



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

BIOSORCIÓN DE Pb^{2+} Y Cd^{2+} CON SEMILLA DE
EUCALIPTO (SIDEROXYLON) EN BATCH Y EN
COLUMNNA.

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
MARCOS HUGO MARTELL AVILA



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: MARÍA ISABEL GRACIA MORA

2DO. VENTURA BECERRIL REYES

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:

Marcos Hugo Martell Avila.

DEDICATORIAS

A DIOS

Por haberme dado unos padres y una familia tan buena, gracias por cuidarme todo este tiempo ya que siempre has estado junto a mí aun cuando no creía que estabas de mi lado, gracias por haberme dado esas lecciones ya que de ellas aprendí para no volver a pasar los mismo.

A MIS PADRES

Por haberme dado la vida, por enseñarme el bueno y lo malo, así como por todos los consejos que siempre he tomado y seguiré tomando muy en cuenta, ustedes son parte de mis logros por que siempre han estado junto a mí, sobra decir que los amó y piensen que siempre daré mi máximo esfuerzo para que se sientan orgullo su hijo mil gracias no tengo con que pagarles todo lo que me han dado.

A MI HERMANO

A ti que has estado toda mi vida a mi lado, que hemos crecido, reído, jugado y hasta peleado, no habría tenido un hermano mejor que tú, yo se que te preocupas por mí aunque a veces no lo demuestrs, sabes tu fuiste el motivo de llegar hasta aquí porque siempre me dije a mi mismo si mi hermano pudo yo también puedo TE QUIERO MUCHO BROTHER.

AMI ABUELITA

Abuelita Juanita usted que siempre estuvo a mi lado regañándome, guiándome y dándome sus consejo así como batallando connmigo mil gracias LA QUIERO MUCHO Y ESPERO QUE SIEMPRE ESTE CONMIGO.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por formarme como profesionista y hacer de mi una persona útil a la sociedad.

A la Facultad de Química y a todos los profesores que ayudaron a mi formación profesional.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por el tiempo y aquellos consejos que fueron de gran utilidad para realizar este trabajo GRACIAS.

Al Dr. José Antonio Barrera Godínez por el tiempo dedicado a revisar, así como los consejos que me dio para mejorar y comprender mejor este trabajo.

Al M. en C. Antonio Huerta Cerdán por el tiempo y las muy buenas observaciones hechas a este trabajo, que como siempre todos sus consejos fueron de mucha ayuda.

A mis grandes amigos, mas que amigos hermanos Walter Vladimir Medrano Vertiz y Leonardo Luna Lira que gracias al trabajo en equipo superamos muchas adversidades saliendo casi siempre victoriosos GRACIAS AMIGOS.

A los compañeros de laboratorio que siempre me hicieron sentir como si estuviera en casa Yanet, Fernando, Ventura y Mauricio GRACIAS.

A mis amigos que durante toda la carrera estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, Leo, Walter, Manuel (compa), Juan Manuel (capullo), Juan Ramón (Charmin), Fernando, Yanet, Cesar (Nusita), Orta, Pepe, Adair (Oaxaco), Emerson, Leo Equihua, Atahualpa, José G., Erika, Jonathan (Jhony), Saul, Rafa, Lazaro, Tulio, Hector (Padrino), Edgar ,Isaac Angelito, Mauricio, Sergio, Daniel y Angel MUCHISIMAS GRACIAS A TODOS.

A mis compañeros y amigos de la prepa que a pesar de la distancia y el tiempo nunca hemos dejado de estar juntos Javier, Aldo, Dante, Guadalupe, Elizabeth, Marisol, GRACIAS.

A primos por todos los momentos tan padres que he pasado con ustedes Don Iván, Luis, pifitas, Diana, Gris, Gaby y Nancy MIL GRACIAS.

A mis Tíos por enseñarme tantas cosas e inculcarme el gusto por mis raíces.

INDICE

1. Resumen.	5
2. Introducción	7
3. Bases teóricas	9
3.1. Impacto ambiental	9
3.2. Contaminación del agua por metales pesados.	9
3.3. Métodos de tratamiento de aguas residuales	10
3.3.1. Precipitación química	10
3.3.2. Recuperación con disolventes	10
3.3.3. Tecnología de membrana	11
3.3.4. Intercambio iónico	11
3.4. Bioremediación de de aguas residuales contaminadas con metales pesados	11
3.4.1. Bioacumulación	11
3.4.2. Biosorción	12
3.5. Biosorción como alternativa para tratamiento de aguas conteniendo metales	13
3.5.1. Ventajas del proceso de biosorción	15
3.5.2. Factores que influyen en el proceso de biosorción	16
3.5.2.1. Efecto del pH	16
3.5.2.2. Efecto de la concentración de Biomasa	16
3.5.2.3. Efecto de la temperatura	16
3.5.2.4. Efecto de la concentración de catión	16
3.5.2.5. Efecto del tiempo de contacto	16
3.6. Eucalipto	17
3.6.1. Eucalipto sideroxylon	17
3.6.2. Usos	17
3.7. Sistema batch	18
3.8. Sistema de Columnas	18
3.9. Metales pesados	18
3.9.1. Plomo	19
3.9.1.1. Efectos ambientales del plomo	19
3.9.1.2. Efectos del plomo sobre la salud	20
3.9.1.3. Usos	21
3.9.2. Cadmio	21
3.9.2.1. Efectos ambientales del cadmio	21
3.9.2.2. Efectos del cadmio sobre la salud	22
3.9.2.3. Usos	23
3.10. Normatividad	23
3.11. Técnicas de caracterización	25
3.11.1. Microscopía Electrónica de Barrido	25
3.11.2. Potencial electrocinético	25
3.11.3. Espectroscopía de infrarojo	25
4. Metodología	28
4.1. Reactivos, material y equipo utilizado	28
4.1.1. Reactivos	28
4.1.2. Material	28
4.1.2.1. Biomasa	28

4.1.2.2. Soluciones	28
4.1.3. Equipo	29
4.1.4. Diagrama de la experimentación	30
4.2. Procedimiento	31
4.2.1. Preparación de soluciones	31
4.2.2. Preparación de la biomasa	31
4.2.2.1. Recolección	31
4.2.2.2. Lavado	31
4.2.2.3. Secado	31
4.2.2.4. Trituración	31
4.2.2.5. Molienda	31
4.3. Caracterización de la biomasa	32
4.3.1. Características ácido-base	32
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido	32
4.3.3. Espectroscopía de infrarojo (EIR)	32
4.3.4. Potencial Z de la biomasa	32
4.4. Pruebas de Biosorción en sistema batch	32
4.4.1. Efecto de la concentración de biosorbente	33
4.4.2. Efecto del pH	34
4.4.3. Efecto del tiempo de contacto	34
4.4.4. Efecto de la concentración de catión	34
4.4.5. Efecto de la temperatura	34
4.5. Técnicas de caracterización	34
4.5.1. Absorción atómica	34
4.5.2. Microscopía electrónica de barrido	35
4.5.3. EIR	35
4.5.4. Potencial electrocinético	35
4.6. Pruebas de biosorción en columnas	36
4.6.1. Efecto de la concentración de biosorbente	38
4.6.2. Efecto del pH	38
4.6.3. Efecto del tiempo de residencia	38
5. Resultados y análisis de resultados	40
5.1. Caracterización de la biomasa	40
5.1.1. Características ácido- base	40
5.2. Evolución del consumo de protones de la biomasa	42
5.2.1. En ausencia de cationes	42
5.2.2. En presencia de cationes	43
5.3. Pruebas de adsorción en sistema batch para Pb^{2+} y Cd^{2+}	44
5.3.1. Efecto de la concentración de biosorbente	44
5.3.2. Efecto del pH	46
5.3.3. Efecto del tiempo de contacto	48
5.3.4. Efecto de la concentración del catión	49
5.3.5. Efecto de la temperatura	51
5.4. Microscopía electrónica de barrido	52
5.5. Espectroscopia de infrarojo (IR)	60
5.6. Potencial electrocinético (potencial Z)	63
5.7. Pruebas de adsorción en columnas	65

5.7.1. Efecto del pH	65
5.7.2. Efecto de la cantidad de biomasa	66
5.7.3. Efecto del tiempo de contacto	67
6. Conclusiones	70
7. Referencias	72

RESUMEN

1. RESUMEN

La descarga continua de relaves mineros a cuerpos acuíferos es aún un problema de nivel mundial en espera de solución. Diversos metales pesados en forma iónica se descargan a ríos y mares provenientes de la industria metal-mecánica, de curtido de pieles, fotográfica, baterías y metalúrgica, sin el debido control ambiental, sobrepasando en muchos casos los valores máximos permisibles por normas internacionales. Los metales pesados son sustancias altamente tóxicas, presentes en las aguas debido tanto a su origen antropogénico como natural, son causantes de graves daños en los seres vivos y pueden permanecer largo tiempo en el ambiente, circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimentarias. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. Las técnicas usadas para eliminar metales tóxicos de aguas de desecho son filtración, electro-deposición, resinas de intercambio iónico, ósmosis, micro-precipitación, etc. Desafortunadamente, dichos métodos no son muy efectivos ante bajas concentraciones de metales pesados en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a estas condiciones. La biosorción es una tecnología que representa una alternativa a los tratamientos convencionales de recuperación de metales pesados a partir de agua y permite la reutilización de residuos procedentes de procesos agrícolas e industriales. En este trabajo se utilizó como agente biosorbente, el eucalipto, que además de drenar pantanos y proveer de cobertura, ha servido durante generaciones como fuente de éteres medicinales y de aceites aromáticos, y el cual presentó una excelente efectividad en la captación de Cd(II) y Pb(II) en solución acuosa. Una vez colectada y preparada la muestra de semilla de eucalipto, se determinaron las propiedades ácido-base de éste con titulaciones con HCl y con NaOH, así como la capacidad de captación de cationes metálicos, Cd y Pb, en función del tiempo, del pH, de la concentración inicial de catión, de la cantidad de biomasa y de la temperatura, en batch y en columna. Para ambos sistemas se obtuvo que a pH muy ácido las extracciones fueron bajas y en un rango de pH 5-8 aproximadamente se presentó la mejor extracción para ambos cationes, el catión que adsorbió en mayor cantidad la biomasa fue el Pb^{2+} para ambos sistemas.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de desechos, sobre todo en áreas urbanas, genera la dispersión de gran diversidad de compuestos en suelos, aguas superficiales y aire, con la consecuente filtración de los mismos hacia las aguas subterráneas: los acuíferos, que constituyen la reserva de agua potable.

Las actividades industriales generan contaminación a gran escala al incorporar metales pesados al medio ambiente. Los metales pesados son elementos con un peso específico al menos 5 veces el del agua, entre ellos se encuentran el plomo y el arsénico, presentes en las aguas debido tanto a fuentes antropogénicas como naturales. Son causantes de graves daños a los seres vivos y son capaces de permanecer largo tiempo en el entorno, circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimentarias. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad.

A partir de la década de los ochentas se empezó a demostrar la capacidad que poseen varias plantas para remover metales pesados contenidos en efluentes líquidos. Esta capacidad ha sido estudiada con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento de efluentes que puedan remplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamientos convencionales.

La biotecnología de minerales provee métodos de purificación y/o recuperación de metales que son sencillos y de bajo costo, cuya implementación constituye alternativas de tratamiento sustentables.

La biosorción es una tecnología que representa una alternativa a los tratamientos convencionales de recuperación o eliminación metales pesados en aguas. Dicha tecnología permite la reutilización de residuos procedentes de procesos agrícolas e industriales.

Por otra parte la biosorción ha ido tomando gran importancia en el tratamiento de aguas contaminadas ya que éstas pueden dañar a los seres vivos, por éstas y otras razones se han buscado alternativas para tratar estas aguas.

Algunas ventajas por las que el proceso de Biosorción está tomando cada día mayor importancia son:

- Es una tecnología limpia; utiliza materiales naturales y residuos de la industria (utilizando productos crudos, no sintéticos).
- Es una técnica de fácil implementación.
- Es un método barato y eficiente comparándolo con los métodos convencionales.

BASES TEÓRICAS

1. BASES TEÓRICAS

El objetivo de este trabajo es la remoción de iones de metales pesados, Cd(II) y Pb(II), en solución, utilizando como biomasa semilla de eucalipto (syderoxylon), así como la determinación de condiciones óptimas de uso, con el fin de obtener una mayor eliminación tanto en sistema batch como en columnas.

3.1. *IMPACTO AMBIENTAL*

El hombre debe disponer de agua natural y limpia para proteger su salud. El agua se considera contaminada cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se hubiera destinado en su estado natural. El crecimiento de la industrialización, de la urbanización y de la población humana aumenta los problemas de contaminación y en consecuencia el suministro de agua potable y el tratamiento de las aguas.

El agua es el elemento vital para el ser humano, la agricultura y la industria. Por eso, las exigencias higiénicas son más rigurosas con respecto a las aguas destinadas al consumo de la población, exigencias que están siendo cada vez menos satisfechas por su contaminación, lo que reduce la cantidad y calidad del agua disponible, como también sus fuentes naturales.

Los ríos y lagos se contaminan porque en ellos son vertidos los productos de desecho de las áreas urbanas y de las industrias. El agua potable, para que pueda ser utilizada para fines alimenticios debe estar totalmente limpia, ser insípida, inodora e incolora y tener una temperatura aproximada de 15°C; no debe contener bacterias, parásitos u otros gérmenes que provoquen enfermedades, además, el agua potable no debe exceder en cantidades de sustancias minerales los límites establecidos.

3.2. *CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS*

Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son altamente tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas.

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental (publicadas en el Diario Oficial del 18 de octubre de 1993) consideran metales contaminantes del agua (en orden de importancia por su abundancia) a:

1. Aluminio 2. Plata 3. Cadmio 4. Arsénico 5. Cobre 6. Fierro
7. Mercurio 8. Cobalto 9. Vanadio 10. Manganeso 11. Níquel 12. Zinc
13. Magnesio 14. Antimonio 15. Cromo 16. Selenio 17. Titanio 18. Berilio
19. Estaño 20. Boro 21. Molibdeno 22. Tungsteno 23. Germanio 24. Bismuto 25. Plomo
26. Telurio

Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo y cadmio son muy tóxicas y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones.

Al ser ingeridos por el hombre en el agua y alimentos contaminados por los compuestos de plomo y cadmio le provocan ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o hasta la muerte.

3.3. METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Desde hace varias décadas se estudian y desarrollan métodos para aliviar la contaminación que producen los metales tóxicos de la industria minero- metalúrgica, así se dispone de métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otras; si bien cada técnica es efectiva para una situación en particular.

3.3.1. 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. Este factor hace 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 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 junto 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.

3.3.2. RECUPERACIÓN CON DISOLVENTES

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 en ésta.

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 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.

3.3.3. *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.

3.3.4. *INERCAMBIO IÓNICO*

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

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.

3.4. ***BIOREMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS POR METALES PESADOS.***

El problema de aplicar los métodos mencionados anteriormente es que son procesos complicados y económicamente poco convenientes por lo que se ha orientado la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación como la bioremediación.

La bioremediación de aguas residuales que contienen metales pesados, tiene por objeto separarlos del agua con la finalidad de extraerlos del ambiente. La bioremediación se define como el proceso de eliminación de metales tóxicos de los efluentes, utilizando materiales de origen biológico para su captación.

La bioremediación es parte de las tecnologías de remediación consideradas limpias no contaminantes.

Los procesos de bioremediación pueden clasificarse según el tipo y estado de material biológico que se utilice en este, en este caso se definen dos técnicas diferenciadas:

3.4.1. *BIOACUMULACIÓN*: Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de la biomasa.

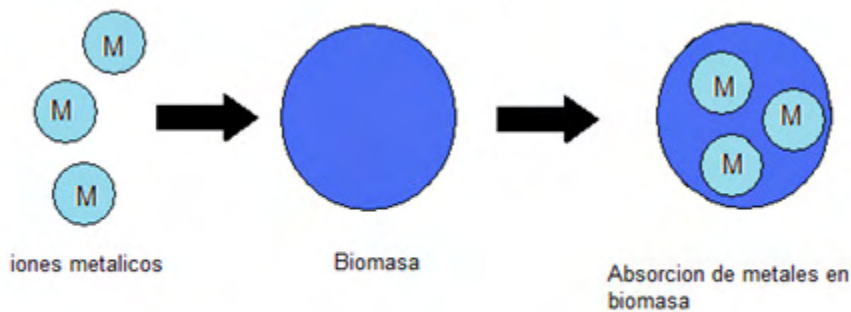


Figura 1. Bioacumulación de metales pesados.

3.4.2. **BIOSORCIÓN:** consiste en la remoción de iones metálicos utilizando como extractantes materias primas de bajo costo, la técnica es amigable con el medio ambiente. La principal ventaja del proceso es su simplicidad. La biosorción permite la descontaminación de efluentes mineros o industriales mediante el empleo de materias primas disponibles, tales como desechos vegetales, e incluso por medio de bacterias.

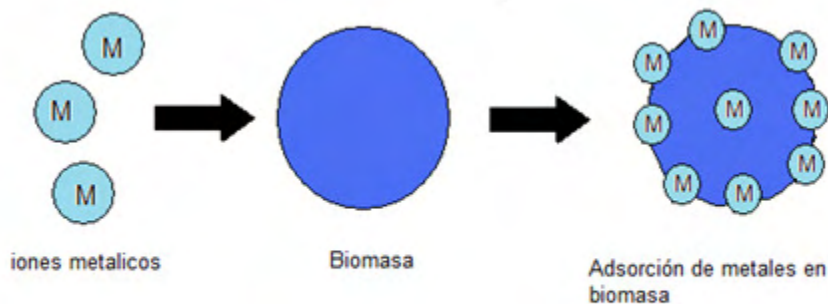


Figura 2. Bioadsorción de metales pesados.

3.5. **BIOSORCIÓN COMO ALTERNATIVA PARA TRATAMIENTO DE AGUAS CONTENIENDO METALES PESADOS**

La Biosorción es la eliminación de las especies metálicas que se hallan en una disolución, por un material biológico llamada biomasa. La biosorción es el resultado de la formación

rápida de enlaces iónicos o covalentes entre una especie metálica y algunos componentes particulares de la biomasa.

Mediante este proceso se pueden remover y/o recuperar iones metálicos como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc., a partir de soluciones acuosas diluidas.

El proceso involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies de sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, el proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o al equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La cantidad del sorbente está dada por la cantidad de sorbato que pueda atraer y retener en forma inmovilizada.

En la última década, el potencial para la biosorción de metales por biomasa ha quedado bien establecido. Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundante, como lo son desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar. Algunos de estos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, promoviendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos.

El objetivo de la biosorción se centra en dos necesidades que surgen de las actividades mineras:

- Remover y proteger el medio ambiente de los metales tóxicos contenidos en los efluentes líquidos, removiéndolos de los relaves mineros previo a su evacuación.
- Recuperar los metales perdidos en los procesos mineros.

Estos objetivos los sustentan razones de orden legal, social y productivo:

- Leyes estrictas que regulan las descargas de metales, aplicadas en los países industrializados.
- La toxicidad de los denominados metales pesados confirma su impacto sobre el medio ambiente y la salud de las poblaciones.
- Las actuales prácticas tecnológicas resultan en muchos casos inadecuadas por su complejidad y económicamente no son viables.

Los sistemas que utilizan células vivas pueden emplear tanto una mezcla de microorganismos como de plantas superiores.

Por ejemplo, los florecimientos de algas y bacterias fortalecidos por la adición de aguas residuales, disminuye los metales Cu, Cd, Zn, Hg y Fe de los efluentes mineros.

Tabla 1. 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
1.-Independiente del crecimiento, biomasa muerta, no sujeto a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes en la solución de alimentación, de disposición de nutrientes, 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.	1.- Aunque cada célula pueda llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento. 2.- Los metales se depositan en un estado químico alterado 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 usar sistemas multienzimáticos. 4.- Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación. 5.-Se pueden emplear dos ó más organismos de una manera sinérgica
Desventajas	Desventajas
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.- El secuestro por adsorción es sensible al pH. 3.-El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, para dar formas menos solubles. 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 precrecimiento.	1.-Por toxicidad; <u>sólo</u> 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 de 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 .

Algunos de estos tipos de biomasa que adsorben metales en cantidades elevadas sirven como base para los procesos de biosorción de metales pesados y son de gran ayuda para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales y para la recuperación de metales preciosos.

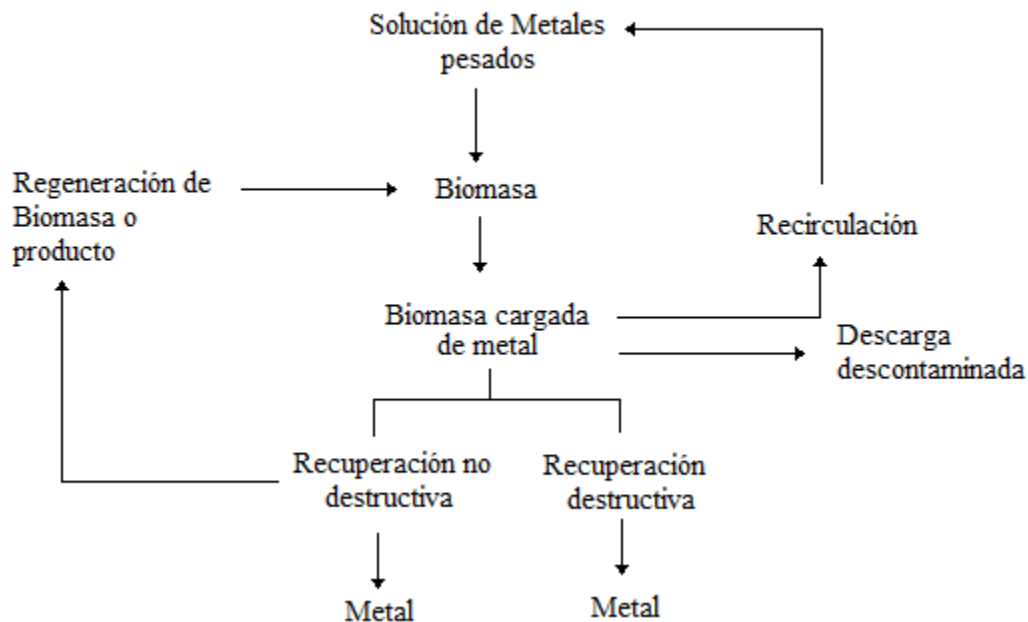


Figura 3. Esquema del Proceso de Biosorción de metales.

Los mecanismos de biosorción incluyen una combinación de fenómenos como:

- Transporte activo de los iones metálicos.
- Intercambio iónico
- Complejación.
- Precipitación.
- Ingestión de partículas por un mecanismo pinocítico.
- Adsorción Física
- Atrapamiento de partículas por órganos o excrementos celulares.

3.5.1. VENTAJAS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

El proceso permite eliminar de las aguas residuales prácticamente todos los metales pesados relevantes para el ambiente, sin tener que usar sustancias químicas costosas y críticas desde el punto de vista ecológico. Además, se eliminan por reducción o adsorción también otras sustancias dañinas, como por ejemplo sulfato, nitrito, nitrato, hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. Por regla general, el enriquecimiento de metales en un lecho de fango después de varios meses o años de tiempo de servicio de un reactor es tan alto que es justificada una recuperación de los metales, la cual es posible con ayuda de procedimientos metalúrgicos convencionales.

3.5.2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA BIOSORCIÓN

La capacidad de la biosorción es afectada por factores químicos y físicos tales como:

3.5.2.1. Efecto del pH

La capacidad de adsorción decae grandemente a pH bajos, también es cierto que a pH bajos, la concentración de iones hidronio (H_3O^+) es alta y compite con el catión metálico por los sitios activos, favorecido por su mayor movilidad iónica.

El comportamiento general observado para diferentes tipos de metales y bioadsorbentes, es que la biosorción del metal es baja a valores de pH entre 1 y 2, y aumenta conforme aumenta el pH hasta alcanzar un máximo a valores de pH entre 5 y 7.

3.5.2.2. Efecto de la concentración de la Biomasa

La concentración de biomasa es un parámetro muy importante en la extracción, ya que al existir mayor cantidad de ésta, la competencia por los sitios activos es menor y por lo tanto al existir una mayor cantidad de éstos es más fácil que los cationes se fijen.

3.5.2.3. Efecto de la temperatura

Este es un factor que no altera el proceso, hay varios artículos en la literatura en los cuales, se reporta que el porcentaje de extracción realmente no se ve afectado por la temperatura.

3.5.2.4. Efecto de la concentración del catión

Un factor importante en el proceso de adsorción es la concentración inicial de los cationes, ya que es tal su efecto que si aumenta la concentración el porcentaje de extracción se puede ver afectado y normalmente aumenta la extracción, este incremento se debe al equilibrio que se genera entre los cationes en solución y los cationes ya han sido adsorbidos.

3.5.2.5. Efecto del tiempo de contacto.

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 catión-adsorbente se pueden alcanzar 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 catión no se producirá más adsorción.

3.6. *EUCALIPTO*

El nombre científico de este árbol es *Eucalyptus*, de la familia de las *Mirtáceas*, aunque comúnmente se conoce como de Eucalipto u Ocalipto. Ésta es una especie que llega a alcanzar los ciento cincuenta metros de altura y que cuenta con una enorme presencia en todo el mundo, ya que ocupa cuatro millones de hectáreas plantadas en más de noventa países.

Las características de rápido crecimiento, capacidad de adaptación a diversos ambientes, y sus estrategias de regeneración han hecho de estas especies unas de las más difundidas en el mundo.

Lo que no se ha explotado aún es la capacidad de estas especies para desarrollarse en ambientes con limitantes tales como: suelos sódicos, suelos salinos en general, bajos inundables, que en Córdoba representan un 15 por ciento, aproximadamente (alrededor de 2,5 millones de hectáreas).

3.6.1. *EUCALIPTO SIDEROXYLON*

La especie *Eucalyptus sideroxylon* es la más vistosa gracias a sus flores rojas, mucho más rústica que las anteriores.

El eucalipto *sideroxylon* es un árbol siempre verde de 15-20 m de altura, con la copa más o menos piramidal y frondosa y la corteza gruesa, oscura, muy rugosa y fisurada. Hojas juveniles alternas, pecioladas, de linear-lanceoladas a ovadas, verdes o gris-verdosas, ligeramente discoloras. Las adultas lanceoladas o estrechamente lanceoladas, acuminadas, verdes o azul-verdosas, con las venas laterales medianamente perceptibles. De 3-7 flores con estambres de color blanco, crema o rosa-rojo. Fruto en cápsula cónica o hemisférica, de color oscuro. Se multiplica por semillas. Especie bastante adaptable a diversas condiciones de suelo y clima. Muy interesante como árbol incluso de alineación, por su porte y su floración.

Requiere entre 300 y 600 milímetros de agua al año. Con respecto a sus requerimientos de suelos son variados: desde arenosos, francos hasta arcillosos. Se emplea para extracción de aceites esenciales, tanino, durmientes, construcciones rurales, leña, carbón.

3.6.2. *USOS*

Los eucaliptos se han empleado tradicionalmente en cortinas rompevientos, montes de reparo y bosques maderables puros además están asumiendo un uso decorativo para jardines.

También son muy utilizados para drenar pantanos y proveer de cobertura, el eucalipto ha servido durante generaciones como fuente de éteres medicinales y de aceites aromáticos.

El aceite de eucalipto se usa comúnmente como descongestionante y expectorante en infecciones respiratorias del tracto superior o inflamaciones, así como para varias afecciones musculoesqueléticas. El aceite se encuentra en muchos jarabes y pastillas para chupar, así como en inhaladores de vapor y ungüentos tópicos de venta libre. Los veterinarios usan el aceite de manera tópica por su indicada actividad antibacteriana según lo indican estudios *in vitro* e *in vivo*. Se han indicado muchos usos en la escasa literatura existente, aunque no hay suficiente evidencia en medios controlados para apoyar actualmente cualquier indicación en seres humanos. Otras aplicaciones incluyen su uso como un aromático en jabones y perfumes, como saborizante de alimentos y en bebidas y como un solvente de uso odontológico e industrial.

3.7. SISTEMA BATCH

Es aquel en donde no entra ni sale material al sistema durante la reacción, sino que, al inicio del proceso se introducen los materiales, se lleva a las condiciones de presión y temperatura requeridas, y se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos.

3.8. SISTEMA DE COLUMNAS

Mientras tiene lugar la reacción química al interior del reactor, éste se alimenta constantemente de material reactante, y también se retiran ininterrumpidamente los productos de la reacción.

3.9. METALES PESADOS

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos con un peso específico al menos cinco veces el agua y cierta toxicidad para el ser humano.

El término "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que $4,5 \text{ g/cm}^3$, pero los valores en la bibliografía pueden ir desde 4 g/cm^3 hasta 7 g/cm^3 . Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Además, el término siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el término "elemento tóxico" o "metal toxico".

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados".

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo, el cadmio y el talio. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y, en raras ocasiones, algún no metal como el selenio. A veces también se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el berilio o el aluminio.

Tabla 1. Metales Pesados

<i>Elemento</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
Mercurio	13.6
Talio	11.85
Plomo	11.3
Cadmio	8.65
Arsénico	5.7
Aluminio	2.7
Berilio	1.85

3.9.1. PLOMO (Pb^{2+})

El plomo es un metal de color blanco azulado y brillo metálico. Este brillo desaparece al aire tornándose gris por recubrirse por una capa de óxido, es tan blando que se puede rayar con la uña y cortarse fácilmente con un cuchillo. Es dúctil, maleable y muy denso.

El plomo es un metal y es escaso, se calcula en un 0.00002 % de la corteza terrestre, tiene un punto normal de fusión de 327.4 °C, un punto normal de ebullición de 1770 °C y una densidad de 11.35 g/l. Forma compuestos con los estados de oxidación de II y IV, siendo los más comunes los del estado de oxidación II. El plomo es anfótero por lo que forma sales plumbosas y plúmbicas, así como plumbitos y plumbatos. Se encuentra en minerales como la galena (sulfuro de plomo, PbS) que se utiliza como principal fuente de obtención del plomo, la anglosita (sulfato de plomo II, PbSO₄) y la cerusita (carbonato de plomo, PbCO₃).

Es un metal que ha sido conocido a través de los años por sus múltiples aplicaciones. Éste ha sido usado ampliamente desde el año 5000 antes de Cristo 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 los alimentos (65%), agua (20%) y aire (15%).

3.9.1.1. Efectos ambientales del Plomo

El plomo ocurre de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.

Debido a la aplicación del plomo en gasolinas se genera un ciclo no natural del plomo. En los motores de los coches el Plomo es quemado, generando sales de plomo (cloruros, bromuros, óxidos). Estas sales de plomo entran en el ambiente a través de los tubos de escape de los coches. Las partículas grandes precipitarán en el suelo o en la superficie de aguas, las partículas pequeñas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Parte de este plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva. Este ciclo del plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo

natural del plomo. Este ha causado contaminación por plomo haciéndolo en un tema mundial. No sólo la gasolina con plomo causa concentración de plomo en el ambiente otras actividades humanas, como la combustión del petróleo, procesos industriales y la combustión de residuos sólidos, también contribuyen.

El plomo puede terminar en el agua y suelos a través de la corrosión de las tuberías de plomo en los sistemas de transporte y a través de pinturas que contienen plomo ya que éstas son utilizadas para la protección de piezas metálicas.

El plomo se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y organismos del suelo. Estos experimentarán efectos en su salud por envenenamiento por plomo. Los efectos sobre la salud de los crustáceos pueden tener lugar incluso cuando sólo hay pequeñas concentraciones de plomo presente.

Las funciones en el fitoplancton pueden ser perturbadas cuando interfiere con el plomo. El fitoplancton es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos animales marinos lo comen. Este es el porqué ahora empezamos a preguntarnos si la contaminación por plomo puede influir en los balances globales. Las funciones del suelo son perturbadas por la intervención del plomo, especialmente cerca de las autopistas y en tierras de cultivo, donde concentraciones extremas pueden estar presentes. Los organismos del suelo también sufren envenenamiento por plomo.

El plomo es un elemento químico particularmente peligroso, y se puede acumular en organismos individuales, pero también entrar en las cadenas alimenticias.

3.9.1.2. Efectos del Plomo sobre la salud.

Las dos principales vías de acceso de los compuestos de plomo al organismo son el tracto gastrointestinal y los pulmones. Cerca del 10 % del plomo ingerido es excretado en la orina y en menor cantidad en el sudor, en el pelo y en las uñas. El 90 % del plomo que se encuentra en el cuerpo humano se deposita en el esqueleto óseo y es relativamente inerte, y el que pasa a través del torrente sanguíneo puede depositarse en los tejidos.

Todos los compuestos de plomo son tóxicos en diferente grado, dependiendo de su naturaleza química y grado de solubilidad de cada compuesto, los más tóxicos son los compuestos orgánicos.

Los alimentos como fruta, vegetales, carnes, granos, mariscos, refrescos y vino pueden contener cantidades significantes de plomo. El humo de los cigarrillos también contiene pequeñas cantidades de plomo.

El plomo puede causar varios efectos no deseados, como son:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Abortos y abortos sutiles
- 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
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

El plomo puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre. Debido a esto puede causar serios daños al sistema nervioso y al cerebro de los niños por nacer.

La Organización Mundial de la Salud recomienda que para los niños el nivel de plomo en sangre no debe rebasar los 0.3mg/L de sangre y tomar medidas drásticas cuando el nivel de plomo en la sangre alcanza los 0.4 mg/L de sangre.

3.9.1.3. Usos

El plomo se emplea en la fabricación de baterías y en el revestimiento de cables eléctricos. Se utiliza industrialmente en las redes de tuberías, tanques y aparatos de rayos X. Debido a su elevada densidad y propiedades nucleares, el metal se usa como blindaje protector de materiales radioactivos, numerosas soldaduras, en metal tipográfico y diversos cojinetes metálicos. Una gran parte del plomo se emplea en forma de compuestos, sobretodo en pinturas y pigmentos.

3.9.2. CADMIO (Cd^{2+})

Es un metal dúctil, de color blanco y con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño. Peso atómico de 112.40 y densidad relativa de 8.65 a 20°C (68°F). Su punto de fusión de 320.9°C (610°F) y de ebullición de 765°C (1410°F) son inferiores a los del zinc. El cadmio es miembro del grupo IIB (zinc, cadmio y mercurio) en la tabla periódica. El cadmio es divalente en todos sus compuestos estables y su ion es incoloro.

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial de metal. Casi todo el cadmio se obtiene como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4%. Estados Unidos, Canadá, México, Australia, Bélgica, Luxemburgo y República de Corea poseen fuentes importantes de cadmio.

3.9.2.1. Efectos ambientales del Cadmio.

Grandes cantidades de cadmio son liberadas al ambiente de forma natural, alrededor de 25.000 toneladas al año. La mitad de este cadmio es liberado en los ríos a través de la descomposición de rocas y algún cadmio es liberado al aire a través de fuegos forestales y volcanes. El resto del cadmio es liberado por las actividades humanas, como es la manufacturación.

El cadmio procedente de las aguas residuales de las industrias, mayoritariamente termina en suelos. Las causas de estas corrientes de residuos son por ejemplo la producción de zinc, minerales de fosfato y las bioindustrias del estiércol. El cadmio de las corrientes residuales puede también entrar 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.

Otra fuente importante de emisión de cadmio es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. Parte del cadmio termina en el suelo después de que el fertilizante es aplicado en las granjas y el resto del cadmio termina en las aguas superficiales cuando los residuos del fertilizante son vertidos por las compañías productoras.

El cadmio puede ser transportado a grandes distancias cuando es absorbido por el lodo. Este lodo rico en Cadmio puede contaminar las aguas superficiales y los suelos.

El cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo. Cuando el cadmio está presente en el suelo éste puede ser extremadamente peligroso, y la toma a través de alimentos se incrementa. Los suelos ácidos aumentan la toma de cadmio por las plantas. Esto es un daño potencial para los animales que dependen de las plantas para sobrevivir. El cadmio puede acumularse en sus cuerpos, especialmente cuando éstos comen muchas 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 esto tiene consecuencias en la estructura del suelo. Cuando las concentraciones de cadmio en el suelo son altas esto puede influir en los procesos microbiológicos del suelo y amenazar a todo el ecosistema del suelo.

En ecosistemas acuáticos el cadmio puede bioacumularse en mejillones, ostras, gambas, langostas y peces. La susceptibilidad al Cadmio puede variar ampliamente entre organismos acuáticos. Organismos de agua salada se sabe que son más resistentes al envenenamiento por cadmio que organismos de agua dulce. Animales que comen o beben cadmio algunas veces tienen la presión sanguínea alta, daños del hígado y daños en nervios y el cerebro.

Los procesos para reciclar y extraer del aire, del agua o del suelo a los contaminantes de los metales pesados como el plomo, el mercurio y el cadmio son muy costosos, por lo que hay que evitar arrojarlos al medio ambiente, además de los graves daños que causan en los seres vivos.

3.9.2.2. Efectos del Cadmio sobre la Salud.

La toma de cadmio por los humanos tiene lugar mayormente a través de la alimentación. 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 altos ocurren cuando la gente fuma. El humo del tabaco transporta el cadmio a los pulmones. La sangre transportará el cadmio al resto

del cuerpo. Otra alta exposición puede ocurrir con gente que vive cerca de los vertederos de residuos peligrosos o fábricas que liberan cadmio en el aire, y gente que trabaja en las industrias de refinerías del metal. Cuando la gente respira el cadmio éste puede dañar severamente los pulmones. Esto puede incluso causar la muerte. El cadmio primero es transportado hacia el hígado por la sangre. Allí es unido a proteínas para formar complejos que son transportados hacia los riñones. El cadmio se acumula en los riñones, donde causa un daño en el mecanismo de filtración. Esto causa la excreción de proteínas esenciales y azúcares del cuerpo y el consecuente daño de los riñones. Lleva bastante tiempo antes de que el cadmio que ha sido acumulado en los riñones sea excretado del cuerpo humano.

Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados por el cadmio 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
- Desórdenes psicológicos
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

3.9.2.3. Usos

El cadmio puede depositarse electrolíticamente en los metales para recubrirlos, principalmente en el hierro o el acero, en 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 cinc 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 fotovoltaica (batería), y las pilas eléctricas de níquel-cadmio tienen habitualmente usos especializados.

El sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) se utiliza como astringente. El sulfuro de cadmio (CdS), que aparece como un precipitado amarillo brillante cuando se pasa sulfuro de hidrógeno a través de una disolución de sal de cadmio, es un pigmento importante conocido como amarillo de cadmio. El seleniuro (CdSe), se utiliza también como pigmento. El cadmio y las disoluciones de sus compuestos son altamente tóxicos, con efectos acumulativos similares a los del envenenamiento por mercurio.

3.10. NORMATIVIDAD

La calidad del agua es de suma importancia para el bienestar de la humanidad y en la prosperidad de muchas civilizaciones. Desde que se presentaron muchas epidemias como consecuencia de la contaminación del agua por metales pesados las autoridades tuvieron que dictar medidas de protección contra la contaminación del suministro público y privado del agua, aunque ésta fuera involuntaria o causada por descuido.

BIOSORCIÓN DE Pb Y Cd CON SEMILLA DE EUCALIPTO (SIDEROXYLON) EN BATCH Y EN COLUMNA.

La concentración de metales pesados no debe exceder el valor indicado como límite máximo en la Norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales.

Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
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)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
(miligramos por litro)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio Diario

P.M. = Promedio Mensual

N.A. = No es aplicable

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

3.11. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.11.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos (ciertos materiales biológicos, polímeros, aluminio,...) no tener que realizar pretratamiento de las muestras. Se trata de un equipo que es útil para el estudio de muestras típicas en ingeniería (materiales, circuitos, etc.) y de muestras de origen biológico o mineral.

Dispone de un sistema criogénico para la preparación y acondicionamiento de muestras, especialmente las biológicas, que permite obtener imágenes evitando el gasto excesivo de tiempo asociado con los métodos de preparación tradicionales.

3.11.2. POTENCIAL ELECTROKINÉTICO (Z)

El potencial electrocinético o potencial zeta corresponde a la energía necesaria para traer una especie cargada al límite que separa la parte fija de la parte móvil de la doble capa, la cual se conoce como plano de corte.

Se considera positivo cuando el potencial en la interfase es mayor que el potencial en la fase líquida y aumenta en la fase líquida de la interfase sólido-líquido.

Las medidas de potencial z se obtienen mediante una electroforesis, para ello se utiliza un microscopio estereoscópico de alta calidad con la finalidad de observar las partículas dentro de una celda electroforética. La celda consiste en un tubo capilar de cuarzo en cuyos extremos o compartimientos se conectan electrodos de platino y sobre éstos se aplica una diferencia de potencial, la cual crea una diferencia de potencial a través de la celda. Las partículas cargadas se mueven en el campo y su velocidad y dirección están relacionadas con su potencial z.

Al medir el potencial de una partícula que se mueve a través de una disolución (potencial en el plano deslizante o PZ), se obtiene el valor del potencial a cierta distancia de la superficie (ya que es importante recordar que PZ no es el potencial de superficie), por lo que su valor cualitativo es realmente más importante que el cuantitativo. Conocer el valor del potencial Z ayuda a optimizar el uso excesivo de reactivos de flotación, floculantes, dispersantes, etc.

3.11.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

La espectrometría de infrarrojo cercano (NIR) es la medición de longitud de onda e intensidad de la absorción de luz infrarroja cercana realizada por la muestra. La luz infrarroja cercana se extiende en un rango de 800 nm - 2.5 μ m (12,500 - 4000 cm^{-1}) y tiene

energía suficiente para excitar sobretonos y combinaciones de vibraciones moleculares altos niveles de energía.

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADO

4.1.1. REACTIVOS:

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

4.1.1.1. Biomasa:

- Semillas de Eucalipto Sideroxylon

4.1.1.2. Soluciones:

- HCl de concentración 0.1M y 0.01M.
- NaOH de concentración 0.1M y 0.01M.
- Cd²⁺ de concentración de 20, 30, 50, 70 y 100 ppm.
- Pb²⁺ de concentración de 20, 30, 50, 70 y 100 ppm

4.1.2. MATERIAL:

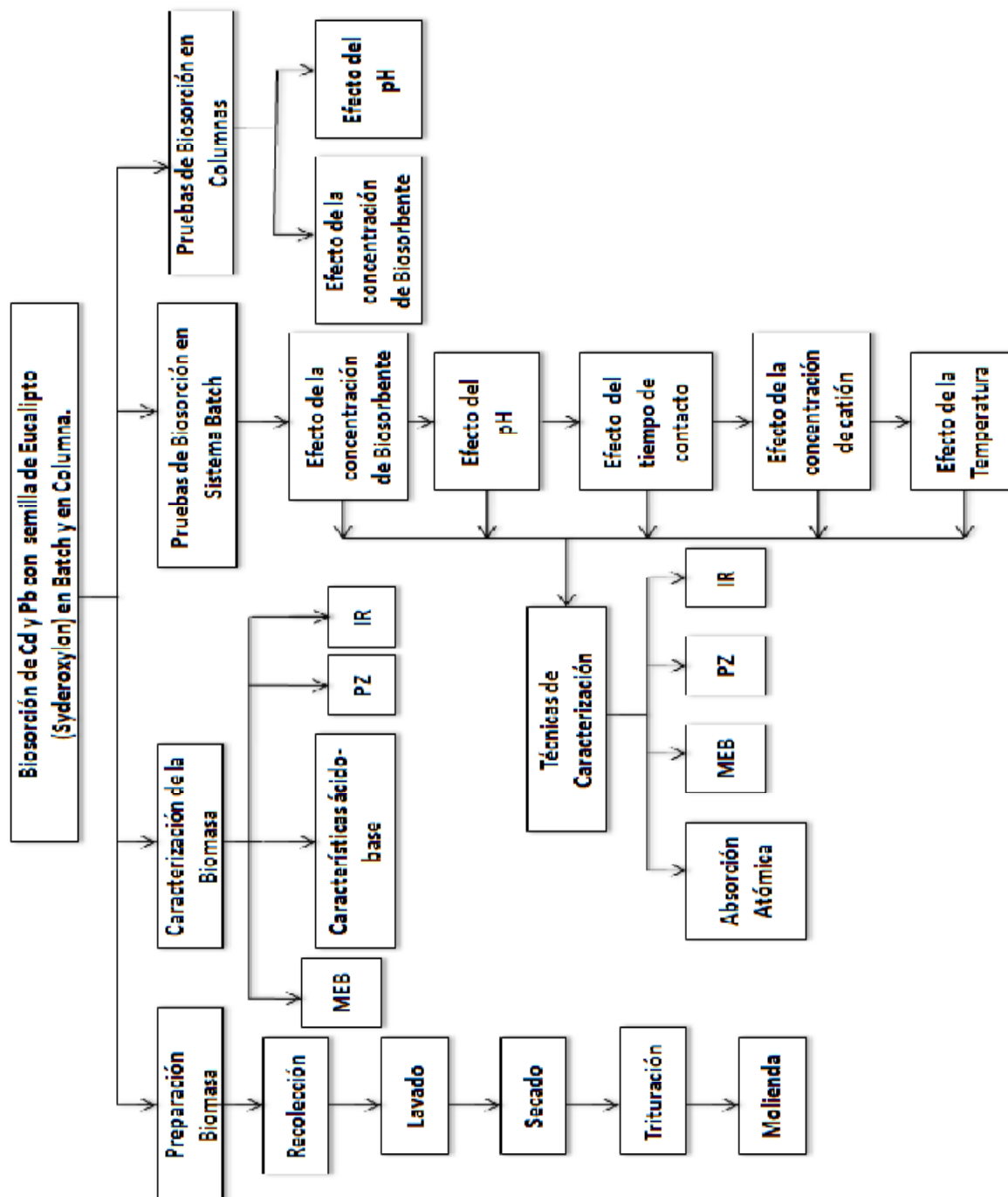
- Matraces aforados de vidrio.
- Matraces Erlenmeyer.
- Vasos de precipitados.
- Mortero.
- Vidrios de reloj.
- Buretas.
- Probetas.
- Embudos.
- Pipetas volumétricas.
- Barras Magnéticas.
- Papel filtro.
- Espátula.
- Termómetro.
- Pizeta.
- Martillo marca Truper.
-

4.1.3. EQUIPO

- Balanza analítica marca Mettler modelo AE240
- pH-Metro marca Cole Parmer modelo 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 de Absorción marca Perkin Elmer modelo 3100.
- Difractómetro de RX marca Phillips X modelo Pert –MPO.

4.2. PROCEDIMIENTO

4.2.1. DIAGRAMA DE LA EXPERIMENTACIÓN



4.2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Se prepararon soluciones de Pb²⁺ y Cd²⁺ de 20, 30, 50, 70 y 100 ppm respectivamente así como soluciones de HCl y de NaOH de concentración 0.1 y 0.01 M .

4.2.3. PREPARACIÓN DE LA BIOMASA.

4.2.3.1. Recolección.

La recolección de las semillas usadas como biomasa se realizó en el campus de la Ciudad Universitaria. Las semillas se recolectaron de un solo árbol de Eucalipto Syderoxylon con el fin de evitar una posible distorsión en los resultados al ser semillas de diferentes árboles.



4.2.3.2. Lavado

El lavado de la biomasa recolectada se hizo con agua desionizada y se tallaron con un cepillo en repetidas ocasiones para eliminar posibles residuos de tierra u otros

contaminantes que pudieran existir sobre la superficie de las semillas provenientes del lugar donde se recolectaron, esto para que los resultados no se vieran afectados por estos contaminantes.

4.2.3.3. *Secado*

El secado de las semillas lavadas se hizo en una estufa a una temperatura de 45 °C durante una semana para eliminar todo residuo de humedad, para asegurar la preservación o conservación de la biomasa.

Además de que la capacidad de adsorción se reporta con base a la cantidad de biomasa seca.

4.2.3.4. *Trituración*

Debido a que la semilla es muy dura no se podía pasar directamente a la molienda ya que en esta etapa no se hubiese podido moler adecuadamente, por lo que la semilla fue partida con la ayuda de un martillo hasta que toda la semilla estuvo totalmente desecha.

4.2.3.5. *Molienda*

Como en la trituración realizada se obtuvo un tamaño de partícula heterogéneo y demasiado grande, se hizo una molienda con la ayuda de un mortero hasta homogenizar el tamaño de partícula. Es decir hasta que la semilla quedara completamente pulverizada a un tamaño aproximado de 20 mallas.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

4.3.1. *CARACTERÍSTICAS ÁCIDO- BASE*

Para determinar las propiedades ácido-base de la biomasa se hicieron titulaciones potenciométricas.

Las titulaciones consistieron en poner en contacto 0.2 gramos de biomasa con 50 ml de agua desionizada adicionándole 0.2 ml de solución titulante, HCl 0.1M o NaOH 0.1M, cada dos minutos y registrando el valor de pH después de cada adición, bajo homogenización constante de la suspensión.

4.3.2. *MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).*

Para conocer la estructura, morfología y composición química se hicieron estudios de MEB para lo cual, se envió (a la USAI) una muestra de biomasa seca sola, es decir sin haber estado en contacto con la solución rica en cationes, para hacer un comparativo posteriormente con aquellas que sí hayan estado en contacto.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO (EIR)

Esta técnica se utilizó con el propósito de determinar la presencia de grupos funcionales capaces de interactuar con los cationes metálicos, por lo que se envió a la USAI una muestra de biomasa seca sola.

4.3.4. POTENCIAL ZDE LA BIOMASA

Se prepararon una serie de suspensiones a diferentes valores de pH. Se pesaron 0.2 g de biomasa, se pusieron en contacto con 50 ml de solución de Pb^{2+} o Cd^{2+} , y se ajustaron los valores de pH entre 2 y 11 para observar el efecto de éste en la carga superficial estimada a través de la movilidad de la partícula, una vez ajustado el pH se midió el potencial electrocinético en el zetaméetro.

4.4. PRUEBAS DE BIOSORCIÓN EN UN SISTEMA TIPO BATCH.

En estas pruebas se puso en contacto la biomasa con una solución rica en cationes bajo agitación constante, para favorecer la adsorción de éstos, variando el pH, temperatura, concentración de biosorbente (biomasa), concentración de biosorbato (catión) y tiempo de contacto.

En la biosorción batch se aplicaron dos pasos:

Paso 1.

Se pusieron en contacto 0.2 gramos de biomasa con 50 ml de solución de Pb^{2+} o Cd^{2+} de concentración de 50 ppm a pH natural durante 10 minutos a una temperatura de 25 °C aproximadamente registrando el valor de pH_{final} .

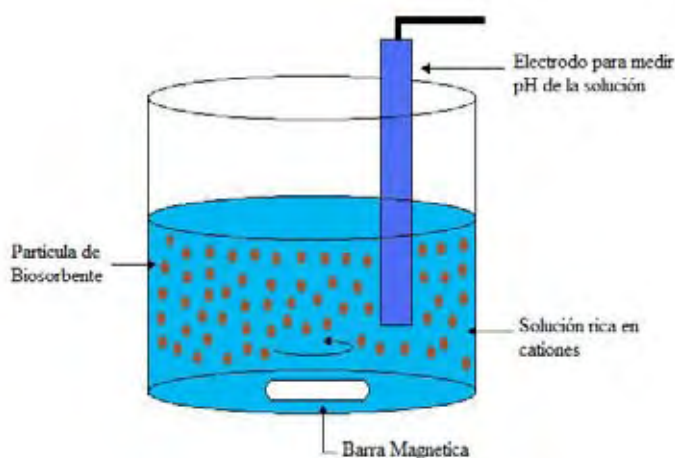


Figura 4. Sistema batch.

Paso 2

Separación de fases por filtración para realizar el análisis químico de la solución residual y caracterización de la biomasa cargada.

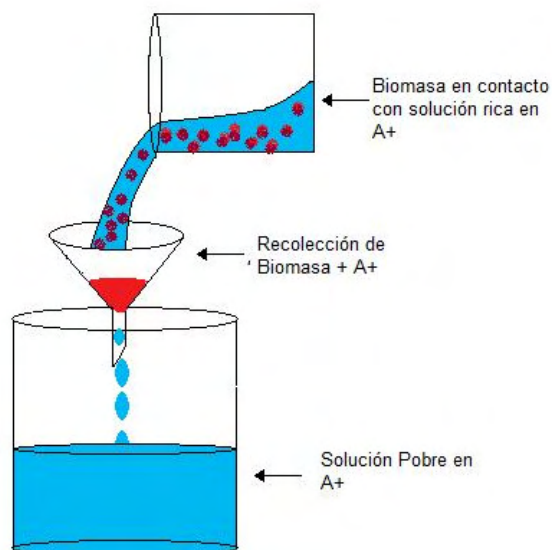


Figura 5. Esquema del filtrado de la solución

4.4.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BIOSORBENTE (biomasa).

Para estudiar el efecto de la concentración de biomasa se varió la cantidad de biomasa y se puso en contacto con las soluciones ricas en cationes de concentración de 50 ppm de Pb^{2+} y de Cd^{2+} , como se muestra en la fig.4, durante un tiempo de 10 minutos. Posteriormente se filtró esta solución para separar las dos fases (biomasa y solución) como se muestra en la fig. 5, la solución analizo por absorción atómica para determinar la concentración final del catión en la solución y comparar con la concentración inicial. La biomasa se observó al MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) para determinar si la biomasa capturó estos cationes y si éstos se depositan en la superficie o entran a la estructura de la biomasa.

4.4.2. EFECTO DEL pH

En esta prueba se estudió el efecto del pH y consistió en ajustar primero el pH de la solución de concentración de 50ppm en catión metálico al pH deseado, una vez ajustado se agregaron 0.2g de biomasa manteniéndose en contacto durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo se filtraron y se separaron las fases líquida y la sólida, para analizar por absorción atómica y por MEB, respectivamente, y determinar a qué valores de pH se obtuvo una mejor adsorción.

4.4.3. EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

La prueba consistió en variar los tiempos de contacto de la biomasa, los cuales fueron de 1,5,10,15,20 y 30 minutos poniendo en contacto la solución de catión de concentración de 50 ppm y 0.2g de biomasa, durante diferentes tiempos, una vez transcurridos éstos se separaron las fases y se enviaron a análisis químico por absorción atómica y por MEB, respectivamente.

4.4.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATION

La prueba consistió en poner en contacto la biomasa con 50 ml de solución a diferentes concentraciones de catión, para observar cómo se comportaba el proceso de adsorción a bajas y altas concentraciones de cationes, una vez transcurrido el tiempo de contacto de 10 minutos se separaron las fases y se analizaron por absorción atómica y al MEB para determinar la concentración final de la solución y también para observar si el catión se había fijado en la biomasa.

4.4.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Este estudio se realizó calentando la solución a diferentes temperaturas, las cuales fueron de 20,40,60, y 80 °C, una vez alcanzada la temperatura deseada se le agregó 0.2g de biomasa y se dejó en contacto durante 10 min, se separaron las fases filtrando el sólido y recolectando el líquido, se enviaron a MEB y a análisis químico por absorción atómica respectivamente.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.5.1. ABSORCIÓN ATÓMICA

Todas las soluciones residuales de cada prueba fueron caracterizadas mediante la diferencia de concentraciones entre la concentración inicial y la concentración residual de catión en la solución, determinadas por Absorción Atómica, utilizando el método de curva de calibración.

Las soluciones resultantes de cada extracción se enviaron al laboratorio de análisis químico para ser analizadas por absorción atómica para cuantificar la concentración de plomo y cadmio residual para poder conocer los porciento de extracción.

4.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Una vez realizada la biosorción en sistema batch, y transcurridos los 10 minutos de residencia se separaron las fases por filtración. La biomasa se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido para determinar la presencia de metal depositado en ésta, corroborando la adsorción de los cationes por la biomasa, además de observar si éstos se depositaban sólo en la superficie o en el interior de la biomasa.

4.5.3. EIR (Espectro Infra Rojo)

Las muestras de biomasa se analizaron por EIR, para comparar los espectros de EIR, se estudió la biomasa sola a $pH_{natural}$, a $pH=4$ y a $pH=8$, para tener información de la interacción de los grupos funcionales con el pH en presencia de catión, también se enviaron

muestras de la biomasa que fue expuesta con los cationes de Pb^{2+} y Cd^{2+} a pH=4 y a pH=8 es decir la biomasa después de las pruebas de extracción, para comparar los espectros de EIR con los de la biomasa sola.

4.5.4 POTENCIAL ELECTROCINÉTICO (PZ, potencial Z)

Se pesaron 0.2 g de biomasa, se pusieron en contacto con 50 ml de solución de Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente, la prueba se repitió ajustando las soluciones a valores de pH =2 hasta pH=11 agregando la biomasa, para medir la movilidad de las partículas con el zetaméetro, y determinar el potencial Z.

4.6. PRUEBAS DE BIOSORCIÓN EN COLUMNAS

Para este estudio se preparó una columna con 0.2g de biomasa, empaquetando ésta para hacer pasar 50ml de solución de 50 ppm de Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente, esta solución se hizo pasar manteniendo un flujo continuo a través de la biomasa inmovilizada en la columna.

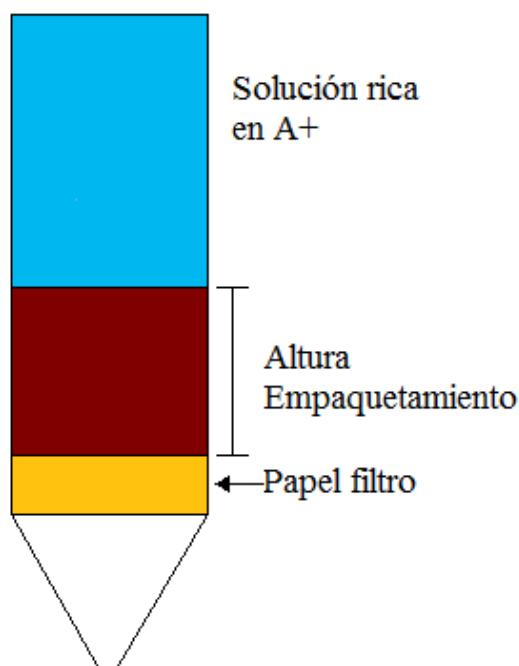


Figura 6. Esquema de la columna utilizada.

En la figura 6 se esquematiza el sistema utilizado para los experimentos de biosorción en columnas.

Las columnas utilizadas fueron construidas con un tubo de vidrio de 55mm diámetro.

La variación de la cantidad de biomasa se refleja o corresponde a la altura del empaquetamiento de la biomasa.

En la tabla 3 se indica la cantidad de biomasa así como la altura de las columnas utilizadas en esta prueba.

Tabla 3. Altura del empaquetamiento utilizado en las columnas

Cantidad de biomasa (g)	Altura del empaquetamiento (cm)
2	7
3	10.5
4	12
5	15

Se tomaron muestras cada 10 minutos y enviaron a análisis químico por absorción atómica, para estudiar el comportamiento de la biomasa cuando se hace pasar la solución rica en cationes, a través de la columna conteniendo la biomasa inmovilizada.

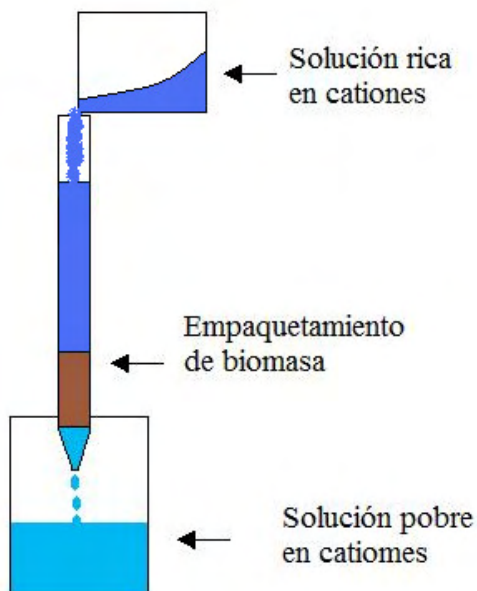


Figura 7. Esquema del sistema de columna.

4.6.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BIOSORBENTE

Para determinar éste se hicieron empaquetamientos en la columna con diferentes cantidades de biomasa, se midió la altura de estos empaquetamientos y se hicieron pasar 50 ml de

solución de cationes de concentración de 50 ppm. Se tomaron muestras de efluente de 10 mL, las cuales se enviaron a análisis por absorción atómica para conocer el comportamiento de la biomasa cuando la solución percola a través de la biomasa empaquetada y compararlo contra el sistema batch.

4.6.2. EFECTO DEL pH

Se prepararon varias soluciones de catión metálico, ajustando el valor de pH de éstas desde pH=2 hasta pH=11, y se siguió el procedimiento anterior.

En el caso de las pruebas en columnas, las soluciones residuales o efluentes, se colectaron por fracciones tomadas cada 10 minutos, y fueron analizadas por Absorción Atómica. La biomasa no se caracterizó como en el caso del sistema batch.

4.6.3. Efecto del Tiempo de contacto

Se prepararon columnas con 0.2 gramos de biomasa, se hicieron pasar 50 mL de solución rica en cationes y se tomaron muestras de efluente a tiempos de 10, 20, 30, 40 y 50 minutos, las soluciones recolectadas se enviaron a análisis por absorción atómica.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

5.1.1. CARACTERÍSTICAS ÁCIDO- BASE

Los resultados de la tabla 1 muestran que existió un aumento en el pH del agua desionizada una vez que entró en contacto con la biomasa, esto indica que la biomasa consume H^+ evidenciando sus propiedades ácido-base.

Tabla 4. Condiciones iniciales del proceso sin tratamiento con base o con ácido.

pH inicial (Agua Desionizada)	pH final (Agua Desionizada + biomasa)
5.2	5.9-6.1

Titulación Ácida

El gráfico 1 muestra los resultados experimentales de la titulación de la biomasa con medio ácido, la 1ª y 2ª derivadas, así como la curva teórica.

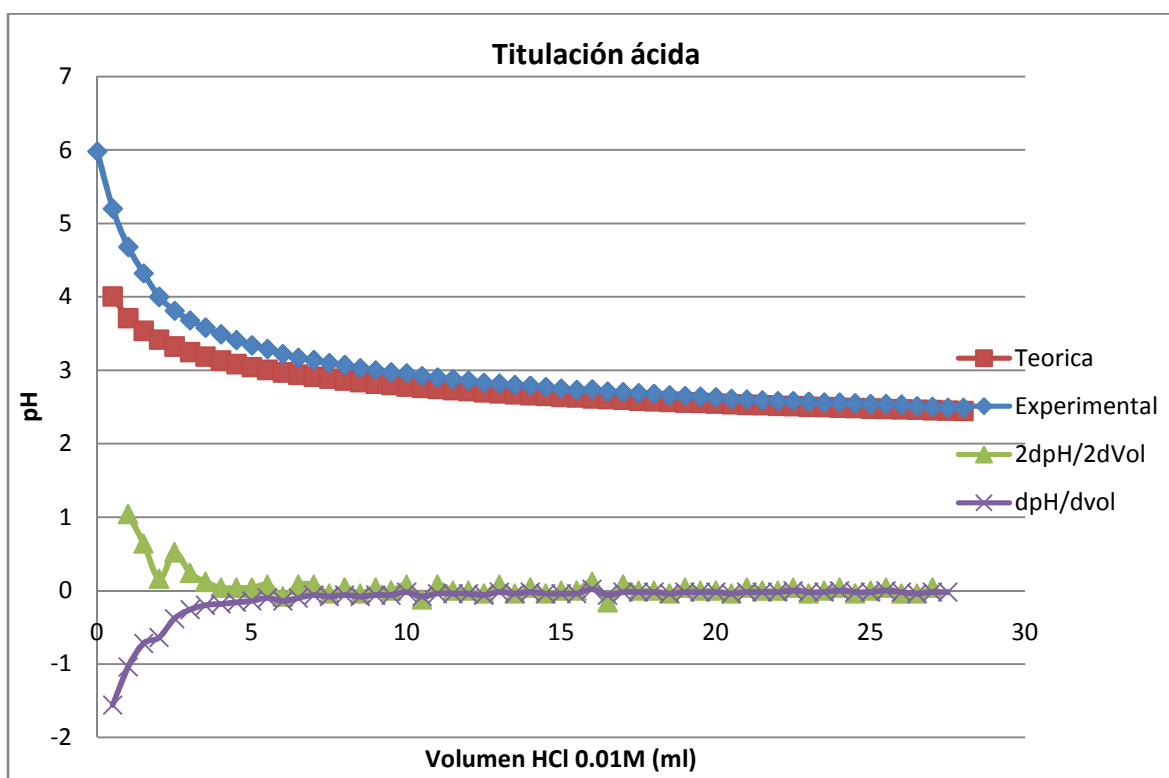


Gráfico 1. Curva de titulación de la Biomasa Natural con HCl 0.01 M

Como se puede observar en el gráfico 1 las curvas de titulación teórica y experimental no son iguales, la curva experimental presenta valores de pH más altos que la teórica lo cual indica que la biomasa consume H^+ es decir que ésta se comporta como una base y la posible reacción es la siguiente:



En el gráfico 2 se muestran los resultados experimentales la titulación de la biomasa con base, la 1ª y 2ª derivadas y la curva teórica.

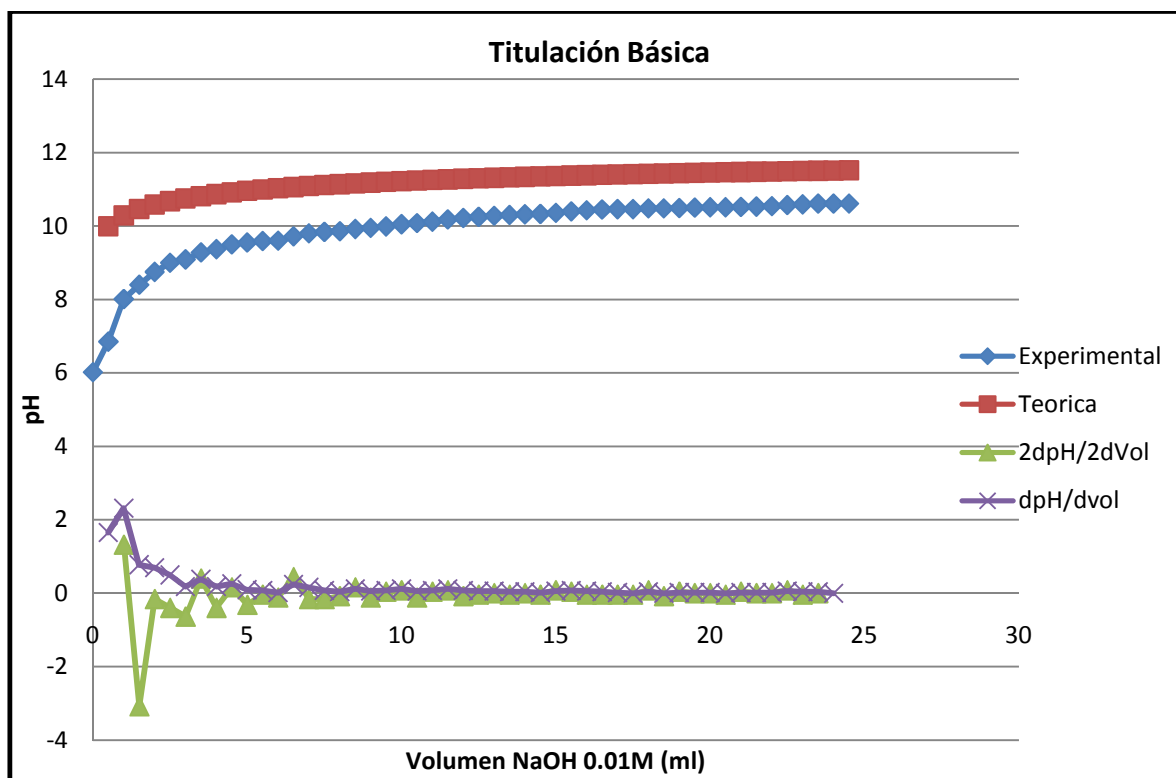
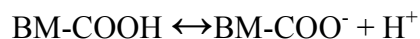


Gráfico 2. Curva de titulación de la Biomasa Natural con NaOH 0.01 M

El gráfico 2 también muestra diferencia entre las curvas de titulación teórica y experimental, aquí observamos que la curva experimental presenta pH menores que la teórica, esto se debe a que la biomasa está liberando H^+ es decir que la biomasa se comporta como un ácido, y la posible reacción es la siguiente:



Una vez realizadas las titulaciones con HCl y con NaOH se graficaron los resultados. Con los resultados de las curvas de titulación y con ayuda del método de determinación de puntos de inflexión se pudo estimar los valores de pKa y con estos determinar qué grupos funcionales tiene la biomasa para después comparar con los identificados por espectroscopía de infrarrojo (IR). Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 5. Determinación de grupos funcionales en la Biomasa de Eucalipto de acuerdo a los valores de pKa determinados.

Punto de inflexión (pH)	pKa	Grupo funcional	Formula
3.25	3.19	etilamina	$C_2H_5NH_2 / C_2H_5NH_3^+$
3.95	3.9	ácido óxalico	$HCOO-COO^- / OOC-COO^-$
4.68	4.76	ácido acético	CH_3COOH / CH_3COO^-
6.85	6.37	ácido Carbónico	$HOCOOH / HOCOO^-$
8.14	8.1	amoniac	NH_3 / NH_4^+
9.28	9.24	amino	$-NH_2 / NH_3^+$

5.2. EVOLUCIÓN DEL CONSUMO DE PROTONES POR LA BIOMASA

5.2.1. EN AUSENCIA DE CATIONES

Al poner en contacto la biomasa con el agua al pH deseado, en función del tiempo, ésta se estabiliza, tendiendo aproximadamente a un valor central de pH entre 6 - 7.

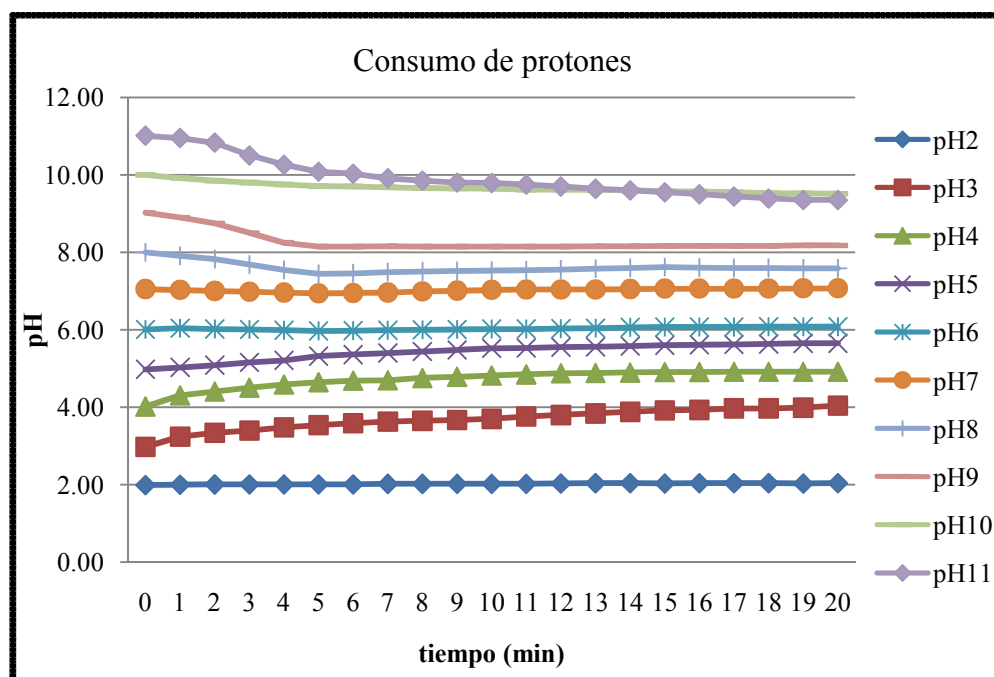


Gráfico 3. Consumo de protones de la biomasa en función del tiempo y del pH inicial.

5.2.2. EN PRESENCIA DE CATIONES

Para calcular el consumo de protones de la biomasa se utilizó la siguiente ecuación:
[Ref. 16]

$$H^+ = (10^{-pH_i} - 10^{-pH_f}) * V_s$$

Donde

H^+ = cantidad de protones consumidos [mo/l]

pH_i = pH inicial de la solución

pH_f = pH final de la solución

V_s = volumen de la solución

La ecuación anterior involucra la diferencia de concentraciones de H^+ al principio y al final del proceso, mediante esto el consumo de H^+ o la liberación de éstos por la biomasa.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Consumo de H^+ de la biomasa sola.

pH inicial	pH final	L HCl usados	moles de protones consumidos por la Biomasa Natural	moles de protones consumidos por la Biomasa en presencia de Cd	moles de protones consumidos por la Biomasa en presencia de Pb
2	2.06	0.0152	1.90E-05	2.65E-06	2.50E-08
3	4.11	0.009	8.30E-06	9.20E-07	8.30E-08
4	4.92	0.0026	2.28E-07	3.02E-08	4.08E-08
5	5.65	0.0016	1.24E-08	2.20E-07	3.00E-08
7	6.98	0.0008	0.00E+00	2.10E-03	3.00E-01
8	7.59	0.001	-1.60E-11	-1.70E-11	-2.00E-09
9	8.05	0.0016	-3.84E-11	-4.30E-11	-3.00E-09
10	9.2	0.0034	-1.80E-11	-2.09E-11	-2.40E-09
11	9.11	0.006	-4.59E-12	-5.10E-11	-4.00E-10

La tabla 6 muestra la capacidad de la biomasa de consumir protones, como se observa a pH's ácidos la biomasa consume protones y por lo tanto la biomasa presenta un comportamiento de base, sin embargo cuando los valores son negativos existe una liberación de H^+ lo que indica la biomasa tiene un comportamiento ácido.

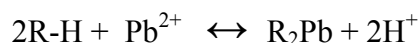
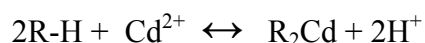
Cambia el consumo de protones en presencia del catión, es decir la presencia de estos ocasiona que este consumo sea menor, es decir que la biomasa en lugar de consumir H^+ está fijando a los cationes por que el consumo de estos disminuye como lo vemos en la tabla 6.

5.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN SISTEMA BATCH PARA Pb²⁺ Y Cd²⁺

Realizadas la caracterización ácido-base así como la determinación de los grupos funcionales presentes en la biomasa, se seleccionaron como condiciones iniciales para realizar las pruebas de extracción en sistema batch:

0.2 g de biomasa, 50 mL de solución de catión, C₀ = 50 ppm, pH_{natural}, tiempo de residencia de 10 minutos.

La extracción puede resumirse de manera general con las siguientes reacciones:



Estas reacciones nos indican que al estar en contacto la biomasa con los cationes va a ocurrir un intercambio iónico debido a los grupos funcionales presentes en ésta ocasionando que los cationes se fijen a ella y desprenda H⁺.

Para conocer los mg metal/g de biomasa se uso la siguiente ecuación [ref. 11]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

q_e= cantidad de metal adsorbido por gramo de biosorbente usado mg_{metal}/g biomasa

V =volumen de solución

C₀=concentración inicial de iones metálicos en la solución (mg/L)

m= g de biomasa usada.

C_e=concentración de equilibrio de los iones metálicos en la solución.

Los resultados obtenidos en las pruebas de extracción se muestran a continuación.

5.3.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BIOSORBENTE

En el gráfico 4 se observa que entre mayor es la cantidad de biomasa mayor es el porcentaje de extracción, lo que comprueba que efectivamente existe una adsorción del metal debido a los grupos funcionales, ya que al existir mayor cantidad de biomasa los sitios activos disponibles aumentan generando una mayor extracción.

En el gráfico 5 se observa que entre menor sea la concentración de biomasa, ésta tiene una mayor concentración de metal en su estructura. Esto es cierto ya que al existir menor cantidad de biomasa habrá menor competencia entre la misma biomasa para capturar esos

cationes. En el caso en que la concentración de biomasa es alta la concentración por gramo de biomasa es baja, esto se debe que está en función de la cantidad de biomasa utilizada.

También se observa que la biomasa presenta mayor afinidad por el Pb^{2+} respecto al Cd^{2+} , además de ser mayor la extracción, en el caso del Pb^{2+} se requiere menor cantidad de biomasa.

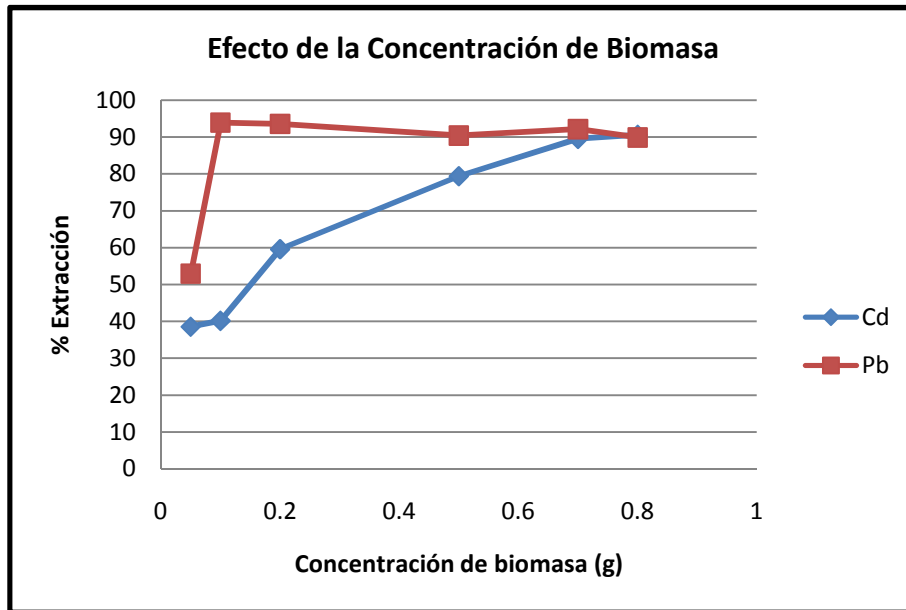


Gráfico 4. %Extracción de Cd^{2+} y Pb^{2+} en función de la Concentración de Biomasa

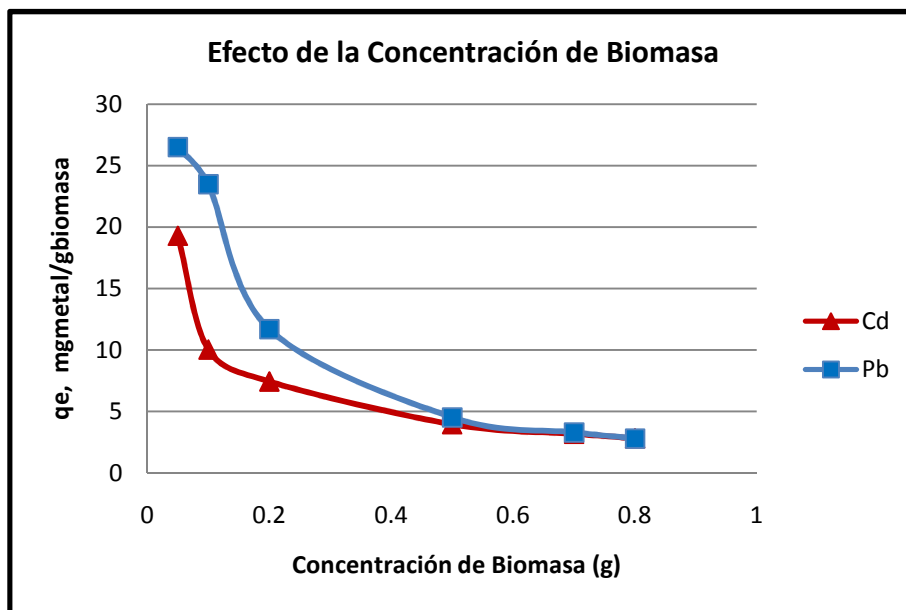
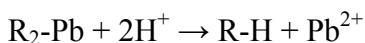
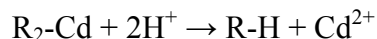


Gráfico 5. q_e , mg Cd^{2+} y Pb^{2+} extraídos /g biomasa en función de la cantidad de biomasa

5.3.2. EFECTO DEL pH

El efecto del pH es de gran importancia en el proceso de biosorción debido a la competencia de los iones H^+ con los cationes, a valores de pH bajos la biomasa se comporta como una base, existe una gran competencia de éstos con los cationes de metal por los sitios activos (grupos funcionales), ya que la biomasa se comporta como una base y al aumentar el pH esta competencia disminuye, dado que la concentración de H^+ disminuye, y que la biomasa se comporta como un ácido.



En el gráfico 6 se observa que a pH's muy ácidos el porcentaje de extracción de metal es menor comparado con el porcentaje de extracción encontrado en el rango de pH=4 hasta pH=7, rango en el que se tienen las mayores extracciones de metal para ambos cationes.

Como se observa en el gráfico 7 se corrobora que el pH juega un papel muy importante en el proceso de biosorción ya que concentraciones altas de H^+ evitan la fijación de los cationes en la biomasa por lo que un aumento del pH afecta la concentración de catión en la biomasa.

El gráfico 6 muestra que para el caso del Pb tenemos la mejor extracción a pH=6, esto se corrobora con las imágenes y los microanálisis hechos por MEB (fig.16-21), en las cuáles comparamos la extracción a pH=6 y pH=9, donde se observa que en las imágenes a pH=9 existe una mayor cantidad de puntos blancos prueba del metal depositado así como el microanálisis la señal a pH=6 es mayor que la de pH=9.

Para el caso del Cd de acuerdo al gráfico 6 nos dice que la mejor extracción de este metal es a pH=8 y la menor fue a pH=2, esto también se observa en las imágenes y microanálisis hechos por MEB (fig.9-15) en las cuáles la cantidad de puntos blancos es mayor en la imagen de pH=8 así como la señal de Cd detectada por el microanálisis.

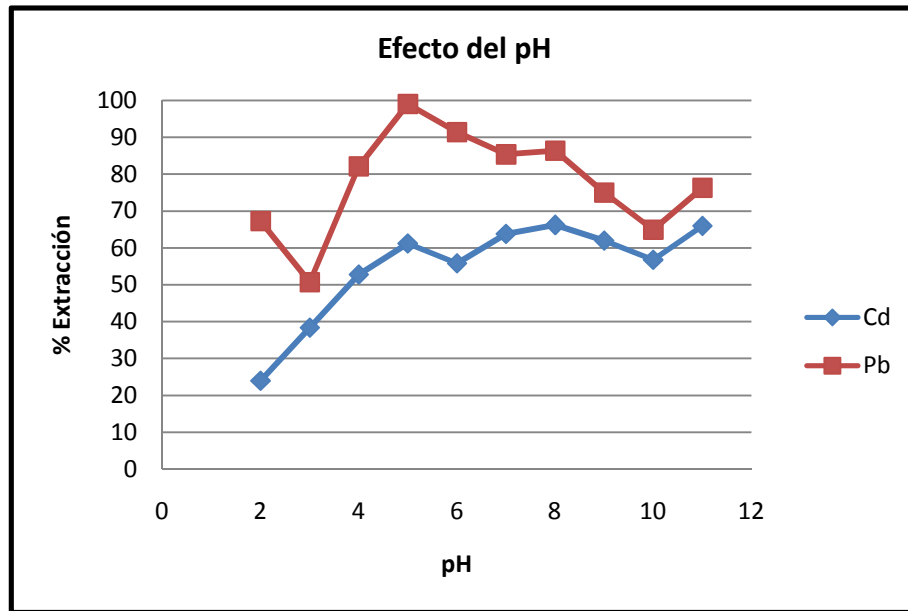


Gráfico 6. % Extracción en función del pH

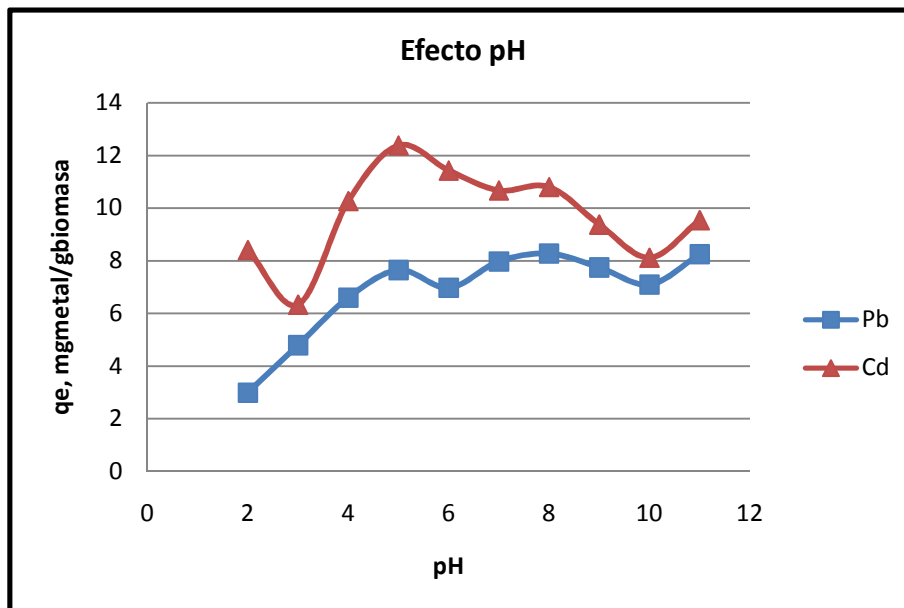


Gráfico 7. q_e , mg metal/g biomasa en función del pH

5.3.3. EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

En el gráfico 8 de variación del tiempo de residencia de la biomasa en la solución rica en cationes, se observa que la concentración de metal en la biomasa aumenta casi inmediatamente después de estar en contacto ésta con la solución, además también se observa que después 2 ó 3 minutos ésta concentración prácticamente no cambia lo que

indica que el tiempo no afecta al proceso de extracción, por lo tanto una vez que los grupos funcionales ya reaccionaron con los cationes, el tiempo ya no es factor para que el proceso siga ocurriendo.

En el gráfico 8 se observa el mismo comportamiento el porcentaje de extracción prácticamente se mantiene constante en los 30 minutos que duró la prueba.

Cabe señalar que los gráficos 8 y 9 muestran que la biomasa tiende a adsorber más fácilmente los cationes de plomo que los de cadmio, debido a esto la biomasa contiene mayor cantidad de mg Pb²⁺/g biomasa y mejores porcentajes de extracción

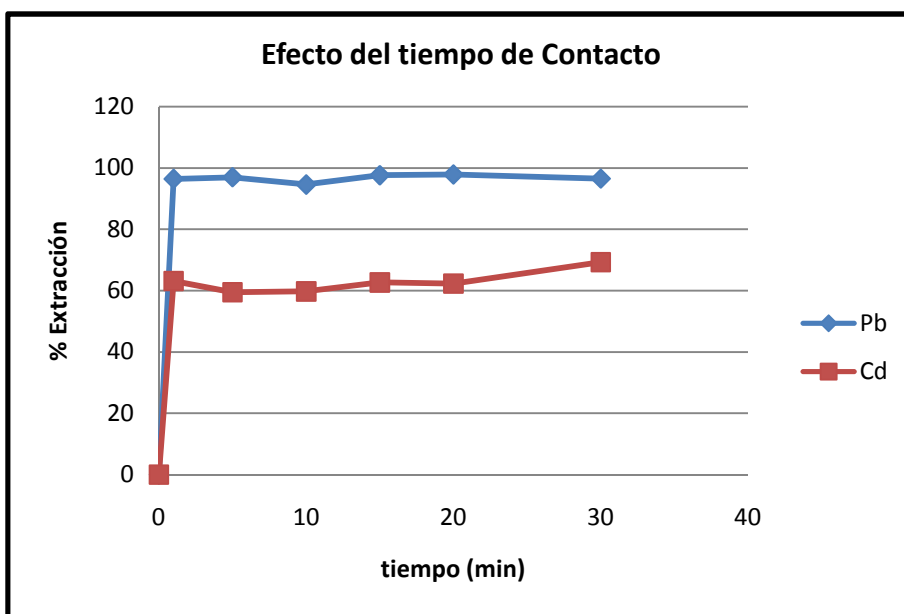


Gráfico 8. %Extracción en función del Tiempo de Contacto.

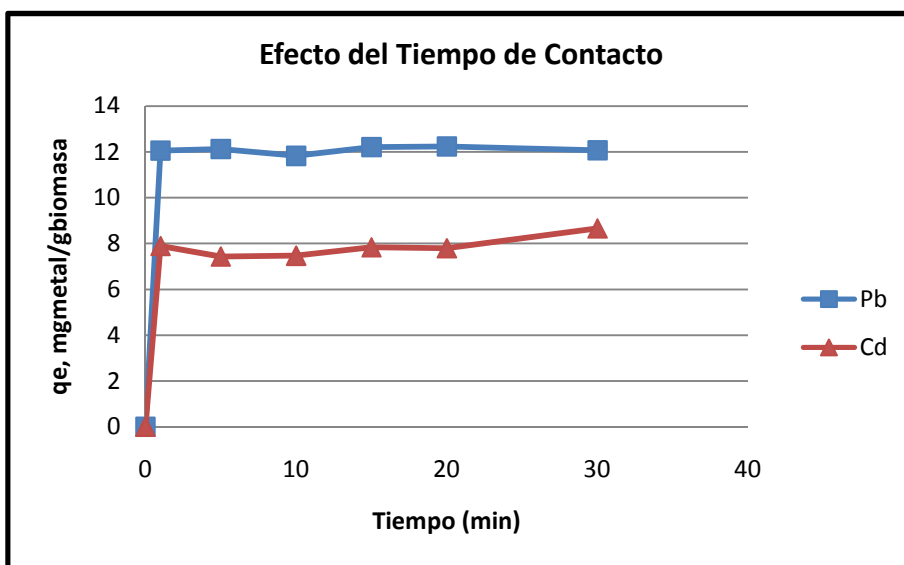


Gráfico 9. qe, mg metal/g biomasa en función del tiempo de Contacto

5.3.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATIÓN

En el gráfico 10 se observa que entre menor sea la concentración del catión la biomasa adsorbe la mayor cantidad de cationes presentes en la solución, sin embargo si la concentración aumenta la biomasa baja su porcentaje extracción debido a que existen mayor cantidad de cationes en solución y el número de sitios activos es el mismo lo que ocasiona que la extracción disminuya.

El gráfico 11 muestra que la biomasa presenta una gran afinidad por estos cationes, ya que al aumentar la concentración de éstos, la concentración de éstos en la biomasa también se incrementa una vez que se ha llevado a cabo el proceso, esto quiere decir que entre más saturada esté la solución de cationes la biomasa tiene la capacidad de adsorber la mayor cantidad de cationes, y como ya se observa, otra vez la biomasa presenta mayor afinidad por los cationes de Pb^{2+} .

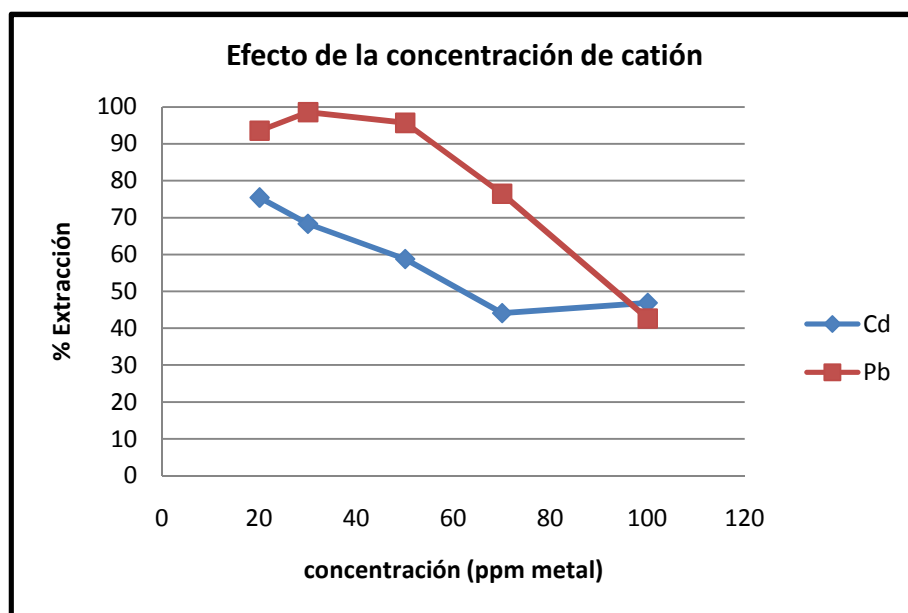


Gráfico 10. %Extracción en función de la concentración de catión

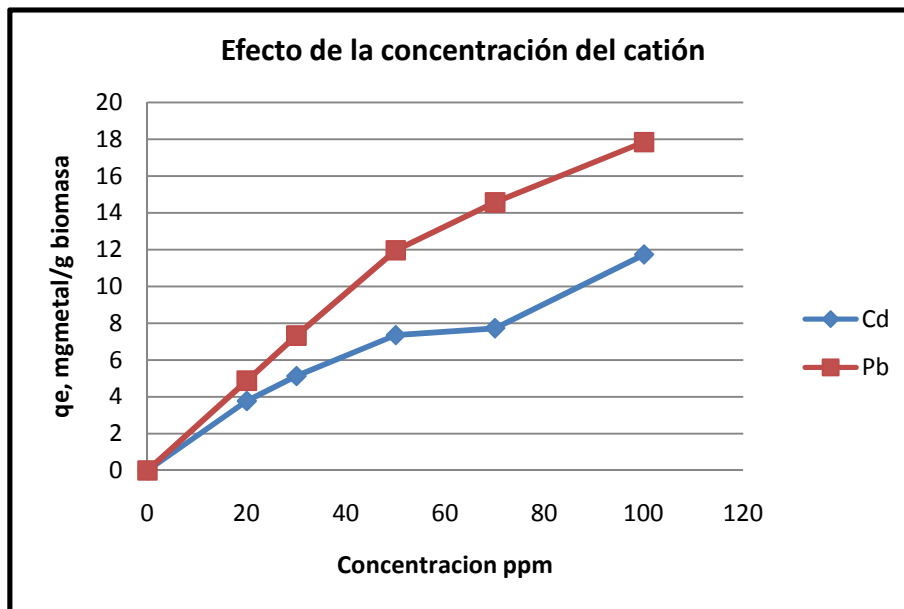


Gráfico 11. q_e , mmg metal /g biomasa en función de la concentración de catión

5.3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En los gráficos 12 y 13 se observa que la concentración de catión en la biomasa y el porcentaje de extracción tanto para Pb^{2+} y Cd^{2+} se mantienen constantes a diversos valores de temperatura, por lo que se puede interpretar que las propiedades de adsorción de la biomasa no sufren ninguna alteración debido al incremento en la temperatura de la solución. Y como se observa de nuevo, la adsorción es mayor para los cationes de Pb^{2+} que para los de Cd^{2+} .

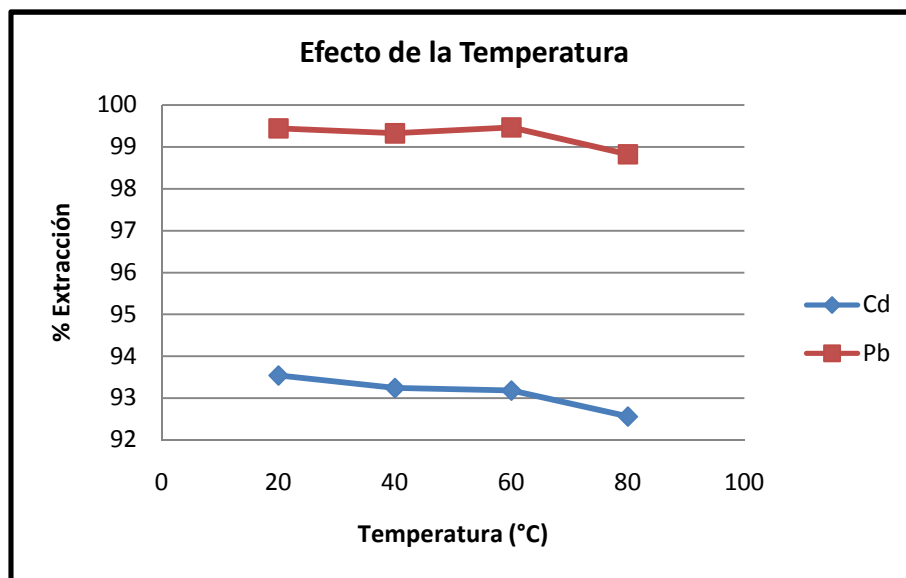


Gráfico 12. %Extracción en función de la Temperatura (°C)

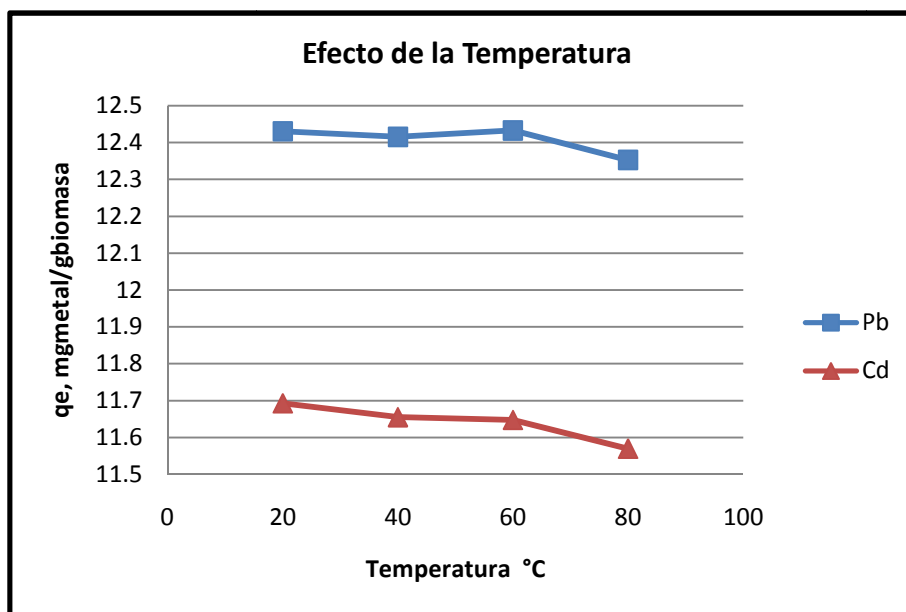


Gráfico 13. q_e , mmg metal /g biomasa en función de la Temperatura

5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las imágenes tomadas en el Microscopio electrónico de Barrido, corroboran la adsorción de los metales.

Si se toma como referencia las imágenes de la biomasa natural (Figuras 8 y 10), se observa que en estas imágenes casi no aparecen puntos blancos o brillantes, presencia de metal y sin embargo para las imágenes de la biomasa que ya estuvo en contacto con el catión (Figura 11), donde si se observan éstos, concluimos que efectivamente hubo adsorción de metal.

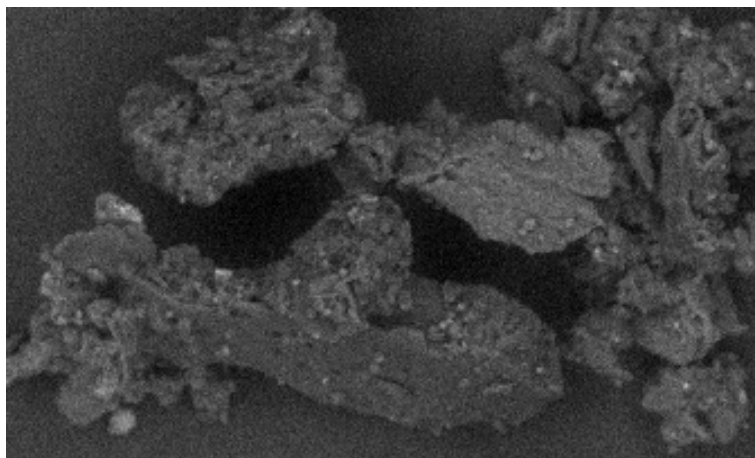


Figura 8. Micrografía electrónica de Biomasa a pH natural a 90X

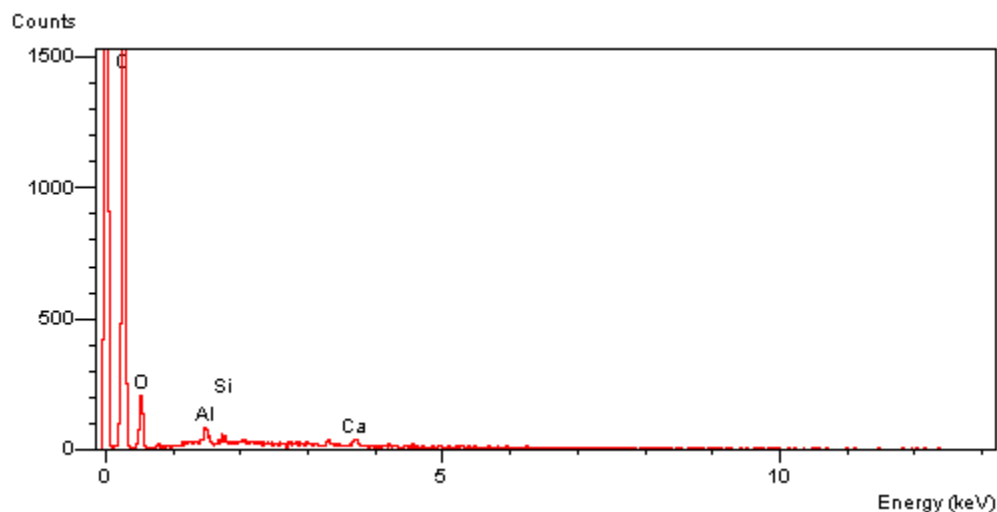


Figura 9. Microanálisis de la Biomasa a pH natural.

Se observa en el microanálisis hecho por el MEB figura 9, en la biomasa no se detecta Pb o Cd en su composición química.

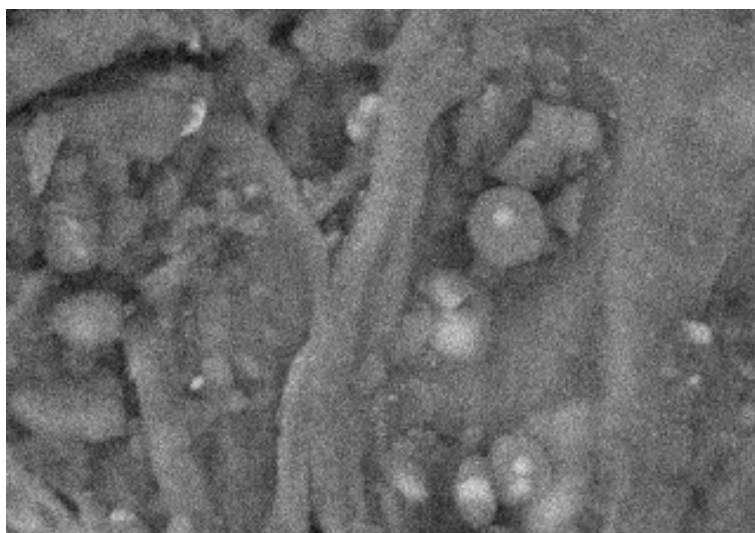


Figura 10. Micrografía Electrónica de la Biomasa natural 500x

En las siguientes figuras 11-16 en las micrografías se observa que en el caso del Cd a un pH=2 es menor la extracción que a pH= 8 ya que la imagen a pH=8 presenta un mayor número de puntos blancos presencia de metal comparándolo con la imagen de la biomasa a pH=2 a los mismos aumentos.

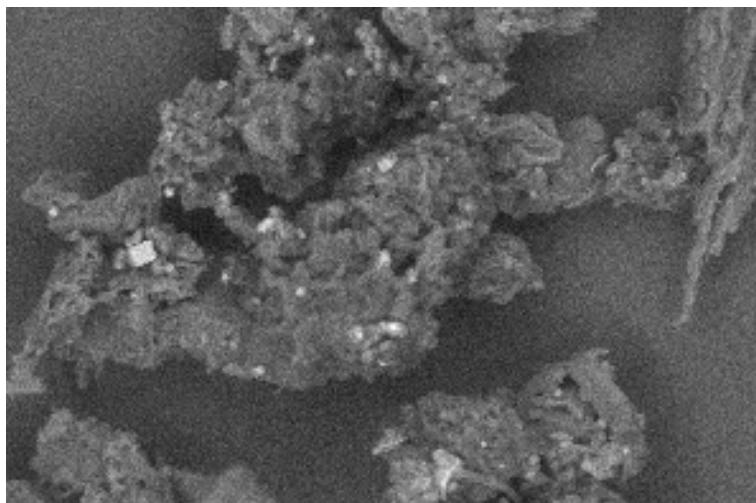


Figura 11. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Cd a un pH=2 a 90x

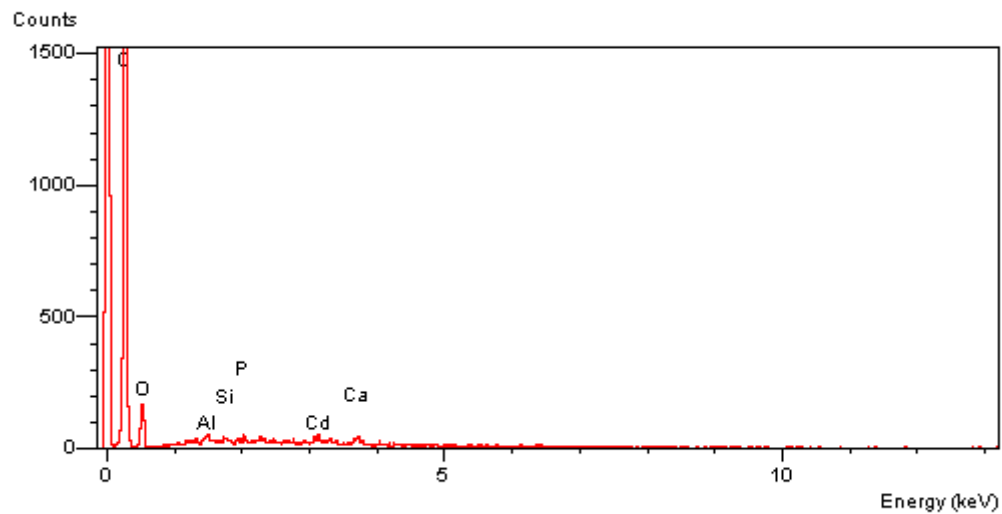


Figura 12. Microanálisis de Biomasa + Cd a pH=2

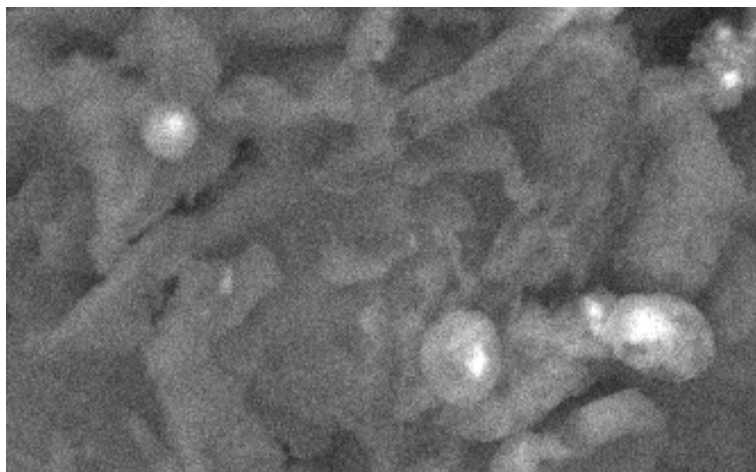


Figura 13. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Cd a un pH=2 a 500x

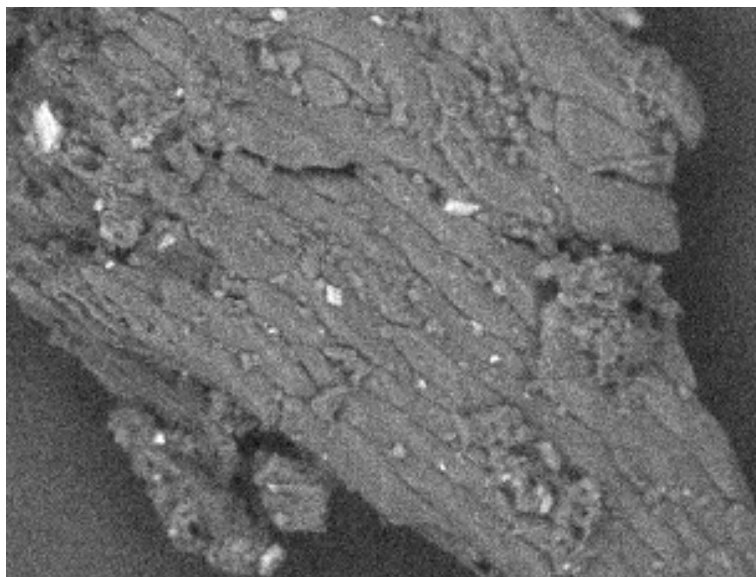


Figura 14. Micrografía Electrónica de Biomasa + Cd a un pH=8 a 90x

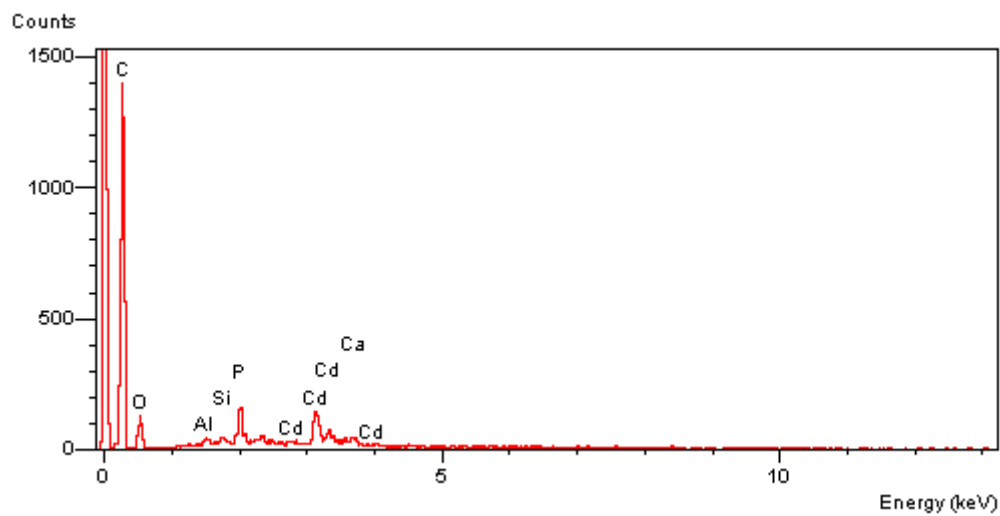


Figura 15. Microanálisis de Biomasa + Cd a pH=8

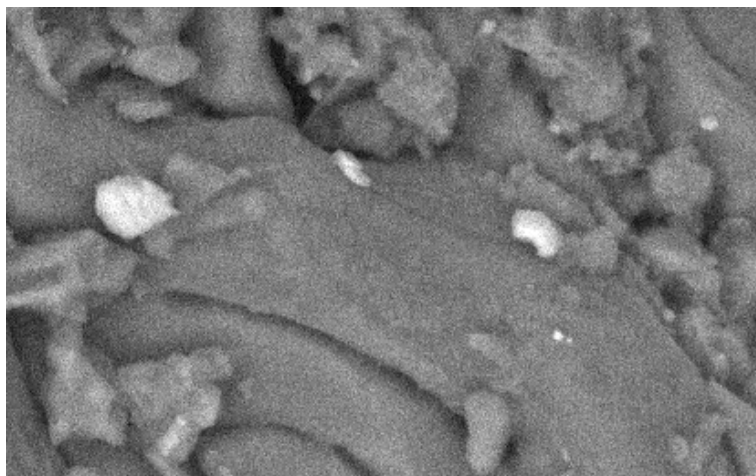


Figura 16. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Cd a un pH=8 a 500x

En las siguientes imágenes 17-22 se observa que la biomasa para el caso del Pb a pH=6 presenta mayor cantidad de puntos blancos lo que indica presencia de metal con respecto a pH=9, esto demuestra los resultados presentados en el gráfico 6 de porcentaje de extracción en función del pH, en el que a pH=9 hubo ligeramente mayor extracción que a pH=6.

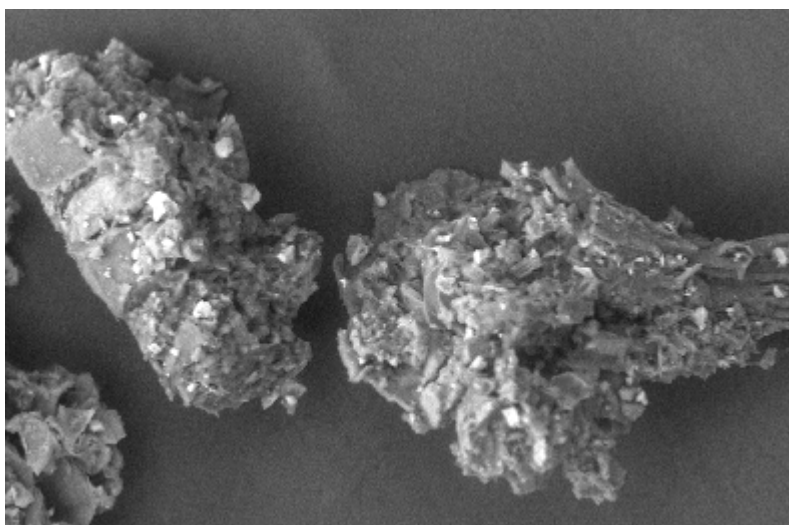


Figura 17. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a un pH=6 a 90x

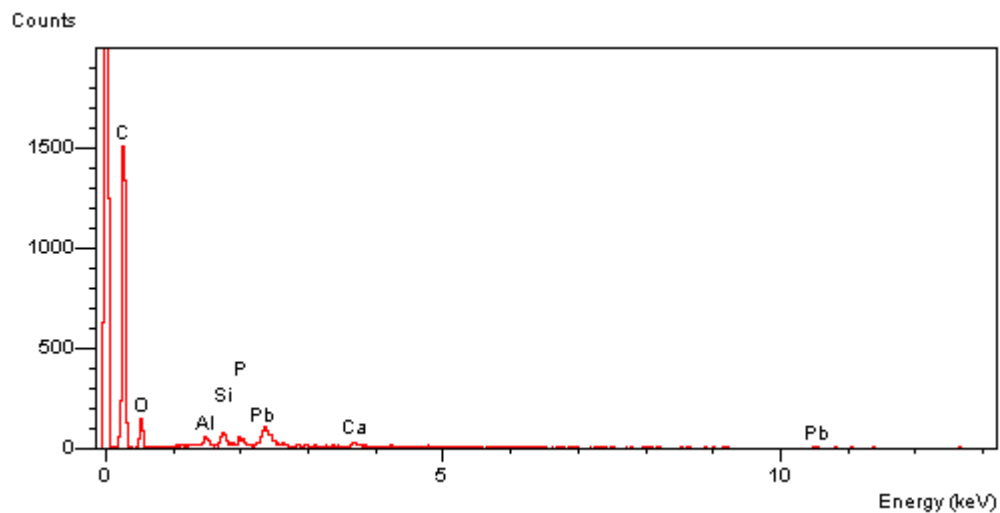


Figura 18. Microanálisis de Biomasa + Pb a pH=6

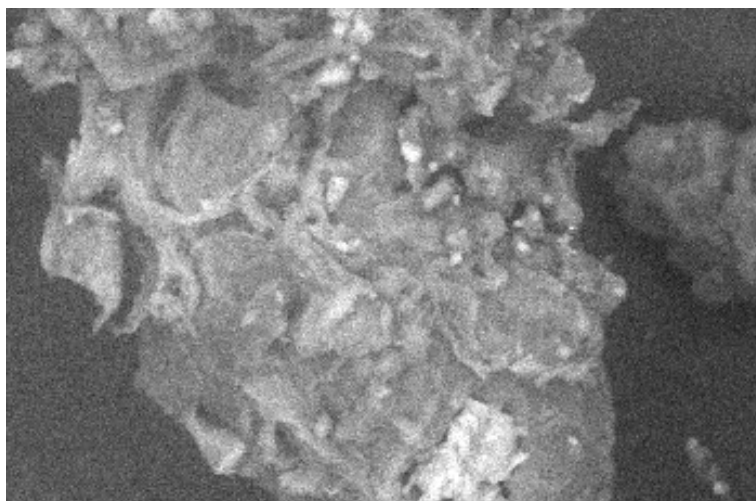


Figura 19. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a un pH=6 a 500x

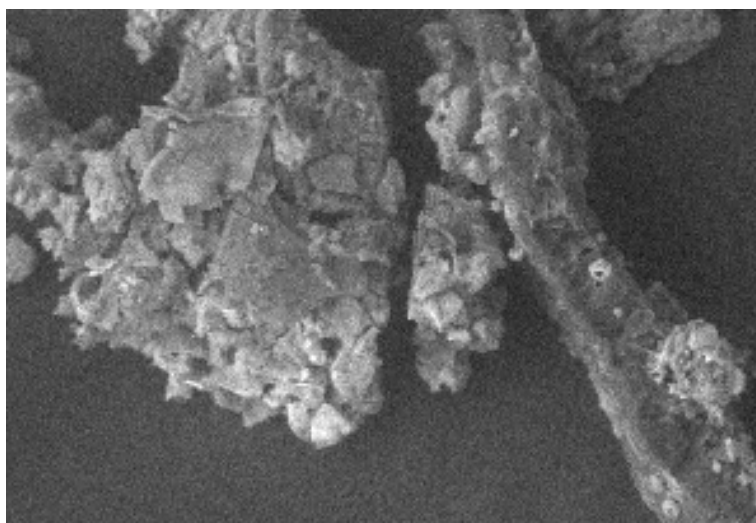


Figura 20. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a un pH=9 a 90x

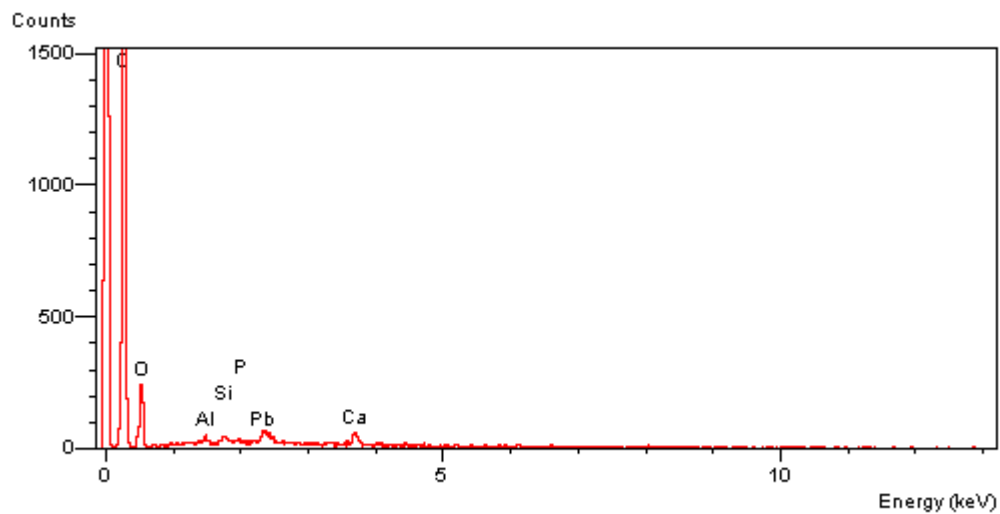


Figura 21. Microanálisis de Biomasa + Pb a pH=9

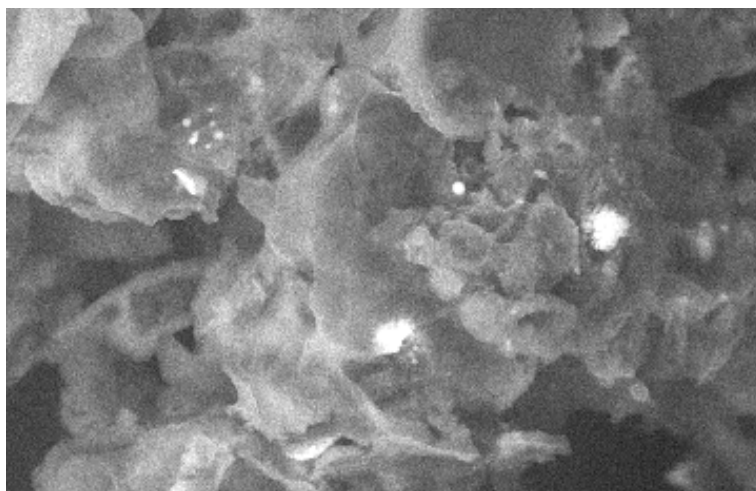


Figura 22. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a un pH=9 a 500x

5.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO (IR)

La interpretación de los espectros IR para la Biomasa natural (gráfico 14) y para la biomasa cargada con los cationes de plomo y cadmio (gráficos 15 y 16) es la siguiente:

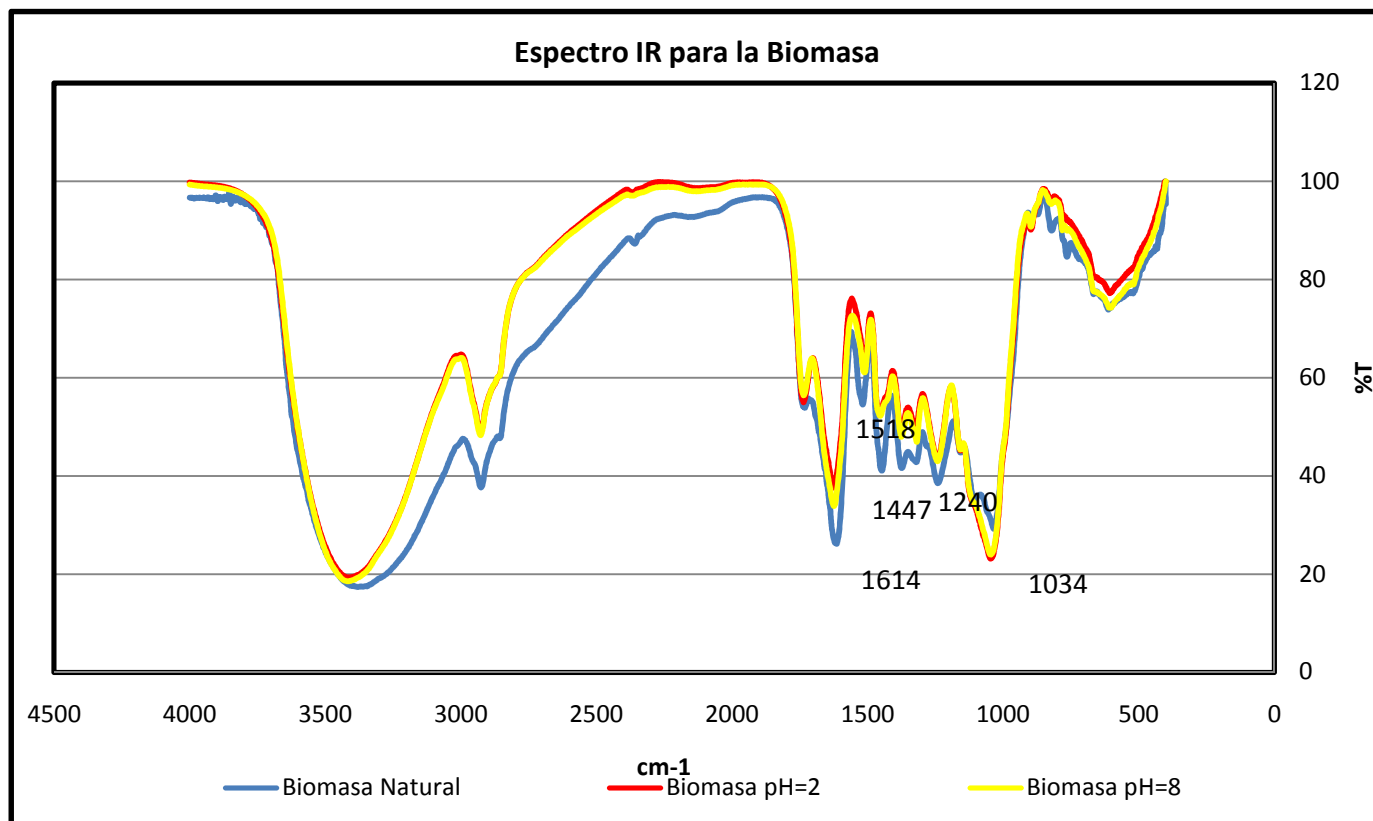


Gráfico.14 Espectro IR para la biomasa diferentes valores de pH

En 3380 cm^{-1} se detecta 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 de ácidos carboxílicos y/o ésteres.

La banda de 1614 cm^{-1} disminuye su intensidad a $\text{pH}=8$ y más aún a $\text{pH}=2$.

También a 1034 cm^{-1} se observan las bandas de los grupos -OH de aminas.

La banda en 1034 cm^{-1} aumenta a $\text{pH}=2$ y $\text{pH}=8$ con respecto a la biomasa natural

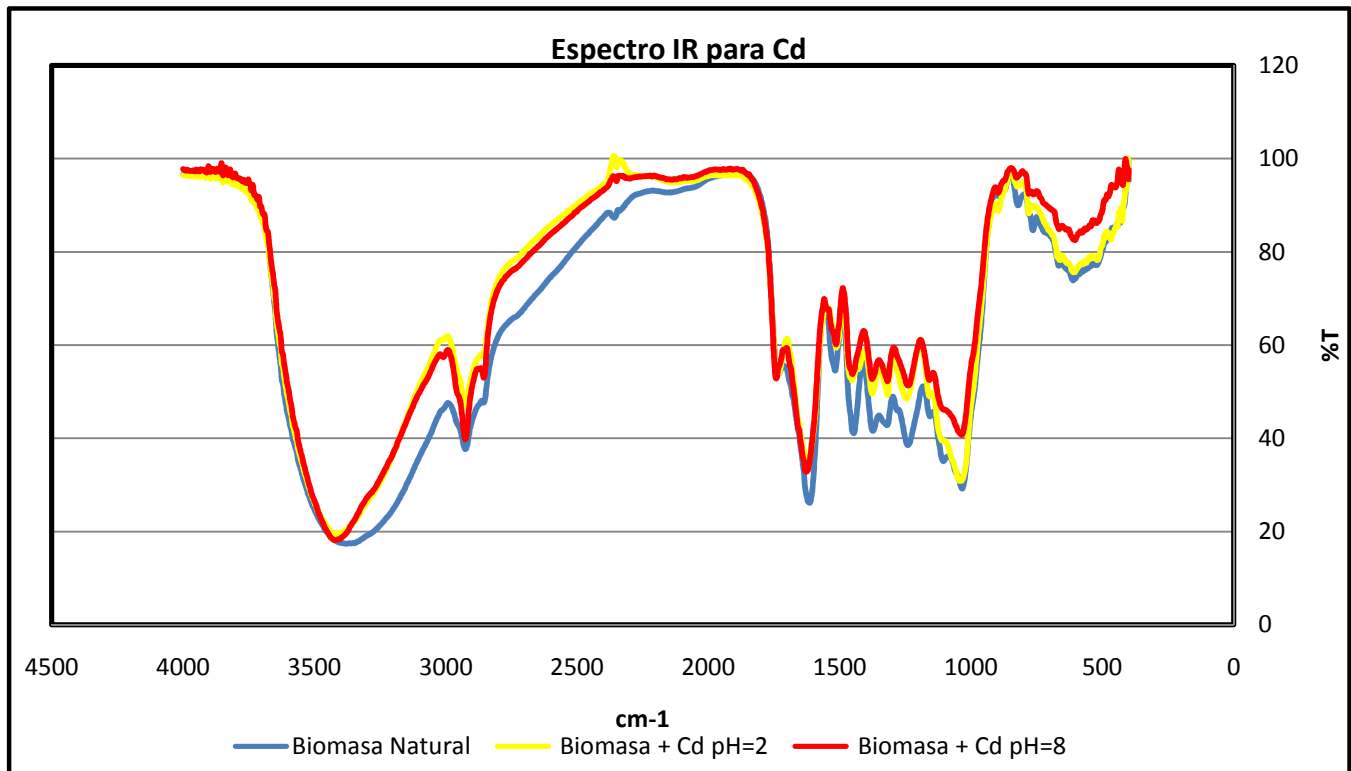


Gráfico 15. Espectro IR para Cd a diferentes valores de pH

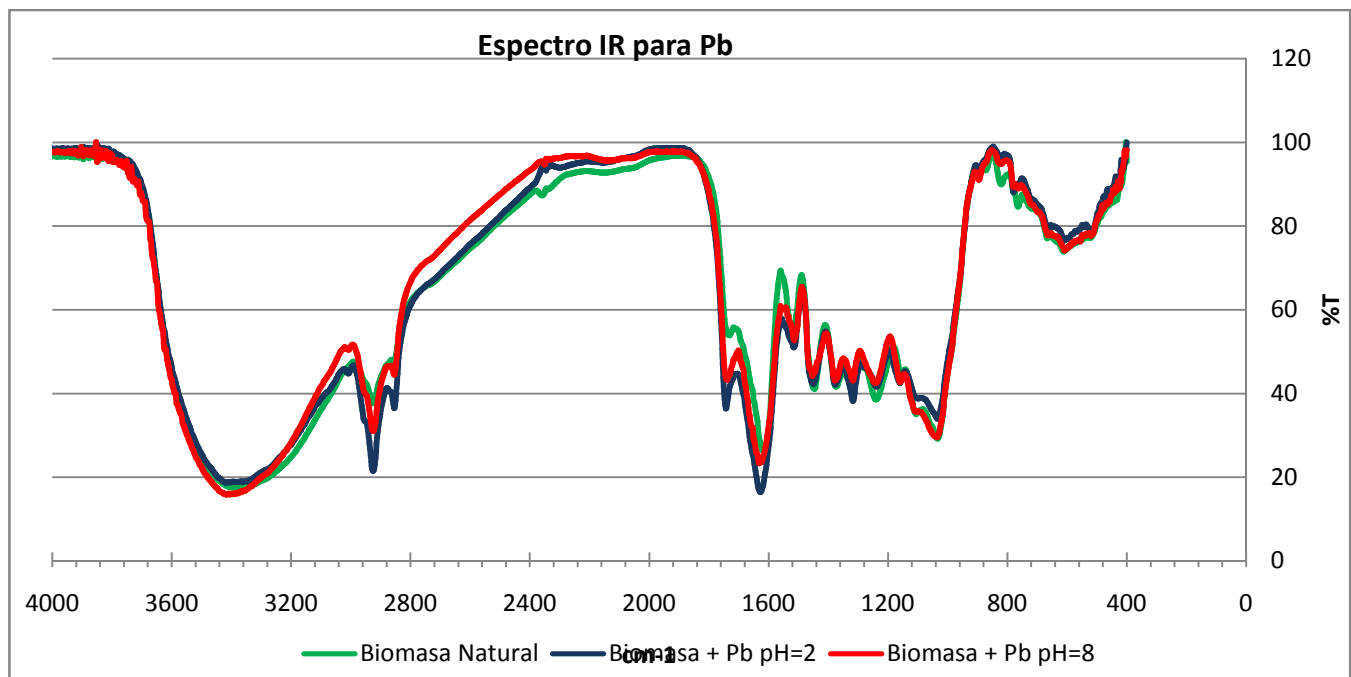


Gráfico 16. Espectros de IR para Pb a diferentes valores de pH.

La banda de $-\text{CO}$ de ácidos carboxílicos de 1614 cm^{-1} de la biomasa, disminuye en presencia de los cationes plomo y cadmio.

La banda de ésteres de 1650 cm^{-1} aumenta en presencia de Cadmio y un poco en presencia de Plomo.

De acuerdo a los resultados mostrados por los espectros, la biomasa posee grupos funcionales del tipo carboxílicos, ésteres y amina.

Existe una variación de los picos con respecto a los diferentes valores de pH y la presencia de cationes desplazan estos picos debido a las interacciones entre los grupos funcionales con los cationes, siendo diferentes señales para forma ácida y para la forma básica.

5.6. POTENCIAL ELECTROCINÉTICO. (Potencial Z).

El gráfico 17 de potencial Z contra pH para la biomasa natural observamos que a valores de pH menores de tres el potencial Z es positivo.

A valores de pH mayores a tres la biomasa tiene carga negativa lo que quiere decir que será capaz de establecer preferentemente interacciones electrostáticas con el ion metálico, cargado positivamente.

La siguiente reacción muestra que la biomasa a estos valores de pH presenta propiedades ácidas ya que consume OH^- .

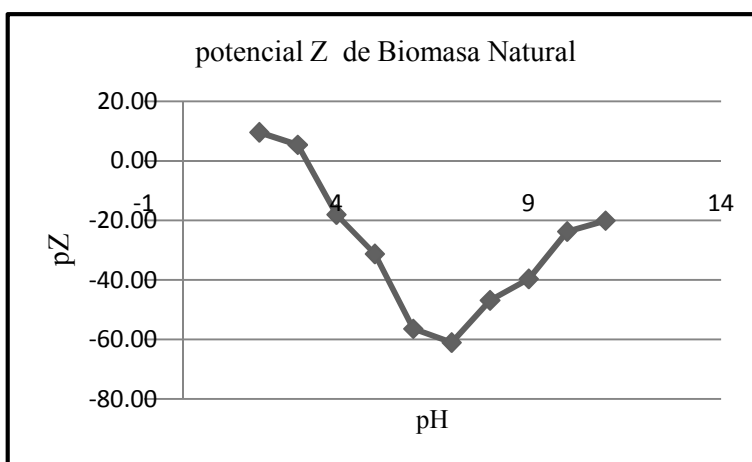
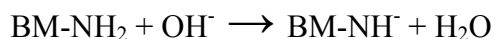


Grafico 17. Curva de potencial Z en función del pH para la biomasa natural.

Para el gráfico 18 de potencial Z para el caso del Pb a cualquier valor de pH se tiene un valor de potencial negativo, esto quiere decir que la superficie de la partícula está cargada

negativamente en todo el rango de pH estudiado, por lo que la extracción en cualquier valor de pH será alta.

La reacción nos indica que en este rango la biomasa tiene propiedades ácidas ya que libera H^+ .

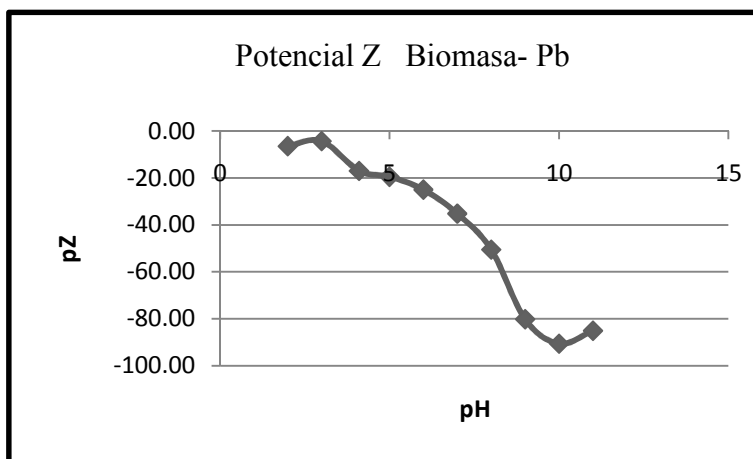
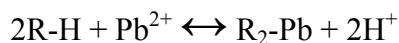


Gráfico 18. Curva de potencial Z en función del pH para la biomasa cargada con Pb^{2+}

En el gráfico 19 de potencial Z para el caso del Cd, aparecen valores positivos a pH's menores que cinco, lo que nos indica que la partícula a esos pH's está cargada positivamente, lo que quiere decir que a esos pH's tendremos extracciones bajas y que la mejor extracción será a $pH > 5$.

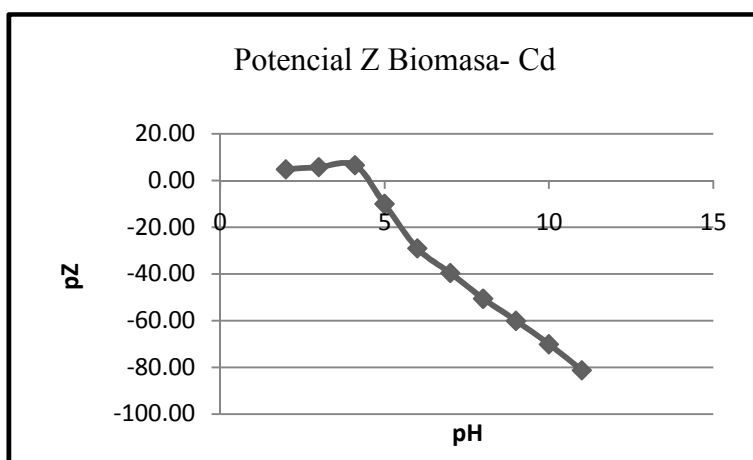
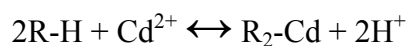


Gráfico 19. Curva de potencial Z en función del pH para la biomasa cargada con Cd^{2+}

5.7. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS

Los resultados de las pruebas de extracción en columnas muestran altos porcentajes de recuperación tanto para Pb^{2+} como para Cd^{2+} , comparados con el sistema batch. La biomasa presenta una mejor extracción para el caso del Cd^{2+} en las columnas y para el Pb^{2+} prácticamente es el mismo que en sistema batch.

La extracción de Cd^{2+} en columna mejora considerablemente comparada con el sistema batch, mientras que para el Pb^{2+} prácticamente es la misma.

5.7.1. EFECTO DEL pH

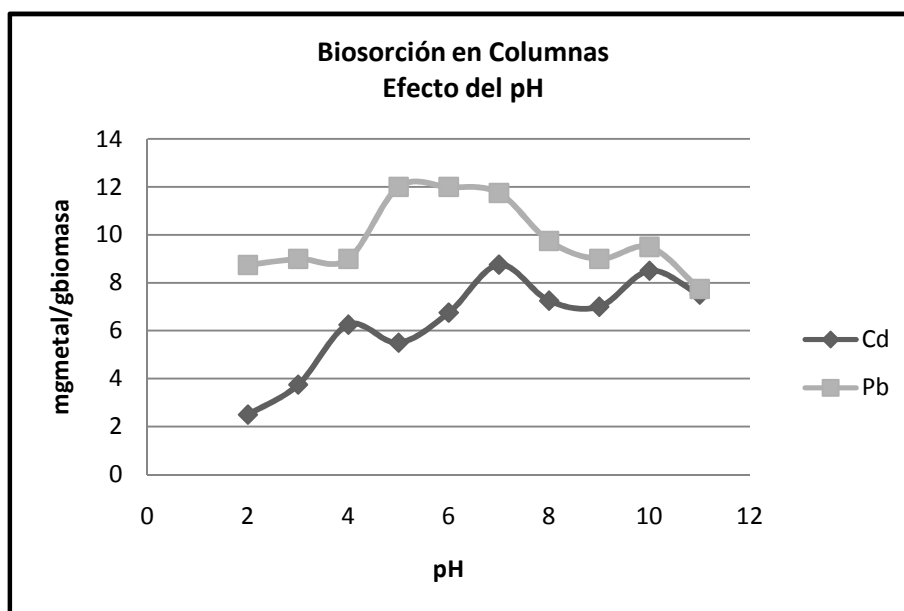


Gráfico 20. qe. mg metal/gbiomasa en función del pH

Similar al caso del sistema batch a pH ácido el % de extracción es menor para ambos cationes con la diferencia que en las columnas la adsorción de Cd fue mayor que la Pb.

Como se observa en el gráfico 20 la mayor concentración de metal en la biomasa ocurre en el intervalo de pH=4 hasta pH=7, esto ya se había observado en el sistema batch, es el mismo rango de valores de pH para las mejores extracciones.

5.7.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE BIOMASA

En los gráficos 21 y 22 se observa un aumento en la concentración de catión en la biomasa, es decir que la extracción de metal es mayor cuando tenemos concentraciones a bajas de biomasa debido a la saturación de los sitios activos de la biomasa ya que estos interactúan con el metal ocasionando que este se fije a la biomasa, sin embargo cuando ocurre lo

contrario los sitios activos compiten entre sí y por lo tanto al existir mayor cantidad de biomasa el porcentaje extracción por gramos es menor.

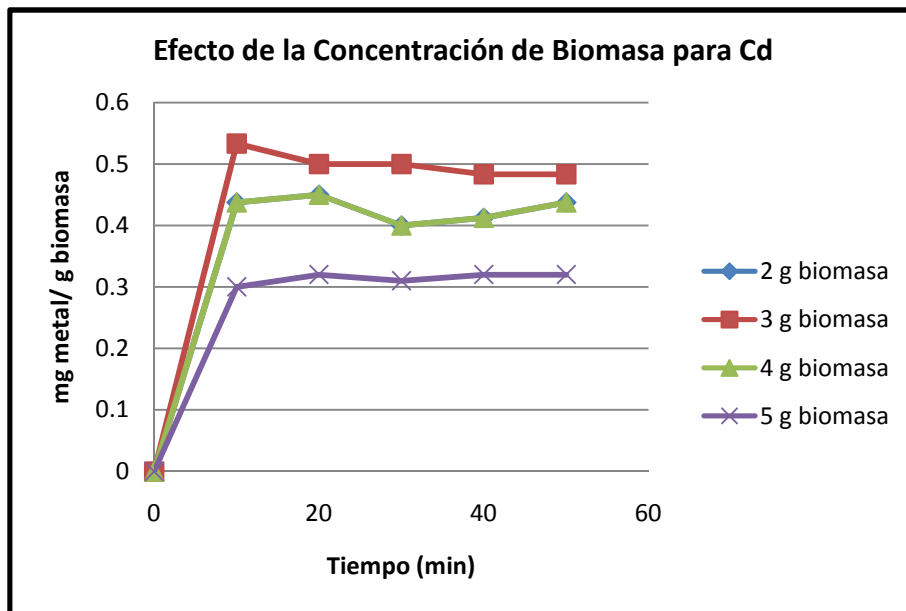


Gráfico 21. q_e , mg metal/ g biomasa en función del Tiempo para Cd

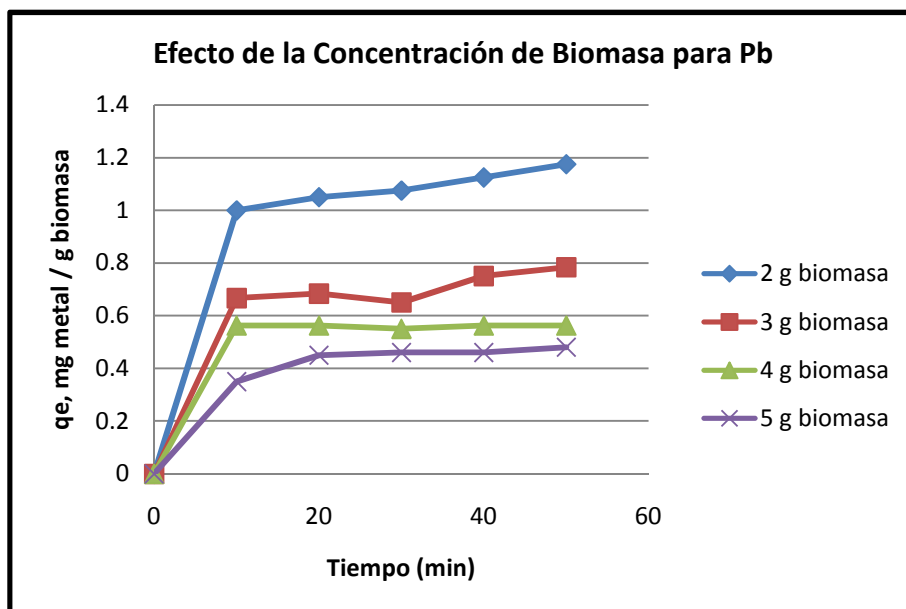


Gráfico 22. q_e , mg metal/ g biomasa en función del Tiempo para Pb

Al comparar el sistema Batch contra el de columnas fue mayor para el sistema batch, y para ambos sistemas la biomasa presentó mayor afinidad por el catión Pb.

5.7.3. EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

Los gráficos 23 y 24 muestran los resultados de porcentaje de extracción obtenidos en función del tiempo, para las diferentes cantidades de biomasa en las columnas utilizadas.

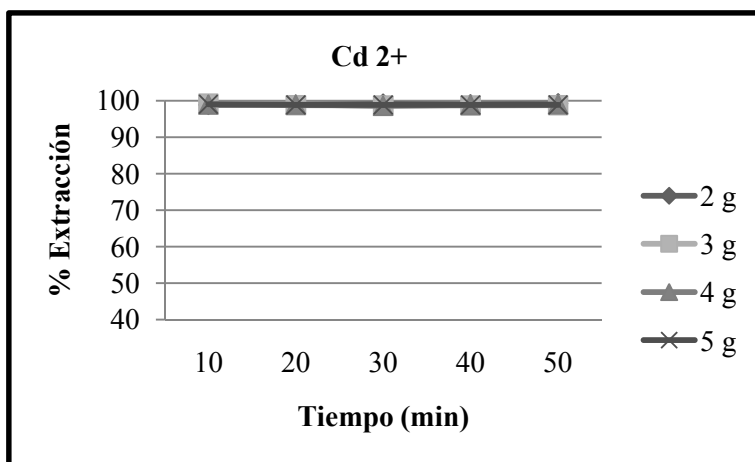


Gráfico 23. % Extracción de Cd²⁺ en función del tiempo en columna.

El gráfico 23 muestra que la extracción de Cd²⁺ es casi total y prácticamente se lleva a cabo desde que la biomasa entra en contacto la solución y es mayor comparada con el sistema batch.

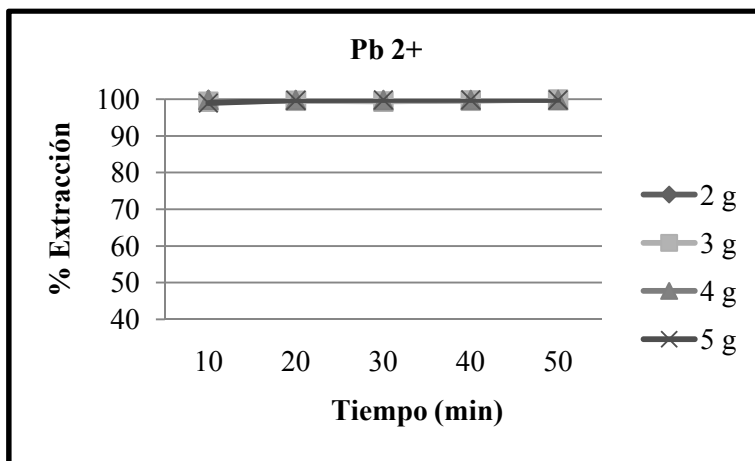


Gráfico 24. % Extracción de Pb²⁺ en función del tiempo en columna.

El gráfico 24 muestra que la extracción de Pb²⁺ es también total ya que casi es del 100% desde el inicio en que la biomasa está en contacto con la solución, la cantidad de biomasa utilizada prácticamente no afecta al proceso.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES:

- La semilla de Euclipto Sideroxylon tiene la capacidad de adsorber los cationes plomo y cadmio.
- Se identificaron posibles grupos funcionales presentes en la biomasa, mediante la determinación de valores de pKa.
- La presencia de los grupos funcionales es de gran importancia en el proceso de biosorción, la interacción de éstos con el catión determina el porcentaje de extracción.
- Se identificó que existen parámetros que afectan considerablemente al proceso tales como, pH, cantidad de biomasa, concentración de catión, tipo de sistema a utilizar, en batch o en columna.
- La biomasa presentó mejores extracciones para el catión plomo con respecto al catión cadmio.
- El pH es un parámetro que afecta tanto al sistema batch así como al de columna, una vez que han interactuado los sitios activos de la biomasa el tiempo de contacto no es un factor que afecte al proceso en cualquier tipo de sistema, el proceso es independiente de la temperatura.
- El intercambio iónico es uno de los mecanismos que ocurren en el proceso al existir un cambio en el $pH_{inicial}$ de la solución.
- Los resultados mostraron que el sistema batch tuvo mejores extracciones que el sistema de columnas.
- La cantidad de masa vegetal es fundamental en la planificación de operaciones de Biosorción, ya que experimentalmente se encontró una relación directa entre la masa de biosorbente y el porcentaje de extracción, es decir que a mayor masa de biosorbente mayor porcentaje de extracción.
- La Microscopía Electrónica de Barrido permitió la caracterización de la biomasa mostrando mediante imágenes y microanálisis químico la adsorción de plomo y cadmio, corroborando la extracción de metales.
- El análisis de IR ayudó a detectar los grupos funcionales de la biomasa mediante el desplazamiento de las bandas de adsorción.
- El potencial electrocinético ayudó a estimar la carga superficial de la biomasa y corroborar las condiciones de extracción de cationes.

REFERENCIAS

5. REFERENCIAS

1. **LEUSCH, A.; HOLAN, Z.R. and VOLESKY, B.** “Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae.” *Journal of Chemical and Technology Biotechnology*, 1995, vol. 62, p. 279-288.
2. **TSEZOS, M. and VOLESKY, B.** “Biosorption of uranium and thorium.” *Biotechnology and Bioengineering*, 1981, vol. 23, p. 583-604.
3. **HOLAN, Z.R. and VOLESKY, B.** “Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae” *Biotechnology and Bioengineering*, 1994, vol. 43, p. 1001-1009
4. **ACOSTA I.; MOCTEZUMA M. G.** “Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomasa Fúngicas” *Información Tecnológica 2007*, vol. 18 p. 9-14.
5. **CAÑIZARES, R. O.** “Biosorción de metales pesados mediante el uso de Biomasa Microbiana” *Revista Latinoamericana de Microbiología* (2000). vol. 42 p.131-143.
6. **YEOUNG, S and JONGMOON, P.** “Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass” *Environ. Sci. Technol.* 2001, vol. 35, p. 43-58.
7. **DIAZ, A.; ARIAS J.** “Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de Mina de Carbon empleando Algas Marinas *Sargassum S.P* en Procesos Continuos” *Revista Facultad de ingeniería Universidad de Antioquia Medellín Colombia.* 2003, vol.30 p. 34-48.
8. **MATEHEIKAL, J. AND QIMING, YU.** “Biosorption of Lead from Aqueous Solutions by Marine Algae *Ecklonia Radiata*” Elsevier Science Lid. 1996, vol. 34 No. 9, p. 1-7
9. **ABEL E.NAVARRO, K.; RAMOS. P.** “Propiedades ácido-básicas de *Lentinus edodes* y cinética de biosorción de Cadmio (II)” *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales.* 2006 vol. 2, p.47-54
10. **ABEL E. NAVARRO, K.; RAMOS. P.** “Elucidación del Efecto del pH en la Adsorción de metales pesados mediante Biopolímeros Naturales: Cationes Divalentes y Superficies Activas” *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 7(2), Marzo de 2006 p. 113-126*
11. **MARIA, X. THODORIS D. KARAPANTSIOS, ANASTASIOS I ZOUBULIS AND KOSTAS A. MATIS** “Diffusion kinetic study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology J Chem Technol Biotechnol* 2004 vol. 79, p. 711–719
12. **ROSEN. J. F.** “Effects of low Levels of Lead Exposure”, *Science* 1992 256, p. 294
13. **SANCHEZ, A.** “Estudio del Proceso de Bioadsorción de Cinc y Cobre con Biomasa procedente de la *Fanerógama Marina Cymodocea Nodosa*” Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ciencias Químicas U.C.M. España.
14. **MUJICA, E. Y ORTIZ, C.** “Uso de Especies Vegetales para Remover Cobre desde Efluentes Contaminados mediante Rizofiltración” Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama, Chile.

15. **CHEN J. P. and YANG L.** "*Chemical Modification of Sargassum sp. for prevention of organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption*" Division of Environmental Science and Engineering, National University of Singapore.
16. **RAMIREZ L. M.** "*Estudio de la Biosorción de cadmio por cymodocea nodosa*" Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM, México D.F.
17. **CASTAÑO S.** "*Biosorción de Plomo por Medicago Sativa (alfalfa)*" Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México.
18. <http://swadesh.unam.mx/actualidades/Actualidades/15/texto15/Espectroscopia.html>