



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

BIOSORCIÓN DE Pb (II), Cd (II), Cu (II), CON NOPAL (*Opuntia spp.*) COMO UNA ALTERNATIVA DE BIORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

JORGE ARMANDO FRAGOSO SALAS



MÉXICO, D.F. 2010



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: ANTONIO HUERTA CERDAN

VOCAL: ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN

SECRETARIO: MARIA ISABEL GRACIA MORA

1er. SUPLENTE: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES

2° SUPLENTE: ALFONSO LOPEZ JUAREZ

SITIO DÓNDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN

SUSTENTANTE:

JORGE ARMANDO FRAGOSO SALAS

AGRADECIMIENTOS.

Primeramente agradezco a la UNAM por haberme aceptado como parte de la comunidad universitaria gozando de todos sus privilegios y responsabilidades para mi desarrollo profesional, de igual forma agradezco a la Facultad de Química por haberme dado una formación académica.

Agradezco muy especialmente a la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por haberme guiado en la realización de este proyecto de tesis y por darme todo su apoyo para salir adelante en esta carrera.

Agradezco a la DGAPA-UNAM por el financiamiento aportado al proyecto PAPIIT-IN 212109 “Estudio de biolixiviación de minerales de cobre de baja ley”, así como por la beca recibida durante la etapa 20, apoyo que facilitó la realización de este trabajo.

Al IQ Iván Puente Lee (MEB, USAI) por el apoyo recibido durante el desarrollo experimental de este trabajo.

Al M. en C. Ciro Márquez (EAA, ICP del Departamento de Ingeniería Metalúrgica) por los servicios prestados durante el desarrollo del trabajo.

Al profesor Alberto Ingalls (del Departamento de Ingeniería Metalúrgica) porque gracias a él pude salir de esta carrera aprobando con muy buenas calificaciones las materias de procesos de solidificación, transporte de energía, transporte de masa y APM. Gracias profesor sin usted no habría podido acreditar estas materias tan difíciles, pero lo logre debido a su excelente forma de enseñar.

A mi mamá Silvia Salas Chavarría porque todo lo que soy, todo lo que tengo y todo lo que he logrado es gracias a ella, a mi hermana Tania Marisol Fragoso Salas, a mi tío Román Salas Chavarría (Q.E.P.D) yo sé que desde el cielo nos cuidas, a mi abuelita María Chavarría Martínez (Q.E.P.D) por todo su amor, a mi abuelito Maurilio (Q.E.P.D), a mi tío Armando Salas Chavarría, a mi tía Carmen Salas Chavarría, Gaby, Paty, Omar, Sandy, tía Lucha, Luis, Leo y demás seres queridos.

A mis amigos Felipe Patricio Ramírez, Ernesto Fuentes Barajas, mi primo Orlando Vásquez Rincón, por todo su apoyo y todos los momentos que hemos compartido, Oswaldo, Ernesto, Jaime, Saúl, Edgar, Armando, Campo verde, Sergio Galicia, Abel, Ángel, René de SICA, Anayelli, a mis maestros de jiu jitsu y lucha de sumisión Miguel Maya y Alberto del Río (doscarasjr) por los consejos que me dieron y a la niña más linda del mundo Carlita por llegar a mi vida en un momento que más necesitaba de alegría.

Índice.	Pág.
1. Resumen	4
2. Introducción	7
3. Objetivos	10
4. Fundamento teórico	12
4.1 Adsorción	12
4.1.1. Adsorción Física	12
4.1.1. Quimisorción	12
4.2. Biosorción	13
4.2.1. Bioabsorción	14
4.2.2. Bioadsorción	14
4.2.3. Ventajas del proceso de biosorción	15
4.3. Biosorbentes	16
4.4. Proceso de biosorción	16
4.4.1. Factores que afectan el proceso de biosorción	19
4.4.2. Cinética de biosorción	19
4.4.3. El equilibrio en los procesos de biosorción	21
4.4.4. Isoterma de adsorción	23
4.5. Posibilidades de aplicación	23
4.5.1. Industrial	23
4.5.2. Medio ambiente	24
4.6. Polímeros naturales	25
4.7. Nopal	26
4.7.1. Nopal (<i>Opuntia spp.</i>)	26
4.8. Metales pesados	27
4.8.1. Plomo Pb (II)	28
4.8.1.1. Efectos ambientales del Plomo	28
4.8.1.2. Efectos del Plomo sobre la salud	28
4.8.2. Cadmio Cd (II)	29
4.8.2.1. Efectos ambientales del Cadmio	29
4.8.2.2. Efectos del Cadmio sobre la salud	30
4.8.3. Cobre Cu (II)	30
4.8.3.1. Efectos ambientales del Cobre	31
4.8.3.2. Efectos del Cobre sobre la salud	32
5. Materiales y métodos	34
5.1. Material de origen biológico	34
5.2. Materiales de laboratorio	34
5.3. Reactivos	34
5.4. Equipos	35
5.5. Métodos	35
6. Metodología	37
6.1. Preparación de soluciones	37
6.2. Preparación de la biomasa	37
6.2.1. Recolección	37
6.2.2. Lavado	37
6.2.3. Secado	38
6.2.4. Pulverizado	38

6.3. Caracterización de la biomasa	38
6.3.1. Características ácido - base	38
6.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
6.4. Pruebas de biosorción	39
6.4.1. Efecto del pH	39
6.4.2. Estudio de la cinética del proceso de biosorción	39
6.4.3. Proceso de biosorción de cationes metálicos en función de pesos de biosorbente y concentración inicial de catión	40
6.4.4. Isotherma de adsorción	40
6.5. Técnicas de caracterización	40
6.5.1. Absorción atómica	40
6.5.2. Microscopía electrónica de barrido	41
7. Resultados y análisis de resultados	43
7.1. Caracterización de la biomasa	43
7.1.1. Características ácido - base	43
7.2. Pruebas de adsorción para Pb (II), Cd (II) y Cu (II)	46
7.2.1. Efecto del pH	47
7.2.2. Estudio de la cinética del proceso de biosorción	50
7.2.3. Proceso de biosorción de cationes metálicos en función de pesos de biosorbente y concentración inicial de catión	52
7.2.4. Isotherma de adsorción	55
7.3. Microscopía electrónica de barrido	57
8. Conclusiones	67
9. Bibliografía	70

RESUMEN

1. RESUMEN

La minería ha sido una actividad de gran importancia en todo el mundo debido a que genera muchos servicios útiles para la población, no obstante produce desechos, que son depositados en los alrededores de las minas, en los lechos de ríos y en los cuerpos acuíferos, convirtiéndose en un gran problema a nivel mundial. Diversos metales pesados en forma iónica provenientes de las industrias como la industria minera y petrolera son vertidos en los mantos acuíferos muchos de los cuales provocan un daño a la salud pública y al medio ambiente sobrepasando los valores límite permitidos por las normas internacionales. Los metales pesados son sustancias tóxicas que producen graves daños a las poblaciones y a los diversos ecosistemas incorporándose a las cadenas alimentarias. Por tal motivo es necesario reducir éstos contaminantes en los lechos acuíferos y en las descargas de aguas residuales producidas por el sector industrial. Las técnicas usadas para la eliminación de los metales pesados en soluciones diluidas tales como la coagulación, precipitación, intercambio iónico, extracción con solventes, flotación, etc., desafortunadamente no son muy efectivas debido a que son procesos costosos y de bajo rendimiento llegando a ser ineficientes en concentraciones bajas de metales pesados en solución. El descubrimiento y desarrollo del fenómeno de biosorción proporciona una base para una nueva tecnología integral apuntando a la remoción de especies de metales pesados de soluciones diluidas, además de que la recuperación de algunos de esos metales es una posibilidad. En este trabajo se utilizó como material biosorbente, el nopal, que además de ser un material biológico muy abundante en todo tipo de terrenos y ser muy reproducible con gran rapidez, ha servido durante épocas como fuente de alimentos, y el cual presentó una gran afinidad en la captación de Pb (II), Cd (II) y Cu (II) en solución acuosa. Una vez colectada y preparada la biomasa de nopal, se determinaron sus propiedades ácido-base haciendo titulaciones con HCl y NaOH, así como el proceso de biosorción, en función de los parámetros de pH, concentración de cationes en solución, peso de biosorbente, cinética del proceso y velocidad de agitación, en un

sistema batch. Se obtuvo que a pH 4.5-5 aproximadamente se logró la mejor extracción para los tres cationes.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

La explotación y el beneficio metalúrgico de los minerales se han caracterizado por la reproducción de pasivos ambientales, que representan el costo del desarrollo industrial de los países de economías emergentes. En México, la minería ha sido una actividad económica de gran importancia para generar servicios útiles para la población, lo que implica la constante búsqueda de nuevos yacimientos los cuales generan a lo largo del tiempo desechos, que son depositados en los alrededores de las minas y en los lechos de ríos. Actualmente se calcula que existen infinidad de sitios contaminados por esta actividad. Aunque no existe un inventario al respecto, se calcula que la generación de residuos peligrosos llegó a ser del orden de 6.7 millones de toneladas en el 2004 y de ellos el 11% es decir, 737 000 toneladas corresponden a la industria minera y petrolera, sin definirse su detalle.

La composición de estos residuos puede ser muy diversa en su naturaleza química y mineralógica, muchos de los cuales representan un daño a la salud pública y al ambiente, provocando una crisis que limita el adecuado desarrollo de la población, a la vez que existe una disminución en los ingresos de las empresas al tener gastos adicionales y una mayor demanda de recursos financieros, cuando la empresa experimenta el cierre de una operación. Evidentemente es una invitación a abandonar sitios sin rehabilitar, puesto que a mayor tiempo transcurrido entre la consumación de los daños ambientales y su reparación; mayor es la cantidad de recursos humanos y financieros que se requieren para remediar la zona contaminada.

La preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta, lo que ha conducido al desarrollo de diversas técnicas de separación tales como: coagulación, precipitación diferencial, intercambio iónico, extracción con solventes, flotación y biosorción. A pesar de todo, en la mayoría de empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes como los metales pesados,

los cuales son definidos por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) como elementos peligrosos dentro de los cuales se encuentran: berilio, mercurio, cadmio, plomo, cromo, cobre, manganeso, níquel, zinc, cobalto y estaño. Considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos.

Actualmente, el desarrollo de nuevas técnicas para la eliminación de metales pesados tiene la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento que puedan reemplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamiento convencionales. Entre estas técnicas disponibles, la biosorción ha demostrado ser eficiente y tener ventajas al ser un proceso de eliminación de metales tóxicos y recuperación de los mismos mediante el uso de materiales de origen biológico (algas, crustáceos, cáscaras, etc.), no generar residuos tóxicos, hacer la remoción de iones de metales pesados a bajas concentraciones, además de que los materiales biosorbentes tienen características como: encontrarse en abundancia en la naturaleza, no son de alto costo y se puede regenerar varias veces, representando una opción que propone una remediación apegada con el ambiente y sustentable para la industria.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

- Efectuar la remoción de cationes metálicos de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} en solución acuosa, mediante el proceso de biosorción utilizando como biomasa nopal (*Opuntia spp.*) nativo de la zona de Mineral de Pozos Guanajuato.
- Estudiar el efecto en la influencia del pH, tamaño de partícula del biosorbente, peso del biosorbente, tiempo de residencia y agitación, como factores en la biosorción de Pb (II), Cd (II) y Cu (II) por las partículas de nopal.

FUNDAMENTO TEÓRICO

4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 ADSORCIÓN:

Es un fenómeno de atracción de partículas (átomos, iones, moléculas), que se encuentran en una determinada fase, por la superficie de un sólido o líquido. La adsorción es un fenómeno espontáneo debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de división de fases. La interacción de un determinado adsorbente con los adsorbatos se puede explicar mediante las reglas de Rebindler y Traube en donde “lo polar adsorbe lo polar y lo apolar adsorbe lo apolar”. En el caso de iones la interacción dependerá del tipo de ion (anión o catión), la carga y tamaño del mismo.²

La adsorción implica un fenómeno de superficie, en la actual secuestación del metal puede tener lugar fenómenos físicos (adsorción física) o por enlaces químicos (quimisorción).³

4.1.1 **Adsorción Física:** Esta adsorción es no específica debido a que las fuerzas de atracción de las moléculas a las superficies sólidas son relativamente débiles. La energía de activación por adsorción física no es más de 1Kcal/gmol. Estas fuerzas decrecen rápidamente.

4.1.2 **Quimisorción:** Esta adsorción es específica y las fuerzas de atracción son mucho más fuertes que la adsorción física, las moléculas adsorbidas son atraídas por fuerzas de valencia del mismo tipo como los que ocurren entre átomos en moléculas.

4.2 BIOSORCIÓN

La biosorción es la eliminación de las especies metálicas y/o de sus compuestos que se hallan en una disolución, por un material biológico llamado 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.

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. La tecnología de biosorción es muy similar a la del carbón activado e intercambio iónico.^{4, 5} Esta tecnología principalmente dirigida a la remoción de metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos tipos de polímeros) son materiales que se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.^{6, 7}

La biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en la pared celular de los citados materiales biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino, sulfónico, que forman parte de la estructura molecular de la mayoría de los polímeros de origen biológico.^{8, 9,10}

El descubrimiento y desarrollo del fenómeno de biosorción proporciona una base para una nueva tecnología integral apuntando a la remoción de especies de metales pesados de soluciones diluidas en el rango de 1 a 1000 mg/L. La recuperación de algunos de esos metales es una posibilidad.

La biosorción utiliza la habilidad de materiales biológicos (biosorbentes) para acumular metales de residuos acuosos por intervención metabólica o caminos fisicoquímicos. La secuestación del metal puede ocurrir vía complejación, coordinación, intercambio iónico, adsorción y/o precipitación inorgánica.^{10, 11,12}

Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos principales para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son bioadsorción y bioabsorción y funcionan de la siguiente forma:

4.2.1 **Bioabsorción.** Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasa vivas (figura 1).

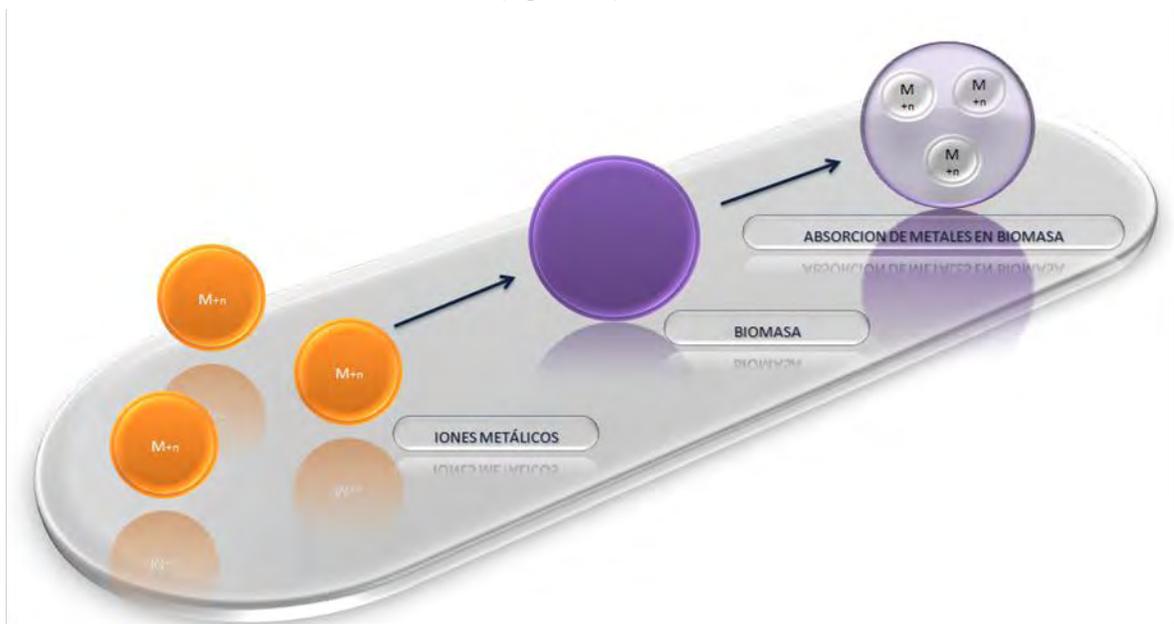


Figura 1. Bioabsorción de metales pesados

4.2.2 **Bioadsorción.** Basada en la adsorción de los iones por biomasa muerta en la superficie de las moléculas de la biomasa (figura 2).

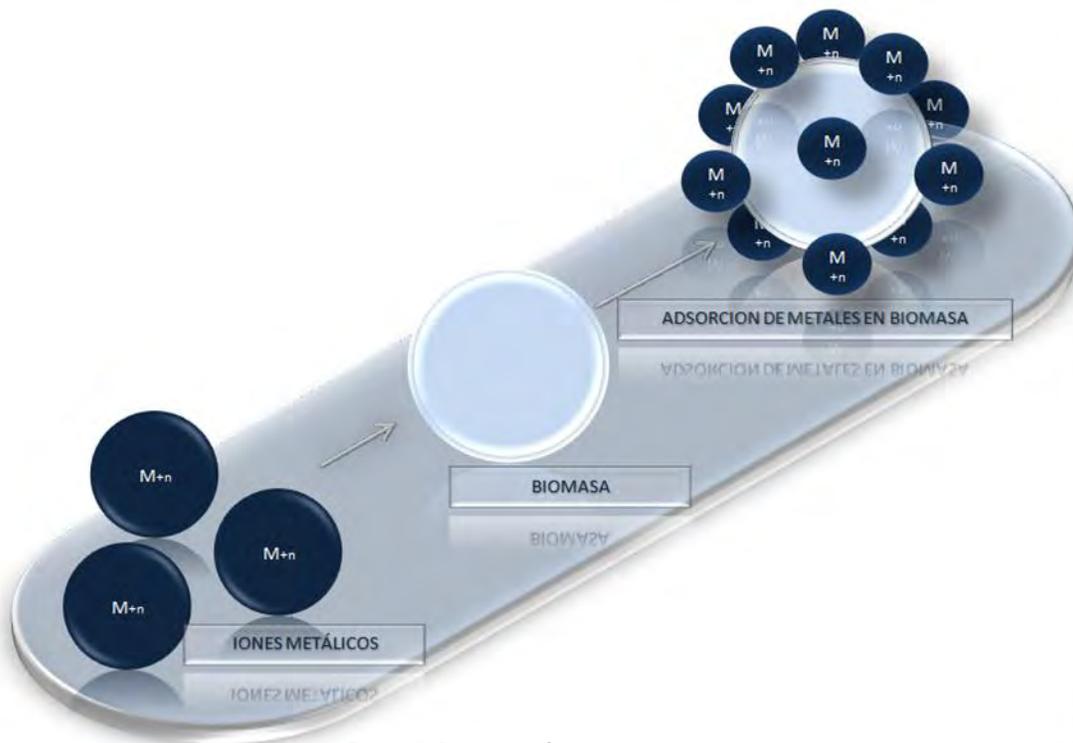


Figura 2. Bioadsorción de metales pesados

4.2.3 Ventajas del proceso de biosorción.

Sus ventajas más evidentes en comparación con los métodos tradicionales son:

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad para tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso.
- Alta selectividad en relación a metales específicos.
- Capacidad de captar varios metales pesados y mezclas de residuos.
- Gran reducción en el volumen de los residuos peligrosos producidos.
- Bajo capital invertido.
- Actúa bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímicas incluyendo temperatura, pH y presencia de otros iones.

4.3 BIOSORBENTES

Los biosorbentes son materiales derivados de microorganismos, bacterias, hongos, algas marinas, plantas o algunos polímeros naturales.

Los biosorbentes son capaces de adsorber especies iónicas de metales en soluciones acuosas, esta propiedad es bien utilizada en la biorremediación y recuperación de efluentes industriales contaminados con metales pesados¹⁷.

4.4 PROCESO DE BIOSORCIÓN

Esta tecnología se basa en la recuperación de metales usando biomasas de organismos vivos y no vivos como bacterias, microalgas, hongos, etc.

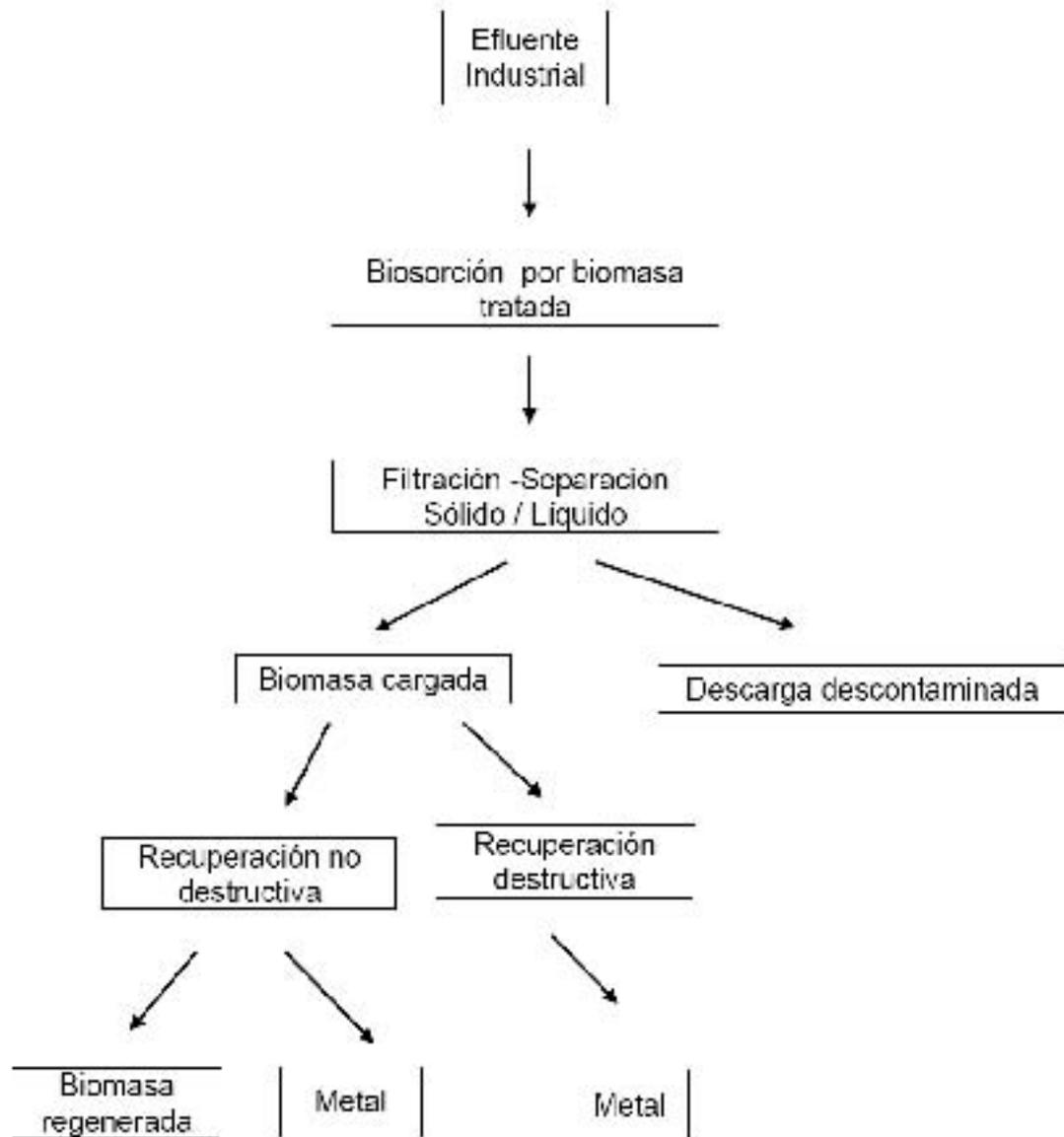
El esquema 1 nos muestra el interés para la aplicación de esta técnica de biosorción usando materiales adsorbentes para la extracción de iones de metales pesados de efluentes industriales todo esto debido a la abundancia y bajo costo de la materia prima al encontrarse en grandes cantidades.

La fuente para estos materiales puede encontrarse en desechos de agricultura, procesos de fermentación o uso de algas marinas.

Los costos de estos productos pueden aumentar principalmente debido al procedimiento de preparación pero aún así es relativamente bajo.

En esta técnica la biomasa extrae metales del efluente industrial contaminado; luego por filtración sólido/líquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera podremos recuperar el metal aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta última la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción.

ESQUEMA 1. BIOSORCIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASAS²¹



Este proceso depende de las interacciones de los iones de metales pesados con el material biosorbente. Sin embargo, casi todos los estudios de biosorción reportados han estado basados en solución.^{5, 6,13}

El estudio de la biosorción de los iones metálicos, es afectado considerablemente por la naturaleza del biosorbente. Los iones capaces de ser polarizados son biosorbidos en la superficie de moléculas polares o iones es por ello que frecuentemente la adsorción iónica es llamada adsorción polar.¹⁴

Para iones de la misma valencia el ión de mayor radio muestra máxima adsorción porque este ión es muy bien polarizable y consecuentemente capaz de ser atraído por la superficie de iones o moléculas polares, además estos iones de mayor radio tienen menor capa de solvatación lo cual les permite interactuar más fácilmente con los centros activos del biosorbente.^{8,15}

La búsqueda de mejores biosorbentes, selectividad del metal y capacidad de biosorción ha sido un esfuerzo continuo en los últimos 22 años.

La capacidad de biosorción de algunos biosorbentes varía y éstos pueden ser vistos en recientes trabajos que han sido llevados a cabo usando organismos macroscópicos.

La aplicación industrial de la biosorción ha estado dirigida principalmente hacia los sistemas microbianos. Los microorganismos tales como bacterias, levaduras y hongos pueden incorporar y acumular metales pesados y compuestos organometálicos de su medio externo con alta eficiencia.^{15, 16,17}

Existen una gran variedad de mecanismos tanto fisiológicos como fisicoquímicos que, en la práctica, son difíciles de distinguir. Por eso todos estos procesos se denominan biosorción, aunque es mucho más apropiado usar este término en relación con aquellos procesos que son independientes del metabolismo.¹⁸

En este caso hay ligandos en la superficie celular (paredes celulares, polisacáridos extracelulares, pigmentos y otros materiales como grupos sulfidrido, carboxilo e

hidroxilo) que forman complejos de naturaleza iónica o covalente con los metales. Este tipo de proceso puede tener lugar tanto en células vivas como muertas y puede ser un proceso rápido.⁹

Para llevar a cabo el proceso de biosorción, el biosorbente es expuesto a la concentración inicial del metal por un período de tiempo, el estado de equilibrio es el estado predominante para la biosorción del sistema examinado, la concentración final tiene que ser determinada cuando se comparan las concentraciones en el equilibrio.

Las concentraciones del metal por gramo de material biosorbente pueden ser adsorbidos en un período de tiempo corto sobre la exposición de la biomasa o material adsorbente a soluciones diluidas del metal.

Todo ello puede ser útil en el desarrollo de procesos industriales para la disminución de la concentración de metales en aguas residuales.¹⁹

4.4.1 FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.

Los siguientes factores afectan el proceso de biosorción:

1. Peso de biosorbente.
2. El pH de la solución.
3. Concentración de metales en solución.
4. Aniones o cationes presentes en la solución.
5. Velocidad de agitación.
6. Tiempo de contacto.

4.4.2 CINÉTICA DE BIOSORCIÓN.

Los modelos cinéticos describen el proceso desde el inicio del contacto soluto adsorbente hasta el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Al igual que en el estudio del equilibrio se determina la influencia de las características

fisicoquímicas del adsorbente, soluto y medio. Una vez identificado el biopolímero respecto a su peso molecular promedio, número de sitios activos, pKa y solubilidad, las características para el estudio cinético son seguidamente el tamaño de partícula, la porosidad, la concentración del medio, pH y para el proceso la velocidad de agitación.^{19, 20}

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción (ver figura 1):

a) Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.

b) Difusión externa: Desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente.

c) Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.

d) Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

El paso a) solamente requiere la homogeneidad del medio mediante agitación suficiente y d) se considera instantáneo, así, la biosorción es controlada por mecanismos de difusión a partir de una velocidad mínima de agitación.

El análisis demuestra que los sitios activos son provistos por macromoléculas llamadas biopolímeros; las cuales ordenadas en capas confieren la adecuada condición a la membrana celular.

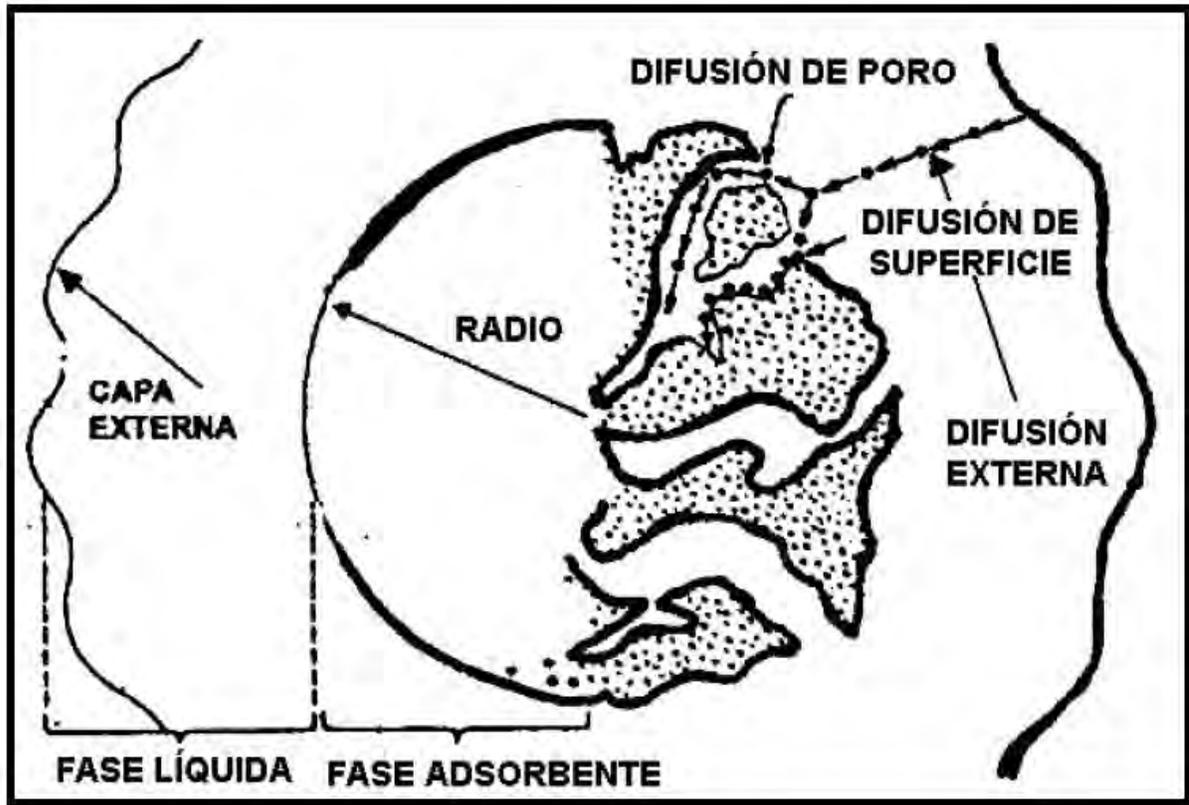


Fig.3 Mecanismo de difusión

4.4.3 EL EQUILIBRIO EN LOS PROCESOS DE BIOSORCIÓN

El caso del proceso de biosorción que se considera aquí es aquel en el cual están involucradas el adsorbente como fase sólida y el agua como la fase líquida que contiene a las especies disueltas (adsorbatos, generalmente iones de metales pesados).

El adsorbente tiene una alta afinidad por los iones que se encuentran en el agua, por esta razón los iones fácilmente se unen a los gránulos del adsorbente por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre los iones adsorbidos y los iones que se encuentran en la solución (que se

caracteriza a través de la concentración final o de equilibrio C_{eq}). El grado de afinidad del adsorbente con los iones de la solución determina la distribución de estos en la fase sólida y líquida. La cantidad de catión retenido por el adsorbente se determina a través de la ecuación 1²⁸:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{V(\text{L})(C_0 - C_{eq})(\frac{\text{mg}}{\text{L}})}{m(\text{g})} \quad (1)$$

Donde q representa la cantidad de catión, en mg, retenida por un gramo de adsorbente, V es el volumen de la solución que se ha tomado para realizar el proceso de biosorción, C_0 y C_{eq} son la concentración inicial y final (residual) respectivamente en mg/L y m es la masa de adsorbente usada en gramos.

La magnitud q se puede expresar también en otras unidades, tales como:

$$a) \quad q = \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{mg/g}}{\text{Peso(atómico) molecular}} \quad (15)$$

O

$$b) \quad q = \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{mmol/g}}{\text{valencia}} \quad (16)$$

4.4.4 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Como el proceso de adsorción es exotérmico, entonces es necesario mantener durante todo el proceso la temperatura constante. La isoterma de adsorción se obtiene graficando la cantidad de sustancia retenida q *versus* la concentración final o de equilibrio C_{eq} ^{25,28}.

4.5 POSIBILIDADES DE APLICACIÓN

4.5.1 Industrial

La biosorción tiene interés industrial porque elimina potencialmente a los metales pesados tóxicos procedentes de soluciones de residuos industriales de procesos metálicos y mineros, puede conducir a una destoxicación y cura de la descarga ambiental. Actualmente se vienen desarrollando nuevas técnicas para el tratamiento de este tipo de efluentes las cuales son viables y permiten la eliminación de estos contaminantes de manera efectiva.^{21, 22}

La capacidad de biosorción industrial depende de las capacidades de carga, selectividad del metal y eficiencias de adsorción, estas variables son importantes ya que de esa forma la recuperación del metal se hace más factible usando materiales biosorbentes; todo esto comparado con otras técnicas convencionales como la flotación y precipitación.²³

El mecanismo de biosorción también varía entre los elementos. Otro ejemplo interesante es la recuperación del oro procedente de sus menas usando un nuevo proceso combinado que incluye la disolución del oro elemental (Au⁰) y la oxidación a un complejo iónico: Au-ión cianuro, con la subsiguiente y simultánea biosorción de estos complejos disueltos de oro usando ciertos microorganismos. La liberación de cianuro por parte de ciertos microorganismos es utilizada para oxidar, disolver y biosorber oro. Los tratamientos de estas biomásas pueden llevar a recuperar elementos valiosos como Au, Ag, Pt.²⁴

4.5.2 Medio Ambiente

El interés en procesos de descontaminación se debe a que los metales pesados son considerados perjudiciales para el medio ambiente. Los valores límite para las emisiones de metales se van reduciendo de forma constante según la Organización Mundial de la Salud (OMS)^{41, 42}.

Una de las principales funciones de la OMS es “proponer reglamentos y hacer recomendaciones sobre problemas de salud en el nivel internacional”. En relación con el agua, el saneamiento y la higiene, esta función se realiza a través de “guías” normativas.

La Unión Europea (UE) establece un marco comunitario para la protección y la gestión del agua, por lo que la presente directiva tiene varios objetivos, concretamente la prevención y la reducción de la contaminación, la promoción del uso sostenible del agua, la protección del medio ambiente, la mejora de la situación de los ecosistemas acuáticos y la atenuación de los efectos de las inundaciones y de las sequías.

En México 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.

CUADRO 1. Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados.

Metal	Valor límite de aguas residuales (mg/L)	Valor límite de agua potable (mg/L)
Hg (*)	0.05	0.001
Cd (*)	0.2	0.003
Pb (*)	2.0	0.05
Ni	2.0	0.05
Cr (*)	2.0	0.05
Zn	5.0	2.0

(*)Metal tóxico, sumamente perjudicial según la OMS.

4.6 POLÍMEROS NATURALES

Son los que se producen en las reacciones bioquímicas naturales de animales y plantas, tales como proteínas, carbohidratos y polisacáridos (almidón, glucósidos). Muchos de estos componentes tienen propiedades adsorbentes, coagulantes o floculantes y son usados por los nativos en forma empírica para clarificar el agua como pasa con la penca de la tuna o nopal (que se emplea en las sierras del Perú y México) o con las semillas del nirmalí (utilizado en la India)²³.

4.7 NOPAL

El nopal pertenece al género *Opuntia*, de la familia de las cactáceas (Cactaceae). Arbusto de unos 5 metros de altura, con tallo ramificado de color verde. Su crecimiento óptimo se da en zonas áridas y semiáridas, aunque puede desarrollarse en cualquier clima⁴⁴.

El nopal se le encuentra distribuido en México desde Baja California Norte hasta la península de Yucatán y preferentemente en todas las zonas áridas y semiáridas. Dadas las características morfológicas y fisiológicas que presenta esta planta, le permite soportar condiciones ambientales desde escasa precipitación hasta altas y bajas temperaturas, esta planta no necesita mayores cuidados en su cultivo. El género *Opuntia* se adapta fácilmente a las zonas áridas caracterizadas por condiciones secas, lluvias erráticas y tierras pobres sujetas a erosión, gracias a que se han desarrollado adaptaciones fenológicas, fisiológicas y estructurales con el fin de mantener su desarrollo en este ambiente adverso. La siembra de grandes superficies de nopaleras permite la recuperación y regeneración del suelo, además que en zonas mineras puede ser un gran biorremediador a la contaminación producida, a través de la fitorremediación, bioacumulación y biosorción, su siembra es de bajo costo económico lo cual representa una ventaja más en comparación con otras biomásas.

4.7.1 NOPAL (*Opuntia spp.*)

Todas las especies de nopal (*Opuntia spp.*) han desarrollado a través de la evolución, características morfológicas adaptadas a la escasa disponibilidad de agua, a las variaciones extremas de temperatura y, en general, a las diversas condiciones de las zonas áridas y semiáridas del país, a pesar de que algunas de estas especies han colonizado ambientes con mayor provisión de agua.

Algunos de estos caracteres " Xeromórficos" se relacionan directamente con la máxima eficiencia en la absorción y almacenamiento de agua, y otros parecen

tener importancia indirecta al evitar el excesivo calentamiento del sol o defender las partes blandas de predadores.

La succulencia es la principal característica morfológica de los nopales y de la mayoría de las cactáceas. Esta puede considerarse como el sello distintivo de su parte aérea (tallo, flores y frutos) y resulta de la proliferación celular masiva de ciertos tejidos parenquimatosos, asociada a un aumento en el tamaño de las vacuolas y a una disminución de los espacios intercelulares.

Este fenómeno permite a los órganos de estas plantas acumular grandes cantidades de agua en forma muy rápida durante los breves períodos de humedad y, por otra parte, las formas esféricas o succulentas representan los cuerpos más eficientes para evitar la evapotranspiración⁴⁴.

4.8 METALES PESADOS

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta y cierta toxicidad, aunque muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales para el ser humano. 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”. Por otra parte la industria extractiva se ha caracterizado por la generación de pasivos ambientales, los cuales son grandes depósitos de material de desecho que las empresas minero- metalúrgicas prefieren abandonar antes de enfrentar el alto costo financiero que significa su tratamiento para estabilizarlos. Entre otros, es bien conocido el daño provocado al medio ambiente por el drenaje ácido que se generan en las presas de jales. Tradicionalmente éstos residuos han sido tratados con procesos químicos los cuales no siempre resuelven el problema ya que lo trasladan a la disposición del producto final, lodos contaminados y mezclados con precipitados metálicos.

4.8.1 PLOMO Pb (II)

El plomo, de símbolo Pb, es el elemento químico de número atómico 82. Se trata de 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 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) y la cerusita (carbonato de plomo, PbCO₃). El plomo es uno de los cuatro metales que tiene un mayor efecto dañino sobre la salud humana.

4.8.1.1 Efectos ambientales del Plomo

La concentración de plomo soluble en aguas naturales es muy baja, puesto que forma sales insolubles con varios aniones. A pH neutros-ácidos, la adsorción sobre partículas minerales y orgánicas es el principal mecanismo de eliminación de plomo en las aguas naturales. En medios alcalinos, el plomo precipita como carbonato, mientras que en medios reductores se forman sulfuros insolubles. Sin embargo, el plomo manifiesta una elevada toxicidad cuando se dispersa por el medio ambiente, lo cual es una función de su movilidad que, a su vez, depende de su especiación. Por ejemplo, el plomo es tóxico en su forma catiónica, por su capacidad de complejarse con grupos -SH de enzimas y porque presenta toxicidad cuando forma compuestos metilados, tal como se ha indicado anteriormente.

4.8.1.2 Efectos del Plomo sobre la salud

Las comidas 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 plomo³⁴.

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 es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

4.8.2 CADMIO Cd (II)

El cadmio es un elemento químico de número atómico 48 situado en el grupo 12 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Cd. 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. El cadmio es miembro del grupo IIB (zinc, cadmio y mercurio) en la tabla periódica, y presenta propiedades químicas intermedias entre las del zinc metálico en soluciones ácidas de sulfato.

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.

4.8.2.1 Efectos ambientales del Cadmio

Una entrada importante de cadmio proviene de la aplicación de fertilizantes de fosfato en el suelo. En este medio, el cadmio es absorbido por las plantas, debido a su semejanza con el zinc, y así ejerce su acción tóxica. Cuando entra en el suelo, el cadmio se muestra bastante móvil y se distribuye uniformemente a lo

largo del perfil del suelo. Se puede encontrar a distintas profundidades y en distinta forma molecular: a) ocupando sitios de intercambio catiónico en la fracción arcillosa (silicatos laminares, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, etc.) y húmica, b) adsorbido o coprecipitado junto con óxidos e hidróxidos, c) precipitado como carbonato en suelos a pH superior a 7, d) precipitado como sulfuro en suelos reductores, e) adsorbido específicamente al material húmico formando quelatos estables, y , finalmente, f) en la disolución del suelo en medios neutros-ácidos, formando acuocomplejos o complejos de coordinación con otros aniones, como el ión Cl^- .

4.8.2.2 Efectos del Cadmio sobre la salud

La toma por los humanos de Cadmio tiene lugar mayormente a través de la comida. Ejemplos son patés, champiñones, mariscos, mejillones, cacao y algas secas. Una exposición a niveles significativamente altas ocurren cuando la gente fuma. El humo del tabaco transporta el Cadmio a los pulmones. Cuando la gente respira el Cadmio este puede dañar severamente los pulmones. Esto puede incluso causar la muerte. 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
- Desordenes psicológicos
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

4.8.3 COBRE Cu (II)

El cobre, de símbolo Cu (del latín *cuprum*), es el elemento químico de número atómico 29. Se trata de un metal de transición de color rojizo y brillo metálico que, junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre,

caracterizada por ser los mejores conductores de electricidad. Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos.

El cobre forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

Fue uno de los primeros metales en ser utilizado por el ser humano en la prehistoria. El cobre y su aleación con el estaño, el bronce, adquirieron tanta importancia que los historiadores han llamado edad del cobre y edad del bronce a dos periodos de la Antigüedad. Aunque su uso perdió importancia relativa con el desarrollo de la siderurgia, el cobre y sus aleaciones siguieron siendo empleados para hacer objetos tan diversos como monedas, campanas y cañones. A partir del siglo XIX, concretamente con la invención del generador eléctrico en 1831 por Faraday, el cobre se convirtió de nuevo en un metal estratégico, al ser la materia prima principal de cables e instalaciones eléctricas.

El cobre posee un importante papel biológico en el proceso de fotosíntesis de las plantas, aunque no forma parte de la composición de la clorofila. El cobre contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunológico y huesos y por tanto es un oligoelemento esencial para la vida humana³⁴.

4.8.3.1 Efectos ambientales del Cobre

Las actividades mineras pueden provocar la contaminación de ríos y aguas subterráneas con cobre y otros metales durante su explotación así como una vez abandonada la minería en la zona. El color turquesa del agua y las rocas se debe

a la acción que el cobre y otros metales desarrollan durante su explotación minera³⁴. La mayoría de los compuestos del cobre se depositarán y se enlazarán tanto a los sedimentos del agua como a las partículas del suelo. Compuestos solubles del cobre forman la mayor amenaza para la salud humana. Usualmente compuestos del cobre solubles en agua ocurren en el ambiente después de liberarse a través de aplicaciones en la agricultura.

4.8.3.2 Efectos del Cobre sobre la salud

El cobre puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire. Debido a que absorbemos una cantidad eminente de cobre cada día por la comida, bebiendo y respirando. La absorción del cobre es necesaria, porque el cobre es un elemento traza que es esencial para la salud de los humanos. Aunque los humanos pueden manejar concentraciones de cobre proporcionalmente altas, mucho cobre puede también causar problemas de salud.

Las concentraciones del cobre en el aire son usualmente bastante bajas, así que la exposición al cobre por respiración es descartable. Pero gente que vive cerca de fundiciones que procesan el mineral cobre en metal pueden experimentar esta clase de exposición.

La gente que vive en casas que todavía tiene tuberías de cobre están expuestas a más altos niveles de cobre que la mayoría de la gente, porque el cobre es liberado en sus aguas a través de la corrosión de las tuberías.

La exposición profesional al cobre puede ocurrir. En el Ambiente de trabajo el contacto con cobre puede llevar a coger gripe conocida como la fiebre del metal. Esta fiebre pasará después de dos días y es causada por una sobre sensibilidad.

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte. Si el cobre es cancerígeno no ha sido determinado aún.

MATERIALES Y METODOS

5. MATERIALES Y METODOS

5.1. Material de origen biológico

- Biomasa Nopal (*Opuntia spp.*)

5.2. Materiales de Laboratorio

- Matraces Aforados de vidrio.
- Vasos de precipitados.
- Matraces Erlenmeyer.
- Pipetas volumétricas.
- Probetas.
- Embudos de vidrio.
- Buretas.
- Vidrios de reloj.
- Pizeta.
- Espátula de acero inoxidable.
- Papel filtro Whatman N 40.
- Cinta de pH.

5.3. Reactivos:

- Solución de NaOH 0.01 M
- Solución de HCl 0.05 M
- Solución de HCl 0.01 M
- Solución reguladora de biftalato marca J.T. Baker, pH 4(código color rojo)
- Solución reguladora de sulfato marca J.T. Baker, pH 7(código incoloro)
- Solución de Pb (II), Cd (II), Cu (II) 100, 200, 300, 400,500 ppm
- Agua desionizada

5.4. Equipos:

- Espectrómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo 3100.
- pH metro marca Cole Parmer modelo microcomputer pH visión 05669-20.
- Parrilla de agitación magnética marca Thermolyne modelo Nuova II.
- Balanza analítica marca Mettler modelo AE240.
- Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6400.

5.5. MÉTODOS

- Técnica de Absorción Atómica:
- Microscopía Electrónica de barrido.

METODOLOGÍA

6. METODOLOGÍA

En éste trabajo se realizaron pruebas de biosorción de Cu, Pb y Cd, utilizando como biomasa Nopal (*Opuntia spp.*) y poniéndola en contacto con una solución rica en catión metálico bajo agitación constante, para favorecer la adsorción de éste, variando el pH, el tiempo de contacto, el peso del biosorbente y la concentración de catión metálico a una temperatura constante, durante 24 hrs de iniciado el proceso para asegurar alcanzar el estado de equilibrio.

6.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Se prepararon soluciones de Pb (II), Cd (II) y Cu (II) de 100, 200, 300, 400 y 500 ppm respectivamente, así como también se prepararon soluciones de HCl y NaOH de concentración 0.01M.

6.2. PREPARACIÓN DE LA BIOMASA

6.2.1. Recolección.

La recolección de la biomasa (Nopal, *Opuntia spp.*) se realizó en la zona de Mineral de Pozos en el estado de Guanajuato. Esta especie de nopal se recolectó en esta zona debido a que es una zona minera, con el fin de evitar distorsiones con los resultados al ser muestras de distintas zonas. Al habitar una zona minera es posible que la biomasa contenga ya algunos metales en su composición.

6.2.2. Lavado

Una vez colectada la biomasa, se lavó con agua desionizada con el fin de eliminar posibles residuos contaminantes u otros elementos como la tierra, ésto para evitar errores en los resultados obtenidos.

6.2.3. Secado

El secado de la biomasa de nopal se hizo en una estufa a una temperatura alrededor de 45 °C durante una semana para eliminar la humedad ya que para cuantificar el proceso de adsorción se requiere preferentemente de biomasa seca.

6.2.4. Pulverizado

El pulverizado de la biomasa se realizó con un mortero para homogenizar el tamaño de partícula hasta llegar a un tamaño de $180 \pm 250 \mu\text{m}$ (100% malla 80).

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

6.3.1. CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE

Para determinar las propiedades ácido-base de la biomasa se hicieron titulaciones potenciométricas, las cuáles consistieron en poner en contacto 0.2 g de biomasa con 50 ml de agua desionizada, adicionándole volúmenes exactos de 1 ml de HCl 0.01M o NaOH 0.01M cada 2 minutos y registrando el valor del pH después de cada adición, homogenizando la solución mediante agitación constante.

6.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Con la finalidad de conocer su morfología y composición química cualitativamente, se hicieron estudios de MEB para la biomasa seca sola, es decir sin haber estado en contacto con las soluciones ricas en cationes, para hacer un comparativo con aquellas muestras de biomasa que sí hayan estado en contacto con las soluciones ricas en cationes metálicos.

6.4. PRUEBAS DE BIOSORCIÓN.

Las pruebas de biosorción consistieron en poner en contacto 50ml de solución conteniendo 100, 200, 300, 400 y 500 ppm de catión metálico con 0.2g de biomasa seca durante 24 hrs. La cuantificación del proceso de biosorción de los metales mencionada se realizó determinando la concentración en la solución residual con la previa separación de fases por filtración por Espectroscopía de Absorción Atómica por el método de curva de calibración.

6.4.1. EFECTO DEL pH

El efecto del pH se estudió ajustando a diferentes valores el pH de una solución de 50 ml de concentración de 400 mg/L en catión metálico, una vez ajustado el pH se le agregaron 0.2g de biomasa para cada valor de pH, manteniéndose bajo agitación constante a 200 rpm durante 24 horas a una temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, para que el sistema alcanzara el equilibrio. Transcurrido ese tiempo se filtraron y se separaron las fases líquida y sólida, para analizar por absorción atómica y determinar a qué valores de pH se obtuvo la mejor adsorción.

6.4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

El estudio se realizó poniendo en contacto 50 ml de solución de catión metálico de concentración de 100 ppm y 0.2g de biomasa. Se tomaron muestras con una frecuencia periódica de tiempos desde el tiempo cero hasta el tiempo de 24 horas bajo agitación constante, para determinar la concentración residual de los cationes en función del tiempo. La determinación de las concentraciones en el equilibrio se realizó con la técnica de Absorción Atómica por el método de curva de calibración.

6.4.3. PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS EN FUNCIÓN DE PESOS DE BIOSORBENTE Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE CATIONES.

Esta prueba se realizó en función de la concentración con 50mL de solución de catión metálico de 500, 300, 200 y 100 ppm, ajustando el pH a un valor de 5.0 con HCl 0.05M y agregando a cada solución 0.2g de biomasa. El mismo procedimiento se realizó tomando otras masas de nopal (*Opuntia spp.*) (0.15, 0.1 y 0.05 g) y agregándosele a cada Erlenmeyer respectivamente. Todas las muestras se mantuvieron bajo agitación constante de 200 rpm con un tiempo de 24 hrs y una temperatura constante de 24 +/- 1°C. Se separaron las fases por filtración y las soluciones residuales se analizaron por absorción atómica.

6.4.4. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

Por experiencia anterior se determinó que el peso óptimo de biosorbente fue de 0.2g los cuales se agregaron a 50mL de solución de diferentes concentraciones de catión metálico, 500, 400, 300, 200 y 100 ppm respectivamente, ajustando el pH de cada solución a un valor de 5.0 con HCl 0.05 M. Todas las muestras se mantuvieron bajo agitación constante de 200 rpm con un tiempo de 24 hrs y una temperatura constante de 24 +/- 1 °C. Se separaron las fases por filtración y las soluciones residuales se analizaron por absorción atómica.

6.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.5.1. ABSORCIÓN ATÓMICA

Las soluciones residuales se enviaron a análisis químico para ser analizadas y cuantificar la concentración de plomo, cadmio y cobre, utilizando el método de curva de calibración.

6.5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La biomasa cargada se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido para determinar la presencia de metal presente en ésta. El estudio se hizo para determinar la presencia inicial de los cationes en la biomasa, y corroborar la adsorción de los cationes por la misma, además de observar si éstos se depositan sólo en la superficie o en el interior de la biomasa. Una vez realizada la biosorción y transcurrido el tiempo de equilibrio. Se separaron las fases por filtración y se observó en el microscopio una muestra de biomasa sola, es decir, sin haber estado en contacto con cationes metálicos, así como, biomasa que estuvo en contacto con cationes de plomo, cadmio y cobre individualmente y biomasa en contacto con una mezcla de los tres cationes en proporciones iguales y a una misma concentración.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos se determinaron en base a la caracterización de la biomasa de Nopal (*Opuntia spp.*) mostrando sus características ácido–base, determinando los grupos funcionales presentes en la biomasa, también se muestran los resultados de las pruebas de biosorción para determinar la cinética del proceso de biosorción, el pH, peso de biosorbente y concentración de catión metálico, por medio del análisis químico por absorción atómica y por microscopía electrónica de barrido.

7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA

7.1.1. CARACTERÍSTICAS ÁCIDO–BASE

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

Tabla 1. Valores de pH del agua desionizada con y sin biomasa.

pH inicial (Agua Desionizada)	pH final (Agua Desionizada + biomasa)
5.0	6.3

Titulación Ácida

Los resultados de la titulación ácida, en la figura 4, muestran que al aumentar el volumen de HCl adicionado, disminuye el valor del pH como era de esperarse.

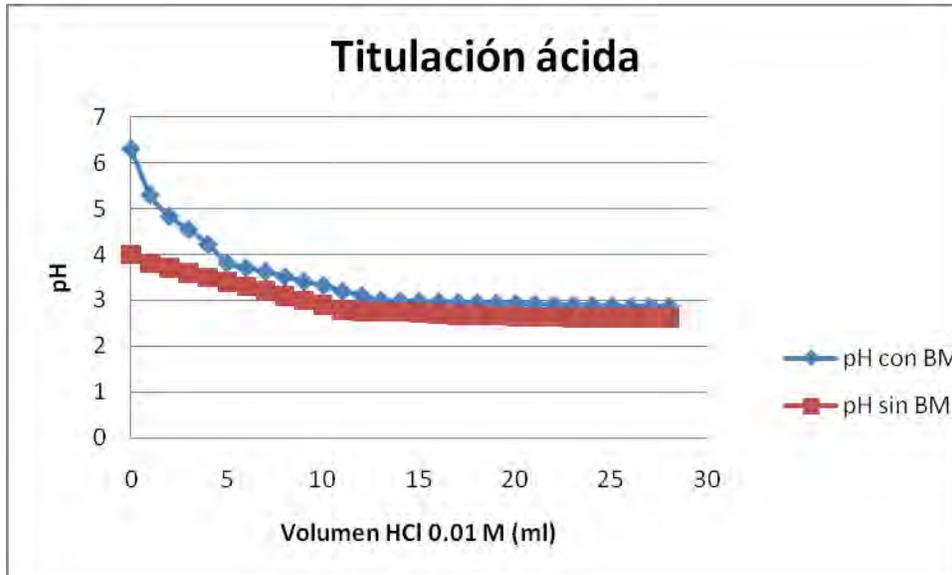
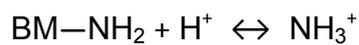


Figura 4. Evolución de pH en titulaciones ácidas de H₂O destilada con y sin BM con HCl 0.01M.

Como se puede observar en la figura 4 las curvas de titulación de H₂O destilada con biomasa y sin biomasa no son iguales, la curva con biomasa presenta valores de pH más altos que la curva sin biomasa, lo cual indica que la biomasa consume H⁺ es decir que ésta se comporta como una base y la posible reacción es la siguiente:



Titulación Básica

Los resultados de la titulación básica, en la figura 5, muestran también como era de esperarse, que al aumentar el volumen de NaOH adicionado, aumenta el valor del pH.

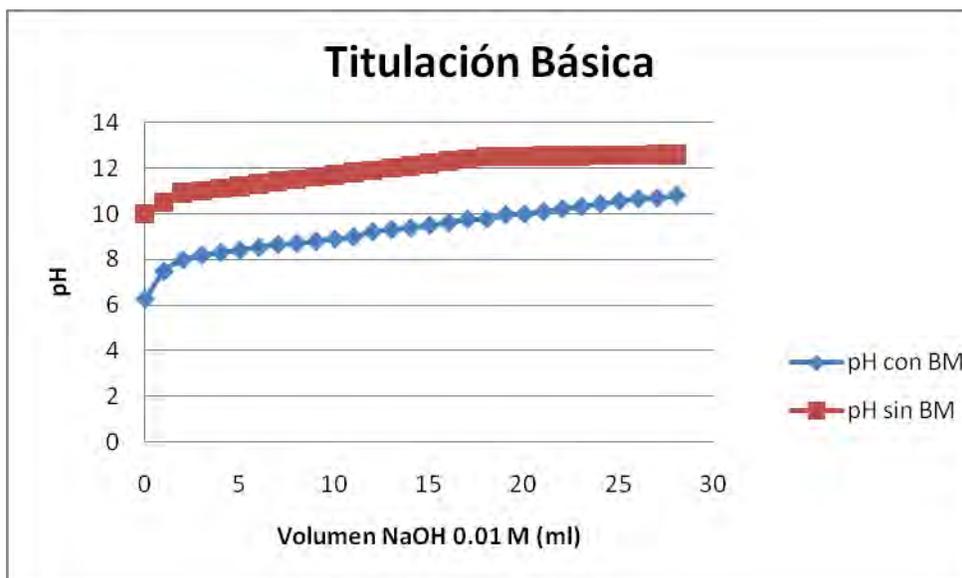


Figura 5. Evolución de pH en titulaciones básicas de H₂O destilada con y sin BM con NaOH 0.01M.

La figura 5 también muestra diferencia entre las curvas de titulación de H₂O destilada con biomasa y sin biomasa, aquí observamos que la curva con biomasa presenta pH menores que la curva sin biomasa, esto se debe a que la biomasa libera 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 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 éstos determinar los probables grupos funcionales que están presentes en la biomasa por comparación

buscando los grupos funcionales con pKa semejante al determinado en la literatura⁴⁰. Los resultados se muestran en la (tabla 2).

Tabla 2. Determinación de Grupos Funcionales en la biomasa de Nopal (*Opuntia* spp.) de acuerdo a los valores de pKa experimentales⁴⁰.

Punto de inflexión (pH)	pKa	Grupo funcional	Fórmula
3.94	3.9	Ácido oxálico	HCOO-COOH
4.8	4.92	Ácido acético	CH ₃ COOH
7.5	7.23	Ácido Carbónico	HOCOOH
8.15	8.1	Amonio	NH ₃

Los resultados anteriores comprueban la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos en la biomasa; como ácido oxálico, ácido acético, ácido carbónico y amonio.

7.2. PRUEBAS DE ADSORCIÓN PARA Pb (II), Cd (II) y Cu (II)

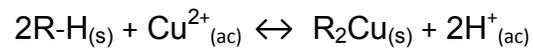
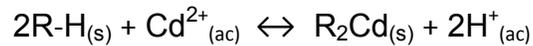
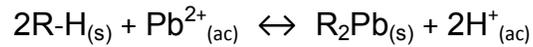
Una vez determinadas las características ácido-base, así como los grupos funcionales de la biomasa, se hicieron las pruebas de adsorción para poder conocer la cantidad de metal retenido por la biomasa. La cantidad de catión retenido por el adsorbente se determina a través de la siguiente ecuación:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{V(\text{L})(C_0 - C_{\text{eq}})\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{m(\text{g})}$$

Donde q representa la cantidad de catión, en mg, retenida por un gramo de adsorbente seco, V es el volumen de la solución que se ha tomado para realizar el

proceso de biosorción, **Co** y **Ceq** son la concentración inicial y final (residual) respectivamente en mg/L y **m** es la masa de adsorbente usada en gramos.

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



La biomasa intercambia H^+ por cationes.

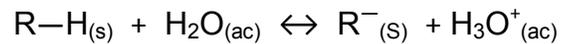
7.2.1. EFECTO DEL pH

La capacidad de biosorción para plomo, cadmio y cobre es sensible al pH debido a que es este un parámetro que afecta la biosorción de los iones en solución como consecuencia de las propiedades ácido—base de la biomasa. Cabe mencionar que a valores de pH menores a 3.6 la capacidad de adsorción no es muy efectiva, mientras que en el rango de pH de 4.5 a 5.53 la capacidad de biosorción de Plomo, Cadmio y Cobre se incrementa rápidamente.

La capacidad de biosorción de Plomo, Cadmio y Cobre aumenta con el incremento del pH en la solución. Este incremento de la capacidad de biosorción se aprecia desde un pH de 4.5 a 5.53, alcanzándose la máxima capacidad de biosorción en ($q_{max} = 39.39$ mg Pb/g a un pH de 4.82), ($q_{max} = 16.7$ mg Cd/g a un pH de 4.82) y ($q_{max} = 46$ mg Cu/g a un pH de 4.52), esto se observa en las Figuras 6, 7 y 8.

A pH menor a 3.9 predomina la forma ácida de la biomasa por lo que el equilibrio de disociación se encuentra desplazado hacia la izquierda, lo que explica el bajo rendimiento de la adsorción.

A pH mayor a 3.9 predomina la forma básica de la biomasa, es decir el equilibrio se encuentra desplazado a la derecha, lo que explica el mayor rendimiento de adsorción.



Lo mismo sucede para los equilibrios correspondientes a los demás valores de pka determinados. Sin embargo la adsorción en medio neutro y ligeramente básico no se ve afectada por los precipitados de los hidróxidos, probablemente debido a la formación de complejos solubles del catión con especies ligantes provenientes de la biomasa.

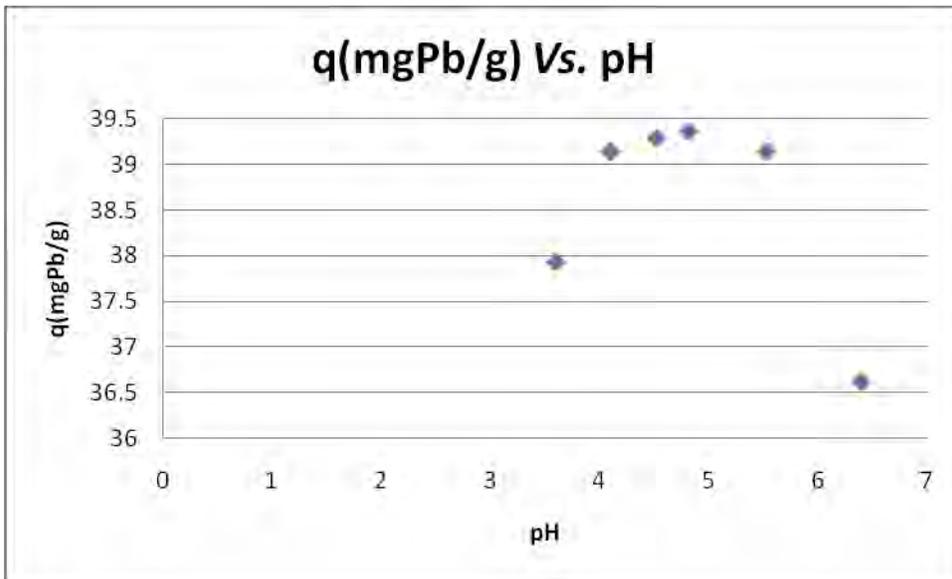
Ya que de acuerdo a los valores de pks (pks $Pb(OH)_2$ =15.7, pks $Cd(OH)_2$ =13.8 y pks $Cu(OH)_2$ =6.8), los hidróxidos precipitarán alrededor de pH 12.05,12.08 y 12.23 respectivamente.

La pared celular del nopal contiene una cadena de grupos funcionales, ácidos débiles, principalmente grupos carboxílicos y esto implica que el tipo y estado iónico de los grupos funcionales de la pared celular determinen la magnitud de adsorción.

La biosorción depende de la disociación de estos grupos carboxílicos, por lo tanto a bajos valores de pH (3-4) los ligandos de las paredes celulares pka (3.9) estarían asociados con los iones hidronio (H_3O^+) que restringen el acceso a los ligandos de los iones metálicos como resultado de fuerzas repulsivas, esta repulsión es fuerte a bajos valores de pH.

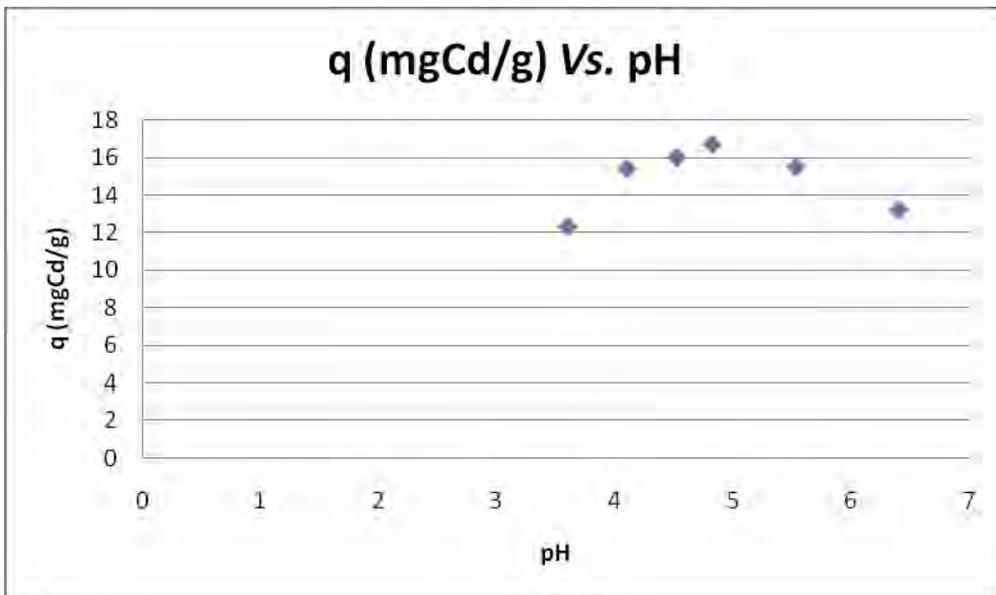
Por otro lado Cuando el pH se incrementa, más grupos funcionales están disociados pka (4.8) y se convierten en provechosos enlazantes de iones $Pb(II)$, $Cd(II)$ y $Cu(II)$ esto debido a que hay menos competencia de iones hidrógeno en la solución, donde se alcanza la máxima capacidad de biosorción.





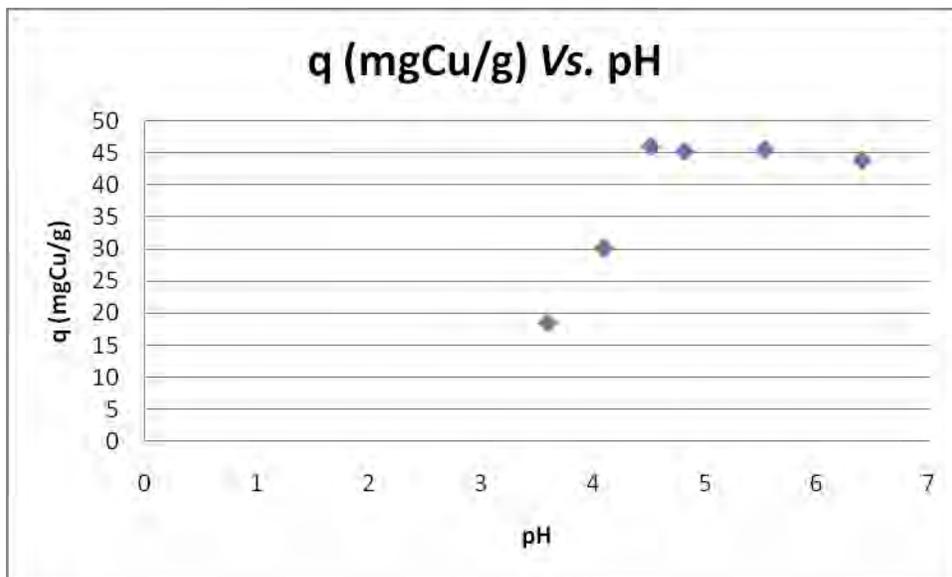
pH_{máx}=4.82
q_{max}=39.36

Fig. 6. Efecto del pH en la adsorción de Pb (II) en nopal (*Opuntia spp.*). Concentración inicial de Pb (II) de 400mg/L Vol. solución 0.05 L, 0.2 gramos de adsorbente y 24h de agitación.



pH_{máx}=4.82
q_{máx}=16.7

Fig. 7. Efecto del pH en la adsorción de Cd (II) en nopal (*Opuntia spp.*). Concentración inicial de Cd (II) de 400mg/L Vol. solución 0.05 L, 0.2 gramos de adsorbente y 24h de agitación.



pH_{máx}=4.52
q_{máx}=46

Fig. 8. Efecto del pH en la adsorción de Cu (II) en nopal (*Opuntia spp.*). Concentración inicial de Cu (II) de 400mg/L Vol. solución 0.05 L, 0.2 gramos de adsorbente y 24h de agitación.

7.2.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Se estudió la concentración de la solución de plomo, cadmio y cobre en función del tiempo (min), tomando muestras periódicamente desde el tiempo cero hasta alcanzar el equilibrio. En las figuras 9, 10 y 11 se puede apreciar que la adsorción de Plomo, Cadmio y Cobre ocurre dentro de los 200 min aproximadamente y manteniéndose la concentración constante durante los siguientes minutos, esto quiere decir que los grupos funcionales ya reaccionaron con los cationes y por tanto el tiempo ya no es factor para que el proceso siga ocurriendo.

El equilibrio fue alcanzado dentro de los 210-400 min aprox. donde no se observaron diferencias significativas en el perfil cinético mostrado en las figuras 9,10 y 11.

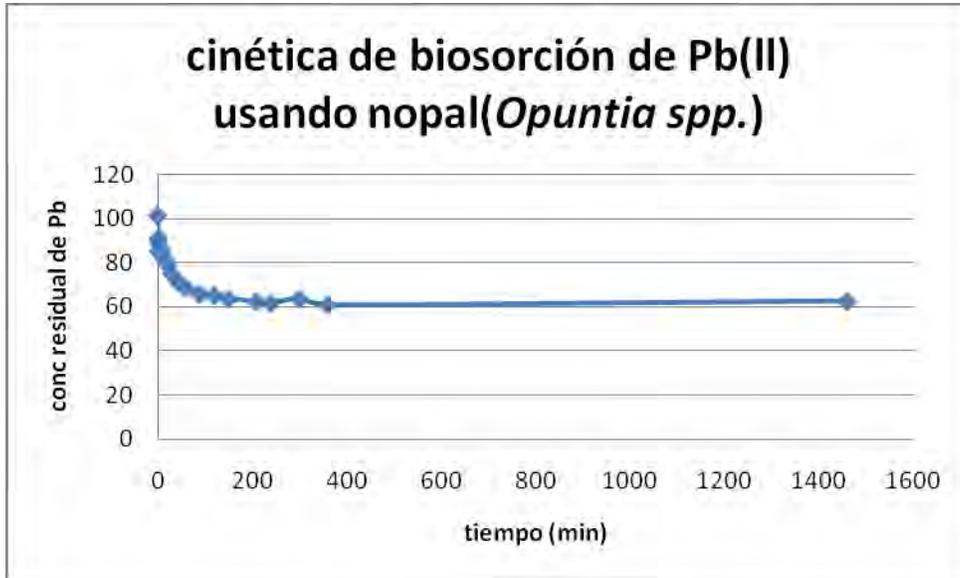


Fig 9. Cinética del proceso de adsorción de Pb (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a una concentración inicial de 100 mg/L, a 24 horas de agitación a un pH de 5.0

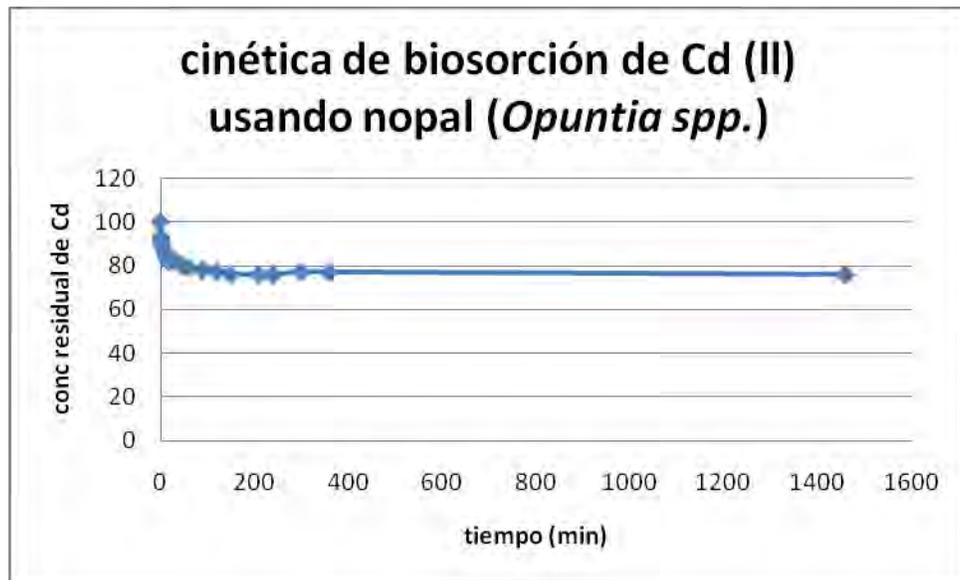


Fig 10. Cinética del proceso de adsorción de Cd (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a una concentración inicial de 100 mg/L, a 24 horas de agitación a un pH de 5.0

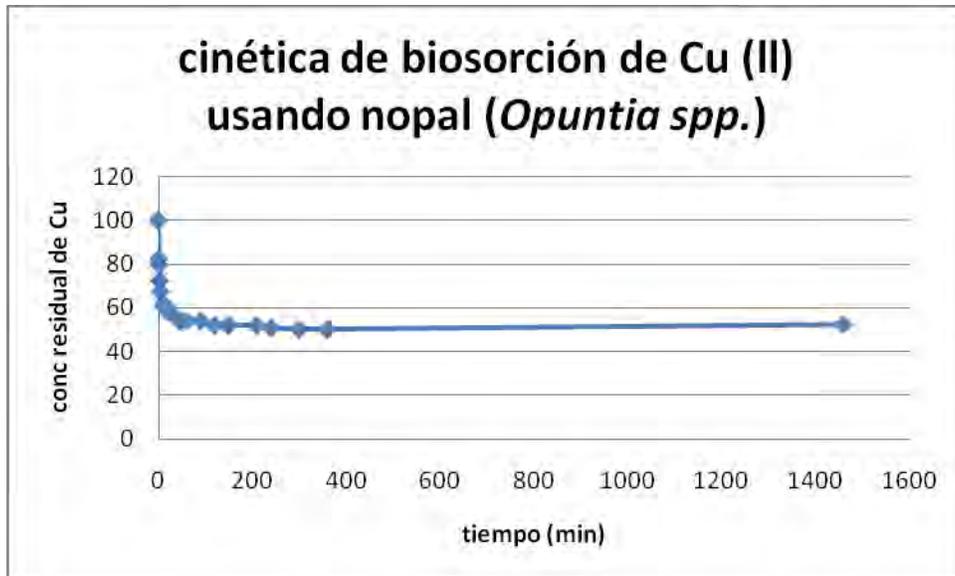


Fig 11. Cinética del proceso de adsorción de Cu (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a una concentración inicial de 100 mg/L, a 24 horas de agitación a un pH de 5.0

7.2.3. PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS EN FUNCIÓN DE PESOS DE BIOSORBENTE Y CONCENTRACIÓN INICIAL DE CATIONES.

En este proceso se mantuvo un pH 5.0 ya que los iones Plomo, Cadmio y Cobre se encuentran libres y es un óptimo pH para la adsorción, todos estos resultados se midieron cuantitativamente tomando en cuenta que los grupos funcionales son responsables del intercambio iónico.

Las Figuras 12,13,14 muestran las isotermas de equilibrio a diferentes concentraciones de Pb (II), Cd (II) y Cu (II), y diferentes pesos de material adsorbente tomando en cuenta el tamaño de partícula (100% malla 80).

En estas figuras se observa que a medida que aumenta el peso de bioadsorbente aumenta la biosorción de Pb (II), Cd (II) y Cu (II).

De acuerdo con los antecedentes estudiados el tamaño de partícula es favorable para el proceso de biosorción de los cationes por lo cual a menor tamaño de partícula, aumenta la capacidad de biosorción y aumenta la capacidad de formar enlaces con el bioadsorbente todo esto debido a que hay más superficie de

contacto y por lo tanto mayor reactancia. De acuerdo a la termodinámica observada en las gráficas 0.2g se considera el peso óptimo de bioadsorbente.

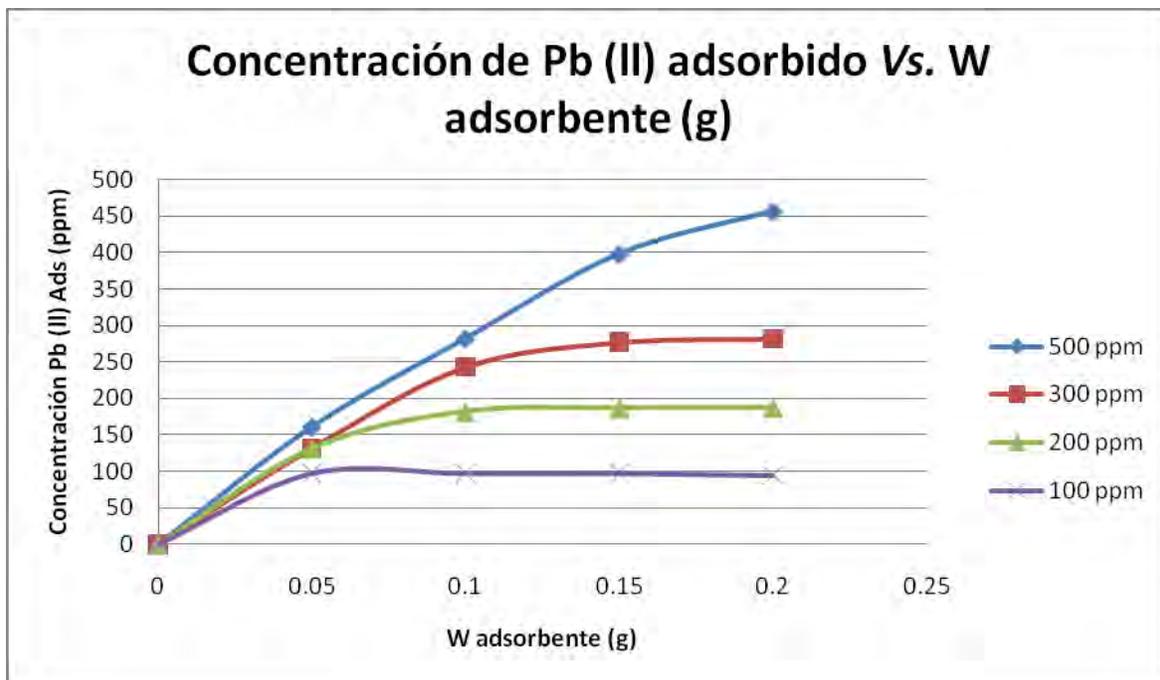


Fig. 12 Adsorción de Pb (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a diferentes pesos y concentraciones a pH = 5.0 Pb (II) ad = f (W adsorbente)

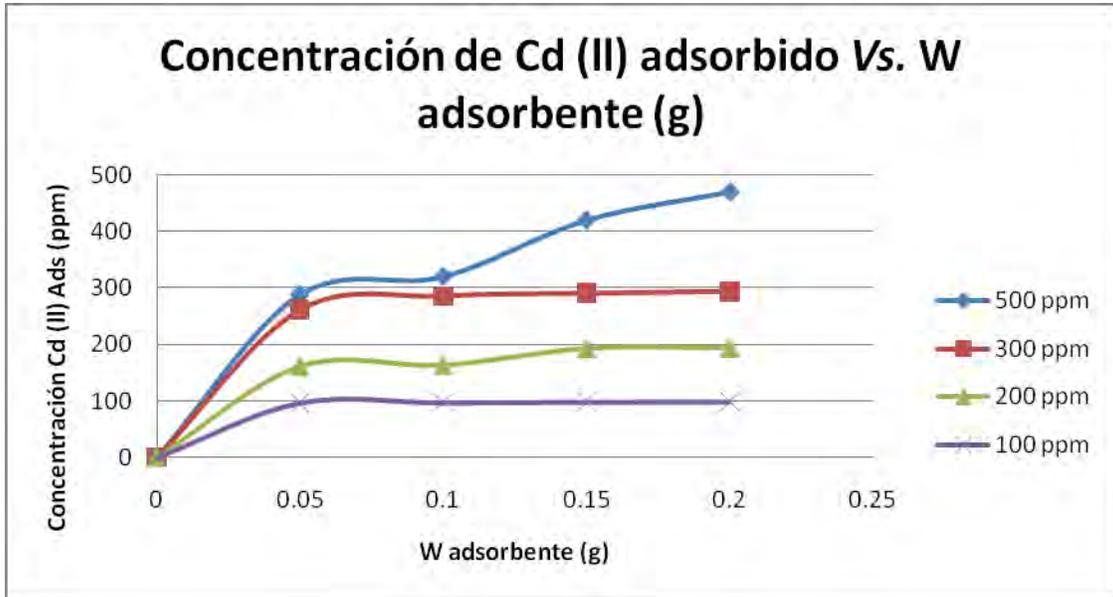


Fig. 13 Adsorción de Cd (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a diferentes pesos y concentraciones a pH= 5.0 $Cd(II)_{ad} = f(W \text{ adsorbente})$

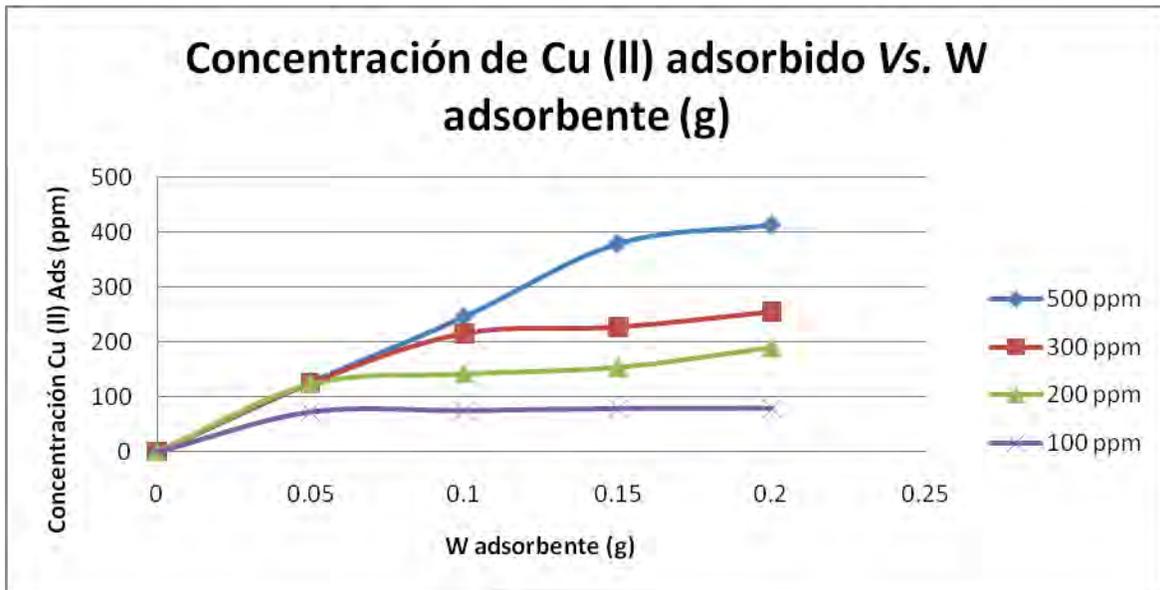


Fig. 14 Adsorción de Cu (II) en nopal (*Opuntia spp.*) a diferentes pesos y concentraciones a pH= 5.0 $Cu(II)_{ad} = f(W \text{ adsorbente})$

7.2.4. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

El caso del proceso de biosorción que se considera aquí es aquel en el cual están involucradas el adsorbente como fase sólida y el agua como la fase líquida que contiene a las especies disueltas (adsorbatos, generalmente iones de metales pesados).

El adsorbente tiene una alta afinidad por los iones que se encuentran en el agua, por esta razón los iones fácilmente se unen a los gránulos del adsorbente por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre los iones adsorbidos y los iones que se encuentran en la solución el cual se caracteriza a través de la concentración remanente o de equilibrio C_{eq} . El grado de afinidad del adsorbente con los iones de la solución determina la distribución de éstos en la fase sólida y líquida.

Aunque el proceso de adsorción es exotérmico, la temperatura se mantuvo prácticamente constante ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$). La isoterma de adsorción se obtiene graficando la cantidad de sustancia retenida q versus la concentración remanente o de equilibrio C_{eq} , esta relación se observa en las gráficas 15, 16 y 17.

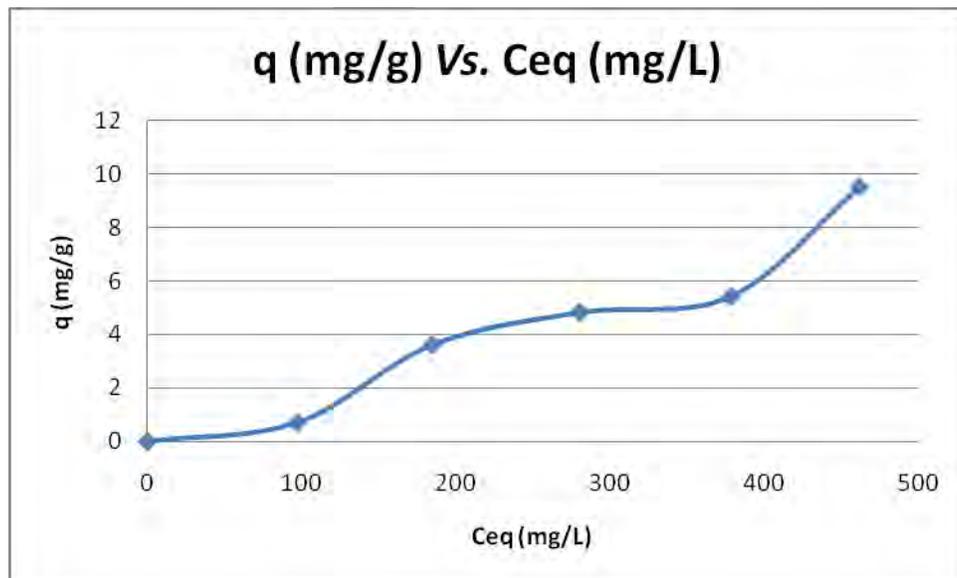


Fig. 15 Isotherma de adsorción de Pb (II) en 0.2 g de nopal (*Opuntia spp.*) (pH inicial 5.0 ± 0.2)

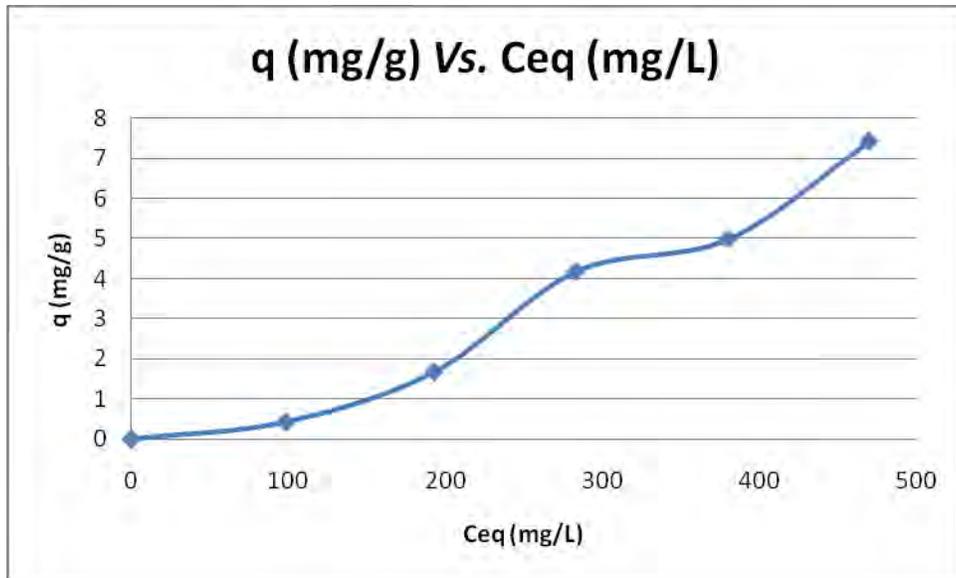


Fig. 16 Isotherma de adsorción de Cd (II) en 0.2 g de nopal (*Opuntia spp.*) (pH inicial 5.0± 0.2)

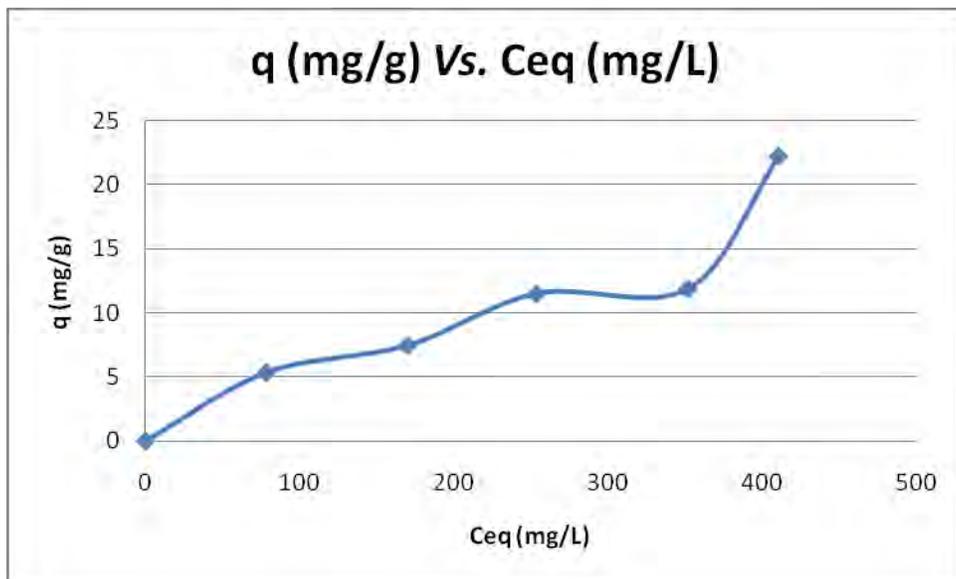


Fig. 17 Isotherma de adsorción de Cu (II) en 0.2 g de nopal (*Opuntia spp.*) (pH inicial 5.0± 0.2)

7.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

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

Si se toma como referencia la imagen de la biomasa natural (Figuras 18 y 19), se observa que en esa imagen casi no aparecen puntos blancos o brillantes indicadores de la presencia de metal y sin embargo para las imágenes de la biomasa que ya estuvo en contacto con el catión metálico, si se observan éstos, se corrobora que efectivamente hubo adsorción de metal. Además se muestran los resultados del microanálisis realizado por MEB—EDS, figura 20, con lo cuál se corrobora la ausencia de metales en la biomasa.

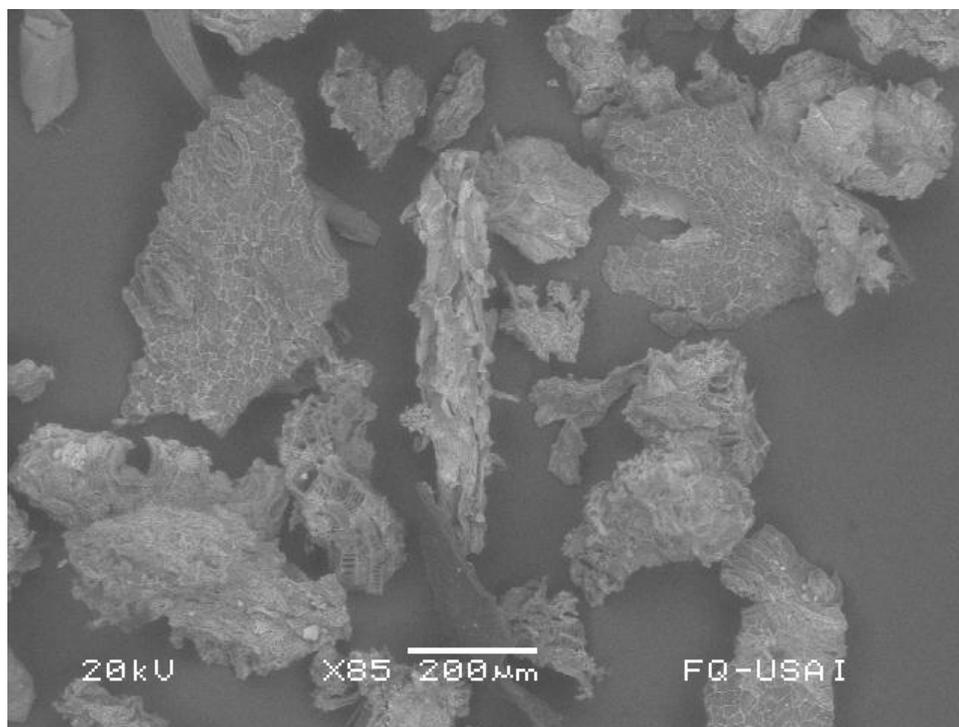


Figura 18. Micrografía electrónica de Biomasa natural a 85x

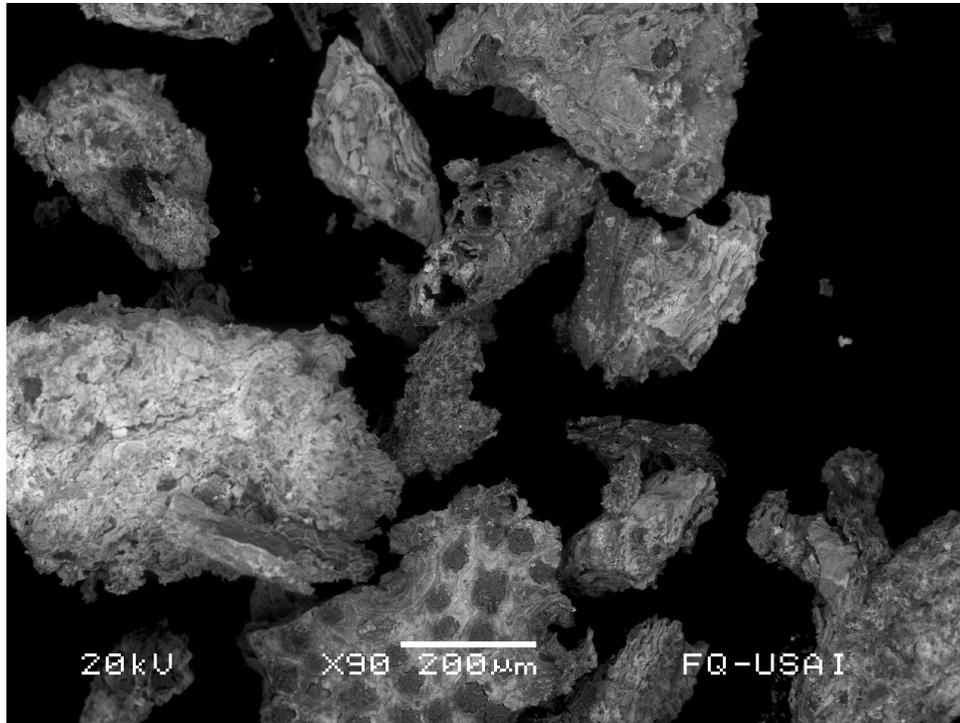


Figura 19. Micrografía Electrónica de la Biomasa natural a 90x

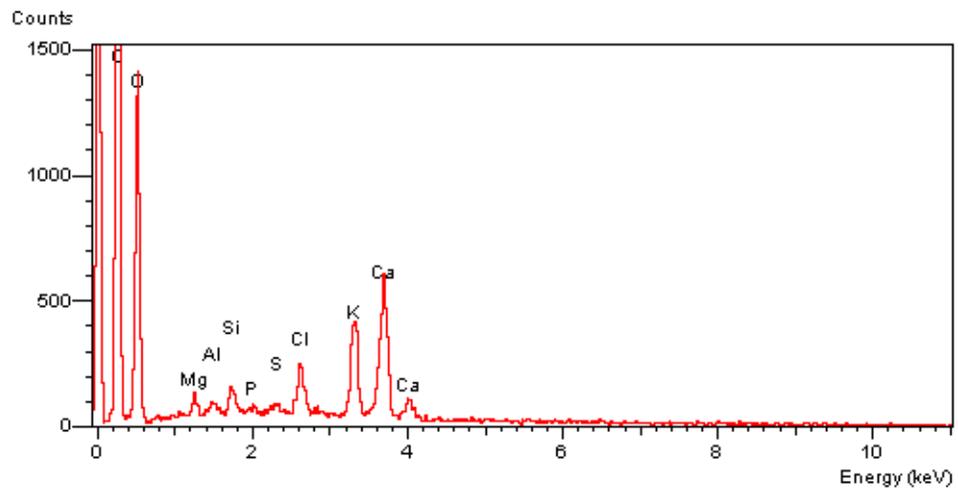


Figura 20. Microanálisis de la Biomasa natural

Se observa en el microanálisis hecho por el MEB figura 20 que en la biomasa no se detecta Pb, Cd o Cu en su composición química.

En las figuras 21, 23, 25, 27, 29 y 31 se observa una diferencia significativa en relación con las micrografías anteriores 18 y 19 que solo muestran a la biomasa en estado natural, es decir sin haber estado en contacto con las soluciones ricas en cationes metálicos. La diferencia de las micrografías 21, 23, 25, 27, 29 y 31 radica en que éstas presentan puntos blancos o precipitados brillantes en forma de cristales presentes en la biomasa, confirmando así que se llevó a cabo el proceso de biosorción con la retención de los cationes metálicos por parte de la biomasa en su estructura. Por otra parte con las micrografías 21, 23, 25, 27, 29 y 31 podemos observar la distribución de los cristales metálicos en la biomasa y con los microanálisis comprobar su identidad y la cantidad de todos ellos, es decir para el Pb, Cd y Cu.

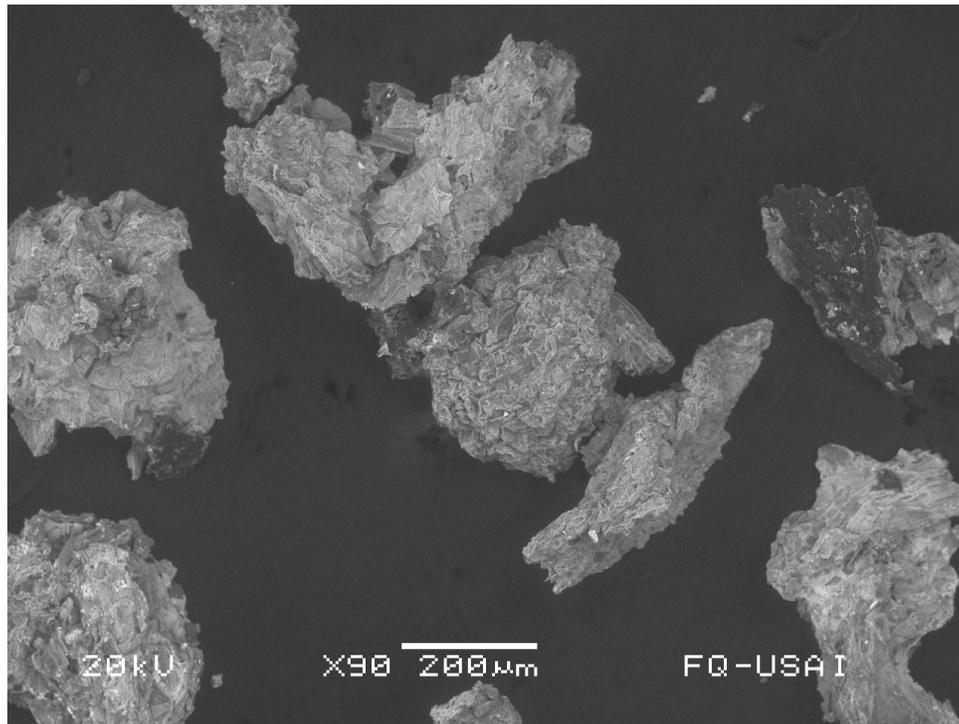


Figura 21. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a 90x

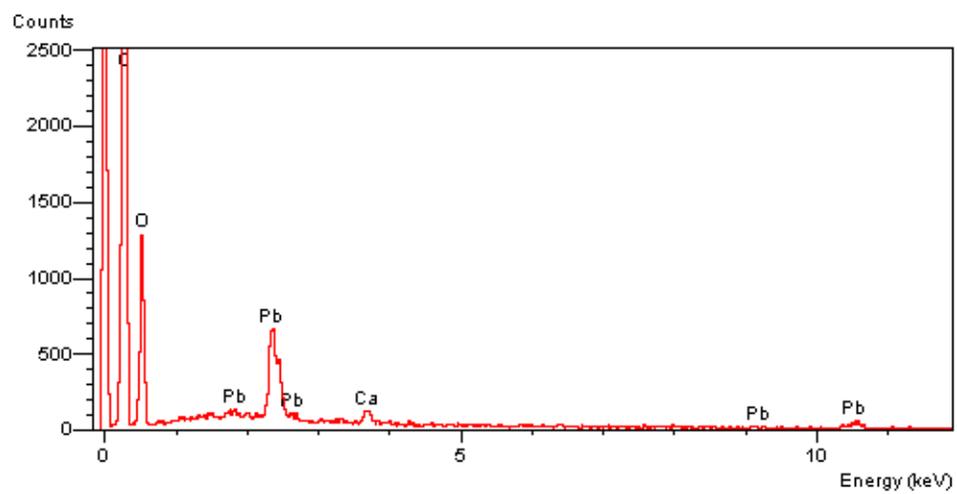


Figura 22. Microanálisis de Biomasa + Pb

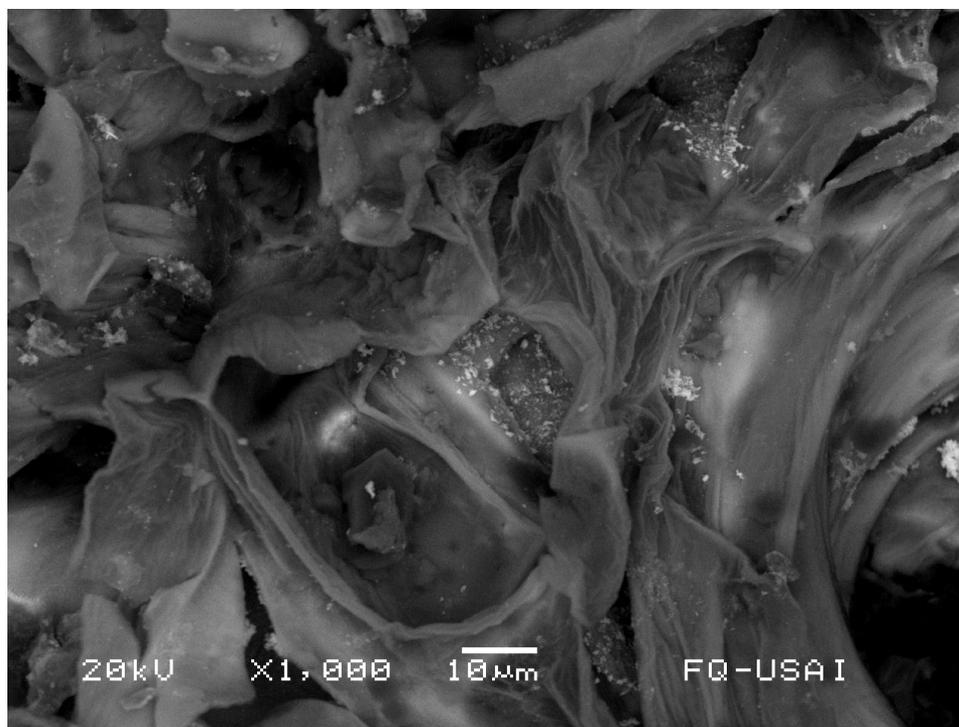


Figura 23. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb a 500x

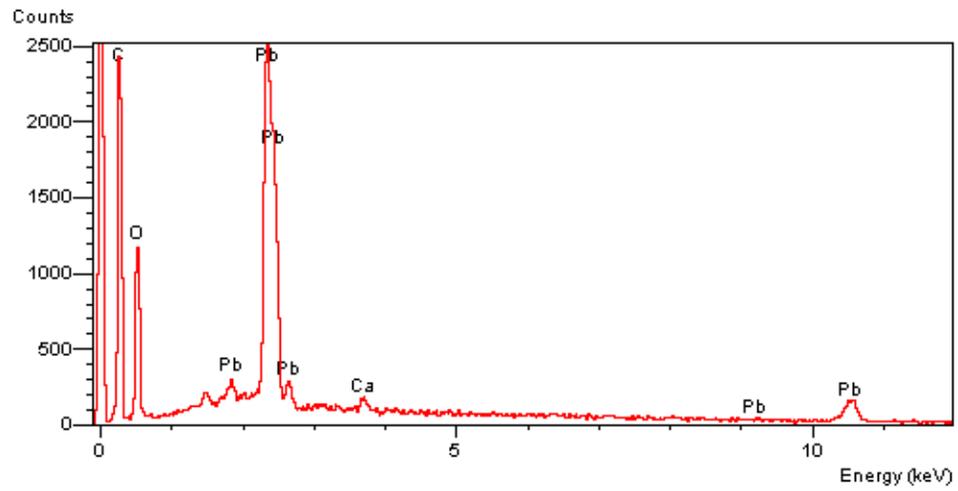


Figura 24. Microanálisis de Biomasa + Pb

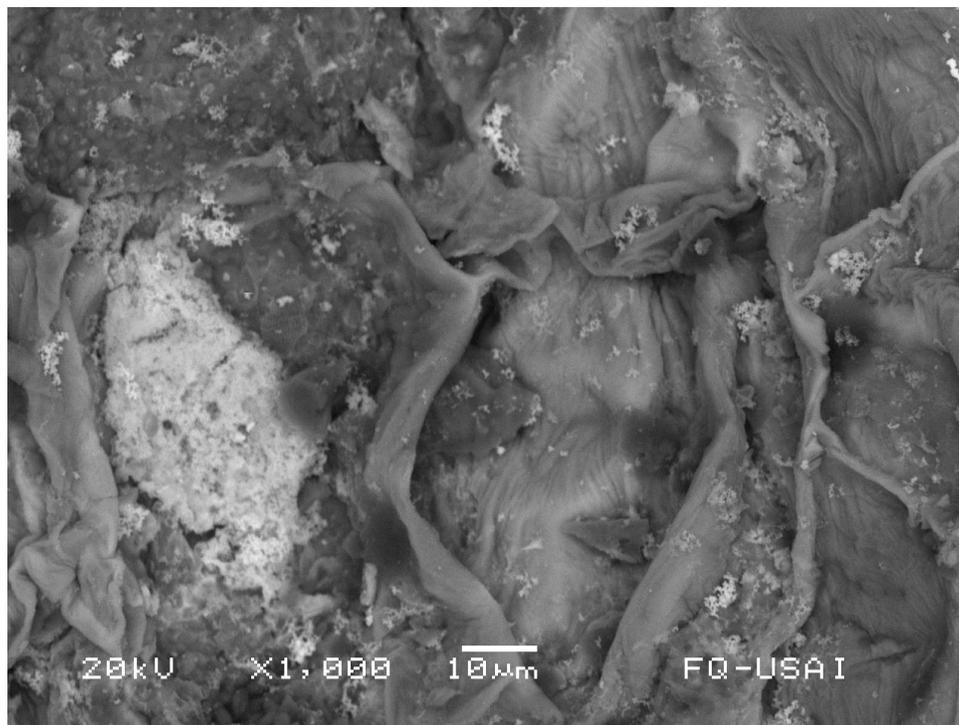


Figura 25. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb, Cd y Cu a 500x

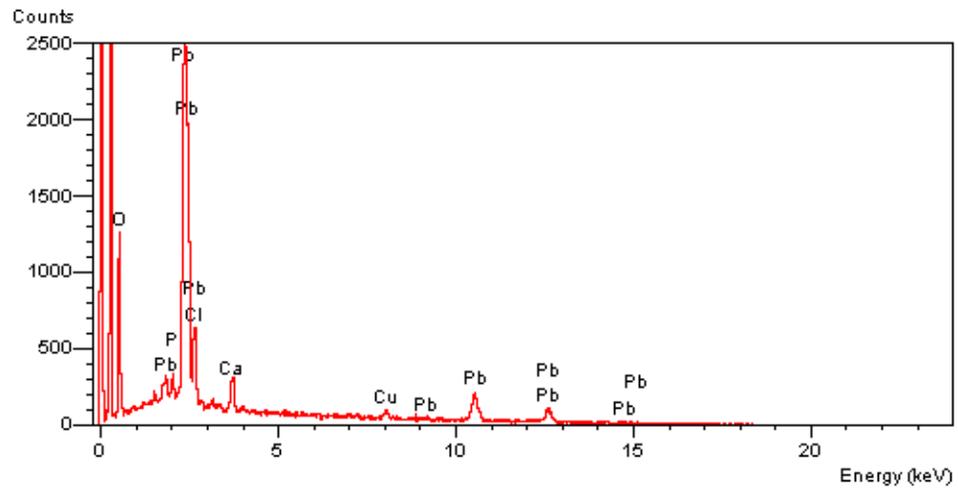


Figura 26. Microanálisis de Biomasa + Pb Cd y Cu

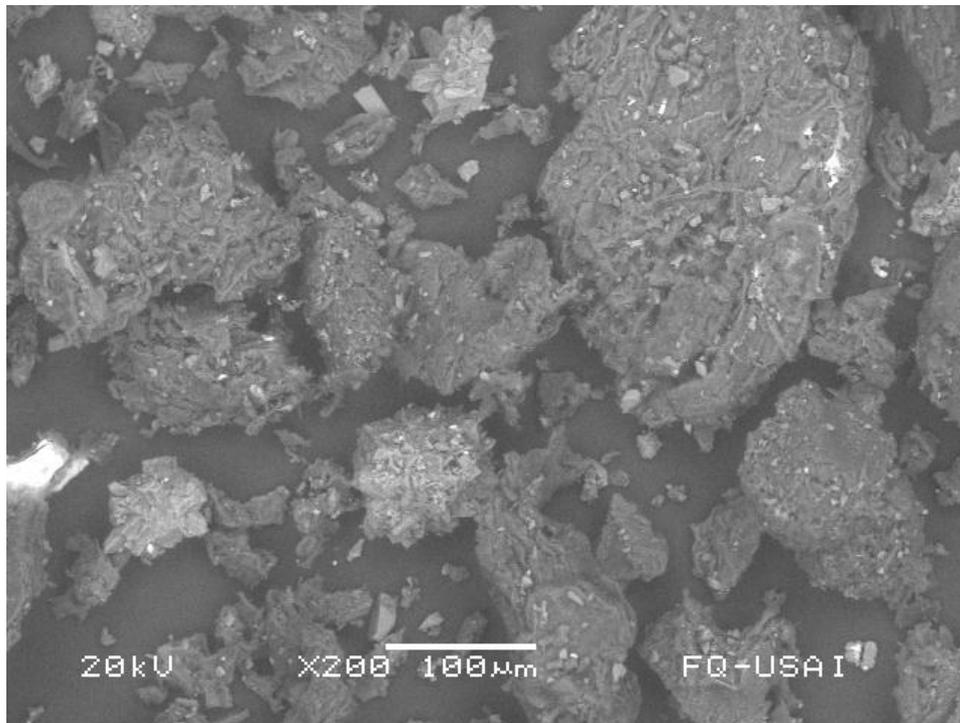


Figura 27. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Cd a 200x

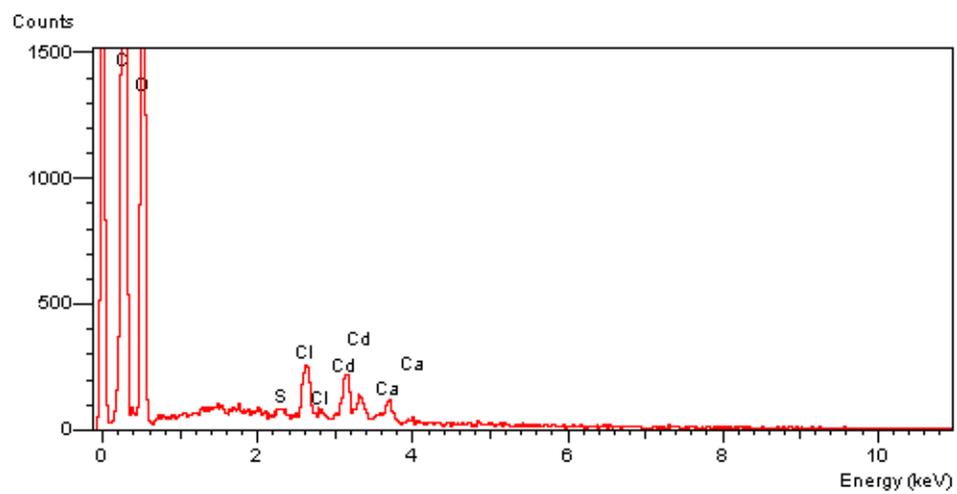


Figura 28. Microanálisis de Biomasa + Cd

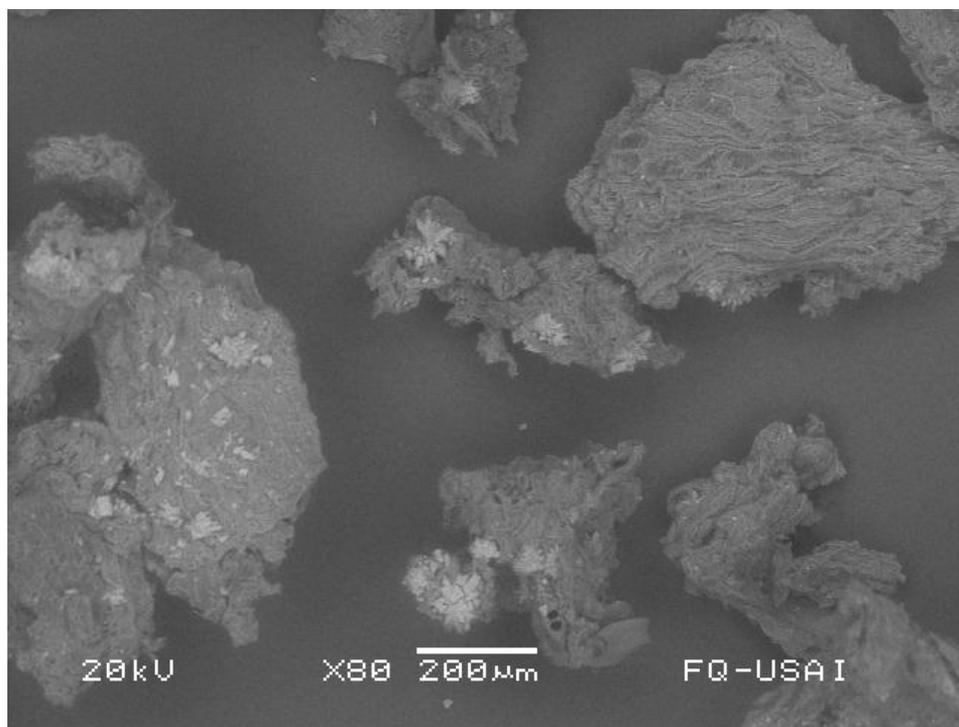


Figura 29. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Cu a 80x

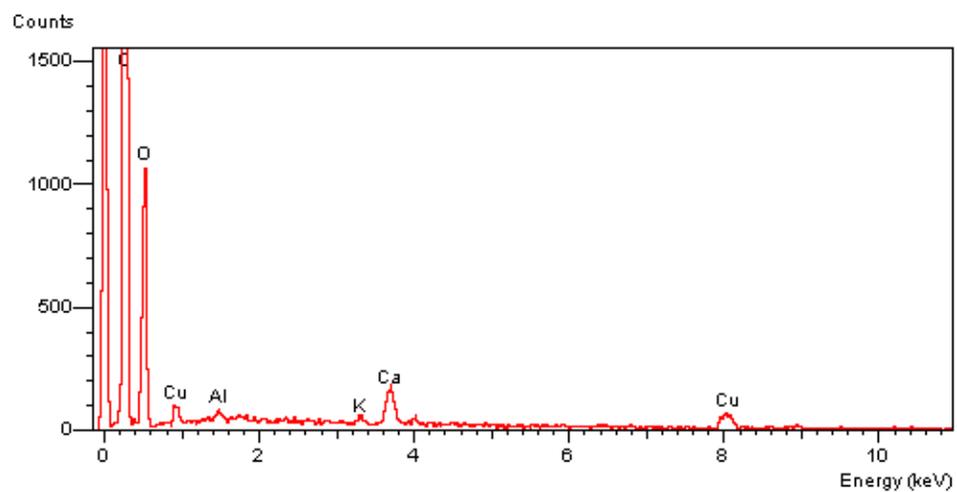


Figura 30. Microanálisis de Biomasa + Cu

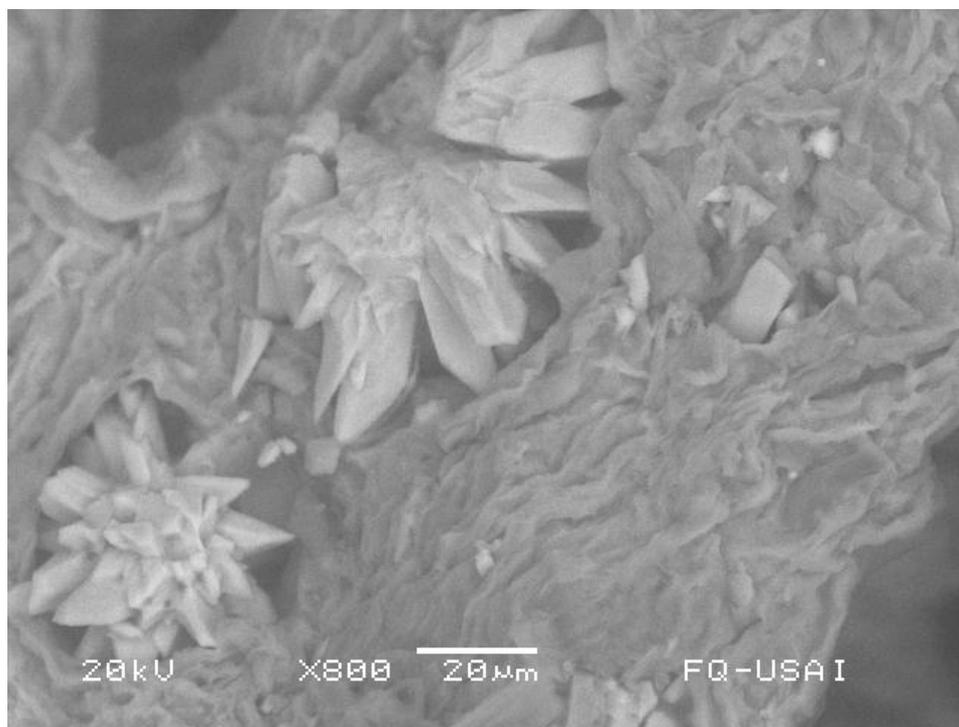


Figura 31. Micrografía Electrónica de la Biomasa + Pb, Cd y Cu a 800x

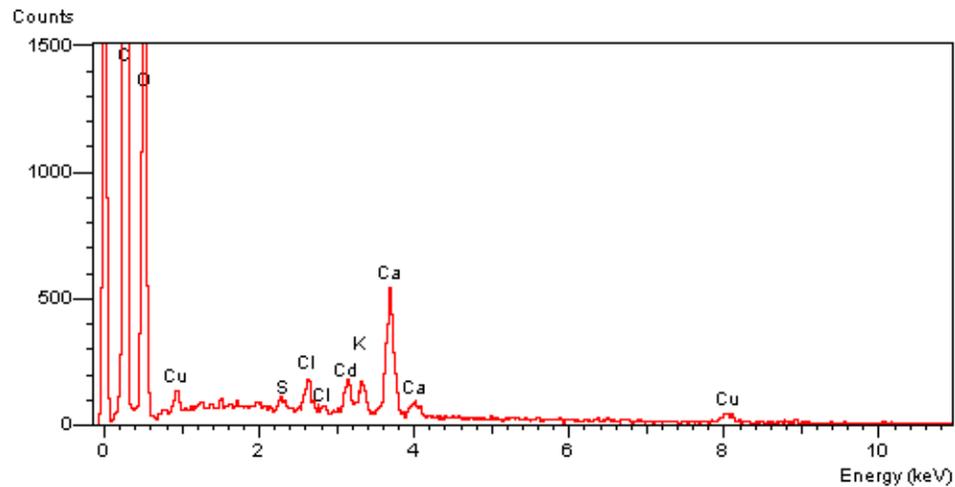


Figura 32. Microanálisis de Biomasa + Pb Cd y Cu

Nota: Cabe señalar que al hacer el estudio del microanálisis para la mezcla de los tres cationes metálicos (figura 26) no aparece el cadmio, únicamente aparece cobre y plomo, por lo cuál se repitió el experimento realizando una nueva mezcla de de los tres cationes metálicos en proporciones iguales a una misma concentración para observar en el microanálisis del MEB (figura 32), pero nuevamente solo se registran dos cationes metálicos en este caso cadmio y cobre sin aparecer el plomo, el cual posiblemente se encuentra enmascarado.

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

- Las pruebas demuestran que el pH óptimo de adsorción está entre 4.52 y 5.53 para el caso del Plomo y el Cadmio, mientras que para el Cobre el pH óptimo de adsorción está entre 4.1 y 4.82.
- El tamaño de partícula óptimo para este estudio es el de 125 – 250 μm (100% malla 80).
- La mayor cantidad adsorbida de Plomo, Cadmio y Cobre fue usando un peso de biosorbente de 0.2g, 50 mL de solución de Pb (II), Cd (II) y Cu (II) a un pH óptimo de 5.0 bajo agitación constante de 200rpm a temperatura ambiente.
- Con el estudio de la cinética, se determinó que el proceso de biosorción alcanza el equilibrio dentro de las 4 horas de iniciado el proceso.
- Usando diferentes concentraciones de Plomo, Cadmio y Cobre se alcanza un rendimiento de remoción de éstos del 95%, lo cual demuestra la eficacia del nopal (*Opuntia spp.*) como biosorbente.
- Los grupos funcionales presentes en los glucósidos FOS e Inulina determinan la distribución de los cationes metálicos.
- Los nopales son muy abundantes en todo tipo de terrenos, se reproducen fácilmente y pueden ser usados como biosorbentes para el tratamiento de agua de efluentes industriales.
- El intercambio iónico es uno de los mecanismos que ocurren en el proceso al existir un cambio en el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de la solución.

- La Microscopía Electrónica de Barrido permitió la caracterización de la biomasa mostrando mediante imágenes y microanálisis Químico la adsorción de plomo, cadmio y cobre y corroborando la extracción de metales.

BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

1.- Octavio Rivero Serrano. Guadalupe Ponciano Rodríguez. "Riesgos Ambientales para la salud en la ciudad de México". Programa Universitario de medio Ambiente, 1996, UNAM.

2.- Flores J. "*Biosorción del ión cúprico con el biopolímero Quitosano nativo y modificado en forma de perlas y entrecruzado: Estudio de Equilibrio y Cinética*", Tesis para optar el grado de Master en Ciencias con mención en Química Analítica, 2003, UNMSM.

3.- Darnall D. Greene B. "*Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass*". Environ. Sci. Tech 20, 1986, 206.

4. - Fruz W. Merk W. "*Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors*". Chem. Engineering Sci. 36, 1981, 731-741.

5. - Simon G. "Ion Exchange Training Manual". Editorial Nostrand Reinhold. New York, 1991, 5-22.

6. - Volesky B. "Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption in Biosorption of Heavy Metals". Editorial CRC Press, USA, 1990,7-43.

7.- Kirchmer C. Arboleda J. "*Polímeros naturales y su aplicación como ayudantes de filtración CEPIS/OPS*". Documento técnico N° 11. 1986, 2-9.

8. - Hang A. Smidsrod O. "*Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions*". Acta Chem. Scand, 24(3), 1970, 843-854.

9. - Fourest E., Serre A. *"Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall"*. Toxicol. Environmet. Chem 54, 996, 1-10.
- 10.- Tapia N. *"Adsorción y Biosorción, mecanismo y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción"*, Proyecto Palma PUCP, 3,5 y 6 de Agosto 2002,35-50.
11. - Muzzarelli A. Tanfani F. *"Chelating Films Forming and Coagulating Ability of the Chitosan Glucan Complexes from Aspergillus niger Industrial Waste"*. Biotechnology Bioeng 22, 1980, 885-896.
12. - Nakajima A. Sakaguchi T. *"Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms"*. App. Microb. Biotech 12, 1986, 24, 59.
13. - Brierley J. Brierley C. *"Treatment of Microorganisms with Alkaline solution to Enhance Metal Uptake Properties"*. U.S. Patent 4, 1987, 690, 874.
14. - Grant G. Morris E, *"Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model"*. FEBS Lett, 1973, 195-198.
15. - Rubio J. Scheneider I. *"New Processes for Heavy Metals separation from waste water streams in the mining Industry"*, University of Concepción, Ed. Clean Technology for the Mining Industry Santiago de Chile, 1996, 85-97.
16. - Yin P.Yu Q. *"Biosorption Removal of Cadmium from Starch Wastewater"* Water. Research 33, 1999, 1960-1963.

17. - Muraleedharam R. VenkoBachar C. *“Investigation of Fungal Fruiting Bodies Biosorbents for the removal of heavy metals from Industrial Processing Streams”*. Separation Science Technology 29, 1994, 1983-1903.

18. - Fourest E. Roux J. *“Heavy Metal Biosorption by fungal mycelial byproduct: mechanism and influence of pH”*. Appl. Microbiol. Biotechnology 37. 1992, 399-403.

19. - Ho Y .Mac Kay G. *“The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”*. Water Research 34, 2000, 735-742.

20. - Jansson M. Guibal E. *“Vanadium (IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium”*. Water Research 30, 1996, 465-475.

21.- Costa A. Goncçaves M. *“Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica”*. Metalurgia & Materiais, 1985, 872.

22. - Townsley C. Atkins S. *“Biorecovery of Metallic Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. Fundamental and Applied Biohydrometallurgy”*. Elsevier, Amsterdam, 1986.12-24

23. - Gerente C. *“Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: sorption mechanism approach”*. Functional Polimers, 2000, 135-144

24. - Darnall D. Greene B. *“Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass”*. Environ. Sci. Tech., 1986, 20, 206.

25. - Boddu V and Smith E. "*A composite Chitosan Biosorbente for Adsorption of Heavy Metals from Waste Water*". U.S Army Engineer Research of Development Center, Construction Engineering Reserarch Lab. 1998, 20-25.
26. - Dronnet, V. Thibault, J. "*Binding of divalent metal cations by sugarbeet pulp*". American Chemical Society .Ser 250, 1997, 34, 73-82.
- 27.- G. Fernández Zúñiga. "*Estudio del proceso optimo de extracción de aceite esencial y pectina de lima*" (Tesis titulo Químico). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1990.
- 28.- 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 Polimeros Volúmen 7(2), Marzo de 2006 p.113-126.
29. - Thibault J. Renard C. "*Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis*". Carbohydr. Res. 283, 1993, 271-286.
30. - Schols, H. Voragen, A. "Pectin and pectinases". Progress in Biotechnology "Elsevier Science Vol 14. Amsterdam, 1996, 3-19.
31. - Schiewer S. Wong H. "*Metal binding Stoichiometry and Isotherm choice in biosorption*". Environmental Science and Technology 33, 1999, 3821-3828. 39
32. - Aderhold D. Williams C. "*Removal of Heavy Metals Ions by Seaweed and Their Derivates*". Bioresearch Technology 58, 1996, 1-6.
- 33.- Benavente M. Aguirre G. "*Evaluación de la biomasa de poblaciones de Lessonia trabeculata (Phaeophyta, Laminariales) del Puerto de Ilo, Perú*". Rev. Invest. Cient. Tecnol 3. Iquique- Chile, 1995, 94-98.

34. - Zdenek R. Volesky B." *Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically- Reinforced Biomass of Marine Algae*". J. Chem. Tech. Biotech 62, 1995, 279-288.
35. - Bohumil E. "Matheical of Lead (II) from aquions solutions by pretreated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*". Water Research, Vol 33, N°2, 335-342 (1999).
36. - Fourest E. Volesky B. "Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae". Biochem. Biotechnol 67, 1997, 215-226.
37. - Fourest E. Roux J. "Heavy Metal Biosorption by fungal mycelial byproduct: mechanism and influence of pH". Appl. Microbiol. Biotechnology 37. 1992, 399-403.
38. - Matheikal J. Yu Q. "Biosorption of Lead (II) and Cooper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae". Bioresource Tech, 67, 1999, 223-229.
39. - Guibal E. Jansson-Charrier M. Le Cloirec P. "Enhancement of metal ion sorption performances of chitosan" Effect of the structure on the diffusion properties. *Langmuir* 11, 1995, 591-598.
40. - Martell Avila M.H " Biosorción de Pb²⁺ y Cd²⁺ con semillas de Eucalipto (*Sideroxilon*) en batch y en columna" Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM, México D.F.
- 41.- Valencia Arboleda Jorge. "Teoría y Practica de la Purificación del Agua "2 da Edición, Tomo 1, Editorial Acribia S.A, Zaragoza, España, 2000, 21-60.

42. - U.S Environmental Protection Agency. "National primary drinking water regulations for lead and copper". Federal register 53, 1998, 31515 -31578.

43.- Castellan G. "Fisicoquímica". 2da Edición, Editorial Addisson Wesley Iberoamericana, USA, 1987, 452-458.

44.- Xavier Doménech, José Peral. "Química Ambiental de sistemas terrestres". Editorial Reverté, S.A. 2006.

45.- www.fao.org/docrep/007/y2808s/y2808s00.htm -