



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

BIOSORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO POR
MEDICAGO SATIVA (ALFALFA)
AFINIDAD DE CAPTACIÓN DE LOS IONES, EFECTO
DEL pH Y CANTIDAD DE BIOMASA.

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
LEONARDO LUNA LIRA



MÉXICO, D.F. 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

VOCAL: ANTONIO HUERTA CERDÁN

SECRETARIO: ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN

1ER. SUPLENTE: VENTURA BECERRIL REYES

2DO. SUPLENTE JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CIUDAD UNIVERSITARIA, FACULTAD DE QUÍMICA
CONJUNTO D, LABORATORIO 212 DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA METALÚRGICA.

Asesor del tema:



Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

Sustentante:



Leonardo Luján Lira.

Para alguien que un día llegó sin avisar y de la misma manera se fue sin poder decidir formar parte de mi vida; para la pérdida más grande que he tenido: con todo mi amor, con todas mis lágrimas, con todo mi arrepentimiento para el 8 de noviembre del 2001.

Este amor tan grande ha estado detrás de un silencio profundo, estas lágrimas de todos estos años y arrepentimiento espero lleguen a sanar, con todo mi amor y mi arrepentimiento.
25 de Septiembre del 2003.

A MI HERMANA.

A ti que te admiro y me has hecho tan feliz, que has traído a este mundo dos rayos de luz a nuestras vidas, gracias por estar siempre a mi lado y enseñarme con tus ojos y palabras como es el mundo, por tu apoyo, por tus consejos, por tu tiempo, por ser mi hermana. Gracias por darles tanta felicidad a nuestros padres y hacerlos sentir siempre orgullosos.

A MIS PADRES.

A mis padres por darme la vida, por hacerme feliz todos los días, por enseñarme lo que es una familia. Palabras faltan para decir cuanto los amo y más aun cuanto los admiro. Sin ustedes los éxitos no tendrían sentido y mucho menos serian posibles ya que ustedes siempre han sido el motivo de salir adelante y mostrar al mundo lo que mis padres me han inculcado en esta vida, por que ustedes son y serán siempre mi ejemplo a seguir. En verdad gracias ya que por ustedes se lo que es la felicidad y el amor.

A MI OTRA MITAD.

A la mujer de mi vida MSR, gracias por crecer, madurar, llorar, sufrir y reír conmigo, por estar a mi lado estos años. Tú eres mi principio y mi fin. Espero algún día podamos estar juntos y nunca mas separarnos, quiero ser lo primero y ultimo que tus ojos vean todos los días, TE AMO.

1. Resumen.	5
2. Antecedentes.	7
2.1 Metales pesados.	7
2.1.1 Definición de metales pesados.	7
2.1.2 Metales pesados tóxicos.	7
2.2 Cadmio.	8
2.2.1 Generalidades.	8
2.2.2 Efectos sobre la salud y el medio ambiente.	8
2.3 Plomo.	10
2.3.1 Generalidades.	10
2.3.2 Efectos sobre la salud y el medio ambiente.	11
2.3.3 Efectos de la presencia del Plomo en el agua en la salud.	12
2.3.4 Solubilidad del Plomo y de sus compuestos.	13
2.4 Contaminación ambiental.	13
2.4.1 Metales pesados: causa de contaminación.	14
2.5 Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales.	17
2.5.1 Métodos para la eliminación de los metales pesados de aguas.	17
2.5.1.1 Precipitación química.	17
2.5.1.2 Recuperación con disolvente	18
2.5.1.3 Tecnología de membrana	18
2.5.1.4 Intercambio iónico	18
2.5.1.5 Adsorción	19
2.5.1.6 Biorecuperación de metales.	22
2.6 Biosorción.	22
2.6.1 Principales mecanismos del proceso de biosorción de iones metálicos.	23
2.6.2 Características principales que presenta la biosorción de iones metálicos.	23
2.6.3 Biosorción de contaminantes inorgánicos.	25
3. Desarrollo Experimental.	27
3.1 Reactivos, Material y Equipo utilizado.	27
Diagrama de Trabajo Empleado en la Experimentación.	29
3.2 Preparación de la Biomasa.	30
3.3 Determinación de características ácido-base de la Biomasa.	30
3.3.1 Consumo o Liberación de H ⁺ (ácido y base).	30
3.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de H ⁺ /OH ⁻ .	30
3.4 Evolución del pH en la fijación del metal por la Biomasa.	30
3.4.1 Consumo o liberación de H ⁺ por la biomasa en presencia de Cadmio (50ppm).	30
3.4.2 Consumo o liberación de H ⁺ por la biomasa en presencia de Plomo (50ppm).	31
3.5 Captación del catión en función de la cantidad de biomasa.	31
3.6 Extracción de metales.	31

3.7 Potencial Zeta (Zetámetro).	31
3.7.1 Potencial Zeta de biomasa.	31
3.7.2 Potencial Zeta de biomasa en presencia de Cadmio.	32
3.7.3 Potencial Zeta de biomasa en presencia de Plomo.	32
3.8 Microscopía Electrónica de Barrido.	32
3.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido de la biomasa.	32
3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido de la biomasa en presencia de Cadmio y Plomo.	32
	33
3.9 Espectros IR.	
4. Resultados y Discusión.	35
4.1 Determinación de las características ácido-base de la Biomasa.	35
4.1.1 Consumo o liberación de H ⁺ (ácido y base)	35
4.2 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción de H ⁺ /OH ⁻ .	37
4.2.1 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción de H ⁺ /OH ⁻ en presencia de Cadmio (50 ppm).	38
4.2.2 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción de H ⁺ /OH ⁻ en presencia de Plomo (50 ppm).	39
4.3 Captación del catión en función de la cantidad de Biomasa y % de Extracción de los metales correspondientes.	40
4.3.1 Determinación del % de Extracción del Cadmio.	40
4.3.2 Determinación del % de Extracción del Plomo.	43
4.4 Espectros IR.	46
4.4.1 Espectros IR de Biomasa en Medio Ácido-Básico	46
4.4.2 Espectros IR Biomasa-Cd y Biomasa -Pb en Medio Ácido-Básico	46
4.5 Microscopía Electrónica de Barrido.	48
4.5.1 MEB de Hoja y Tallo de Alfalfa en ausencia de cationes.	48
4.5.2 MEB, de alfalfa en presencia de Cadmio.	48
4.5.3 MEB, de alfalfa en presencia de Plomo.	50
5. Conclusiones.	53
6. Referencias.	55
7. Anexos.	59
ANEXO I Determinación de la capacidad de adsorción de H ⁺ /OH ⁻ .	59
ANEXO II Evolución del pH en la fijación del metal por la biomasa.	59
ANEXO III Captación del catión en función de la cantidad de biomasa	60
ANEXO IV Extracción de metales.	65
ANEXO V Potencial Zeta de biomasa.	67
ANEXO VI Microscopía Electrónica de Barrido.	70

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

°C	Grados Celsius
g	gramos
µm	micras
M	molar
HA	Hoja de Alfalfa
BM	Biomasa (g)
CBM	Cantidad de Biomasa hoja (g)
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
H ₂ O _{d-i}	Agua desionizada (mL)
pH	Potencial de Hidrógeno
pH H ₂ O _{d-i}	Potencial de Hidrógeno del agua desionizada
Co	Concentración inicial (ppm)
Cf	Concentración final (ppm)
%E	Porcentaje de extracción
V _{HCl}	Volumen de HCl (mL)
V _{NaOH}	Volumen de NaOH (mL)
C _{HCl}	Concentración de HCl (mg/L)
C _{NaOH}	Concentración de NaOH (mg/L)
Sol. Pb	Solución de Plomo
Sol. Cd	Solución de Cadmio
pH _{Cd}	pH de la solución de Cadmio
pH _{Pb}	pH de la solución de Plomo
pH _{Pb+BM}	pH de la solución de Plomo en contacto con Biomasa
pH _{Cd+BM}	pH de la solución de Cadmio en contacto con Biomasa
pH _{H₂O d-i + BM}	pH del agua desionizada en contacto con Biomasa
P _{Pz}	Promedio de Potencial Electrocinético.
φ	mili mol adsorbidos / mili gramo de biomasa

RESUMEN

1. RESUMEN.

Los metales pesados son sustancias altamente tóxicas causantes de graves daños en los seres vivos capaces de permanecer largo tiempo en el entorno, movilizándose o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimenticias o también se encuentran presentes en las aguas debido tanto a fuentes antropogénicas como naturales. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobretodo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad.

Plomo, mercurio, cadmio, cromo y arsénico, son algunos de los metales pesados que producen las industrias de productos dentales, mineras y de baterías de plomo, así como las plantas de recubrimientos electrolíticos y recicladoras de baterías. Estos metales, al ser desechados al drenaje, son capaces de alterar la cadena de vida de varias especies, y cuando las aguas de desecho se utilizan para el riego pueden ocasionar daños severos en la salud del hombre.

Los métodos convencionales para la remoción de metales pesados en bajas concentraciones a partir de aguas contaminadas son: precipitación, intercambio iónico, adsorción y adsorción.

La biosorción es una técnica alternativa para la purificación de soluciones conteniendo metales pesados. La biosorción es una tecnología nueva y que representa una alternativa a los tratamientos convencionales de recuperación de metales pesados en aguas. Dicha tecnología permite la reutilización de residuos procedentes de procesos agrícolas e industriales.

La biosorción, basada en la habilidad de ciertas biomásas de captar especies metálicas en soluciones acuosas, ha recibido especial atención por su potencialidad para el tratamiento de aguas residuales.

En este trabajo se estudió la capacidad que tiene *Medicago sativa* (alfalfa) para remover metales pesados.

En este proyecto se pretende estudiar, la posibilidad de utilizar la alfalfa como biosorbente de Cadmio (II) y Plomo (II) en efluentes de la industria metalúrgica, lo que conllevaría a un aprovechamiento de estos, así como a abaratar los costos de tratamiento de residuos.

Los experimentos de biosorción de Cadmio y Plomo fueron realizados a escala de laboratorio, a temperatura ambiente y mediante ensayos en discontinuo (batch).

Los resultados obtenidos demuestran la capacidad que tiene la biomasa utilizada para captar los cationes estudiados Plomo y Cadmio

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES.

2.1 Metales pesados.

2.1.1 Definición de metal pesado.

Los metales pesados son elementos químicos con un peso específico al menos 5 veces el del agua. Algunos elementos metálicos tóxicos conocidos que cumplen con dichas características son: arsénico, hierro, cadmio, plomo y el mercurio.

2.1.2 Metales pesados tóxicos

Los metales pesados llegan a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos. Los metales pesados pueden incorporarse en el cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire, o la adsorción a través de la piel cuando entran en contacto con los seres humanos, en agricultura y en procesos de fabricación, farmacéuticos o industriales. La exposición industrial se considera una ruta común de exposición para los adultos. La ingestión es la ruta más común de la exposición en los niños.

Los metales pesados pueden encontrarse en aguas superficiales bajo forma coloidal o fases disueltas. Las formas coloidales pueden darse como hidróxidos, óxidos, silicatos o sulfitos o bien como arcillas, sílice o materia orgánica. La solubilidad de los metales traza en las aguas superficiales, está controlada predominantemente por el pH del agua, el tipo y la concentración de los ligandos en los cuáles el metal podría fijarse por adsorción, el estado de oxidación de los componentes minerales y por las condiciones redox del sistema.

La composición química del sistema acuoso controla el índice de la adsorción y desorción de metales hacia y desde el sedimento. La adsorción reduce la cantidad de metal de la columna del agua y almacena el metal en el substrato. La desorción devuelve el metal a la columna de agua, donde pueden ocurrir la recirculación y la bioasimilación. Los metales se pueden desorber del sedimento si el agua experimenta aumentos en la salinidad, disminución en el potencial redox, o disminución en el pH.

Los metales pesados en sistemas de aguas superficiales pueden provenir de fuentes naturales o antropogénicas. Un exceso en los niveles del metal en aguas superficiales supondría un riesgo para la salud humana y el medio ambiente. Estos son motivos suficientes para que la reutilización de residuos, la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos se concentren esfuerzos en la creación de políticas y actitudes para la minimización de los vertidos y la investigación en nuevas tecnologías que desminuyan o minimicen su impacto en el entorno.

2.2 Cadmio.

2.2.1 Generalidades.

Es un elemento metálico blanco plateado que se puede moldear fácilmente. El número atómico del cadmio es 48; es uno de los elementos de transición del grupo 12 (ó IIB) del sistema periódico.

Fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Stromeyer, en las incrustaciones de los hornos de Zinc. El elemento ocupa el lugar 65 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Tiene un punto de fusión de 321 °C, un punto de ebullición de 765 °C y una densidad de 8.64 g/cm³; la masa atómica del Cadmio es 112.40 g/mol. Al calentarlo arde en el aire con una luz brillante, formando el óxido, CdO.

El Cadmio sólo existe como componente principal de un mineral, la greenockita (sulfuro de cadmio), que se le encuentra muy raramente. Casi todo el Cadmio industrial se obtiene como subproducto en el proceso de refinación en la hidrometalurgia de los minerales de Zinc. Para separar el cadmio del Zinc se utiliza la destilación fraccionada o la electrólisis.

Este metal puede depositarse electrolíticamente en los metales para recubrirlos, principalmente en el Hierro o el acero, sobre los que forma capas químicamente resistentes. El Cadmio desciende el punto de fusión de los metales con los que forma aleaciones; se usa con Plomo, Estaño y Bismuto en la fabricación de extintores, alarmas de incendios y de fusibles eléctricos. También se utiliza una aleación de Cadmio, Plomo y Zinc para soldar el hierro. Las sales de Cadmio se usan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales, caucho, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana. El Cadmio se ha utilizado como material de control o protección en las plantas de energía, debido a su capacidad para absorber neutrones de baja energía. El Sulfuro de Cadmio se utiliza en un tipo de pila (batería) fotovoltaica. Las pilas eléctricas de níquel-cadmio tienen habitualmente usos especializados.

2.2.2 Efectos sobre la salud y el medio ambiente.

El Cadmio también existe en las industrias como inevitable subproducto del Zinc, Plomo y Cobre en extracciones. Después de ser aplicado este entra en el ambiente mayormente a través del suelo, porque es encontrado en estiércoles y pesticidas.

La ingesta de Cadmio por los humanos tiene lugar mayormente a través de la comida. Los alimentos que son ricos en Cadmio pueden en gran medida incrementar la concentración de Cadmio en los humanos. Ejemplos son patés, champiñones, mariscos, mejillones, cacao y algas secas. Una exposición a niveles significativamente altas ocurren cuando la gente fuma. El humo del tabaco transporta el Cadmio a los pulmones; la sangre transportará el Cadmio al resto del cuerpo por lo que se incrementa el efecto del Cadmio ya presente en el cuerpo por el consumo de alimentos.

Otra alta exposición puede ocurrir en la gente que vive cerca de los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que liberan Cadmio al aire y gente que trabaja en las industrias de refineras del metal. Cuando la gente respira el Cadmio éste puede dañar severamente los pulmones y llegar a causar la muerte.

El Cadmio es transportado primero hacia el hígado por la sangre donde forma complejos con proteínas que son transportados a los riñones. Allí es unido a proteínas para formar complejos que son transportados hacia los riñones.

Otros efectos del Cadmio sobre la salud son:

- Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos
- Fractura de huesos
- Fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad
- Daño al sistema nervioso central
- Daño al sistema inmune
- Desordenes psicológicos
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

Aproximadamente 25,000 toneladas de cadmio son liberadas al ambiente cada año de forma natural. La mitad de este Cadmio es liberado a los ríos por la descomposición de rocas. También puede ser liberado al aire a través de incendios forestales y erupciones volcánicas. El resto es liberado por las actividades humanas, como es la manufactura.

Las industrias como la producción de Zinc, minerales de fosfato y las bioindustrias del estiércol generan aguas residuales que contienen Cadmio y que en su mayoría terminan en suelos, también entran en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de la quema de combustibles fósiles

Debido a las regulaciones sólo una pequeña cantidad de Cadmio entra ahora en el agua a través del vertido de aguas residuales de casas o industrias. Con base en las normas sólo se permite que una baja concentración de Cadmio esté presente en aguas residuales.

Otra fuente importante de emisión de Cadmio es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte de este Cadmio terminará en el suelo después de que el fertilizante sea usado en las granjas y el resto terminará en las aguas superficiales cuando los residuos del fertilizante sean vertidos por las compañías productoras.

El Cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo; por lo tanto puede ser transportado a grandes distancias cuando es absorbido por el lodo y puede contaminar las aguas superficiales y los suelos. Al estar presente el Cadmio en el suelo se puede incrementar el riesgo de su ingesta a través de los alimentos. Los suelos ácidos también aumentan la ingesta a través de las plantas. Esto se convierte en un daño potencial para los animales que dependen de las plantas para sobrevivir. El Cadmio puede acumularse en el organismo de los animales, especialmente cuando estos comen plantas diferentes. Las vacas pueden tener grandes cantidades de Cadmio en sus riñones debido a esto.

Las lombrices y otros animales esenciales para el suelo son extremadamente sensibles al envenenamiento por Cadmio. Pueden morir a muy bajas concentraciones y teniendo consecuencias en la estructura del suelo. Cuando las concentraciones de Cadmio en el suelo son altas puede influir en los procesos del suelo con microorganismos y amenazar a todo el ecosistema del suelo.

En ecosistemas acuáticos el Cadmio puede bio-acumularse en mejillones, ostras, gambas, langostas y peces. La susceptibilidad al Cadmio puede variar ampliamente entre los organismos acuáticos. Se sabe que los organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por Cadmio que organismos de agua dulce, animales que comen o beben Cadmio algunas veces pueden presentar la presión sanguínea alta, daños del hígado y daños en el sistema nervioso y en el cerebro.

2.3 Plomo.

2.3.1 Generalidades.

Elemento químico, Pb, número atómico 82 y peso atómico 207.19 g/mol. El Plomo es un metal pesado de densidad relativa, o gravedad específica, de 11.4 a 16 °C, de color azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico, se funde con facilidad, a la temperatura de 327.4 °C y hierve a 1,725 °C (3164 °F). Las valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico. El Plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. El Plomo forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos.

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de Plomo y el tetraetilo de Plomo. El Plomo forma aleaciones con muchos metales y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones. Todas las aleaciones formadas con Estaño, Cobre, Arsénico, Antimonio, Bismuto, Cadmio y Sodio tienen importancia industrial.

Los compuestos del Plomo son tóxicos y han producido envenenamiento de trabajadores por su uso inadecuado y por una exposición excesiva a los mismos. Sin embargo, en la actualidad el envenenamiento por Plomo es raro en virtud de la aplicación industrial de controles modernos, tanto de higiene como relacionados con la ingeniería. El mayor peligro proviene de la inhalación de vapor o de polvo.

El Plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, el mineral más común es el sulfuro, la galeana, los otros minerales de importancia comercial son el carbonato, o cerusita, y el sulfato o anglesita, que son mucho más raros.

También se encuentra Plomo en varios minerales de Uranio y de Torio, ya que proviene directamente de la desintegración radiactiva (decaimiento radiactivo). Los minerales comerciales pueden contener poco Plomo como el 3%, pero lo más común es un contenido de poco más o menos el 10%. Los minerales se concentran hasta alcanzar un contenido de Plomo de 40% o más antes de fundirse.

El uso más amplio del Plomo, como tal, se encuentra en la fabricación de acumuladores. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tetraetilplomo, forros para cables, elementos de construcción, pigmentos, soldadura suave y municiones.

Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos como catalizadores para la fabricación de espuma de poliuretano, tóxicos para las pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos.

2.3.2 Efectos sobre la salud y el medio ambiente.

El Plomo es un metal blando que ha sido conocido a través de los años por sus muchas aplicaciones. Este ha sido usado ampliamente desde el año 5000 A.C., para aplicaciones en productos metálicos, cables y tuberías, pero también en pinturas y pesticidas. El Plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana, Este puede entrar en el cuerpo humano a través de la los alimentos comida (65%), agua (20%) y aire (15%).

Alimentos como frutas, vegetales, carnes, granos, mariscos, refrescos y vino pueden contener cantidades significantes de Plomo. El humo de los cigarros también contiene pequeñas cantidades de Plomo.

El Plomo se puede encontrar en el agua potable por la corrosión de las tuberías. Y es más común en agua ligeramente ácida. Por esta razón los sistemas de tratamiento de aguas públicas requieren llevar a cabo un ajuste de pH en agua que sirve para el uso del agua potable. No se ha reportado que el Plomo tenga alguna función esencial en el cuerpo humano, este puede tener un efecto dañino después de ser ingerido en alimentos, en agua o al estar presente en el aire.

El Plomo puede causar varios efectos dañinos, como son:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Abortos
- Perturbación del sistema nervioso
- Daño al cerebro
- Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños

El Plomo se encuentra de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas. Debido al uso del Plomo en gasolinas un ciclo no natural del Plomo se lleva a cabo. En los motores de los automóviles el Plomo es quemado, generando sales de Plomo (cloruros, bromuros, óxidos). Las sales de Plomo llegan al ambiente a través de los tubos de escape de los automóviles.

Las partículas grandes precipitarán en el suelo o en la superficie de aguas, las pequeñas partículas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Al llover cierta cantidad del Plomo presente en la atmósfera caerá de nuevo al suelo. Este ciclo del Plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo natural del mismo.

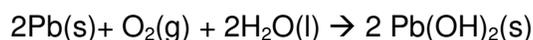
El Plomo se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y organismos del suelo. Estos experimentarán efectos en su salud por envenenamiento. Los efectos en la salud de los crustáceos pueden tener lugar incluso con pequeñas concentraciones de Plomo.

2.3.3 Efectos de la presencia del Plomo en el agua en la salud.

Las funciones en el fitoplancton pueden ser alteradas en la presencia de Plomo. El fitoplancton es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos animales marinos lo utilizan como alimento. Por esta razón es cuestionada si la presencia de Plomo influye en los balances globales. Las funciones del suelo son perturbadas por la presencia del Plomo, especialmente cerca de las autopistas y tierras de cultivos, donde concentraciones extremas pueden estar presentes. Los organismos del suelo también sufren envenenamiento por Plomo.

El agua de mar contiene concentraciones traza de Plomo (2-30 ppt). Los ríos contienen en promedio de 3 a 30 ppb. El fitoplancton contiene aproximadamente de 5 a 10 ppm de Plomo (en base seca), los peces de agua dulce aproximadamente de 0.5 a 1000 ppb, y las ostras 500 ppb aproximadamente. La Organización Mundial de Salud (WHO) estableció en 1995 como límite legal 50 ppb de Plomo, este límite decrecerá hasta 10 ppb en el 2010.

En condiciones normales el Plomo no reacciona con el agua. Sin embargo, cuando el Plomo se pone en contacto con aire húmedo, la reactividad con el agua aumenta. En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido de Plomo (PbO); en presencia de oxígeno y agua, el Plomo metálico se convierte en Hidróxido de Plomo (Pb(OH)₂):



El Plomo y sus compuestos son generalmente contaminantes tóxicos. Toxicológicamente las sales de Plomo II y los compuestos orgánicos tienen efectos dañinos. Las sales de Plomo tienen en el agua un peligro de clase 2, por lo tanto son dañinas. Lo mismo se aplica a otros compuestos como el acetato de Plomo, Óxido de Plomo, Nitrato de Plomo y Carbonato de Plomo.

El Plomo limita la síntesis clorofílica de las plantas. No obstante las plantas pueden absorber del suelo altos niveles de Plomo, hasta 500 ppm., Concentraciones más altas perjudican el crecimiento de las plantas. Mediante la adsorción que llevan a cabo por parte de las plantas, el Plomo se introduce en la cadena alimenticia. Consecuentemente, el uso de pesticidas de Plomo se encuentra prohibido en la mayor parte de los países. El Plomo se acumula en los organismos, en los sedimentos y en el fango. El Plomo en el agua residual proviene principalmente de los tejados y de las calles.

El cuerpo humano contiene aproximadamente 120 mg de Plomo. Alrededor del 10-20% del Plomo es absorbido por los intestinos. Los síntomas por la exposición al Plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. Generalmente los efectos del envenenamiento por Plomo son neurológicos o teratógenos.

El Plomo orgánico causa necrosis de neuronas. El Plomo inorgánico crea degeneración axónica. Ambas especies de Plomo causan edema cerebral y congestión. Los compuestos orgánicos del Plomo se absorben rápidamente y por lo tanto suponen un mayor riesgo. Los compuestos orgánicos del Plomo pueden ser cancerígenos. Las mujeres son generalmente más susceptibles al envenenamiento que los hombres, causando alteraciones menstruales, infertilidad y aumenta el riesgo de aborto.

2.3.4 Solubilidad del Plomo y de sus compuestos.

El Plomo elemental no se disuelve en agua en condiciones normales (20°C y presión de 1 bar). Sin embargo, la reacción tiene lugar cuando está disuelto en agua en las formas de PbCO_3 o $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Un ejemplo muy conocido de compuesto de Plomo soluble en agua es el azúcar de Plomo (acetato de plomo), cuyo nombre deriva por su naturaleza dulce.

El Plomo se une frecuentemente al Azufre en forma de sulfuro (S^{2-}), o al Fósforo en forma de fosfato (PO_4^{3-}). En estas formas el Plomo es extremadamente insoluble, y se presenta formando compuestos inmóviles en el medio ambiente. Los compuestos de Plomo son generalmente solubles en agua blanda y levemente ácida.

El Plomo se utilizó como material de fontanería en años anteriores, y todavía está presente en construcciones antiguas. El Plomo de las tuberías puede disolverse parcialmente en el agua que pasa a través. El Plomo se une al carbonato, por lo tanto inferiores cantidades de Plomo se disuelven en agua dura. En el interior de las tuberías, se forma una capa de carbonato de Plomo apenas soluble., dicha capa funciona como un recubrimiento de protección para el plomo subyacente de las tuberías.

El Plomo orgánico se utiliza en la producción de petróleo, por ejemplo, en compuestos inorgánicos para la producción de baterías y de pintura. La mayor parte del Plomo procesado industrialmente se aplica para fabricar pantallas de TV y de ordenadores. Los compuestos tetraetilplomo se utilizan como aditivo en combustible. Estos compuestos orgánicos de Plomo se convierten rápidamente en Plomo inorgánico y terminan presentes en el agua, en ocasiones incluso en aguas de consumo humano. Afortunadamente este modo de emisión de Plomo se está reduciendo cada vez más.

En la arquitectura, el Plomo se aplica en tejados y en cristales de ventanas. Generalmente el Plomo disuelto o en suspensión en agua residual proviene de calles, tuberías y suelos.

2.4 Contaminación ambiental.

La continua descarga de relaves mineros a fuentes acuíferas es aún un problema de nivel mundial en espera de solución. Diversos metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de la industria metal-mecánica, fotográfica, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental, sobrepasando en muchos casos los valores máximos permisibles por las legislaciones internacionales.

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho, entre las cuales destacan: filtración, electro-deposición, resinas de intercambio iónico, ósmosis, micro-precipitación, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no encuentran efectividad ante bajas concentraciones de metales pesados en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento en esas condiciones.

La extracción de Zinc involucra generalmente menos de Cadmio que son encontradas como impurezas constituyendo una fuente de contaminación de ambos metales: se han encontrado efectos adversos en la morfología de peces expuestos a concentraciones de Zinc por encima de los valores recomendados.

La toxicidad de Cadmio es ampliamente conocida por la destrucción de sitios enzimáticos activos y alteraciones del sistema nervioso en seres humanos, incluso a bajas concentraciones. La alta capacidad de concentración de Cadmio en los seres vivos pone en peligro a la especie humana caracterizada por su consumo de vegetales y animales inferiores.

En la última década, la biosorción ha surgido como solución tentativa ante la latente contaminación por metales pesados. Biomasa inerte ha sido utilizada con éxito en la eliminación de metales tóxicos y de alta ley a partir de soluciones acuosas, incluyendo bacterias, hongos, algas y plantas mayores, como se muestra en la Tabla 1. Dichos biosorbentes usados son materiales de bajo costo, ambientalmente benignos y exhiben cierta selectividad por los metales pesados ante las demás especies iónicas.

Tabla 1. Desechos usados como biomasa para la remoción de metales pesados a partir de soluciones acuosas.

Biosorvente	Metal
<i>Sargassum</i> (alga)	Ni ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺
<i>Saccharomyces</i> (levadura)	Ni ²⁺ Cd ²⁺
<i>Lentinus edodes</i> (hongo)	Cd ²⁺
<i>Sphaerotilus natans</i> (bacteria)	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺
<i>Mucor rouxii</i> (hongo)	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺
<i>Oryza sativa</i> (planta)	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Al ³⁺ Zn ²⁺

2.4.1 Metales pesados: causa de contaminación.

A pesar de la evidencia de los efectos en el deterioro de la salud, la exposición a los metales pesados continúa, puede aumentar si no existen acciones y políticas concretas. Por ejemplo, el Mercurio todavía se utiliza extensivamente para extraer el oro en muchas partes de América Latina. El Arsénico, junto con compuestos de Cobre y de Cromo, es un ingrediente común en los conservantes para la madera.

Debido al crecimiento exponencial de la población mundial, la necesidad de controlar las emisiones de metales pesados al medio ambiente es cada vez más importante. Es más importante evitar el problema desde la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren en la complejidad de los ecosistemas. Es difícil seguir la evolución de las especies metálicas una vez han penetrado en el entorno y evitar que sus amenazas se vayan dispersando por las diferentes latitudes.

Además, los metales pesados se acumulan en los tejidos a través de la cadena alimentaria, la cual tiene a los seres humanos como último destino. El peligro se multiplica y las personas tienden a sufrir sus efectos sobre todo en la salud. Las especies metálicas, que se encuentran en el medio a causa de las actividades humanas o por causas naturales, permanecen más tiempo, circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, incorporándose a las cadenas alimentarias. Es por tanto necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad.

En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un afluente antes de ser abocado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen.

Por lo tanto, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de éstos de las aguas, se ha convertido en un reto para este nuevo siglo.

Datos de Normas Oficiales Mexicanas sobre los límites máximos permisibles en la presencia de Cadmio y Plomo en el agua

Dichas normas son la NOM-003-ECOL-1997, la NOM-127-SSA1-1994 y la NOM-001-ECOL-1996.

La norma NOM-003-ECOL-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público.

Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados.

Parámetro	Promedio mensual (mg/L)	Promedio diario (mg/L)
Cadmio	0.20	0.40
Plomo	0.50	1.00

Tabla 3. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
NOM-001-ECOL-1996.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA MELTALES PESADOS												
PARÁMETROS (*)	RÍOS			EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES		AGUAS COSTERAS				SUELO		
	Uso en riego agrícola (A)	Uso público urbano (B)	Protección de vida acuática (C)	Uso en riego agrícola (B)	Protección de vida acuática (C)	Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)	Recreación (B)	Estuarios (B)	Uso en riego agrícola (A)	Humedales naturales (b)		
	PM	PD	PM	PM	PD	PM	PD	PM	PM	PD	PM	PD
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0.2
Plomo	0.5	1	0.2	0.5	0.4	0.2	0.4	0.2	5	10	0.2	0.4

(*) Medidos de manera total.

PD = Promedio Diario

PM = Promedio Mensual

NA = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

2.5 Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales.

Teniendo en cuenta los efectos que tienen los metales pesados, por su presencia en el agua, es evidente que se hace necesaria su eliminación. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que dichas industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Un proceso que se lleve a cabo en ciclo cerrado, es el máximo objetivo, donde todos los desechos serían reciclados y la única salida de este ciclo serían productos que pudieran venderse.

Los efluentes industriales se han tratado tradicionalmente mediante una combinación de procesos físico-químicos, como la floculación, precipitación y filtración y procesos biológicos como el de lodos activados. Sin embargo, estos procesos fallan en que no consiguen reducir la concentración de los metales pesados, a límites inferiores a los permitidos por la legislación. Además estas tecnologías, no consiguen proveer una diferenciación clara en su composición, con lo cual se hace difícil reciclar o rehusar los subproductos, y como consecuencia los lodos suponen un problema añadido para su deposición final.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para manejar residuos tóxicos. Los metales y su toxicidad persisten incluso en los lodos después del tratamiento, por esto se deben eliminar en la fuente emisora, en un pretratamiento especial diseñado para tal efecto. Este tratamiento específico no debe tener un alto coste, ya que a menudo se enfrentaría con grandes volúmenes de efluente.

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales de los efluentes líquidos, para su posterior reutilización son la precipitación química, la recuperación con disolvente, técnicas de adsorción y de intercambio iónico y procesos basados en tecnología de membrana.

2.5.1 Métodos para la eliminación de los metales pesados de aguas.

2.5.1.1 Precipitación química.

La precipitación química se considera el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas. La capacidad de eliminación de los metales de la disolución depende principalmente de dos factores:

- a) La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
- b) La separación del sólido de la disolución acuosa. Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución.

Para superar estas dificultades suele utilizarse un tratamiento de coprecipitación. Esta consiste en añadir hidróxido de Hierro o de Aluminio juntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulantes o bien que adsorban los metales que no han precipitado en las voluminosas estructuras que forman los hidróxidos metálicos.

2.5.1.2 Recuperación con disolvente

Es una de las tecnologías de separación más establecidas para la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales. Este proceso se utiliza sobretodo, en procesos a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas. Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto son retenidas.

La recuperación con disolvente tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos. Este procedimiento consiste en poner en contacto un disolvente orgánico (no polar) con la corriente de agua residual y los iones metálicos se transfieren a la fase orgánica formando un complejo metálico insoluble en agua.

Cuando la fase orgánica está cargada se vuelve a poner en contacto con otra fase acuosa extractante, así los iones metálicos vuelven a transferirse a esta nueva disolución acuosa que será devuelta de nuevo al proceso (reextracción). Esta tecnología requiere el empleo de grandes volúmenes de agentes orgánicos extractantes, lo que hace incrementar los costes económicos. Cuando las concentraciones de contaminante se encuentran por debajo de los 5 g/L, este proceso no resulta económicamente viable.

2.5.1.3 Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Históricamente la tecnología de membrana ha tenido una vasta aplicación en el tratamiento y desalinización a través de la osmosis inversa. En este proceso se aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones los iones no pueden atravesar la membrana y así son separados del disolvente.

2.5.1.4 Intercambio iónico

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas y no son efectivos. En este caso, se requiere otra tecnología alternativa: el intercambio iónico.

La mayoría de los materiales geológicos presentan una carga negativa inherente sobre su superficie por lo que la interacción aparece fundamentalmente con cationes en solución. Normalmente se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. A fuerza iónica alta existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido.

2.5.1.5 Adsorción

La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activo y las resinas sintéticas son muy utilizadas en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), interpenetra en la segunda fase para formar una "disolución". El término general de "sorción", engloba ambos procesos.

Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida. La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo mucho de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartición de electrones entre el contaminante y el sólido. Fundamentalmente es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie.

Todos estos tipos diferentes de adsorción no se dan de forma independiente. De hecho, es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida.

El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato, de este modo a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría el equipo de adsorción hace que estos procesos sean irrealizables económicamente. Las aplicaciones de esta tecnología están limitadas a niveles de contaminante en un rango de concentración del orden de partes por millón (ppm).

El carbón activo es el adsorbente más usado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Por su superficie no polar y su bajo coste se ha convertido el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los aromáticos o los pesticidas.

a) Parámetros de adsorción.

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen la naturaleza de la sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o las características del sólido adsorbente. Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente. Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son: Tiempo de equilibrio, Efecto del pH, Efecto del medio iónico, Efecto de la concentración inicial de soluto.

b) Tiempo de equilibrio.

La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción.

a) Efecto del pH.

La concentración de iones H^+ es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción. Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobretodo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente.

Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con disoluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

c) Efecto del medio iónico.

Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto con el metal en las aguas residuales.

Entre dichas sustancias encuentra el NaCl, los iones Na^+ pueden competir con el metal para ocupar los huecos del material adsorbente. A su vez, los iones Cl^- pueden formar clorocomplejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente.

d) Efecto de la concentración inicial de soluto.

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio.

Tabla 4. Otras tecnologías utilizadas para la separación de metales.

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación química y filtración.	Simple, barata.	Separación difícil para altas concentraciones. Producen desperdicios
Oxidación química o reducción.	Mineralización.	Se necesitan reactivos químicos. Sensible a la temperatura.
Tratamientos electroquímicos.	Permite la recuperación de metales.	Requiere altas concentraciones. Elevado costo.
Osmosis inversa.	Efluente puro (permite ser reciclado).	Altas Presiones, alto costo energético. Elevado costo.
Intercambio iónico	Efectiva. Efluente puro, es posible recuperar el metal.	Sensible a las partículas. Resinas caras.
Adsorción	Tecnología convencional. Adsorbente (carbón activo).	No para metales.
Evaporación	Efluente puro (permite ser reciclado).	Requiere mucha energía. Elevado costo. Genera lodos.

2.5.1.6 Biorecuperación de metales.

Una tarea importante en la hidrometalurgia es la recuperación de los metales presentes en las soluciones, así como el tratamiento de las aguas residuales de las diferentes industrias. Existen muchos microorganismos con capacidad para adsorber o precipitar metales. Algunas de las formas como los microorganismos recuperan los metales son:

Precipitación. La precipitación de los metales bajo la forma de sulfuros involucra el empleo de bacterias sulfato reductoras para producir H_2S , que tiene la capacidad de precipitar prácticamente la totalidad del metal contenido en la solución.

Biosorción. Las investigaciones sobre la biosorción de los metales a partir de soluciones señalan que la habilidad de los microorganismos permitiría recuperar hasta el 100% de Cu, Pb, Hg, Co, Zn, Cd, Ni, etc., a partir de soluciones diluidas.

Reducción. La reducción microbial de metales implica una disminución en la valencia del metal. En algunos casos, la reducción es parcial (el metal reducido aún exhibe una carga neta), mientras que en otros el ión metálico es reducido a su estado libre o metálico.

2.6 Biosorción.

La biosorción de metales ha servido como base para el desarrollo de las nuevas tecnologías que permitan la descontaminación mediante remoción de metales a partir de residuos líquidos. En algunos casos se ha pensado en la recuperación de metales valiosos. El término biosorción describe la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, a partir de una adhesión pasiva a biomasa inerte. Esto implica que dicho mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo.

Es un concepto que se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos en el cual solo participan interacciones de tipo físico-química con los componentes externos de la célula, por lo tanto, se trata de una unión del tipo reversible. No es necesario que el microorganismo se encuentre en activo crecimiento cuando va a ser utilizado en un proceso de biosorción, incluso puede emplearse biomasa muerta o inactiva.

La biosorción es una tecnología emergente, en la cual materiales biológicos, como el quitosán, las algas marinas o los alginatos, y la biomasa bacteriana, han sido usados como medio de intercambio iónico. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales, que pueden adsorber especies iónicas de una talla y carga específica.

Esta biomasa es a menudo más selectiva que las tradicionales resinas de intercambio iónico y pueden reducir las concentraciones de iones de metales pesados hasta niveles de partes por billón (ppb). Posteriormente esta biomasa puede ser inmovilizada en un entorno inerte, con el fin de reducir su fragilidad bajo condiciones industriales. Más adelante se detallarán las características de este tipo de tecnología.

Por estas características, este último fenómeno de captación pasiva es mas adecuado para aplicarlo en un proceso de remoción de iones metálicos pues es menos afectado por cambios en las condiciones ambientales, tales como la temperatura o la presencia de iones tóxicos.

2.6.1 Principales mecanismos del proceso de biosorción de iones metálicos.

En términos generales, la biosorción de los metales a distintas partes de la célula microbiana puede ocurrir por uno o más de los siguientes procesos:

- Complejación
- Coordinación
- Intercambio iónico
- Adsorción
- Micro precipitación de sales inorgánicas o metales.

2.6.2 Características principales que presenta la biosorción de iones metálicos.

- La biosorción es un fenómeno físico-químico que presenta una saturación.
- La biosorción es una reacción muy rápida (la reacción alcanza el equilibrio en menos de 10 min.)
- La biosorción es un proceso dependiente del pH de la solución.
- Es posible eluir el metal captado bajando el pH a valores menores de 2.
- Existe competencia entre diferentes cationes por los sitios de unión en la biomasa.

Tabla 5. Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas.

Adsorción por biomasa inerte inmovilizada	Incorporación por células vivas inmovilizadas
Ventajas	Ventajas
<ol style="list-style-type: none"> 1. Independiente del crecimiento, biomasa muerta, no sujeto a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes en la solución de alimentación, ni productos metabólicos. 2. Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas. 3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica. 4. Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. 5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-reestablece debido al crecimiento. 2. Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea. 3. La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos; se pueden utilizar sistemas multienzimáticos. 4. Se pueden mejorar las cepas por medio de aislamiento de mutantes o la manipulación genética debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo exploración. 5. Se pueden emplear dos o más organismos de una misma manera sinérgica.
Desventajas	Desventajas
<ol style="list-style-type: none"> 1. Rápida saturación: cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario remover el metal antes de utilizarse nuevamente, sin importar su valor. 2. La adsorción es sensible al pH. 3. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente. 4. Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación. 5. El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de pre-crecimiento. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La toxicidad; sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones, sin embargo se han utilizado cepas resistentes a los metales. 2. Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles. 3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento. 4. La disposición de los productos metabólicos y los nutrientes del crecimiento no consumidos. 5. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. 6. La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares. 7. El modelamiento de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas.

2.6.3 Biosorción de contaminantes inorgánicos

Como ha sido mencionado, el fenómeno de la biosorción ha sido comparado directamente con los procesos de intercambio iónico. Los procesos de biosorción no requieren un mecanismo de transporte activo de membrana ni energía para llevar a cabo procesos metabólicos.

La afinidad que un biosorbente exhiba para un catión metálico específico dictará prácticamente cuál será su aplicación para tratar una corriente residual determinada. Una vez, realizadas las pruebas en el laboratorio, se escoge el biosorbente potencial para recuperar un metal determinado de una disolución es necesario responder a una serie de preguntas que permitirán tomar una decisión sobre su aplicación a escala piloto y su posterior aplicación industrial.

La figura 1 que se presenta a continuación pretende ser una guía a estas cuestiones:

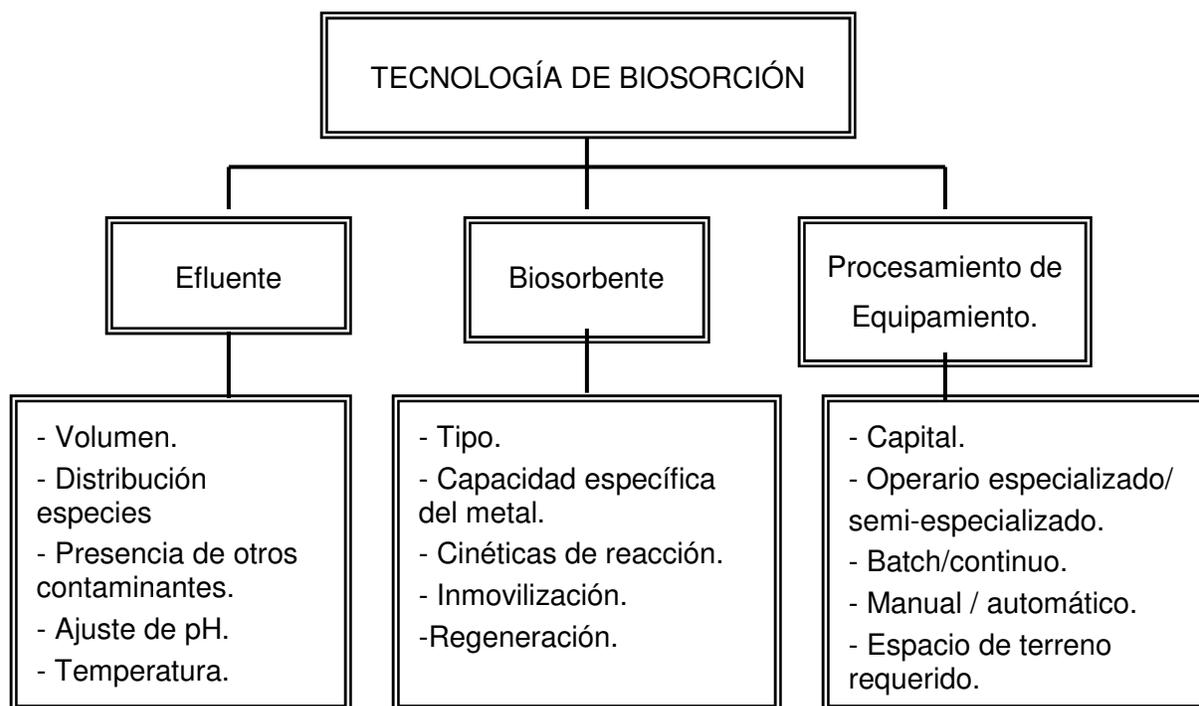


Figura 1. Tecnología de Biosorción.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio 212 del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, contando con el apoyo de los laboratorios de Análisis por Vía Húmeda del mismo Departamento, y Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Infra-rojo de la USAI, de la Facultad de Química.

3.1 Reactivos, Material y Equipo utilizado.

Reactivos.

- Agua desionizada
- NaOH marca J.T. Baker al 98% de pureza.
- HCl marca J.T. Baker al 37.5 % de pureza.
- HNO₃ marca Aldrich Chemical Company al 71% de pureza.
- Solución reguladora de biftalato, pH 4 (código color rojo)
- Solución reguladora de sulfato, pH 7 (código color blanco)
- Pb(NO₃)₂ marca Mallinckrod, Grado RA.
- Cd (NO₃)₂ marca Mallinckrodt, Grado RA.

Biomasa.

- Planta de alfalfa (*Medicago sativa*)

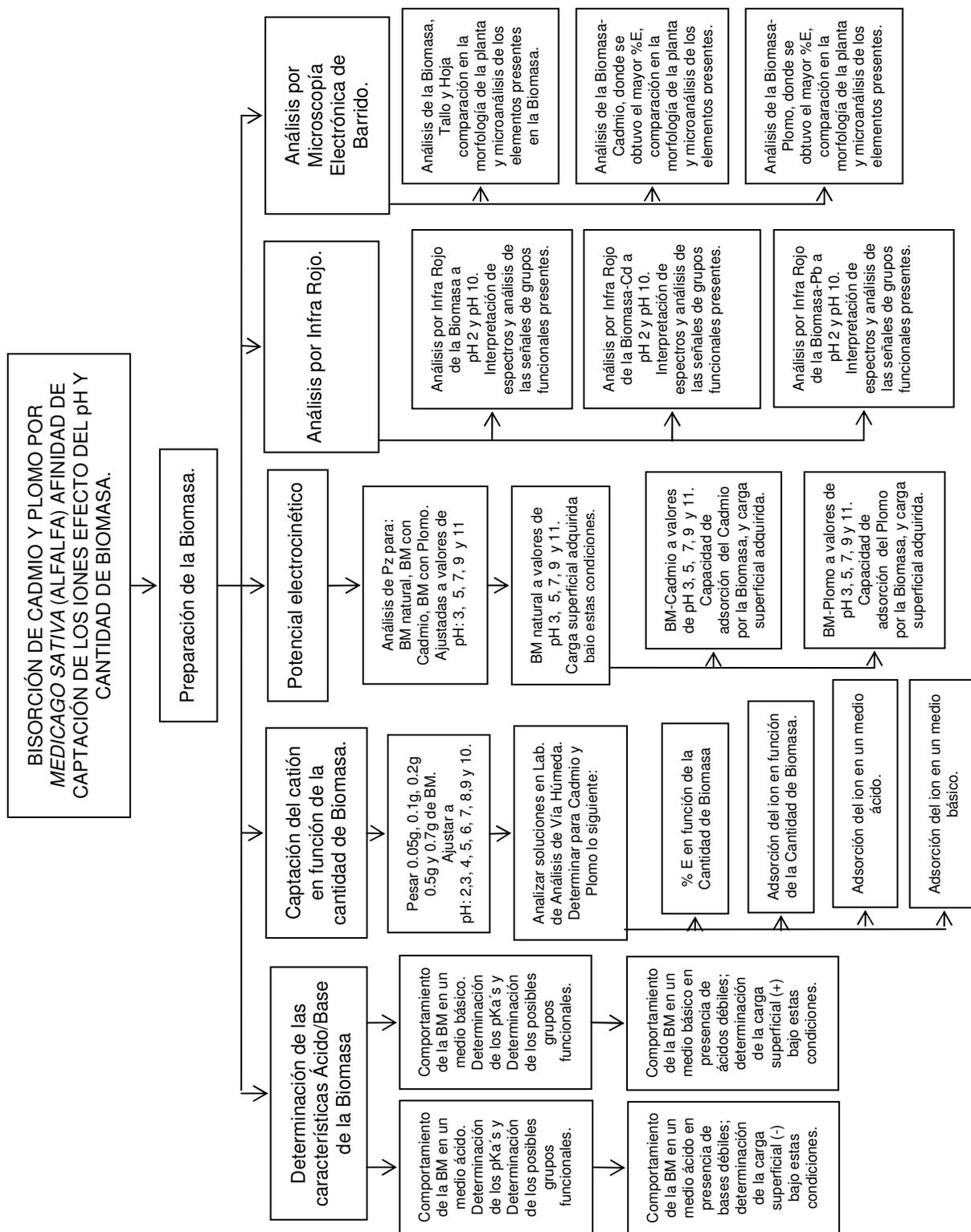
Material.

- Matraces aforados de diferentes volúmenes
- Matraces Erlenmeyer de diferentes volúmenes
- Vasos de precipitado de diversos volúmenes
- Probeta de 10 mL
- Vidrios de reloj
- Buretas de 25 y 50 mL
- Pipetas volumétricas de diversos volúmenes
- Micropipetas
- Barras magnéticas
- Embudos
- Papel filtro
- Espátula
- Soporte universal
- Cribas de diferente número de malla
- Pizeta

Equipo.

- Balanza analítica marca METTLER modelo AE240
- pH-Metro marca Cole Parmer Model Microcomputer pH vision 05669-20.
- Parrilla de agitación magnética marca Thermolyne Modelo Nuova II
- Zetámetro marca Zetameter modelo 3.0
- Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6400
- Espectrómetro Marca Perkin Elmer modelo 3100
- Espectro Infrarojo de RX Marca Philips X modelo Pert - MPO
- Licuadora
- Cronómetro.

DIAGRAMA DE TRABAJO EMPLEADO EN LA EXPERIMENTACIÓN.



3.2 Preparación de la Biomasa.

Una vez seleccionada la muestra de alfalfa y lavada con agua desionizada, se cortaron las hojas y se dejaron secar en la estufa a 65°C durante una semana. Posteriormente se trituró en una licuadora y se realizó el tamizado con las cribas seleccionadas (10, 20, 30 y 40). La muestra fue retenida mayoritariamente en la criba número 40, por lo que esta fue la empleada en este trabajo de investigación.

3.3 Determinación de características ácido-base de la Biomasa.

3.3.1 Consumo o Liberación de H⁺ (ácido y base).

Se tomaron 75mL de agua desionizada, se adicionaron 0.2g de biomasa, se agitó suavemente la muestra hasta homogenizar, se midió el pH inicial y se ajustó hasta un valor de pH 2 con ácido clorhídrico de concentración 0.1M.

Se tomaron 75mL de agua desionizada, se adicionaron 0.2g de biomasa, se agitó suavemente la muestra hasta homogenizar, se midió el pH inicial y se ajustó hasta un valor de pH 10 con solución de hidróxido de sodio de concentración 0.1M.

En ambos casos, se midió el volumen de solución necesario para alcanzar el valor de pH indicado y estimar el consumo de H⁺ o de OH⁻ por la biomasa.

3.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de H⁺/OH⁻.

Se pesaron diferentes cantidades de biomasa (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7g) y se les adicionaron 75mL de agua desionizada. Cada una de éstas se dejó acondicionar bajo agitación lenta durante un periodo de 4 minutos, transcurrido este tiempo se procedió a adicionar disolución de HCl (0.01 y 0.1M) con intervalos de 2 minutos, hasta estabilizar el pH al valor deseado. Este mismo procedimiento se realizó para las soluciones con NaOH (0.01 y 0.1M). Los valores de pH fueron los siguientes 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12. En cada caso se registraron los volúmenes necesarios de HCl y NaOH para alcanzar estos valores y se registraron las variaciones de pH.

3.4 Evolución del pH en la fijación del metal por la Biomasa.

3.4.1 Consumo o liberación de H⁺ por la biomasa en presencia de Cadmio (50ppm).

Evolución de pH durante la extracción de Cadmio (consumo de H⁺/OH⁻)

Se tomaron 75mL de solución de Cadmio de 50 ppm y 0.2g de biomasa y se ajustó el pH a 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. En cada caso se agitó suavemente hasta homogeneizar y se mantuvo el experimento monitoreando el pH hasta alcanzar un valor constante, durante 30 minutos. El experimento se repitió a varios tiempos de residencia. Se separaron las fases por filtración y en cada caso, se analizó en la solución filtrada el Cadmio residual por espectrometría de adsorción atómica, previa mineralización de la muestra para eliminar materia orgánica.

3.4.2 Consumo o liberación de H⁺ por la biomasa en presencia de Plomo (50ppm).

Evolución de pH durante la extracción de Plomo (consumo de H⁺/OH⁻)

Se tomaron 75 mL de solución de Plomo de 50 ppm y 0.2g de biomasa y se ajustó el pH a 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. En cada caso se agitó suavemente hasta homogeneizar y se mantuvo el experimento monitoreando el pH hasta alcanzar un valor constante, durante 30 minutos.

El experimento se repitió a varios tiempos de residencia. Se separaron las fases por filtración y en cada caso, se analizó en la solución filtrada el Plomo residual por espectrometría de adsorción atómica previa mineralización de la muestra para eliminar materia orgánica.

3.5 Captación del catión en función de la cantidad de biomasa.

Se pesaron diferentes cantidades de biomasa (0.05g, 0.1g, 0.2g, 0.5g y 0.7g) y se les adicionaron 75mL de solución de 50 ppm de Cadmio o Plomo. Cada una de estas se dejó acondicionar mediante agitación lenta durante un periodo de 4 minutos, transcurrido este tiempo se procedió al ajuste de pH con una disolución de HCl (0.01 y 0.1M) y con intervalos de 2 minutos, el mismo procedimiento se realizó para los ajustes con NaOH (0.01 y 0.1M). En este caso también se alcanzaron los valores de pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11. Se registraron los volúmenes necesarios para alcanzarlos y se anotaron las variaciones del pH con respecto al tiempo en intervalos de 2 minutos. Hasta que se estabilizó el pH correspondiente, esto con el fin de conocer a que tiempo de residencia se obtiene la mayor captación del Cadmio o Plomo.

3.6 Extracción de metales.

Se filtraron las soluciones del experimento realizado en el inciso 3.5 que fueron ajustadas con las diferentes cantidades de biomasa y sus respectivos pH's, se tomaron 25 mL del filtrado se adicionaron 10mL de HNO₃ concentrado, se calentó en parrilla a una temperatura controlada hasta sequedad cuidando que no existieran proyecciones hasta tener los residuos en forma de cristales en el fondo del matraz donde se evaporó la muestra, se agregó H₂O en pequeñas cantidades sólo para redissolver el residuo. Ya disuelto el residuo, se transfirió cuantitativamente a un matraz de 25 mL, se aforó y nuevamente se filtró esta solución para el análisis de Cadmio y Plomo por Espectrometría de Adsorción Atómica.

3.7 Potencial Zeta (Zetámetro).

3.7.1 Potencial Zeta de biomasa.

Se tomaron 75 mL de agua desionizada y se adicionaron 0.2g de biomasa, ajustando el pH de cada suspensión a los valores de pH 3, 5, 7, 9, 10 y 11. Se realizó la determinación del potencial electrocinético en el zetámetro a cada suspensión, aplicando una diferencia de potencial de 75 volts.

3.7.2 Potencial Zeta de biomasa en presencia de Cadmio.

Se tomaron 75mL de solución de Cadmio y se adicionaron 0.2g de biomasa, ajustando el pH de cada suspensión a los valores de pH 3, 5, 7, 9, 10 y 11. Se realizó la determinación del potencial electrocinético en el zetámetro a cada suspensión, aplicando una diferencia de potencial de 75 volts.

3.7.3 Potencial Zeta de biomasa en presencia de Plomo.

Se tomaron 75 mL de solución de Plomo y se adicionaron 0.2g de biomasa, ajustando el pH de cada suspensión a los valores de pH 2, 3, 5, 7, 9, 10 y 11. Se realizó la determinación del potencial electrocinético en el zetámetro a cada suspensión, aplicando una diferencia de potencial de 75 volts.

En todos los casos se reportaron los siguientes datos: número de lecturas realizadas, promedio de los valores de potencial electrocinético, y el valor de la desviación estándar de los mismos.

3.8 Microscopía Electrónica de Barrido.

3.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido de la biomasa.

Se observaron las muestras de biomasa (tallo y hoja) en ausencia de cationes, para tener una base comparativa en la morfología de la planta en ausencia de cationes ya que podría existir un cambio en la misma después de captar los diferentes iones con los cuales se pondrá en contacto, además de observar que no existe gran diferencia entre tallo y hoja con respecto a su morfología y composición.

3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido de la biomasa en presencia de Cadmio y Plomo.

Con este estudio de MEB se pretende observar la morfología de la planta y la presencia de los metales en la estructura celular de ésta.

Se puede observar la ausencia o concentración inicial nula del metal Cadmio o Plomo en la biomasa sola, y la presencia de estos en la biomasa una vez realizada la extracción es decir, en biomasa cargada.

Se analizaron las muestras de biomasa en presencia de Cadmio y Plomo. Estas muestras analizadas tenían pH de 2, 6 y 7 para Cadmio y pH de 4, 5 y 6 para Plomo.

3.9 Espectros IR.

La medición de la adsorción de la radiación infrarroja por una molécula es útil en la determinación de estructuras químicas sobre todo en la región IR entre 2500 y 25000 nm debido a los cambios vibracionales y rotacionales producidos en la molécula.

La radiación IR sólo es capaz de producir cambios en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas asociando pequeñas cantidades de energía. Los cambios en la región de 400 a 4000 nm son acompañados siempre de los rotacionales.

En la región grupos funcionales de 400 a 4000 cm^{-1} están los grupos hidroxilo, amino, carbonilo, etc. algunos grupos que contienen átomos metálicos absorben energía en regiones más bajas del espectro.

La posición de un pico permite identificar con certeza el tipo de grupo que produce la adsorción, la posición exacta está determinada por los grupos adyacentes.

En la región de la huella dactilar rango de 1600 cm^{-1} , la torción y la deformación de la molécula también son producidas por la adsorción de la radiación IR, las moléculas poliatómicas tienen numerosas posibilidades de torción para la identificación estructural. En esta región tiene poco uso el espectro de IR, en este caso hay poca repulsión y la identificación se hace más por comparación que por asignación de grupos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Determinación de las características ácido-base de la Biomasa.

4.1.1 Consumo o liberación de H⁺ (ácido y base).

En la tabla 5, se muestran los cambios en el pH cuando se equilibra el H₂O_{d-i} con la BM, dado que el pH aumenta esto indica que la BM actúa como base; es decir la BM tiene capacidad de captar protones. Para determinar esta capacidad se realizaron mediciones potenciométricas ácido base. Los resultados de estas mediciones se pueden ver en la tabla 5 y en las gráficas 1 y 2.

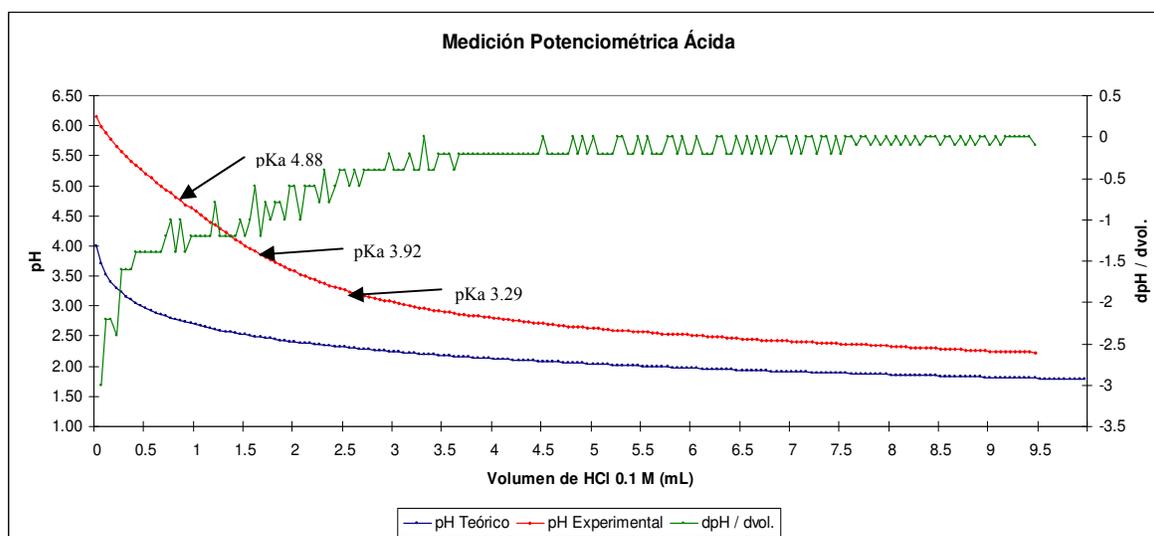
Tabla 5. Evolución del pH de la suspensión de BM-H₂O_{d-i}

pH H ₂ O _{d-i}	pH H ₂ O _{d-i} + BM	V _{HCl} (0.1M) mL	V _{NaOH} (0.1M) mL	pH final
5.37	6.30	11.35		2
5.42	6.55		36.85	11

En la gráfica 1, se muestra el pH de la suspensión de la BM-H₂O_{d-i} en función de la adición de HCl. También se muestra el pH teórico calculado de acuerdo con la adición de ácido en H₂O_{d-i}. Se observa que el pH experimental es más alto que el teórico para todas las adiciones de ácido. Es decir la BM consume protones, así se puede especular que el consumo de iones H⁺ es debido a que la BM tiene grupos funcionales del tipo amino y estos pueden sufrir la siguiente reacción:

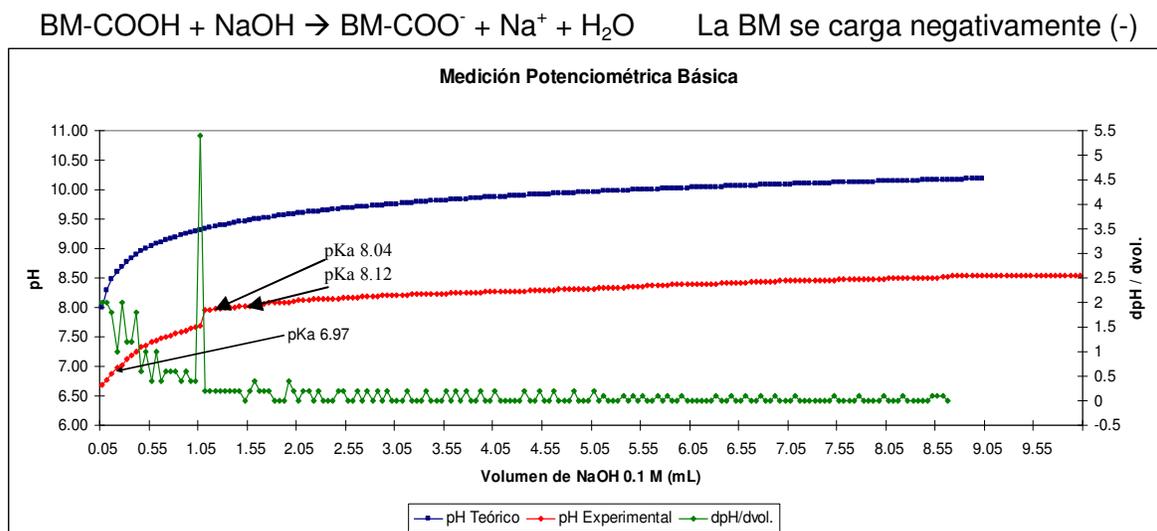


Para tratar de identificar los grupos funcionales presentes en la BM, se calcularon los pKa's a partir de la curva potenciométrica experimental calculando la primera y segunda derivada del pH respecto del volumen, y se procedió a compararlos con los ya reportados en la literatura. Los valores calculados de los pKa's fueron los siguientes: 4.88, 3.92 y 3.29.



Gráfica 1. Curva de Medición Potenciométrica de BM con HCl.

La gráfica 2, muestra el pH de la suspensión experimental de la BM-H₂O_{d.i} con adiciones sucesivas de volúmenes de NaOH. Se realizó el mismo procedimiento para el cálculo de los valores de pKa's presentes en la BM, pero en medio básico la diferencia entre las curvas experimental y teórica indica que la BM se comporta como ácido consumiendo en este caso OH⁻, quizás debido a una posible neutralización de grupos ácidos. Los valores de pKa calculados fueron los siguientes: 6.97, 8.04 y 8.12.



Gráfica 2. Curva de Medición Potenciométrica de BM con NaOH

A continuación se muestran algunos valores de pKa de Bases y Ácidos reportados en la literatura y se comparan con los valores de pKa obtenidos a partir de las gráficas 1 y 2 donde se confirma la presencia de estos grupos funcionales.

Nombre		pKa Teórico (literatura)	pKa (experimental)
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	3.25	3.29
Ácido óxalico	$\text{HO(O)CC(O)O}^- / \text{O(O)CC(O)O}^-$	3.90	3.92
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COOH}^-$	4.76	4.88
Ácido succínico	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} / \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	5.38	
Ácido butanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	5.83	6.97
Ácido Fosfórico	$(\text{HO})\text{PO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	7.20	8.04
Amoníaco	$\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$	8.1	8.12
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	8.3	
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} / \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	8.76	
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	9.42	

La química acuosa del ion metálico, es el rol más importante que desempeña el pH en la adsorción de iones metálicos, los metales pesados se caracterizan por su habilidad en la formación de complejos de coordinación con ligandos que poseen pares de electrones libres, en busca de la estabilización.

La formación de complejos con el agua es regulada por el pH, ya que a altos valores de pH, la concentración de iones oxidrilo aumenta. Los grupos funcionales amino, hidroxilo, carboxil y acetato se comportan como ácidos débiles en solución acuosa y son fuertemente afectados por el pH del medio, por lo que se estudiara su efecto como ácidos y bases débiles en presencia de un ion metálico.

4.2 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción de H⁺/OH⁻.

La gráfica 3, corresponde a la evolución del potencial zeta desarrollado por la BM en función del pH. Se observa que a pH > 4 la BM está cargada positivamente. En pH = 4 es el punto de carga nula, a partir de este pH, la biomasa adquiere una carga negativa.

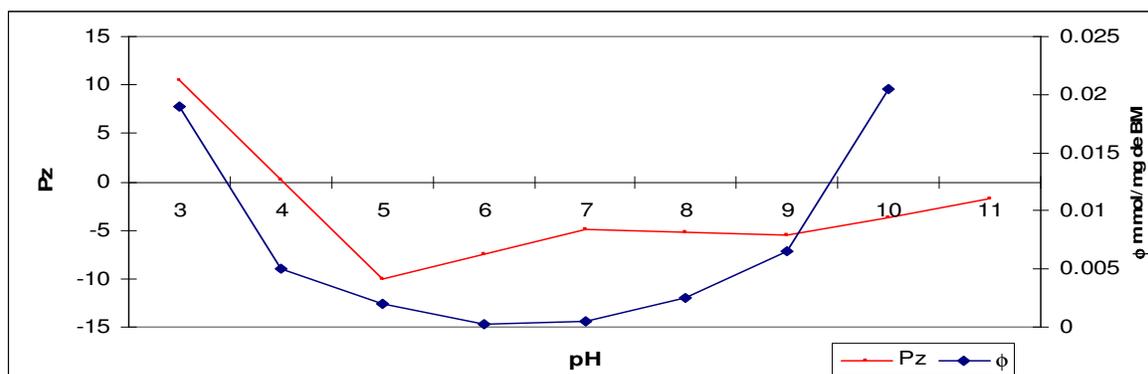
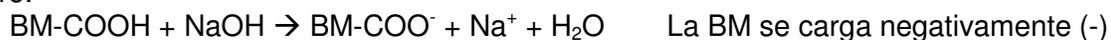
Respecto a ϕ , que es la adsorción de mmol/mg de BM calculados a partir de los datos reportados en el anexo I, se observa que a pH 10 se tiene una adsorción de 0.020 mmol/mg de BM, en pH 3 una adsorción de 0.018 mmol/mg de BM y a pH 6 se tiene la menor adsorción 0.0025 mmol/mg de BM.

Con esto se muestra el efecto del pH y la carga que adquiere la BM al aplicarle una diferencia de potencial, además de la cantidad adsorbida de mmol/mg de BM. De acuerdo a los resultados obtenidos en las características ácido-base de la BM, la interpretación de estas gráficas se hará bajo la suposición de que la BM en estas condiciones se comporta como un ácido y/o base débil.

En un medio ácido, la BM adquiere carga positiva esto debido a la presencia de bases débiles, por lo que el potencial zeta a estos valores es mayor a cero.



Y por el contrario en medio básico, la BM adquiere carga negativa esto debido a la presencia de ácidos débiles, por lo que el potencial zeta a estas condiciones es menor a cero.



Gráfica 3. Potencial Electrocinético de la BM y ϕ .

4.2.1 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción en presencia de Cadmio (50 ppm).

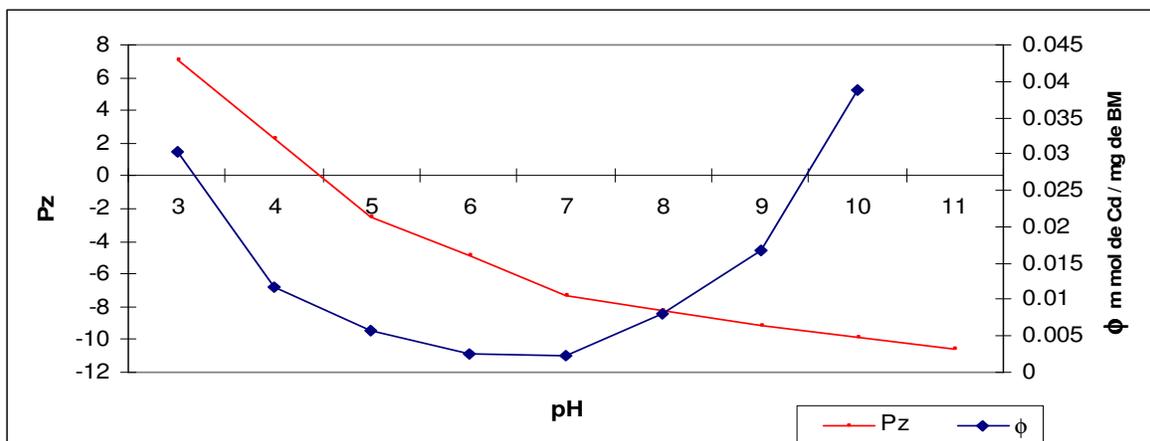
En presencia de Cadmio, gráfica 4, a $\text{pH} \leq 4.4$ la carga es positiva, después de este valor disminuye. El punto de carga nula se encuentra a $\text{pH} 4.4$ ligeramente mayor al presentado en la BM sola, a partir de este se presenta con carga negativa, siendo la magnitud mayor que en el caso de la BM sola, gráfica 3.

Al colocar la BM en una solución que contiene Cadmio, el incremento del pH es menor que el registrado al estar en la solución con $\text{H}_2\text{O}_{\text{d-i+BM}}$, esto quiere decir, que la captación de protones por la BM opone una resistencia en una solución con Cadmio, debido a la competencia que existe entre el protón y el cadmio por la BM.

Esto debido a las siguiente reacción: $2\text{BM-H}_{(\text{s})} + \text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{BM})_{2(\text{s})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{ac})}$

Para determinar la adsorción de Cd por la BM se utilizaron los datos reportados en el anexo II, y se obtuvo que a $\text{pH} 10$ la adsorción fue de $0.032 \text{ mmol} / \text{mg}$ de BM, y en caso opuesto a $\text{pH} 3$ una adsorción de $0.022 \text{ mmol} / \text{mg}$ de BM, la menor adsorción se tiene a $\text{pH} 7$ con $0.0012 \text{ mmol} / \text{mg}$ de BM.

La evaluación del efecto del pH con respecto a la BM muestra la complejidad de la química acuosa de los iones metálicos, cuya especie química predominante, depende fuertemente de la acidez del medio. El efecto del pH también fue analizado desde el punto de vista de la BM, mediante la activación de los grupos funcionales presentes en la superficie. La química característica de cada grupo funcional modula su capacidad para atraer metales pesados de acuerdo a la acidez del medio.



Gráfica 4. Potencial Electrocinético de la BM y ϕ con Cd

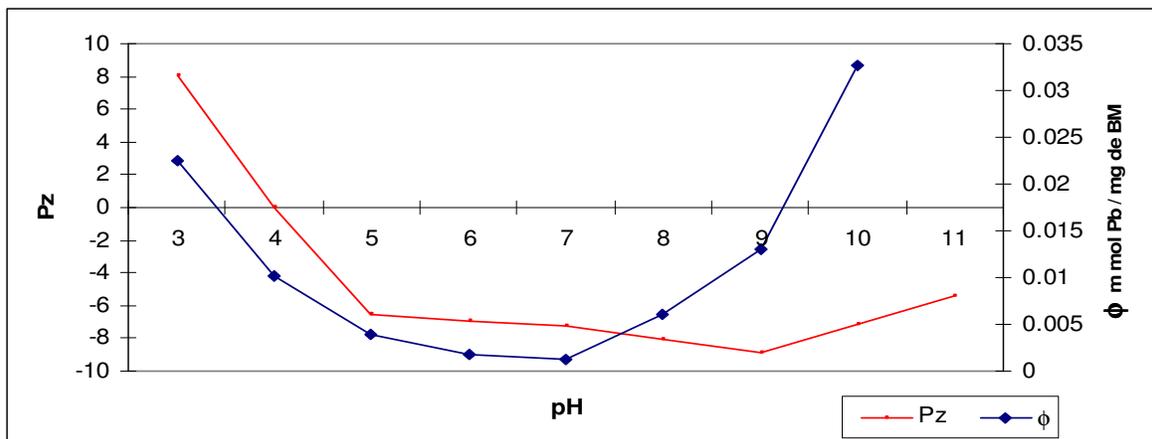
4.2.2 Potencial zeta de la BM y Capacidad de adsorción en presencia de Plomo (50 ppm).

En presencia de Plomo, gráfica 5, el comportamiento electrocinético de las partículas de BM fue similar al presentado en presencia de Cadmio, excepto que el punto de carga nula se presentó en pH 4 de la misma forma que en el de BM sola. Se observa que al tener BM en una solución que contiene Plomo, el incremento del pH_{SPb+BM} es menor en comparación con el obtenido para $pH_{H_2O_{d-i+BM}}$ y pH_{SCd+BM} . Esto ayuda a concluir que la captación de protones es aún más difícil de llevar a cabo en el medio que contiene Plomo.

La reacción que se lleva a cabo es: $2BM-H_{(s)} + Pb^{2+}_{(ac)} \leftrightarrow Pb(BM)_{2(s)} + 2H^{+}_{(ac)}$

De la misma forma para determinar la adsorción de Pb por la BM se utilizaron los datos reportados en el anexo II, y se obtuvo que a pH 10 se tiene una adsorción de 0.038 mmol / mg de BM, y en caso opuesto a pH 3 una adsorción de 0.027 mmol / mg de BM, la menor adsorción se tiene a pH 7 con 0.002 mmol / mg de BM.

De los resultados se concluye la preferencia por el ion Plomo sobre el ion Cadmio a iguales condiciones, siendo la acidez del ion Plomo, la responsable de esta diferencia. Asimismo, la BM muestra mayor captación por el Plomo, debido a la afinidad de sus grupos funcionales.



Gráfica 5. Potencial Electrocinético de la BM y ϕ con Pb.

4.3 Captación del catión en función de la cantidad de Biomasa y % de Extracción de los metales correspondientes.

La segunda variable en este trabajo de investigación es la CBM, por lo que se utilizaron 5 diferentes cantidades (0.05g, 0.100g, 0.200g, 0.500g y 0.700g).

4.3.1 Determinación del % de Extracción del Cadmio.

Los resultados de %E para Cadmio respecto a la CBM y pH se muestran en la gráfica 6. Se observó que entre mayor es la CBM mayor es el consumo de H^+ (ver anexo III), es decir, aumentó el pH. Sin embargo en 0.5g y 0.7g ya no aumentó el consumo, lo que nos lleva a pensar que existe un límite en el consumo de H^+ .

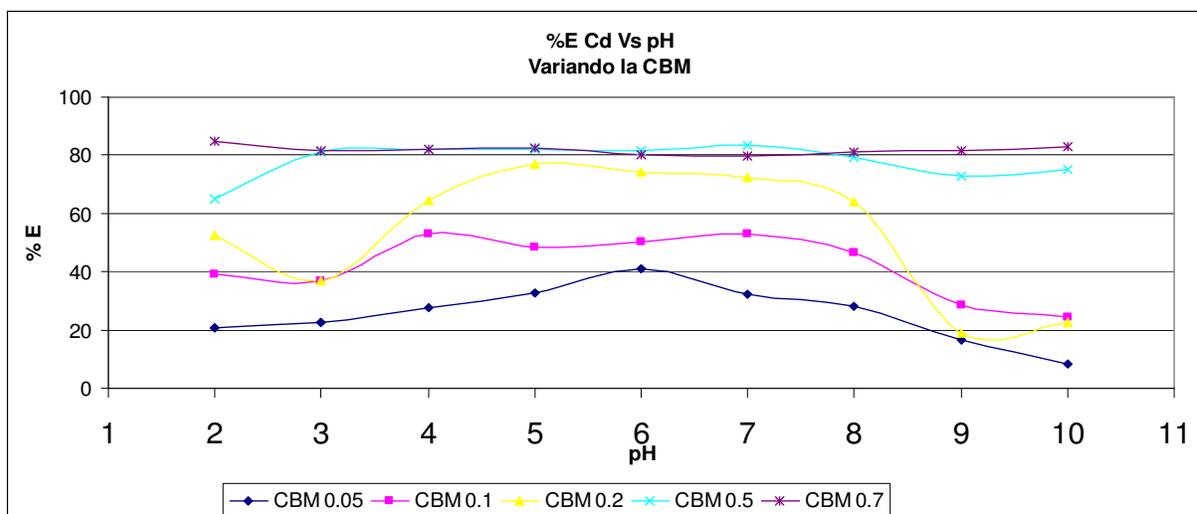
El mayor porcentaje de extracción de acuerdo a la cantidad de biomasa y pH fue:

0.05g de BM	pH: 6	40.92 %E
0.1g de BM	pH: 4	53.02 %E
0.2g de BM	pH: 5	76.88 %E
0.5g de BM	pH: 7	83.44 %E
0.7g de BM	pH: 2	85.02 %E

La mayor extracción se llevó a cabo en un medio ácido pH 2 y con la mayor cantidad de biomasa empleada en la experimentación.

Por otra parte, con cantidades de 0.2g y 0.5g de biomasa también se obtuvo una extracción aceptable para el Cadmio.

A estas condiciones de pH y CBM en las que se recuperó el Cadmio, fueron determinantes para su extracción posterior ya que se observó que el pH y la CBM son factores muy importantes.

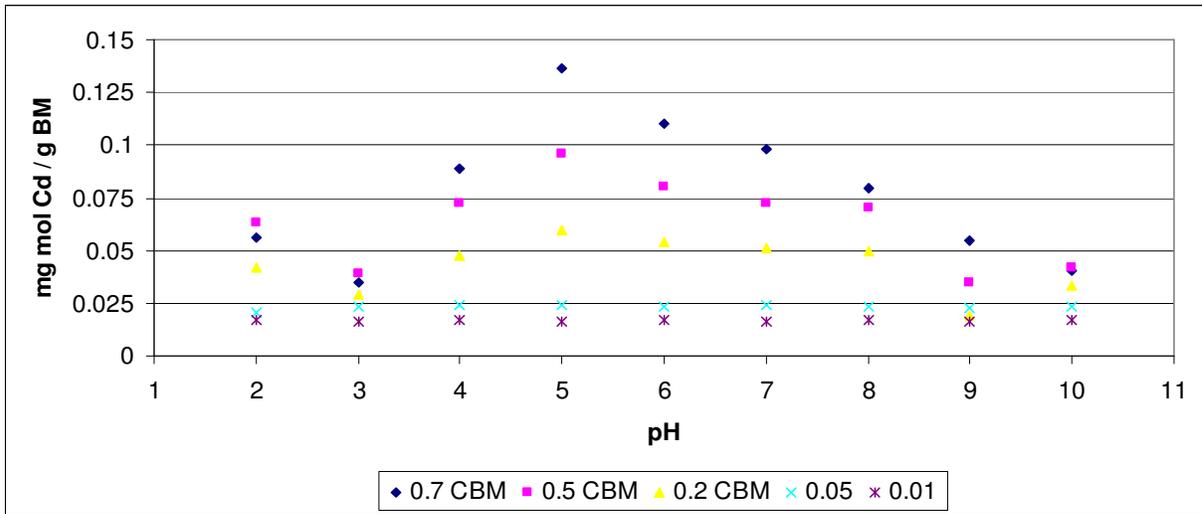


Gráfica 6. %E Vs pH en función de CBM.

En la gráfica 7 se muestra la máxima cantidad de mg mol de Cadmio / g de BM que se pueden absorber de acuerdo a los valores de pH y CBM.

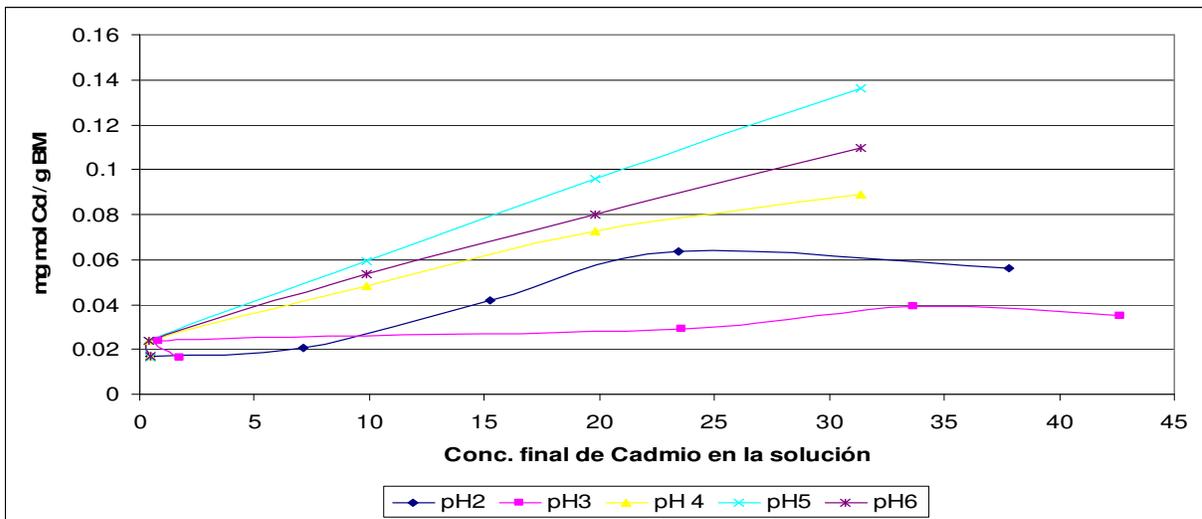
Tomando un promedio de valores de concentración final de Cadmio se obtiene que la máxima cantidad de Cadmio absorbido es de 0.044 mg mol de Cadmio/ g de BM. Por lo que se confirma lo antes mencionado en la gráfica 6 donde se obtuvo que el mayor porcentaje de extracción fue de 85.02 % con 0.7g de BM a un pH 2.

Cabe mencionar que a menores CBM el error es grande y además en este caso el reactivo limitante se vuelve la CBM, y en caso contrario a mayor CBM el reactivo limitante es el ion Cadmio.

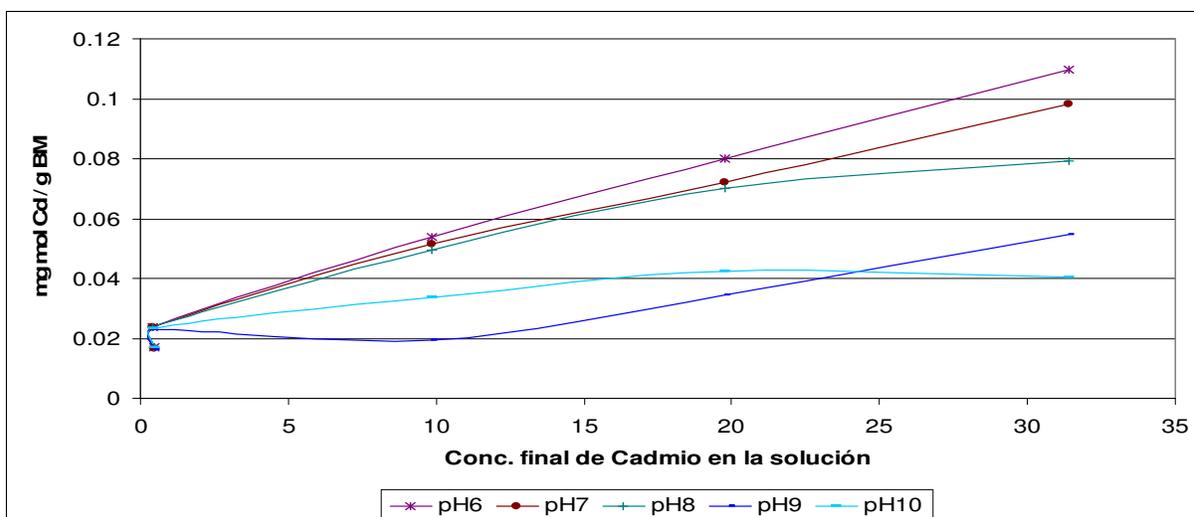


Gráfica 7. Curva de adsorción de Cadmio.

Las gráficas 8 y 9 muestran la capacidad de adsorción que tiene la BM para captar al Cadmio en diferentes valores de pH ya sea en medio ácido o base.



Gráfica 8. Adsorción de Cadmio en la BM Vs Concentración final en la solución (Medio Ácido).



Gráfica 9. Adsorción de Cadmio en la BM Vs Concentración final en la solución (Medio Básico).

En estas gráficas se observa que, bajo estas condiciones de cantidad de BM y pH, el mayor porcentaje de adsorción de Cadmio en la BM, se tiene cuando la cantidad de BM es mayor, en medio ácido a un valor de pH 5 y por el contrario en medio básico a un valor de pH 7.

La mayor extracción de Cadmio se lleva a cabo en un periodo de 20 a 25min, este tiempo en el cual se lleva a cabo la extracción, se obtuvo de los resultados del laboratorio de vía húmeda, al analizar un muestreo de soluciones a diferentes valores de pH y tiempos de residencia, en el lapso que transcurre la captación del metal en su ajuste de pH.

Los datos %E obtenidos para las variaciones de CBM con Cadmio se encuentran en el anexo III.

4.3.2 Determinación del % de Extracción del Plomo.

Los resultados de %E para Plomo respecto a la CBM y pH se muestran a continuación en la gráfica 10.

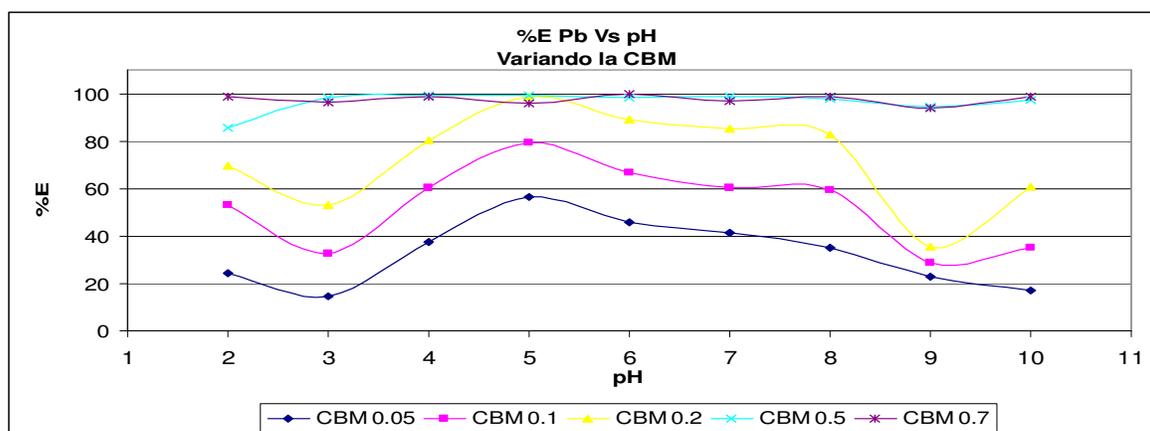
El mayor porcentaje de extracción de acuerdo a la cantidad de biomasa y pH fue:

0.05g de BM	pH: 5	56.58 %E
0.01g de BM	pH: 5	60.44 %E
0.2g de BM	pH: 5	98.74 %E
0.5g de BM	pH: 4	99.14 %E
0.7g de BM	pH: 6	99.68 %E

La mayor extracción se llevó a cabo a pH 6 con 0.7g de BM.

Aunque con cantidades de 0.2g y 0.5g también se obtuvo una buena extracción de Plomo.

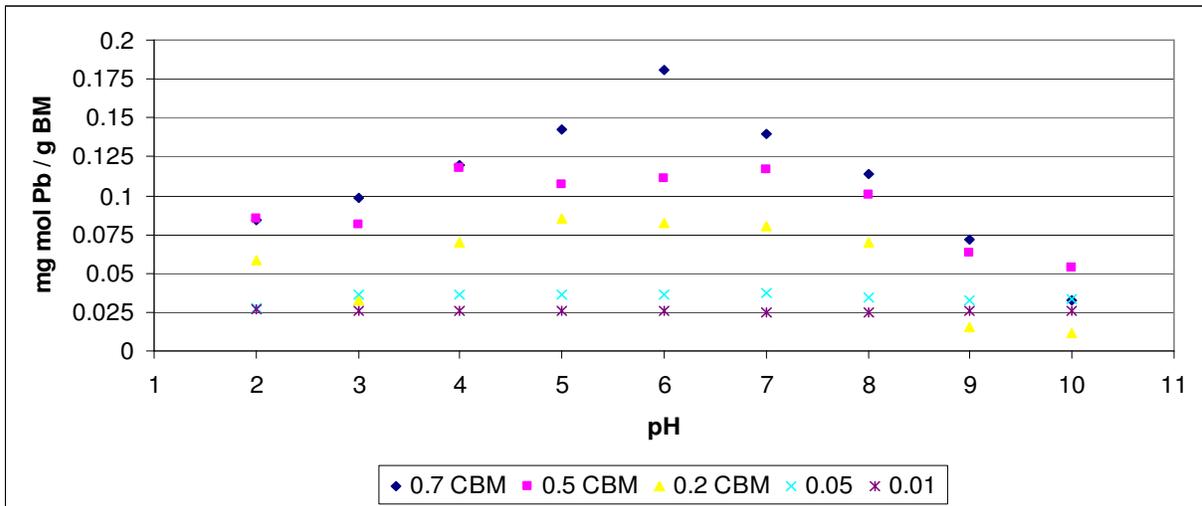
Por lo que se debe de considerar el pH en el cual se encuentra el Plomo a recuperar y agregar la cantidad necesaria de biomasa para su extracción.



Gráfica 10. %E Vs pH en función de CBM.

En la gráfica11 se muestra la máxima cantidad de mmol de Plomo / mg de BM que se pueden absorber de acuerdo a los valores de pH y CBM.

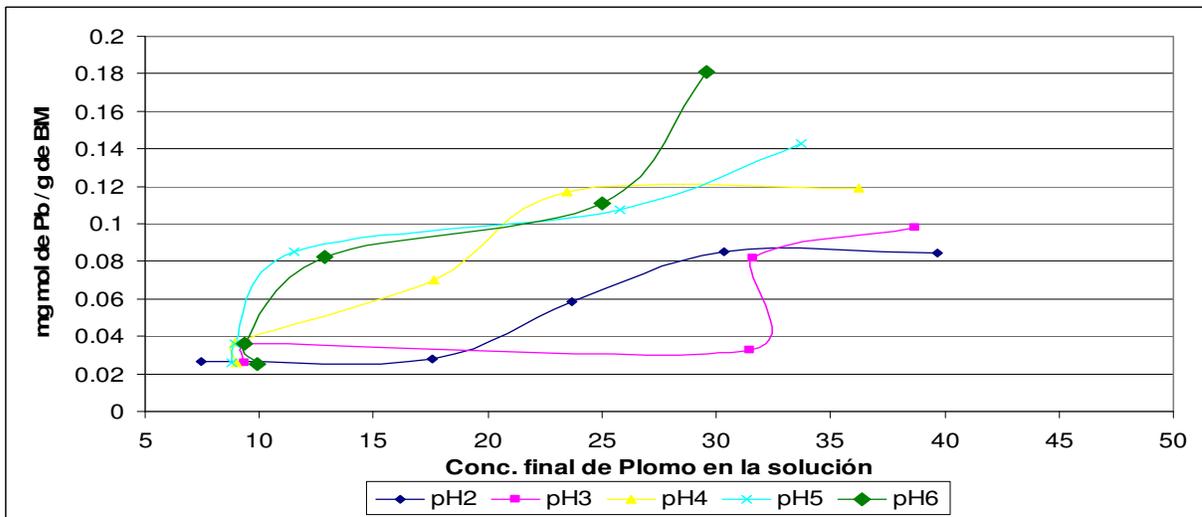
Nuevamente tomando un promedio de valores de concentración final de Plomo, se obtiene que la máxima cantidad de Plomo absorbido es de 0.063 mg mol de Plomo / g de BM. Por lo que se confirma lo antes mencionado en la gráfica 8 donde se obtuvo que el mayor porcentaje de extracción fue de 99.68 % con 0.7g de BM a un pH 6.



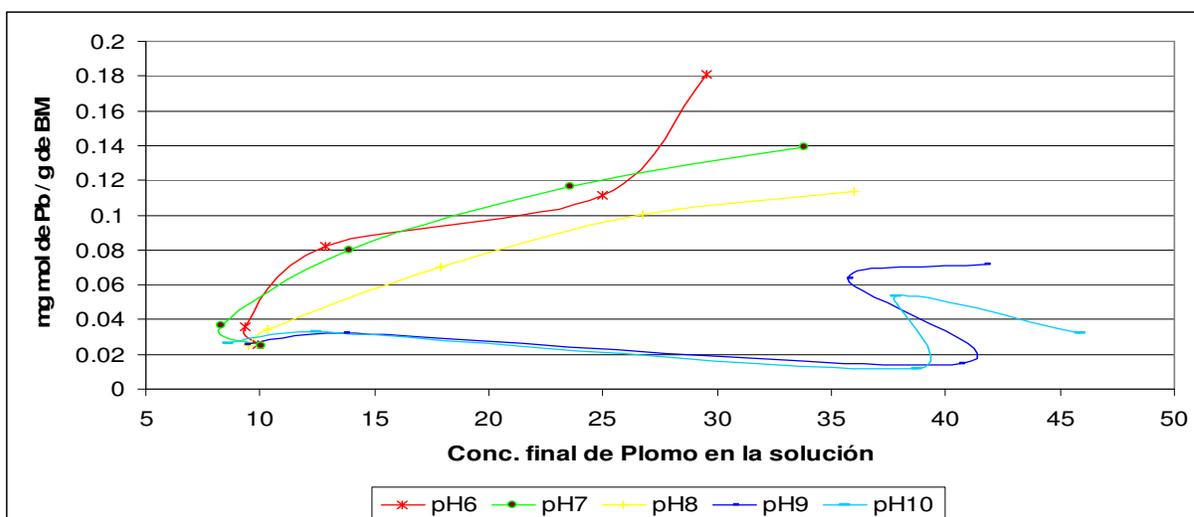
Gráfica 11. Curva de adsorción de Plomo.

La mejor extracción de Plomo se lleva a cabo en un periodo de 5 a 6 min, este tiempo en el cual se lleva a cabo la extracción, se obtuvo de los resultados del laboratorio de vía húmeda al analizar un muestreo de soluciones a diferentes valores de pH y tiempos de residencia en el lapso que transcurre la captación del metal en su ajuste de pH.

Las gráficas 12 y 13 muestran la capacidad de adsorción que tiene la BM para captar al Plomo en diferentes valores de pH ya sea en medio ácido o base.



Gráfica 12. Adsorción de Plomo en la BM Vs Concentración final en la solución (Medio Ácido).



Gráfica 13. Adsorción de Plomo en la BM Vs Concentración final en la solución (Medio Básico).

Nuevamente en estas gráficas se observa que, bajo estas condiciones de cantidad de BM y pH, el mayor porcentaje de adsorción de Plomo en la BM, se tiene cuando la cantidad de BM es mayor, en medio ácido a un valor de pH 6 y por el contrario en medio básico a un valor de pH 7.

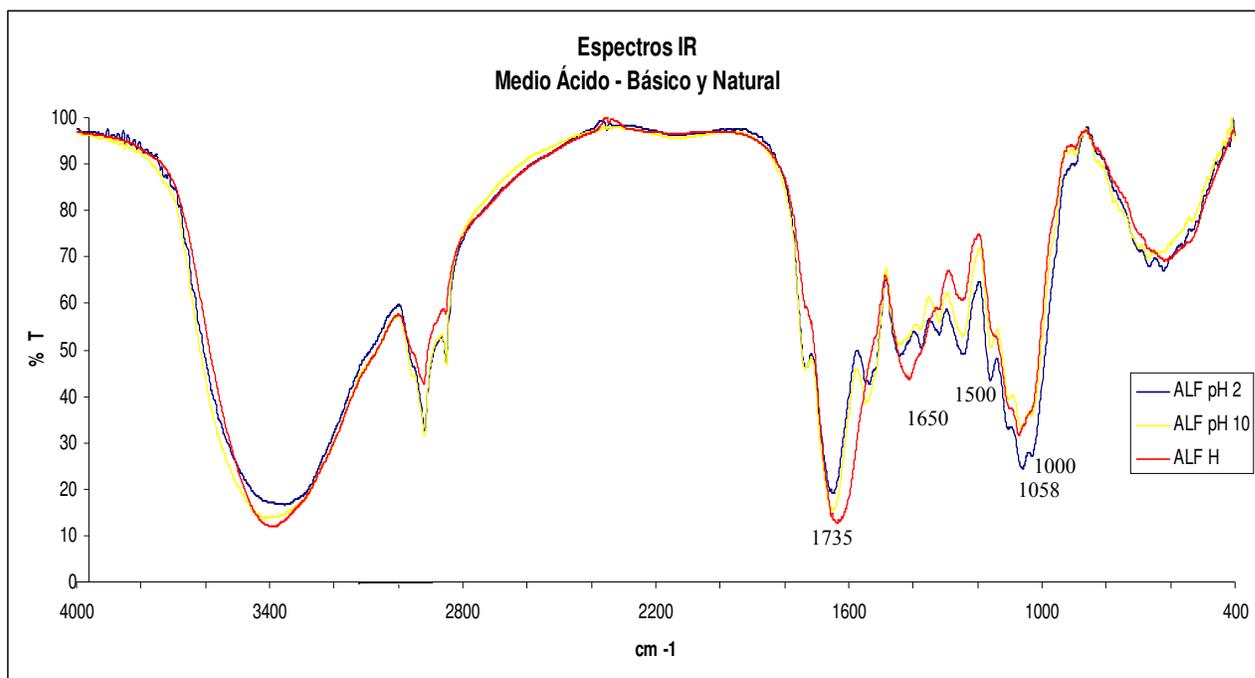
Al comparar los resultados de %E, capacidad de adsorción de la BM en medio ácido, capacidad de adsorción de la BM en medio alcalino y del tiempo de recuperación del ion metálico, se concluye que la BM tiene mayor afinidad por el ion Plomo.

Los datos de %E obtenidos para las variaciones de CBM con Plomo se encuentran en el anexo III.

4.4 Espectros IR

4.4.1 Espectros IR de Biomasa en Medio Ácido-Básico.

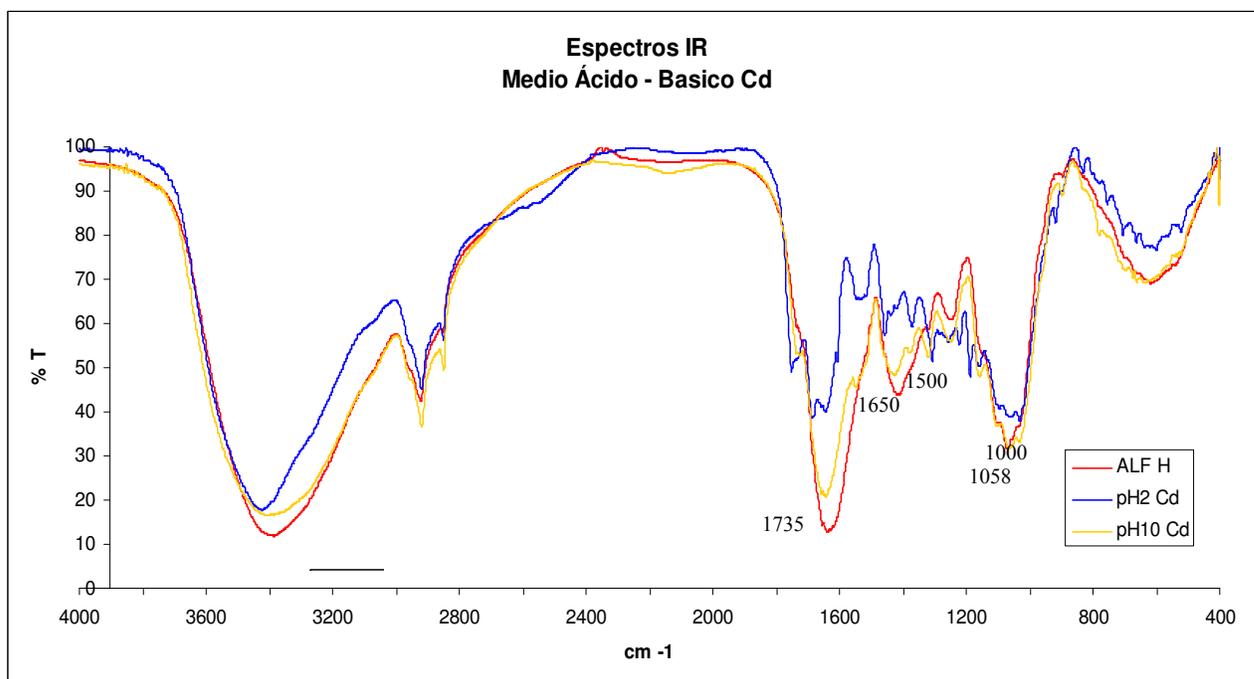
- En 3390.72 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al -OH de ácidos carboxílicos y/o de aminas.
- Alrededor de 2000 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a los grupos -CO y ésteres.
- También a 1000 cm^{-1} se observan las bandas de los grupos -OH de aminas.
- La banda de 1735 cm^{-1} disminuye su intensidad a pH 10 y más aun a pH 2. La banda en 1000 cm^{-1} aumenta en medio ácido, en el caso de la BM sola.



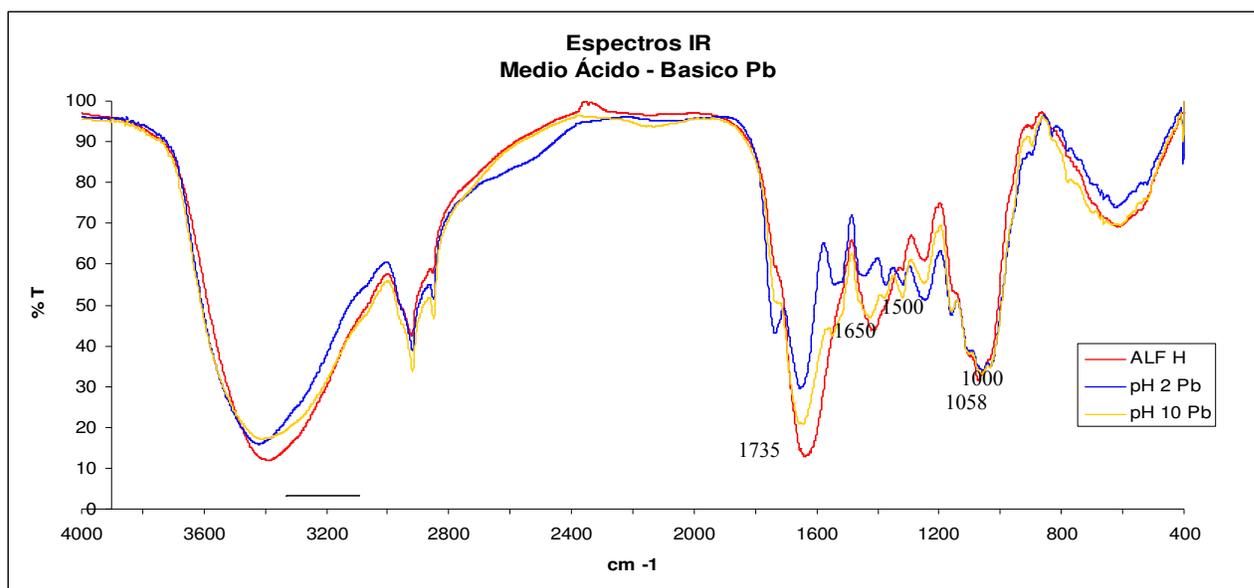
Gráfica 14. Espectros IR de la BM.

4.4.2 Espectros IR Biomasa-Cd y Biomasa -Pb en Medio Ácido-Básico.

- La banda de CO^- de ácidos carboxílicos de 1735 cm^{-1} de la biomasa, disminuye en presencia de Cadmio y Plomo.
- La banda de ésteres de 1650 cm^{-1} aumenta en presencia de Cadmio y un poco en presencia de Plomo.
- La banda de 1058 cm^{-1} del -OH de amina disminuye en presencia de Plomo.



Gráfica 15. Espectros IR de la BM y BM-Cadmio



Gráfica 16. Espectros IR de la BM y BM-Plomo.

Estos espectros demuestran que están presentes los grupos funcionales: carboxílicos, aminos, acetato y grupos oxalato ya antes mencionados en los estudios de caracterización ácido-base de la BM, donde de acuerdo al cálculo de los pKa se propuso la presencia de estos grupos funcionales los cuales están llevando a cabo la adsorción del catión metálico correspondiente.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

A continuación se presentan los resultados por MEB de la BM. Las imágenes obtenidas permiten observar la morfología de la planta antes y después de ponerla en contacto con las soluciones de Cadmio y de Plomo.

4.5.1 MEB de Hoja y Tallo de Alfalfa en ausencia de cationes.

Las imágenes mostradas en la figura 2 y figura 3 corresponden a la BM sola, hoja y tallo respectivamente ambas a 500X.

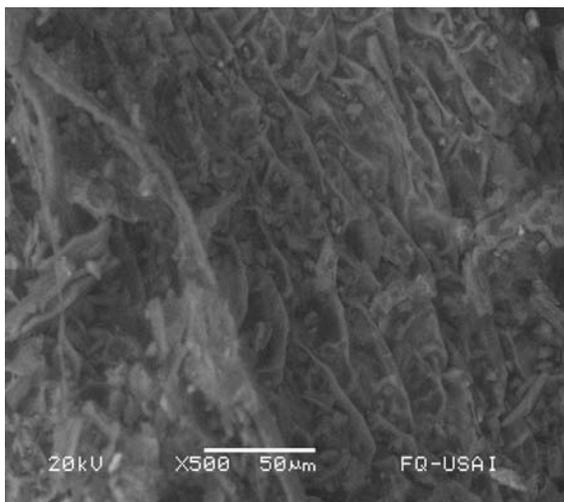


Figura 2. Micrografía Electrónica de Alfalfa (hoja) 500X.

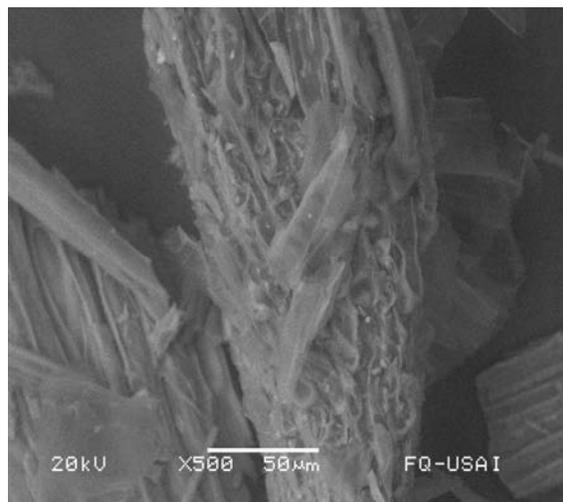


Figura 3. Micrografía Electrónica de Alfalfa (tallo) 500X.

Los puntos claros que se observan en la estructura vegetal corresponden al calcio presente en la BM. No se observa la presencia de metales pesados (puntos brillantes).

4.5.2 MEB, de alfalfa en presencia de Cadmio.

A continuación se presentan las micrografías de alfalfa con Cadmio a valores de pH 2, 6 y 7.

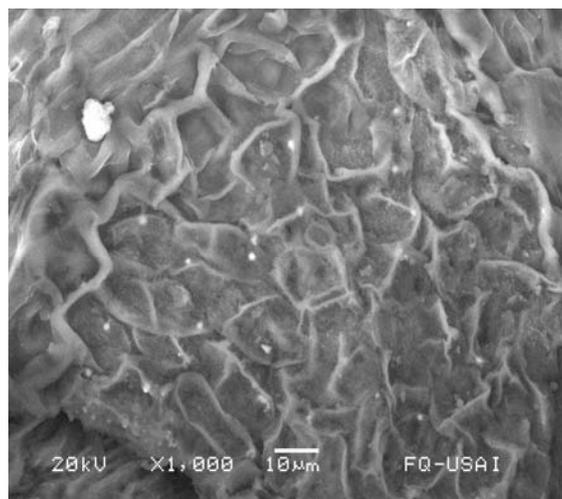


Figura 4. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Cd a pH 2 1000X.

En la figura 4 se aprecia una gran cantidad de puntos brillantes, esto es indicativo de que la BM captó al Cadmio. En condiciones de 0.7g de BM y pH 2 donde se obtuvo la mayor extracción.

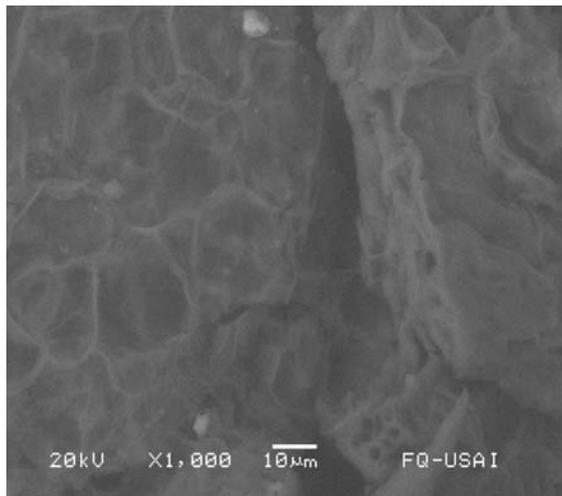


Figura 5. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Cd a pH 6 1000X

La figura 5 muestra la alfalfa en pH 6 y 0.05g de BM, donde se obtuvo el menor porcentaje de extracción.

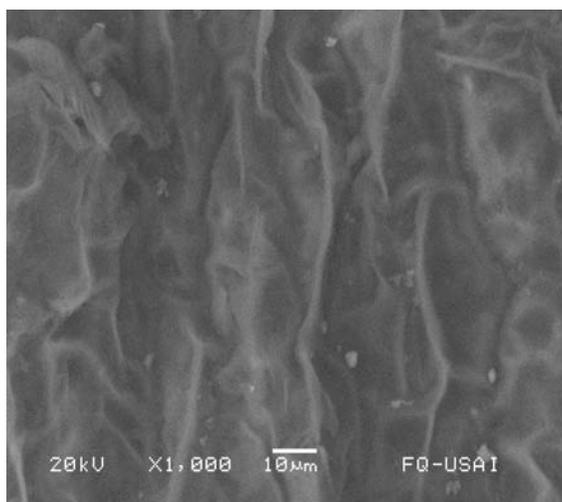


Figura 6. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Cd a pH 7 1000X

En la figura 6, se observan puntos brillantes en menor cantidad que en la figura 3, aunque a en estas condiciones de pH y BM (pH 7 y 0.05g BM) también se obtuvo un porcentaje alto de extracción.

4.5.3 MEB, de alfalfa en presencia de Plomo.

A continuación se presentan las micrografías de alfalfa con Plomo a valores de pH 4,5 y 6.

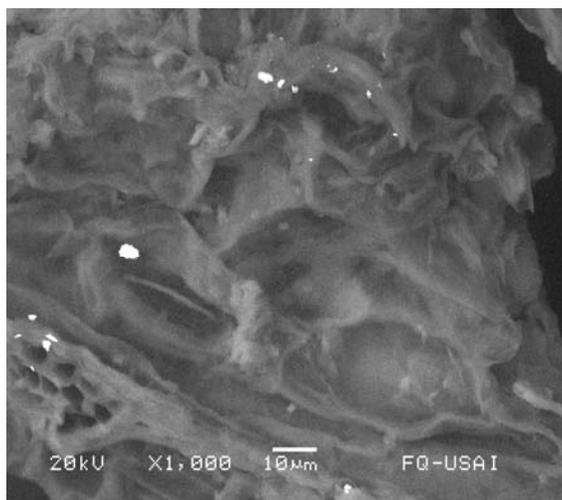


Figura 7. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Pb a pH 4 1000X

En la figura 7, se observan varios puntos brillantes, esto indica que la BM captó Plomo, las condiciones evaluadas fueron pH 4 y 0.5g BM.

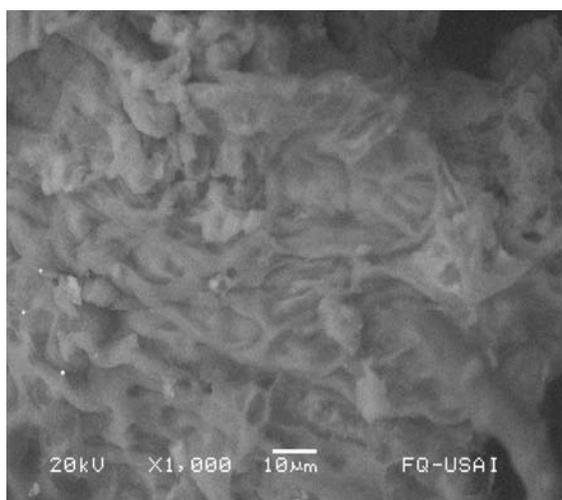


Figura 8. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Pb a pH 5 1000X

La figura 8, en esta se logran observar algunos puntos brillantes, esto indica que la BM captó al Plomo en menor proporción, las condiciones utilizadas fueron a pH 5 y 0.05g BM.

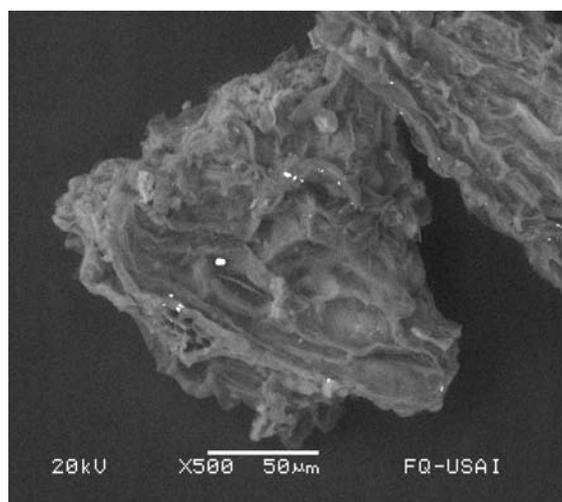


Figura 9. Micrografía Electrónica de Barrido de alfalfa con Pb a pH 6 500X

La figura 9, es la correspondiente al valor de pH 6 y 0.7g BM, se observa una gran cantidad de puntos brillantes, ya que en estas condiciones se obtuvo la mayor extracción. Además, esta micrografía es tomada a un menor aumento lo que indica que fue más fácil apreciar la captación del metal.

Lo observado en estas imágenes corrobora los resultados obtenidos en la extracción de metales, y con los microanálisis realizados, ya que las imágenes muestran la presencia de Cadmio y Plomo en la BM.

Esta técnica en conjunto con la difracción de rayos X, utilizando electrones secundarios dispersados, EDS, permite realizar microanálisis y por tanto obtener la composición química de la BM, con lo que se confirma la presencia de los metales en la BM es decir, que el Cadmio y el Plomo fueron adsorbidos por esta.

En el Anexo IV se encuentran los Difractogramas y microanálisis, DRX-EDS conteniendo la composición de la BM y los porcentajes de los elementos presentes en la BM, en ausencia de cationes, y para los valores de pH y CBM donde se obtuvo el mayor y menor %E reportados, esto con el fin de corroborar los resultados obtenidos

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES.

- Las hojas de alfalfa *Medicago sativa* tienen la capacidad de fijar Cadmio y Plomo.
- La capacidad de biosorción de la alfalfa depende del pH de la solución debido a las propiedades, de los grupos funcionales presentes.
- La BM tiene mayor afinidad por el Plomo ya que su %E fue de 99.68% a condiciones de pH 6 y 0.7 g de BM en un tiempo de 5 a 6 min.
- Para el Cadmio el mayor %E fue de 85.02% a pH 2 y 0.7g de BM en un tiempo de 20 a 25 min.
- El potencial zeta permite estimar la carga de la superficie de las partículas, revelando los cambios en ésta debido a la presencia de nuevas especies en la superficie.
- La microscopía electrónica de barrido y el microanálisis (EDS) permiten caracterizar la biomasa y muestran la captación del Cadmio y Plomo.
- Los espectros de IR revelan la naturaleza de los grupos funcionales. La intensidad de las bandas de adsorción cambia con la presencia de metales.

En este trabajo de experimentación se obtuvo extracción de Cadmio y Plomo en valores de pH's ácidos, contrario a lo reportado en la literatura.

REFERENCIAS

6. REFERENCIAS.

1. G., Naja, J., Roullier, J. Berthelin. **Potenciometric Titration: a Dynamic Method to study the metal Binding – Mechanism of Microbial Biomass.** *Process Biotechnology & Bioengineering.* Francia 1998. (201-209).
2. B., Volesky, J., Weber y R., Viera. **Biosorption of Cd and Cu By different of *sargassum* biomasa.** Brasil. 1999. (473-483).
3. J., Yang y B., Volesky. **Removal and Concentration of uranium by seaweed biosorbent.** Canada 2000 (483-495).
4. Z., Sadowski. **Effect of biosorption of Pb(II) and Cd(II) on The zeta Potential and flocculation of *Nocardia SP.*** *Minerals E. Vol. 14* Canada 2001 (547-552).
5. Davor Cotoras. **Recicladores Invisibles.** *Induambiente.* Chile 1995. (27-31).
6. C, Shyung., T., Szu-Kung y Y., Yuan. **Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process.** Department of Environment Technology. Taiwán 1997. (1597- 1579).
7. J., Guerrero. **Bioteconología en la disolución y recuperación de metales.** *Bioteconología y Bioingeniería.* Perú 1998. (1-15).
8. M., Figueira, T., Cimenelli y K., Azarain. **Multimetal biosorption in a column using *sargassum* biomass.** *Department of Chemical Engineering.* 2002. (503-511).
9. H., Rosas, F., Pimentel y M., Figueira **Biosorption of free and complexed ions by *Aspergillus niger.*** *Institute of Microbiology.* Rio de Janeiro 2003 (513–518).
10. A., Artola y M., Rigola. **Competitive biosorption of cooper, cadmium, nickel and zinc from metal ion mixtures.** *Laboratori d'Enginyeria Química. Girona, Spain.* 2003. (175–182).
11. M., Braga, A., Espinola y R., Adamian. **Environmental protection from Cadmium ions in liquid effluents by bisorption.** Instituto de Química. Rio de Janeiro. 2000. (237-243)
12. Gummedi, S. N. y Panda, T. **Purification and biochemical properties of microbial .** *Process Biochemistry.* 2003. 38 (987-996).
13. Dae Yong Kim. **Characterization of Pb (II) biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis.*** *Department of Chemical Engineering.* Seul, Corea 2003. (1–23).
14. Gower R. **Treatment of metal-contaminated wastes.** *Trends biotech.* 1999. (462-465).
15. Kapoor A., y T., Viraraghavan. **Fungal Biosorption an alternative treatment option for heavy metal.** *Bioresour Technol.* 2002. (195-206).

16. F., Veglio and R., Beolichini. **Removal of metals by biosorption: a review.** Hydrometallurgy. 1997 (301-316).
17. JM., Norman, ME., Reeves y H., Hurtz. **Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies.** Biotechnology bioeng. 2004 (235-247).
18. Y., Sag y D., Kustal. **A comparative study of the biosorption of lead (II) ions.** Process biochem. 2005 (579-584).
19. J., Blackwell, I., Tobin y JM., Singleton. **Metal cation uptake by yeast: a review.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004 (145- 149).
20. Rapoport AI, Muter OA. **Biosorption of hexavalent chromium by yeasts.** Process Biochem. 1999 (145-149).
21. Brady D., Duncan JR. **Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004 (179- 184).
22. Volesky B. y May Phillips HA. **Biosorption heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*.** Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004 (797- 806).
23. Salinas E., Orellano M., Rezza I., y L. Tosseti. **Removal of cadmium and lead from dilute aqueous solutions by *Rhodotorula rubra*.** Bioresour Tech. 2000 (107- 112).
24. Kurek E., Czaban T., y Bollang M. **Sorption of cadmium by microorganism in competition with other soil constituents.** Appl. Environ. Microbiol. 2002 (1011-1115).
25. Volesky B. **Removal and recovery of heavy metal by biosorption. Biosorption of heavy metals.** CRC Press, Boca Raton. 1990 (7-43).
26. Lopez A., Lazaro N., y Marquez N. **Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens*.** Microbiol. Biotechnol. 2000 (146- 151).
27. Ariff A. y Mel Hasan. **The Kinetics and mechanism of lead (II) biosorption by powdered *Rhizopus oligosporus*.** Microbiol. Biotechnol. 2002 (291- 298).
28. Ahjja P., y Gupta r., y Saxena R. **Biosorption by *Oscillatoria angustissima*.** Process biochem. 1999 (77-85).
29. Volessky B., y Horan ZR. **Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and Wood biosorbents.** Appl. Biochem. 2005 (133-145).
30. Remacle J. **The cell wall and metal binding in: biosorption of heavy metals** CRC Press. Boca,Raton 1990 (83-92).
31. Guibal, E.; Roulph, C.; Le Cloirec, P. **Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor Miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake.** En: Water Research, Vol. 26, N° 8, 1992, pp. 1139-1145.

-
32. Holan, Z.R.; Volesky, B; Prasetyo, I. **Biosorption of cadmium by Biomass of Marine Algae**. Biotechnology and bio-engineering, Vol. 41, N° 8, 1993, (819-825).
 33. Knaebel, K. **For your next separation consider adsorption**. En: Chemical engineering, Vol. 102, N° 11, 1995, (92-102).
 34. Kawamura, S. **Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in water treatment**. Journal of American Water Works Association", October, 1991, (88-91).
 35. . Volesky, B. **Biosorption for the next century**. 1999. International Biohydrometallurgy Symposium, El Escorial, Spain, June (20-23).
 36. Namasivayam, Ch.; Senthilkumar, S.; **Removal of Arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies**. 1998, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 37, (4816-4822).
 37. Wan Ngah, W.S.; Liang, K.H.; **Adsorption of Gold (III) ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl Chitosan: Equilibrium Studies**. 1999, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 38, (1401-1414).
 38. Inoue, K.; Ohto, K.; Yoshitzuka, K. **Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified Chitosan**. En: Analytica Chimica Acta, Vol. 338, Iss. 1-2, 1999, (209-218).
 39. Wan Ngah, W.S; Isa, I.M.; **Comparision Study of Cooper Ion Adsorption on chitosan, dowex A-1 and Zerolit 225**. 1998, Journal of applied Polymer Science, Vol. 67, Iss 6, (1067-1070).
 40. Rosa Olivia CañizaresVillanueva. **Biosorción de metales pesados mediante el uso de Biomasa microbiana**. Dpto. de Biotecnología y Bioingeniería. Instituto Politécnico Nacional, Mexico D.F, Revista Latinoamericana de Microbiología. 2000 (131-143).
 41. José Luis Gonzáles Chávez, A. Ballester y F. Gonzales. **Mecanismo de la Bioadsorción de los metales pesados en Biomasa Muerta. Estudio Químico Analítico**. Dpto. de Química analítica, VIII congreso nacional de Biotecnología y Bioingeniería, Madrid España, 1999.

ANEXOS

7. ANEXOS.

ANEXO I. Determinación de la capacidad de adsorción de H^+ / OH^- .

Tabla 6. Características ácido base de la BM.

pH final	pH H ₂ O d-i + BM	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
3	6.42	3.8		3.8	0.051	3.1	Consume
4	6.43	1.0		1	0.013	3.7	Consume
5	6.4	0.3		0.39	0.005	4.1	Consume
6	6.38	0.005		0.05	0.001	5.0	Consume
7	6.46		0.009	0.09	0.001	9.2	Libera
8	6.38		0.5	0.5	0.007	9.9	Libera
9	6.35		1.3	1.3	0.017	10.3	Libera
10	6.2		4.1	4.1	0.055	10.8	Libera

ANEXO II. Evolución del pH en la fijación del metal por la biomasa.

Consumo o liberación de H^+ por la BM en presencia de Cadmio (50 ppm).Tabla 7. Consumo o liberación de H^+ /OH⁻ en presencia de Cadmio.

pH final	pH S _{Cd} + BM	V _{NaOH} (0.1M)	V _{HCl} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
3	6.21		6.05	6.05	0.081	2.9	Consume
4	6.25		2.3	2.35	0.031	3.3	Consume
5	6.24		1.1	1.15	0.015	3.6	Consume
6	6.19		0.5	0.5	0.007	4.0	Consume
7	6.23	0.4		0.45	0.006	9.9	Libera
8	6.19	1.6		1.6	0.021	10.4	Libera
9	6.25	3.3		3.35	0.045	10.7	Libera
10	6.2	7.7		7.75	0.103	11.1	Libera

Consumo o liberación de H⁺ por la BM en presencia de Plomo (50 ppm).

Tabla 8. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Plomo

pH final	pH S _{Pb} + BM	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
3	6.11	4.5		4.5	0.060	3.0	Consume
4	6.2	2.0		2.05	0.027	3.4	Consume
5	6.14	0.8		0.8	0.011	3.8	Consume
6	6.19	0.3		0.35	0.005	4.2	Consume
7	6.1		0.2	0.25	0.003	9.6	Libera
8	6.09		1.2	1.2	0.016	10.3	Libera
9	6.15		2.6	2.6	0.035	10.6	Libera
10	6.1		6.5	6.55	0.087	11.0	Libera

ANEXO III. Captación del catión en función de la cantidad de Biomasa.

Con respecto al Cadmio

Tabla 9. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Cd y 0.05g de BM

pH final	pH S _{Cd}	pH _{Cd + BM}	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.21	5.27	1.1		1.11	0.01	3.7	Libera
3	5.23	5.25	0.3		0.33	0.004	4.2	Libera
4	5.22	5.24	0.5		0.052	0.0006	5.0	Libera
5	5.22	5.25	0.3		0.032	0.0004	5.2	Libera
6	5.24	5.27		0.2	0.021	0.0003	8.5	Libera
7	5.25	5.29		0.8	0.083	0.001	9.1	Libera
8	5.24	5.27		1.7	0.175	0.002	9.4	Libera
9	5.21	5.26		0.2	0.025	0.000	8.6	Consume
10	5.26	5.3		0.5	0.55	0.007	9.9	Consume
11	5.33	5.36		2.7	2.75	0.037	10.6	Consume

Tabla 10. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Cd y 0.100g de BM.

pH final	pH S _{Cd}	pH _{Cd + BM}	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.22	5.45	0.9		0.91	0.012	3.7	Libera
3	5.22	5.43	0.1		0.19	0.003	4.4	Libera
4	5.24	5.44	0.3		0.035	0.00046	5.2	Libera
5	5.25	5.45	0.1		0.015	0.00020	5.5	Libera
6	5.22	5.47		0.1	0.015	0.0003	8.4	Libera
7	5.25	5.49		0.6	0.065	0.001	9.0	Libera
8	5.23	5.47		1.4	0.14	0.002	9.4	Libera
9	5.23	5.46		0.1	0.015	0.0002	8.4	Consume
10	5.22	5.4		0.3	0.35	0.005	9.7	Consume
11	5.23	5.46		2.5	2.55	0.034	10.6	Consume

Tabla 11. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Cd y 0.500g de BM.

pH final	pH S _{Cd}	pH _{Cd + BM}	V _{NaOH} (0.1M)	V _{HCl} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.31	6.2	2.4		2.4	0.032	3.3	Libera
3	5.29	6.12	1.1		1.15	0.015	3.6	Libera
4	5.25	6.11	0.8		0.085	0.001	4.8	Libera
5	5.25	6.1	2.		0.26	0.0034	4.3	Libera
6	5.24	6.09	0.7		0.075	0.001	4.8	Libera
7	5.22	6.11		0.9	0.095	0.001	9.2	Libera
8	5.25	6.21		3.1	0.31	0.004	9.7	Libera
9	5.24	6.23		0.6	0.06	0.001	9.0	Libera
10	5.23	6.18		0.4	0.45	0.006	9.9	Consume
11	5.26	6.23		1.3	1.35	0.018	10.3	Consume

Tabla 12. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Cd y 0.700g de BM.

pH final	pH S _{Cd}	pH _{Cd + BM}	V _{NaOH} (0.1M)	V _{HCl} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.23	6.52	2.7		2.73	0.036	3.3	libera
3	5.29	6.52	1.7		1.76	0.023	3.5	libera
4	5.24	6.54	1.1		0.112	0.001	4.7	libera
5	5.23	6.56	3.6		0.365	0.005	4.1	Consume
6	5.22	6.54	1.0		0.105	0.001	4.7	Consume
7	5.23	6.57		1.2	0.123	0.002	9.3	libera
8	5.21	6.53		3.9	0.395	0.005	9.8	libera
9	5.24	6.58		0.9	0.095	0.001	9.2	libera
10	5.23	6.51		1.1	1.15	0.015	10.3	libera
11	5.24	6.52		2.6	2.65	0.035	10.6	Consume

Con respecto al Plomo.Tabla 13. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Pb y 0.05g de BM.

pH final	pH S _{Pb}	pH _{Pb + BM}	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.41	6.21	0.8		0.81	0.011	3.8	Libera
3	5.43	6.25	0.1		0.12	0.002	4.6	Libera
4	5.42	6.24	0.3		0.032	0.00042	5.2	Libera
5	5.43	6.19	0.1		0.01	0.00013	5.7	Libera
6	5.42	6.23		0.09	0.009	0.0003	8.2	Libera
7	5.45	6.19		0.5	0.055	0.001	8.9	Libera
8	5.42	6.25		1.5	0.15	0.002	9.4	Libera
9	5.41	6.2		0.09	0.009	0.0003	8.2	Consume
10	5.42	6.25		0.3	0.3	0.004	9.7	Consume
11	5.43	6.2		2.3	2.3	0.031	10.6	Consume

Tabla 14. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Pb y 0.100g de BM.

pH final	pH S _{Pb}	pH _{Pb + BM}	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.43	5.6	0.5		0.51	0.007	4.0	Libera
3	5.44	5.63	0.09		0.09	0.001	4.7	Libera
4	5.45	5.61	0.2		0.025	0.00033	5.3	Libera
5	5.43	5.62	0.08		0.008	0.00010	5.8	Libera
6	5.41	5.59		0.05	0.005	0.0005	7.9	Libera
7	5.45	5.65		0.4	0.045	0.001	8.9	Libera
8	5.4	5.63		1.1	0.11	0.001	9.2	Libera
9	5.43	5.64		0.05	0.005	0.000	7.9	Consume
10	5.42	5.62		0.1	0.15	0.002	9.4	Consume
11	5.4	5.63		1.9	1.95	0.026	10.5	Consume

Tabla 15. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Pb y 0.500g de BM.

pH final	pH S _{Pb}	pH _{Pb + BM}	V _{HCl} (0.1M)	V _{NaOH} (0.1M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.47	6.29	2.1		2.15	0.029	3.4	Libera
3	5.49	6.34	0.8		0.8	0.011	3.8	Libera
4	5.47	6.37	0.5		0.05	0.00066	5.0	Libera
5	5.43	6.33	2.3		0.23	0.00306	4.3	Libera
6	5.52	6.32	0.4		0.04	0.001	5.1	Libera
7	5.59	6.35		0.6	0.06	0.001	9.0	Libera
8	5.56	6.3		2.8	0.285	0.004	9.7	Libera
9	5.57	6.28		0.2	0.02	0.0006	8.5	Consume
10	5.52	6.29		0.4	0.45	0.006	9.9	Consume
11	5.53	6.31		0.8	0.85	0.011	10.1	Consume

Tabla 16. Consumo o liberación de H⁺/OH⁻ en presencia de Pb y 0.700g de BM.

pH final	pH S _{Pb}	pH _{Pb + BM}	V _{HCl} (0.01M)	V _{NaOH} (0.01M)	m mol H ⁺ /OH ⁻ ADS	[H ⁺ /OH ⁻]	pH calc	Libera / Consume
2	5.43	6.5	2.4		2.45	0.033	3.3	Libera
3	5.49	6.58	1.0		1.02	0.014	3.7	Libera
4	5.47	6.54	0.5		0.053	0.00070	5.0	Libera
5	5.43	6.53	0.2		0.025	0.00033	5.3	Libera
6	5.42	6.58	0.6		0.06	0.001	4.9	Libera
7	5.49	6.53		0.7	0.075	0.001	9.1	Libera
8	5.46	6.57		5.4	0.545	0.007	9.9	Libera
9	5.47	6.57		0.2	0.027	0.0003	8.6	Consume
10	5.42	6.54		0.5	0.55	0.007	9.9	Consume
11	5.43	6.55		1.2	1.25	0.017	10.3	Consume

ANEXO IV. Extracción de metales.

Determinación del % de Extracción de Cadmio.

Con los datos obtenidos en el Laboratorio de Análisis por Vía Húmeda de concentración final de la solución al término de la experimentación y variando la CBM se obtuvo el porcentaje de extracción del Cadmio.

Tabla 17. Concentración final y Porcentaje de extracción variando CBM y pH.

pH	CBM (gr)	Co. (ppm)	Cf (ppm)	% E
2	0.05	50	39.67	20.66
3	0.05	50	38.73	22.54
4	0.05	50	36.23	27.54
5	0.05	50	33.72	32.56
6	0.05	50	29.54	40.92
7	0.05	50	33.78	32.44
8	0.05	50	35.98	28.04
9	0.05	50	41.73	16.54
10	0.05	50	45.89	8.22
2	0.1	50	30.34	39.32
3	0.1	50	31.58	36.84
4	0.1	50	23.49	53.02
5	0.1	50	25.78	48.44
6	0.1	50	24.98	50.04
7	0.1	50	23.56	52.88
8	0.1	50	26.76	46.48
9	0.1	50	35.67	28.66
10	0.1	50	37.78	24.44
2	0.2	50	23.67	52.66
3	0.2	50	31.49	37.02
4	0.2	50	17.63	64.74
5	0.2	50	11.56	76.88
6	0.2	50	12.85	74.3
7	0.2	50	13.89	72.22
8	0.2	50	17.87	64.26
9	0.2	50	40.58	18.84
10	0.2	50	38.73	22.54
2	0.5	50	17.54	64.92
3	0.5	50	9.43	81.14
4	0.5	50	8.94	82.12
5	0.5	50	8.92	82.16
6	0.5	50	9.32	81.36
7	0.5	50	8.28	83.44
8	0.5	50	10.33	79.34
9	0.5	50	13.67	72.66
10	0.5	50	12.45	75.1
2	0.7	50	7.49	85.01
3	0.7	50	9.32	81.36
4	0.7	50	8.97	82.06
5	0.7	50	8.79	82.14
6	0.7	50	9.89	80.22
7	0.7	50	10.03	79.94
8	0.7	50	9.52	80.96
9	0.7	50	9.32	81.36
10	0.7	50	8.54	82.92

Determinación del % de Extracción de Plomo.

Con los datos obtenidos en el Laboratorio de Análisis por Vía Húmeda de concentración final de la solución al término de la experimentación y variando la CBM se obtuvo el porcentaje de extracción del Plomo.

Tabla 18. Concentración final y Porcentaje de extracción variando CBM y pH.

pH	CBM (gr)	Co. (ppm)	Cf (ppm)	% E
2	0.05	50	37.78	24.44
3	0.05	50	42.67	14.66
4	0.05	50	31.38	37.24
5	0.05	50	21.71	56.58
6	0.05	50	27.19	45.62
7	0.05	50	29.38	41.24
8	0.05	50	32.58	34.84
9	0.05	50	38.62	22.76
10	0.05	50	41.39	17.22
2	0.1	50	23.43	53.14
3	0.1	50	33.65	32.7
4	0.1	50	19.78	60.44
5	0.1	50	10.32	79.36
6	0.1	50	16.78	66.44
7	0.1	50	19.89	60.22
8	0.1	50	20.43	59.14
9	0.1	50	35.61	28.78
10	0.1	50	32.43	35.14
2	0.2	50	15.23	69.54
3	0.2	50	23.56	52.88
4	0.2	50	9.85	80.3
5	0.2	50	0.63	98.74
6	0.2	50	5.44	89.12
7	0.2	50	7.32	85.36
8	0.2	50	8.74	82.52
9	0.2	50	32.14	35.72
10	0.2	50	19.61	60.78
2	0.5	50	7.15	85.7
3	0.5	50	0.81	98.38
4	0.5	50	0.43	99.14
5	0.5	50	0.25	99.5
6	0.5	50	0.83	98.34
7	0.5	50	0.62	98.76
8	0.5	50	1.09	97.82
9	0.5	50	2.68	94.64
10	0.5	50	1.41	97.18
2	0.7	50	0.49	99.02
3	0.7	50	1.75	96.5
4	0.7	50	0.48	99.04
5	0.7	50	1.96	96.08
6	0.7	50	0.16	99.68
7	0.7	50	1.67	96.66
8	0.7	50	0.67	98.66
9	0.7	50	2.93	94.14
10	0.7	50	0.67	98.66

ANEXO V Potencial Zeta de biomasa.

Datos obtenidos en el zetámetro para cada suspensión, reportando lo siguiente: número de lecturas que se realizaron, promedio de los valores de potencial electrocinético, y el valor de la desviación estándar de los mismos.

Tabla 19. Lecturas del zetámetro a pH 3 y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
21	9.976	1.66
18	10.72	1.484
18	10.81	2.140

Tabla 20. Lecturas del zetámetro a pH 5y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
10	-8.84	1.59
20	-10.5	1.95
18	10.6	1.79

Tabla 21. Lecturas del zetámetro a pH 7y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
15	-4.45	0.527
18	-5.32	0.466
20	-5.14	0.519

Tabla 22. Lecturas del zetámetro a pH 9 y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
18	-4.91	0.621
22	-5.70	-6.04
20	-6.04	0.627

Tabla 23 Lecturas del zetámetro a pH 11y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
16	-5.46	0.722
17	-4.98	-5.21
20	5.21	0.635

Potencial Zeta de biomasa en presencia de Cd.

Datos obtenidos en el zetámetro para cada suspensión, reportando lo siguiente: número de lecturas que se realizaron, promedio de los valores de potencial electrocinético, y el valor de la desviación estándar de los mismos.

Tabla 24. Lecturas del zetámetro a pH 3y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
15	6.601	0.519
25	7.49	0.527
17	7.09	1.726

Tabla 25. Lecturas del zetámetro a pH 5y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
19	-2.66	0.296
23	-2.39	0.380
12	-2.52	0.431

Tabla 26. Lecturas del zetámetro a pH 7y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
23	-7.39	0.898
30	-6.97	0.726
21	-7.46	1.039

Tabla 27 Lecturas del zetámetro a pH 9y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
34	-.917	1.140
20	-9.04	0.710
18	-9.20	1.351

Tabla 28. Lecturas del zetámetro a pH 11y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
23	-11.7	1.281
12	-10.3	0.960
19	-9.73	0.886

Potencial Zeta para biomasa en presencia de Plomo.

Datos obtenidos en el zetámetro para cada suspensión, reportando lo siguiente: número de lecturas que se realizaron, promedio de los valores de potencial electrocinético, y el valor de la desviación estándar de los mismos.

Tabla 29. Lecturas del zetámetro a pH 3y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
16	7.719	0.417
18	7.804	0.480
18	8.710	0.609

Tabla 30. Lecturas del zetámetro a pH 5y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
16	-8.66	1.507
20	-5.28	0.695
16	-5.57	0.558

Tabla 31. Lecturas del zetámetro a pH 7y 150mV.

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
16	-7.56	0.789
18	-6.96	0.734
24	-7.34	0.523

Tabla 32. Lecturas del zetámetro a pH 9y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
17	-9.06	0.531
22	-8.92	1.093
22	-8.77	0.914

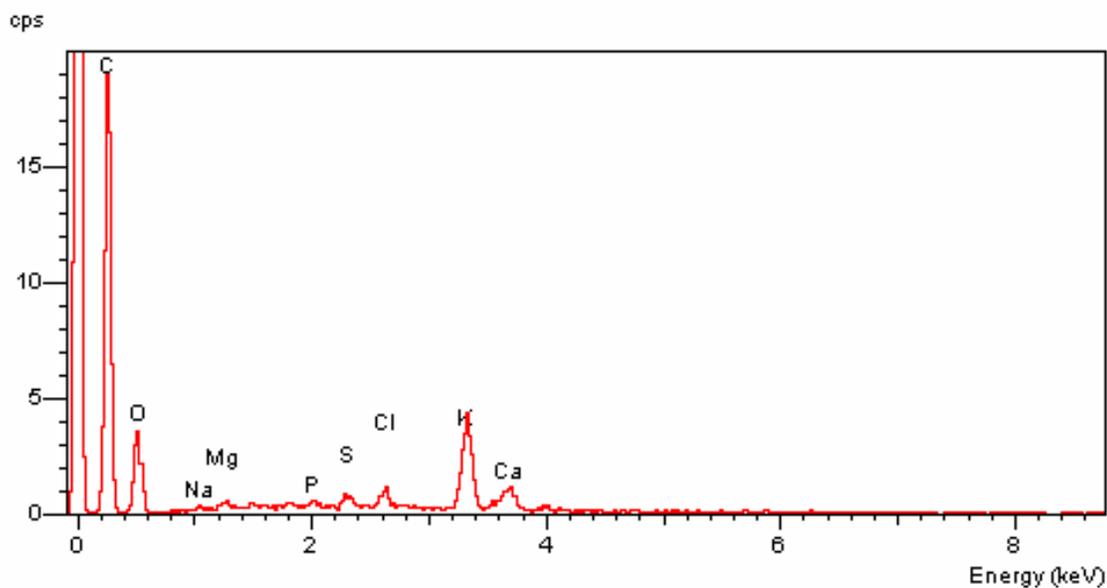
Tabla 33. Lecturas del zetámetro a pH 11y 150mV

No. de mediciones	P_{Pz}	Desviación Estándar
26	-6.84	1.265
11	-4.72	-4.61
17	-4.61	0.742

ANEXO VI. Microscopía Electrónica de Barrido.

Resultados de los microanálisis realizados EDS.

MEB, Microanálisis de Hoja y Tallo de Alfalfa en ausencia de los cationes a estudiar.

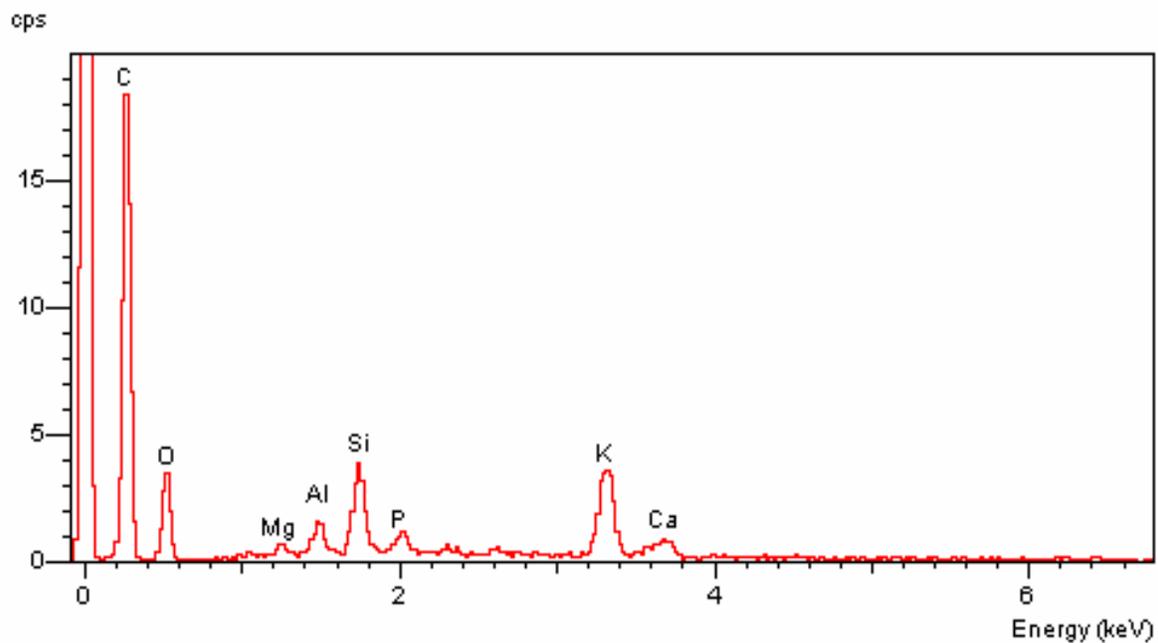


Gráfica 17. Microanálisis Hoja

Contenido de los Elementos presentes (%), en la hoja.

Tabla 34. Porcentaje de elementos presentes en Hoja

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	59.82	70.04
O	29.39	25.84
Na	0.25	0.15
Mg	0.37	0.21
P	0.32	0.15
S	0.60	0.26
Cl	0.97	0.38
K	6.46	2.32
Ca	1.82	0.64
Total	100.0	100.0

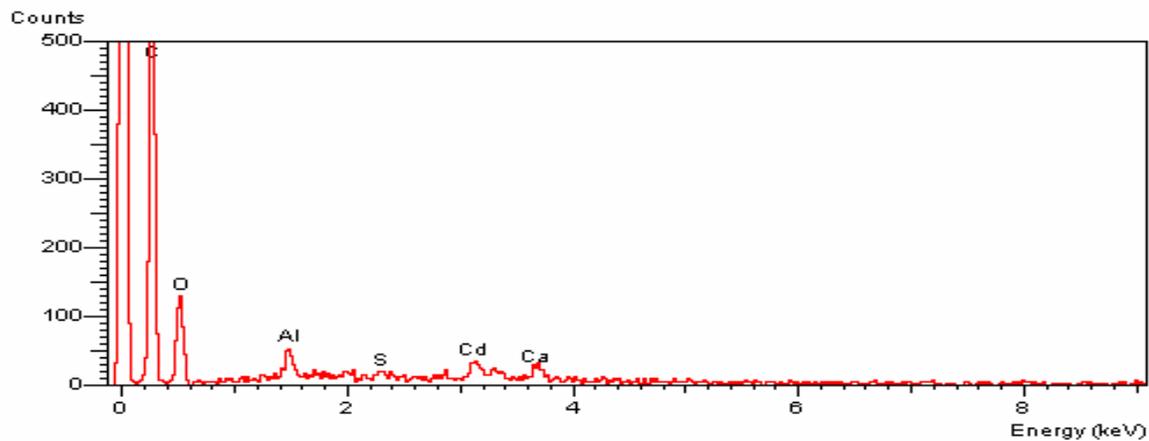


Gráfica 18. Microanálisis Tallo

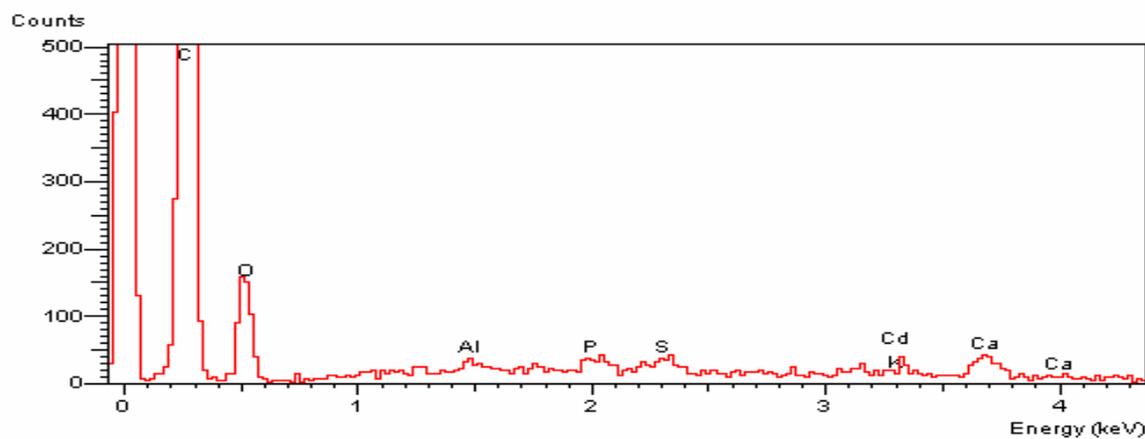
Tabla 35. Porcentaje de elementos presentes en Tallo

Elemento	%Elemento	% Atómico
C	52.43	62.21
O	38.10	33.94
Na	0.60	0.37
Mg	0.58	0.34
P	0.44	0.20
S	0.40	0.18
Cl	1.24	0.50
K	5.36	1.96
Ca	0.85	0.30
Total	100.00	100.00

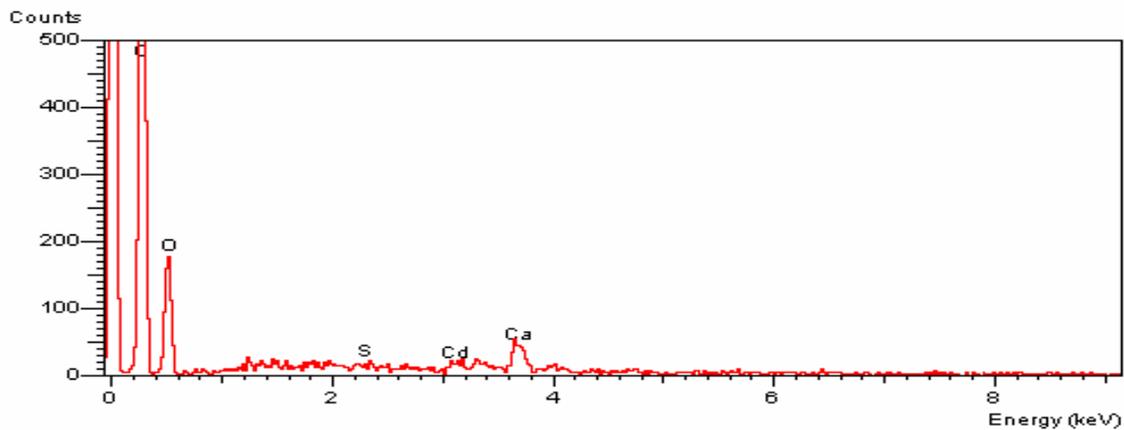
MEB, Microanálisis de Hoja de Alfalfa en presencia de Cd, a los siguientes pH: 2, 6 y 7.



Gráfica 19. Microanálisis Hoja con Cd a pH 2



Gráfica 20. Microanálisis Hoja con Cd a pH 6



Gráfica 21. Microanálisis Hoja con Cd a pH 7

Porcentaje de lo elementos presentes (HA y Cd).

Tabla 36. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 2

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	66.45	74.82
O	28.22	23.85
A	1.02	0.51
S	0.25	0.10
Ca	1.02	0.34
Cd	3.04	0.37
Total	100.00	100.00

Tabla 37. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 6

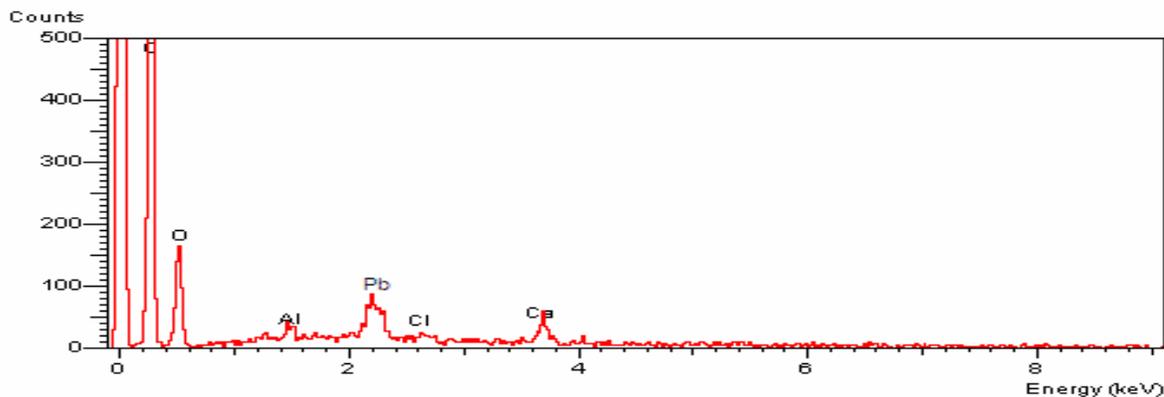
Elemento	% Elemento	% Atómico
C	69.13	76.43
O	26.91	22.33
Al	0.34	0.17
P	0.54	0.23
S	0.50	0.21
K	0.35	0.12
Ca	1.16	0.38
Cd	1.07	0.13
Total	100.00	100.00

Tabla 38. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 7

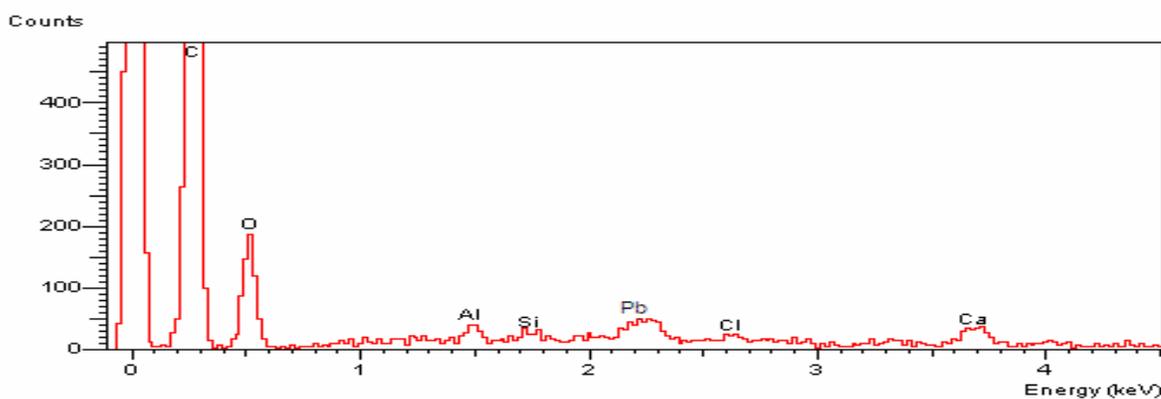
Elemento	% Elemento	% Atómico
C	62.09	70.10
O	34.16	28.96
S	0.13	0.06
Ca	2.06	0.70
Cd	1.55	0.19
Total	1000.00	100.00

Con respecto al Microanálisis de la BM sola, en esta se observa la aparición de señales de Cadmio.

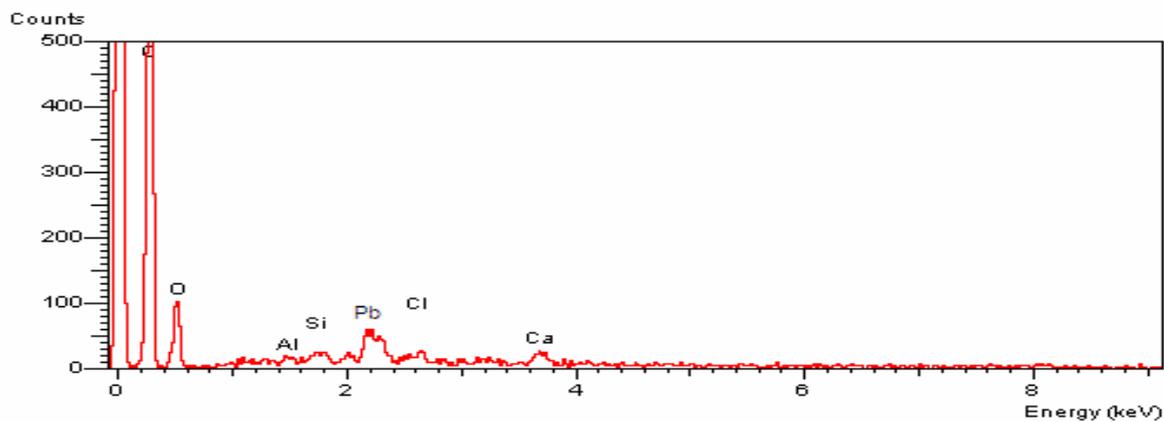
MEB, Microanálisis de Hoja de Alfalfa en presencia de Pb, a los siguientes valores de pH's: 4,5 y 6.



Gráfica 22. Microanálisis Hoja con Pb a pH 4



Gráfica 23. Microanálisis Hoja con Pb a pH 5



Gráfica 24. Microanálisis Hoja con Pb a pH 6

Porcentaje de lo elementos presentes (HA y Pb).

Tabla 39. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 4

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	85.78	93.39
O	6.60	5.40
Al	0.15	0.07
Si	0.45	0.21
Cl	0.59	0.22
Ca	1.14	0.37
Pb	5.29	0.35
Total	100.00	100.00

Tabla 40. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 5

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	77.78	84.81
O	17.29	14.15
Al	0.46	0.22
Si	0.30	0.14
Cl	0.28	0.10
Ca	1.21	0.40
Pb	2.68	0.17
Total	100.00	100.00

Tabla 41. Porcentaje de elementos presentes en Hoja a pH 6

Elemento	% Elemento	% Atómico
C	75.77	84.86
O	6.59	13.95
Al	0.47	0.24
Cl	0.26	0.10
Ca	1.48	0.50
Pb	5.43	0.36
Total	100.00	100.00

Con respecto al Microanálisis de la BM sola, en esta se observa la aparición de señales de Plomo.