuperación del metal sin degradar a la biomasa.

Es necesario realizar estudios de ciclos de uso de la biomasa para evaluar si la eficiencia de ésta se conserva, sin embargo, éstos están fuera del objetivo del presente trabajo.

5. CONCLUSIONES

- El uso de la cáscara de nuez como bioadsorbente es factible de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo.
- La liberación y consumo de iones con propiedades ácido-básicas es despreciable, por lo que se puede afirmar que la cáscara de nuez no presenta mecanismo iónico para la captación de cadmio.
- La fuerza iónica no afecta de manera considerable la captación de cadmio por la biomasa empleada.
- Es posible la recuperación del metal por medio de la elución, y con ello la regeneración de la biomasa con un volumen muy pequeño de ácido clorhídrico.
- La capacidad de adsorción de la biomasa es mayor cuando la disolución se mantiene en agitación y la biomasa está directamente en contacto con ella que cuando se trabaja en columna empacada.
- La mayor capacidad de adsorción de la biomasa se encuentra en los valores de pH de 6 y 7.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Betz; 1991, "Handbook of Industrial Water Conditioning", 9th Ed., Betz Laboratories, Inc. U.S.A.
- 2) Margalef, R.; 1995, "Ecología", Ediciones Omega, España. pp. 15-21.
- 3) Zakrzewsky, S. F.; 1991, "Principles of Environmental Toxicology". Am. Chem. Soc. Washington, D.C. U.S.A.
- 4) Mason, C. F.; 1984, "Biología de la Contaminación del Agua Dulce". Ed. Alhambra, España. pp. 6-7.
- 5) American Water Work Association. 1999. Water Quality and Treatment. 5th Ed., U.S.A.
- 6) Cockerham, L. G.; Shane, B. S.; 1994, "Basic Environmental Toxicology", CRC Press, Inc. U.S.A. pp. 109-121.
- 7) Meyer, E.; 1990, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd Ed., Prentice Hall, U.S.A.
- 8) Myers, G. J.; Davidson, P. W.; Weltzman, M.; Lanphear, B. P.; 1997, "Contribution of heavy metals to developmental disabilities in children". Mental retardation and developmental disabilities - Research Review. Vol. 3, pp. 239-245.
- 9) MOPU; Dirección General del Medio Ambiente, 1982, "Los residuos tóxicos y peligrosos", "Capítulo 9". Ed. Arte Gráfica Sagres, S.L. Madrid.
- 10) Nriagu, J. O.; 1989, "A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals". Nature, London. Vol. 338, pp. 47-49.
- 11) Gesamp. 1984. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution: Report of the fourteenth session, Viena, 26-30 March, Viena International Atomic Energy Agency (Reports and Studies No. 21).

- 12) Gesamp. 1987. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution Report of the seventeenth session, Roma, Geneva. World Health Organization (Reports and Studies No. 31).
- 13) Page, A. L.; Bingham, F. T.; Chang, A. C.; 1981, Cadmium. In: Lepp, N. W. Ed. Effect of Heavy metal pollution of plants, London, Applied Science, Vol. 1, pp. 77-109.
- 14) Korte F.; 1983, "Ecotoxicology of Cadmium: general overview Ecotoxicol", Environ. Vol. 7, pp. 3-8.
- 15) Scheuhammer A. M.; 1987, "The cronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: a review". Environ. Pollut. Vol. 46, pp. 263-295.
- 16) Boyle, E. A.; Scalter, F.; Edmond, J. M.; 1976, "On the marine geochemistry of Cadmium". Nature, London. Vol. 263, pp. 43-44.
- 17) Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M.; 1988, "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals", Nature (London). Vol. 333, pp. 134-139.
- 18) Casarett; Doull; 1991, "Casarett and Coull's Toxicology the Basic Science of Poisons", 4th Ed., McGraw-Hill, pp. 634-637.
- 19) Wilson, D. N.; 1988, Cadmium – Market Trends and influences, In: Cadmium 87. Proceedings of the 5th International Cadmium Conference, London. Cadmium Association. pp. 9-16.
- 20) Manual de Toxicología. 1993, Secretaría de Salud. México.
- 21) Duffus, J. H.; 1980, "Environmental Toxicology", Editorial Edward Arnold. Great Britain, pp. 73.
- 22) Henley, E. J.; 1998, "Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería química", 2^a Ed., Ed. Reverté, S. A. pp. 1.

- 23) Forster, C. F.; Wase, D. A. J.; 1997, Biosorbent for Metal Ions, "Biosorption of Heavy Metals: An Introduction". Taylor & Francis Ltd, Great Britain. ISBN: 0 7484 0431 7. pp. 141-163.
- 24) Volesky, B.; 1990, "Biosorption of heavy metals", "Chapter 1.2: Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption". CRC Press, Inc, U.S.A. ISBN: 0-8493-4917-9. pp. 7-43.
- 25) Allen, S. J.; Brown, P. A.; 1995, "Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignine". J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol. 62, pp. 17-24.
- 26) Modak, J. M.; Natarajan, K. A.; 1995, "Biosorption of metals using nonliving biomass" Mineral and Metalurgical Processing, Vol. 12 [4], pp. 189-196.
- 27) Stanley E. M.; 1994, "Water Treatment". Environmental Chemistry, 6th Ed., CRC Press LLC, Florida 33431. ISBN: 1-56670-088-7. pp. 223-262.
- 28) Kuyucak, N.; in B. Volesky ed., "Biosorption of Heavy Metals", CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990, pp. 371-378
- 29) Volesky, B.; in B. Volesky ed., "Biosorption of Heavy Metals", CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990, pp. 3-6.
- 30) Volesky, B.; May-Phillips, H.A.; 1995. Biosorption of Heavy Metals by *Scharyomyces cerevisiae*. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol. 42, pp. 797-806.
- 31) Tsezos, M.; Ehrlich, H. L.; Brierley, C. L.; 1990, "Microbial Mineral Recovery", Mc Graw Hill, U.S.A., New York, pp. 325-340.
- 32) Ruíz-Manríquez, A.; Yeomans-Reina, H.; Noriega-Rodríguez, J. A.; 1998, "Biosorción de metales pesados por *Thiobacillus ferrooxidans*", Rev. Soc. Quím. México. Vol. 42 [4].
- 33) <http://www.mcgill.ca/biosorption/publication/>

- 34) De Carvalho, R. P., Chong, K. H.; Volesky, B.; 1995, "Evaluation of the Cd, Cu and Zn biosorption in two metal systems using in algal global biosorbent". *Biotechnol. Prog.*, Vol. 11, pp. 39-44.
- 35) Tobin, J. M.; Cooper, D. G.; Neufeld, R. J.; 1987, "Biotechnol. Bioeng". pp. 30.
- 36) Freiser, H.; 1992, "Concepts and calculations in analytical chemistry". CRC Press.
- 37) Mitani, T.; Nakajima, C.; Sungkono I.; Ishii, H.; 1995, "Effects of ionic strength on the adsorption of heavy metals by swollen chitosan beads" *J. Environ. Sci. Health*, Vol. A30 [3], pp. 669-674.
- 38) Volesky, B.; 1990, "Biosorption of heavy metals", "Chapter 4.3: Economics". CRC Press, Inc, U.S.A. ISBN: 0-8493-4917-6. pp. 371-378.
- 39) Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; 1991, UTEHA "Encyclopedia of Chemical Technology". 4th Ed., John Wiley & Sons, Vol. 17, pp. 544-579.
- 40) <http://sagarpa.gob.mx>
- 41) Kester, E. B.; 1949, "Minor oil-producing crops of the U.S.A". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, pp. 26, 65.
- 42) Baron, L. C.; 1948, *J. Peanut and Nut World*, Vol. 28 [1], pp. 77-80.