

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACION DE LAS
BIOMASAS *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. EN LA SORCION
Y RECUPERACION DE METALES PESADOS

PRESENTADA POR:
VERONICA ALMAGUER CANTU

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.,

ABRIL DE 2005

TL
TD475
.A56
2005
c.1



1080170739

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DE LAS
BIOMASAS *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. EN LA SORCIÓN
Y RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS

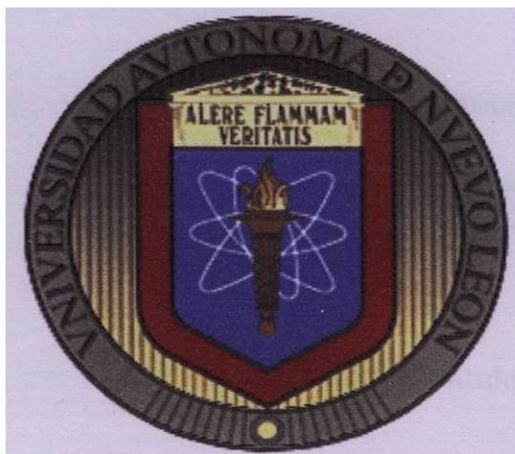
PRESENTADA POR:
VERÓNICA ALMAGUER CANTU

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.,

ABRIL DE 2005

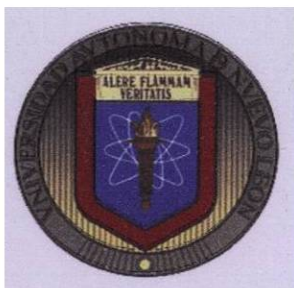


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DE LAS BIOMASAS *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. EN LA SORCIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS.

PRESENTADA POR:
VERÓNICA ALMAGUER CANTÚ



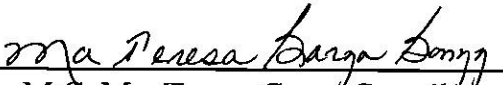
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS


Q.F.B. EMILIA EDITH VÁZQUEZ FARÍAS
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

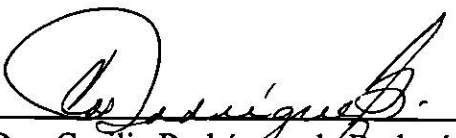
La tesis elaborada por la Srita. *Verónica Almaguer Cantú* titulada:

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REUTILIZACIÓN DE LAS BIOMASAS
Chlorella sp. y *Acremonium sp.* EN LA SORCIÓN Y RECUPERACIÓN DE
METALES PESADOS.

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al título de Licenciado en Química Industrial.


M.C. Ma. Teresa Garza González
DIRECTOR DE TESIS
PRESIDENTE


M.C. Perla Elizondo de Cota
SECRETARIO


Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín
VOCAL

M.C. Isabel del Carmen Sáenz de López
SUPLENTE

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la M.C. Ma. Teresa Garza González, por su orientación, indicaciones profesionales, paciencia y apoyo incondicional durante la realización de este trabajo de investigación.

A la M.C. Perla Elizondo de Cota y la Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín, por haber revisado con paciencia este trabajo de investigación y darme sus recomendaciones.

Al programa de Apoyo a la Investigación Científica PAICYT 2002 CN-728-02

A la Dra. Blanca Nájera Martínez y al L.Q.I Enrique Valdez Cerda, por el apoyo para utilizar las instalaciones del Laboratorio de Síntesis Orgánica en el Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L.

Agradezco a la M.C. Martha A. Suárez Herrera, jefe del Laboratorio de Biotecnología en el Centro de Estudios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., las facilidades brindadas para el desarrollo de este trabajo.

A mi amigo y compañero de laboratorio Luis Raúl Reyes Chávez por su ayuda y entusiasmo para realizar este trabajo.

A mi amigo incondicional, José Alberto Boer Mar, por todos sus consejos, apoyo y ayuda que hicieron siempre divertidos los momentos más difíciles a lo largo de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Sra. Ma. Hortensia Cantú de Almaguer y Sr. Gonzalo Almaguer González, por compartir conmigo su vida y brindarme sus consejos acertados y apoyo, pero sobre todo por disfrutar conmigo este pequeño logro en mi vida.

A mis hermanos Alejandro, Gonzalo y Hortensia, por su ejemplo, su apoyo y por creer en mí siempre.

Gracias a todas las personas que un día tuve la oportunidad de abrazar y me abrazaron con amor y confianza.

RESUMEN

La contaminación en agua por metales pesados en Nuevo León es debida al ejercicio industrial de esta zona, al igual que en otras regiones del país es un problema actual que exige soluciones eficientes. Como ya es conocido la forma iónica de los metales pesados plomo, níquel, zinc, cromo, cobre y cadmio causan grave daño al cuerpo humano aún al estar en contacto en cantidades traza.

La biorremediación involucra diversos procesos donde se utilizan microorganismos o sus enzimas para eliminar o transformar contaminantes, que pueden encontrarse en el aire, suelo o agua, en cualquiera de sus formas o naturaleza, por lo que es una excelente alternativa para la eliminación de residuos metálicos tóxicos. La biosorción es un proceso que utiliza ciertos tipos de biomasa que retienen altas cantidades de iones de metales pesados por sorción "pasiva" y/o complejamiento. Después de que los iones son atrapados por la biomasa estos pueden ser recuperados al igual que la biomasa para ser reutilizados.

El presente estudio se realizó con el fin de determinar la capacidad de reutilización de dos tipos de biomasa: 1) *Chlorella* sp. y 2) *Acremonium* sp., en ocho ciclos de sorción – desorción de los iones metálicos Cr^{6+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} .

Se encontró que la afinidad de los metales por la biomasa del alga *Chlorella* sp. fue de: $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$, mientras que para *Acremonium* sp. fue de $\text{Cr} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$.

Para la determinación de la concentración de metal en solución, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

Los resultados que se obtuvieron en este estudio demuestran que ambos sistemas ofrecen una alternativa de bajo costo y compatible con el ambiente, para la remoción de metales pesados en disolución.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	
1. Introducción	1
2. Justificación	3
II. REVISIÓN DE LITERATURA	
1. Antecedentes	4
2. Metales pesados como contaminantes	5
3. Biosorción	8
4. Técnicas Analíticas	13
4.1 Espectrometría de Absorción Atómica	13
5. Hipótesis	15
6. Objetivos	
6.1 Objetivo General	15
6.2 Objetivos Particulares	15
7. Aporte teórico – práctico	16
III. MATERIALES Y MÉTODOS	
1. Ubicación	18
2. Equipo y Materiales	
2.1 Equipo	18
2.2 Materiales	19
2.3 Reactivos	19
3. Métodos	
3.1 Producción de biomasa	20
3.2 Determinación de la capacidad de sorción metálica (q mg/g) de los materiales biosorbentes y análisis de la recuperación de los metales.	22
3.3 Determinación de metal residual y metal recuperado	23

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Ciclos de sorción - desorción de cadmio (II)	26
4.2 Ciclos de sorción - desorción de cobre (II)	29
4.3 Ciclos de sorción - desorción de cromo (VI)	32
4.4 Ciclos de sorción - desorción de níquel (II)	35
4.5 Ciclos de sorción - desorción de plomo (II)	38
4.6 Ciclos de sorción - desorción de zinc (II)	41
4.7 Comparación de Biosorbentes	44
V. CONCLUSIONES	46
VI. RECOMENDACIONES	47
VII. BIBLIOGRAFÍA	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Límites máximos permisibles de metales pesados en descargas de aguas residuales.	8
Tabla 3.1 Composición del medio de cultivo BG – 11 para el crecimiento del alga <i>Chlorella</i> sp.	20
Tabla 3.2 Mezcla de trazas metálicas para la composición del medio BG –11.	20
Tabla 3.3 Composición del medio de cultivo para el crecimiento del hongo <i>Acremonium</i> sp.	21
Tabla 3.4 Valores de pH de los estándares metálicos utilizados.	22
Tabla 3.5 Preparación de la curva de calibración de plomo(II).	23
Tabla 3.6 Preparación de la curva de calibración de cromo(VI).	24
Tabla 3.7 Preparación de la curva de calibración de níquel(II).	24
Tabla 3.8 Preparación de la curva de calibración de cobre(II).	24
Tabla 3.9 Preparación de la curva de calibración de cadmio(II).	25
Tabla 3.10 Preparación de la curva de calibración de zinc(II).	25
Tabla 4.1 Valores totales en la remoción de metales utilizando el alga <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	44
Tabla 4.2 Valores totales en la remoción de metales utilizando el hongo <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente.	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1	Ciclos de sorción – desorción de cadmio(II) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	26
Figura 4.2	Ciclos de sorción y desorción de cadmio(II) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente.	27
Figura 4.3	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para cadmio(II).	28
Figura 4.4	Ciclos de sorción – desorción de cobre(II) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	29
Figura 4.5	Ciclos de sorción y desorción de cobre(II) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente.	30
Figura 4.6	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para cobre(II).	31
Figura 4.7	Ciclos de sorción – desorción de cromo(VI) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	32
Figura 4.8	Ciclos de sorción y desorción de cromo(VI) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente	33
Figura 4.9	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para cromo(VI).	34
Figura 4.10	Ciclos de sorción - desorción de níquel(II) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	35
Figura 4.11	Ciclos de sorción y desorción de níquel(II) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente	36
Figura 4.12	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para níquel(II).	37
Figura 4.13	Ciclos de sorción - desorción de plomo(II) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	38
Figura 4.14	Ciclos de sorción y desorción de plomo(II) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente	39
Figura 4.15	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para plomo(II).	40
Figura 4.16	Ciclos de sorción – desorción de zinc(II) utilizando biomasa de <i>Chlorella</i> sp. como biosorbente.	41
Figura 4.17	Ciclos de sorción y desorción de zinc(II) utilizando biomasa de <i>Acremonium</i> sp. como biosorbente	42
Figura 4.18	Comparación de la capacidad de sorción de <i>Chlorella</i> sp. y <i>Acremonium</i> sp. para zinc(II).	43

ABREVIATURAS

μg	Microgramos
μL	Microlitros
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
Cd	Cadmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica
g	Gramos
kg	Kilogramos
L	Litros
M	Molaridad
mg	Miligramos
mL	Mililitros
Ni	Níquel
Pb	Plomo
pH	Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno
q	Capacidad de sorción
Zn	Zinc

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La contaminación del medio ambiente con metales tóxicos surge como resultado de actividades humanas, principalmente industriales, sin embargo, fuentes como la agricultura y la eliminación de residuos también contribuyen a la contaminación del ambiente. Estos contaminantes son descargados a la atmósfera y en los ambientes acuáticos y terrestres, principalmente como solutos o partículas y pueden alcanzar concentraciones elevadas, especialmente cerca del sitio de descarga. Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública. Uno de los problemas de contaminación en las grandes ciudades industrializadas se debe a la descarga de residuos que contienen metales pesados, hacia fuentes de agua.

Los iones de metales pesados pueden estar presentes en aguas naturales, en aguas contaminadas, o en algunos casos en agua que ha estado en contacto con cañería o materiales de instalación sanitaria, tal es el caso de la contaminación con plomo y cobre donde la fuente principal de contaminación es el sistema de cañería sanitaria y distribución de agua. En el caso de algunos iones de metales pesados como cadmio y zinc, en bajas dosis se consideran esenciales para el desarrollo de organismos vivos y en altas concentraciones son altamente tóxicos, pero otros iones metálicos aún a bajas concentraciones representan un grave peligro al ambiente debido a su alto potencial tóxico como en el caso del cromo, cobre, níquel y plomo.

Debido a causas naturales o procesos inducidos de degradación, los metales pesados se acumulan en cuerpos de agua, particularmente en sedimentos. Cuando sus concentraciones se incrementan pueden romper los procesos metabólicos de los organismos vivos.

En la actualidad se está trabajando para resolver los graves problemas de contaminación ambiental provocados por metales pesados en aguas de desecho industrial.

La Biotecnología ofrece alternativas atractivas para la solución de estos problemas, siendo una de ellas la "Biorremediación", la cual hace uso de cultivos de microorganismos que tienen la capacidad de biotransformar, bioacumular o biosorber contaminantes.

La “Biosorción” es el proceso de remoción de metales o especies metaloides, compuestos o partículas en disolución por material biológico (Gadd, 1990). Algunos microorganismos presentan capacidad para adsorber iones de metales pesados en su pared celular, lo cual se puede aprovechar para la fabricación de potentes biosorbentes que compitan en eficiencia con las resinas de intercambio iónico, pero de menor costo. Sin embargo el éxito de la aplicación de la biosorción consiste en encontrar biosorbentes que mantengan su eficiencia al ser sometidos a varias cargas de metal. En este trabajo se hace un estudio para determinar la capacidad de reutilización de biomasa fúngica y algica como materiales biosorbentes de los metales cadmio(II), cromo(VI), cobre(II), plomo(II), níquel(II) y zinc(II).

2. Justificación

En Nuevo León gran parte de su industria genera aguas residuales contaminadas con metales pesados, lo cual además de causar graves daños ecológicos, provoca serios problemas de salud al hombre. El conocimiento de los niveles de contaminación por residuos peligrosos (incluidos los metales pesados) en México, ha llevado al establecimiento de una normatividad más rigurosa sobre las descargas de efluentes industriales en el hábitat acuático.

Algunas industrias que utilizan metales pesados en sus procesos son: producción de pinturas, elaboración de plásticos, procesado de pieles, fabricación de electropartes, producción de baterías, plantas termoeléctricas, blanqueamiento de papel, galvanizado, cromado, entre otras. Sus aguas residuales insuficientemente tratadas son vertidas a los ríos algunos de los cuales desembocan en las presas que abastecen de agua potable a los habitantes de Monterrey y su área metropolitana y que además son utilizadas para riego. Así mismo, siendo Monterrey una zona árida, ubicada en el noreste de México, donde el agua es escasa y la industria abundante, el agua es un insumo de alto valor comercial.

En México, en los últimos años se han incrementado los grupos de investigación, enfocados al estudio de sistemas microbianos y a la búsqueda de alternativas para los procedimientos tradicionales en el tratamiento de aguas residuales que contienen metales tóxicos. En algunos casos, los estudios han alcanzado nivel piloto de experimentación.

Como resultado de estas investigaciones, en la actualidad, existen industrias en nuestro país que han adoptado tecnologías microbianas para el tratamiento de sus aguas residuales.

El éxito de la utilización de biomasa para la remoción de metales pesados está en su capacidad de reutilización y en la recuperación del metal por lo que en esta investigación se estudiará la biosorción de metales pesados con el fin de aportar conocimientos para desarrollar una tecnología limpia y de bajo costo para el tratamiento de aguas de origen industrial.

CAPÍTULO II

REVISIÓN DE LITERATURA

1. ANTECEDENTES

Ya se ha sido establecido que los metales pesados disueltos que se encuentran en el medio ambiente, representan un grave peligro para la salud humana, debido a que éstos se acumulan en tejidos vivos a través de la cadena alimenticia, por tanto existe la necesidad de controlar la contaminación con metales pesados a efluentes de aguas, tanto de desecho como de consumo humano.

Actualmente, existen tecnologías que se emplean para recuperar metales tanto preciosos como de interés industrial, las cuales producen residuos con altas concentraciones de metales provocando la contaminación del ambiente.

A la fecha se han efectuado un gran número de investigaciones relacionadas con la posibilidad de recuperar metales pesados de disoluciones diluidas. Lo anterior, fundamentado principalmente en el valor comercial de algunos de ellos, así como por el impacto ambiental causado por los mismos. Los métodos tradicionales para removerlos incluyen precipitación química, oxidación y reducción química, intercambio iónico, filtración, tratamientos electroquímicos, separación por membrana y evaporación. Estos métodos tienen varias inconvenientes entre los cuales se incluye un alto costo, la remoción incompleta, la baja selectividad, alto consumo de energía y la generación de corrientes y lodos tóxicos difíciles de eliminar, especialmente cuando los metales están en concentraciones menores de 100mg/L (Cushnie, 1985; Paknikar y cols., 1993).

Alternativamente, se han considerado métodos para la recuperación de metales pesados basados en materiales naturales de origen biológico (Modak y Nataranjan, 1995; Volesky y Holand, 1995).

Todas las interacciones entre los microorganismos y los metales u otros elementos como carbono, nitrógeno, azufre y fósforo son componentes fundamentales de ciclos biogeoquímicos. Las interacciones metal-microbiota son estudiadas entonces a profundidad en el contexto de la biotecnología ambiental, con el objeto de implementar métodos de

remoción, recuperación o detoxificación de metales pesados (Gadd, 2000; Lloyd y cols., 2001; Lovley, 2000; Valls, 2002).

Existen ciertos tipos de biomasa microbiana que retienen cantidades relativamente grandes de iones metálicos por medio de procesos pasivos conocidos como biosorción.

2. METALES PESADOS COMO CONTAMINANTES

Los metales pesados son elementos con elevados pesos atómicos, superiores a 44.956, y una densidad superiores a 5 g/mL, excluyendo a los grupos alcalino y alcalinotérreo. Aunque algunos son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos los denominados esenciales como cobre y zinc en cantidades excesivas son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos. Los metales pesados no esenciales comúnmente implicados en problemas de contaminación de las aguas subterráneas son: cromo, cadmio, níquel y plomo (Kennish, 1992).

En las aguas superficiales los metales pesados existen en forma de coloides, partículas, y como fases disueltas, aunque debido a su baja solubilidad estas últimas, suelen presentar concentraciones muy bajas en forma iónica o complejos organometálicos. En las formas coloidales y partículas aparecen como hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfuro, o adsorbidos en minerales del grupo de las arcillas, sílice y materia orgánica. La solubilidad de los metales pesados en las aguas superficiales esta controlada por el pH, el tipo de ligantes en los que se encuentran adsorbidos, el estado de oxidación de las fases minerales y el ambiente redox del sistema (Connell y Miller, 1984).

El principal problema de los metales pesados es que no pueden ser biodegradados. Sin embargo los microorganismos pueden interaccionar con ellos transformándolos. Las principales transformaciones se deben a cambios en el estado de oxidación. Esto influye de forma drástica en la movilidad del contaminante, ya que en algunos casos aumenta la solubilidad de los productos de alteración, favoreciendo así su eliminación del medio, y en otros casos disminuye, produciéndose una inmovilización del contaminante. La elección entre una u otra transformación dependerá de si se pretende eliminar la contaminación o si se quiere evitar su llegada hasta sectores de interés, como por ejemplo, pozos de abastecimiento.

Los metales pesados actúan dentro del organismo reaccionando con el azufre de las enzimas y también atacan a los grupos ácido y amino de los aminoácidos de las proteínas, provocando trastornos multifuncionales.

Cadmio

El Cadmio es hepatotóxico y nefrotóxico, a pequeñas concentraciones irrita el estómago, provoca vómitos y diarreas. Se recomienda un límite máximo de 5 µg/L en el agua potable y 15 mg/L en alimentos y no pasar de 200 µg/L en el aire por 8 horas de exposición.

Cobre

El envenenamiento agudo por cobre ocurre por ingestión accidental de soluciones de nitrato o sulfato de cobre. Las sales anteriores y aquellas sales orgánicas de cobre son poderosas sustancias heméticas. El envenenamiento crónico de cobre por la ingestión de alimentos es raro y los pocos informes existentes se refieren a pacientes con enfermedades del hígado.

La acumulación de cobre en el hígado lleva a un daño progresivo de éste órgano cuya expresión más severa es la cirrosis hepática. El depósito de cobre en el sistema nervioso central produce un daño neurológico, que en algunos aspectos se parece a la enfermedad de Parkinson. Al nivel de la córnea la acumulación de cobre se aprecia como un anillo parduzco alrededor de la córnea (anillo de Kayser-Fleisher).

Cromo

El cromo(VI) puede pasar fácilmente a través de las membranas de las células y se absorbe fácilmente produciendo varios efectos tóxicos dentro de las células. Causa reacciones alérgicas fuertes incluso en pequeñas concentraciones. La bronquitis asmática es otra reacción alérgica conectada con el cromo(VI). Puede también afectar el DNA.

El cromo(VI) causa úlceras, convulsiones e incluso la muerte según el grado de exposición, así mismo aumenta el riesgo de producir cáncer de pulmón. En el agua potable su límite máximo es 100 µg/L y en aire 52 µg/L.

Níquel

El níquel produce, en algunas personas sensibles a él, alergias, ataques de asma e irritación de la piel. Produce bronquitis y pérdida de pulmón a trabajadores expuestos durante muchos años, algunos desarrollan cáncer de pulmón. Por ingestión de elevadas dosis en aguas potables contaminadas, produce efectos en sangre y riñones. Para niños, en el agua potable no debe superar los 0,04 mg/L por 10 días de exposición.

Plomo

El plomo es un tóxico sistémico que afecta al sistema hematopoyético, nervioso y renal. En la sangre el plomo impide la unión del ion fierro(II) con la protoporfirina para dar la hemoglobina, como consecuencia se excreta por la orina el ácido delta amino levulínico que sirve para detectar la intoxicación. También producen estos efectos el cobre, mercurio, y cinc. También afecta al sistema nervioso, al hígado y al riñón. Se recomienda no exceder en el agua de 15 y de 1,5 µg /L en el aire durante 8 horas al día.

Zinc

El zinc es un elemento esencial en la dieta humana, el déficit es perjudicial y también lo es a altas dosis. En animales la ingestión elevada durante mucho tiempo daña el páncreas, produce anemia, y disminuye el colesterol de alta densidad. Por inhalación de humo con zinc hay daño en los pulmones y afecta a la temperatura corporal. En el agua potable se recomienda 5 mg/L.

Según la norma NOM-002-ECOL-1996 los contaminantes son aquellos parámetros o compuestos que, en determinadas concentraciones, pueden producir efectos nocivos en la salud humana y en el medio ambiente, dañar la infraestructura hidráulica o inhibir los procesos de tratamiento de las aguas residuales. En esta definición se engloba perfectamente la labor que tienen los metales pesados en los efluentes de las aguas residuales. En esta norma también se establecen los límites máximos permisibles de metales pesados en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, los cuales se indican en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de metales pesados en descargas de aguas residuales.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
METAL (mg/L)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo*
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

* Los límites máximos permisibles establecidos en la columna instantáneo, son únicamente valores de referencia, en el caso de que el valor de cualquier análisis exceda el instantáneo, el responsable de la descarga queda obligado a presentar a la autoridad competente en el tiempo y forma que establezcan los ordenamientos legales locales, los promedios diario y mensual, así como los resultados de laboratorio de los análisis que los respaldan.

3. BIOSORCIÓN

La biosorción es un fenómeno ampliamente estudiado en la biorremediación de diversos metales pesados como el cadmio, cromo, plomo, níquel, zinc y cobre (Jianlong y cols., 2001; Liu y cols., 2003; Srinath y cols., 2002). Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados a intervalos de tiempo relativamente cortos al entrar en contacto con disoluciones de dichos metales. Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya que no requiere el agregado de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa capaz de participar en estos procesos es fácilmente extraíble de sistemas acuosos como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable. Es por ello que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentra en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos, o sistemas mixtos formados por microorganismos y macromoléculas (polímeros) sorbentes, que incrementarían los rendimientos en la captación de mezclas de metales pesados (Bréant y cols., 2002; Lebeau y cols., 2002; McEldowney, 2000; Vullo y cols., 2003; Yakup y cols., 2001).

Algunos investigadores han sugerido en varias ocasiones que los metales pesados de sistemas acuáticos contaminados pueden ser removidos por algas fitoplanctónicas.

La pared celular de algas presenta sitios ligantes de iones metálicos. La mayoría presente en la pared celular y otros carbohidratos como pectinas, xilanas, mananas y ácido algínico

además de lípidos y proteínas. Estos compuestos crean sitios de alta afinidad para cationes metálicos monovalentes como plata, divalentes como mercurio o trivalentes como aluminio, fierro y oro.

La pared celular de las algas, pueden biosorber metales reversiblemente y actúan de una forma similar a como lo hacen las resinas de intercambio iónico (Darnall y cols., 1986).

En 1994, Wehrheim y Wettern, aislaron la pared celular del alga *Chlorella fusca* e hicieron una comparación entre la sorción de cadmio, cobre y plomo por pared celular y células completas, encontrando que las células completas acumulaban más iones metálicos que la pared celular aislada.

Mehta y cols., en el 2000, hicieron un estudio sobre la acumulación de níquel por *Chlorella vulgaris* para saber si se trataba de adsorción o de una acumulación intracelular, encontrando que la adsorción en la superficie contribuye con un 80% de todo el metal acumulado, además, encontraron que los cultivos que se encontraban en la fase de declive, mostraron la máxima adsorción.

Se han hecho estudios sobre la sorción de metales pesados en *Chlorella vulgaris* encontrándose dos procesos por los cuales ocurre esto; 1) uno rápido, independiente del metabolismo y 2) otro dependiente del metabolismo, lo que causa una disminución de la asimilación de estos metales (Cho Dae-Yeon y cols., 1994).

Al igual que las algas es bien conocido que los hongos adquieren resistencia en ambientes saturados de metales pesados; metales como cobre, zinc, manganeso, níquel y cobalto, en cantidades traza, sirven como micronutrientes para el crecimiento de hongos y levaduras. Hongos y levaduras pueden también acumular metales no nutritivos tales como cadmio, mercurio, plomo, uranio, plata y oro en cantidades substanciales. Por tanto células de hongos vivas y muertas poseen una remarcada habilidad para tomar metales tóxicos y preciosos. Algunos investigadores consideran que los hongos pueden ser mas adecuados como adsorbentes para la eliminación de metales ya que crecen rápidamente, tienen una alta capacidad de unión de su pared, y a menudo, las células vivas muestran una alta incorporación intracelular; además los hongos son microorganismos que pueden ser cultivados económicamente en grandes cantidades en condiciones ambientales variadas.

Las paredes celulares de los hongos están constituidas principalmente por aminopolisacáridos como el quitosan y la quitina, y por polímeros neutrales, como la

celulosa y el glucano. Son estos compuestos los encargados de interactuar con el ambiente que rodea y los cuales llevan a cabo la adsorción de los iones metálicos.

El proceso de biosorción se lleva a cabo por diferentes mecanismos fisicoquímicos dependientes de factores ambientales externos, tipo de metal y formación iónica en disolución y del tipo de sitio activo responsable de captar cada metal. La captación del metal se lleva a cabo por diferentes mecanismos entre los cuales se encuentran: complejación, intercambio iónico, quelación, adsorción y microprecipitación ya sea individual o combinada, o bien en el atrapamiento iónico en los espacios de la red polisacárida que conforman la estructura de las paredes celulares y membrana (Gadd, 1990). Esto es, la biosorción ocurre en la interacción de los iones metálicos con los grupos funcionales que conforman la pared celular de microorganismos, ya sean vivos o muertos, y depende del grado de afinidad entre las especies metálicas o sus formas iónicas y los sitios de unión en la estructura molecular de la pared celular (Raraz, 1995). El proceso es relativamente rápido y por el hecho de ser un fenómeno de superficie, facilita la recuperación del metal y el reuso del material como biosorbente, por lo cual, esto constituye una área de investigación y desarrollo en la eficiencia de la biosorción de metales pesados en biomasa de diferentes microorganismos.

Se ha sugerido que los grupos funcionales involucrados en el mecanismo responsable de la sorción de los metales se encuentran principalmente en los polisacáridos y proteínas (compuestos ricos en grupos amino, grupos carboxilo, fosfatos y sulfatos). Durante la reacción, los cationes compiten con los protones por los sitios de la pared celular en los cuales pueden permutarse y/o acomplejarse en ella.

Volesky y Holand (1995) establecen que existen biosorbentes muy potentes tanto de algas como hongos y bacterias, dejando en claro que la mejor fuente de este material lo constituye la biomasa considerada como desecho en cualquier proceso industrial.

Según Wase y Forster (1997) debido al gran número de candidatos que existen para ser utilizados como material biosorbente, se ha establecido una lista de características que debe reunir un material para poder ser utilizado como biosorbente:

1. Tanto la captura como la liberación del metal deben de ser rápidas y eficientes.
2. Debe de producirse a bajo costo y ser reusable.
3. Debe de tener características deseables de tamaño de partícula, forma y propiedades mecánicas.
4. Debe de ser selectivo.
5. La desorción del metal debe llevarse a cabo fácilmente y en forma económica.

La capacidad de sorción de metales que presentan los microorganismos dependen de diferentes factores físicos como los son el pH y la cantidad de biomasa.

En cuanto al comportamiento general observado para diferentes tipos de metales y biosorbentes se ha observado que la biosorción del metal es despreciable a valores de pH entre 1 y 2 y se incrementa conforme el pH aumenta hasta alcanzar un máximo a valores entre 5 y 7. Otra variable importante es la concentración de biomasa utilizada (Modak y Natarajan, 1995). Al respecto varios trabajos han sido publicados en los cuales se analizan estos efectos.

El estudio realizado por Itoh y cols. (1975) revela el efecto de la concentración celular en la capacidad de adsorción en un sistema en el cual se utilizo *Saccharomyces cerevisiae* en concentraciones de 0.07 a 70 g (peso seco)/L para adsorber Cd, Ni, Cu y Pb. En todos los caso la capacidad de adsorción disminuyó conforme aumentó la concentración de biomasa.

En la investigación realizada por Aksu y Kutsal (1991) se indica que la capacidad de sorción de plomo utilizando el alga *Chlorella vulgaris*, fue más eficiente al trabajar con valores elevados de pH. Estos autores experimentaron con valores de pH de 3, 4 y 5 ya que valores superiores causaron precipitación de plomo.

Así mismo Zhou y Kiff (1991) investigaron el efecto del pH en la adsorción de cobre utilizando *Rhizopus arrhizus* inmovilizado como adsorbente en una columna con soporte sumergido de poliéster reticulado y en sistema intermitente. En este último caso la capacidad de sorción se incrementó conforme lo hizo el pH desde un valor de 2 hasta 7.

De igual forma Luef y cols. (1991) realizaron estudios sobre la influencia del pH en la capacidad de adsorción de zinc por tres diferentes tipos de biomasa de hongo variando las concentraciones celulares del material adsorbente, desde 0.2 hasta 1.0 mg /mL, tanto en sistemas intermitentes como en columnas, encontrando que para valores de pH de 4, 3 y 2, la capacidad disminuyó.

Fourest y Roux, (1992) estudiaron la influencia del pH en la adsorción de Ni, Zn y Pb con *Rhizopus arrhizus* encontrando que para Ni y Zn se obtuvo un incremento del 100% en la capacidad de adsorción conforme el pH se incremento de 4 a 7; para Pb, un incremento similar ocurre para un cambio de pH de 3.5 a 5. Así mismo estudiaron el efecto de la concentración celular sobre la capacidad de sorción en el sistema para adsorber Zn; encontrando que esta disminuye conforme aumenta la primera.

Mattuschka y Straube (1993) reportaron la influencia del pH en la adsorción de cobre utilizando cuatro diferentes microorganismos; a valores de pH debajo de 2 no ocurrió adsorción, sin embargo, conforme el pH aumento, la capacidad de adsorción también lo hizo. También reportaron la influencia de la concentración celular en la adsorción de cobre utilizando los mismos sistemas y en todos los casos la concentración de biomasa tuvo un efecto negativo.

Marques y cols. (2000) estudiaron la capacidad de sorción que presentan diferentes especies de hongos en una disolución multimetálica de Cu, Cd y Pb en un rango de concentración de 0.1 - 1.0 mM, encontrando que el rango óptimo de pH fue de 4.5 - 5.5.

En general, se sugiere que a bajos valores de pH en donde existe una alta concentración de protones, los cationes metálicos y los protones compiten por los sitios de unión de la pared celular, lo cual da como resultado que debido a fuerzas de repulsión, la captura del metal disminuya; conforme el pH se incrementa, se exponen mas sitios de unión con carga negativa, lo cual da como resultado que la atracción por iones positivamente cargados se incremente. Se ha sugerido también, que cambios en la proporción de los componentes de la disolución pueden darse debido a variaciones en el pH y que esto ocasiona que la adsorción ocurra a diferentes valores del mismo.

La importancia principal del uso de macroorganismos como material sorbente de metales pesados en disolución radica en la capacidad de reutilización de los biosorbentes, y al respecto varios trabajos han sido publicados entre los que destacan los realizados por Liu y cols. (2003) quienes investigaron la capacidad de reutilizar biomasa de bacterias en la remoción de cadmio teniendo buenos resultados hasta en tres ciclos de sorción - desorción, utilizando EDTA 25mM como agente desorbente.

Tsekova y cols. (2002) estudiaron la capacidad de reutilización micelio de *Rhizopus delemar* inmovilizado en cubos de poliuretano para la sorción de cobre encontrando que se

puede reutilizar en 5 ciclos de sorción – desorción, utilizando H_2SO_4 1mM; presentando un 96% de remoción y un 94% de recuperación del metal.

En todos los casos de investigación, para determinar las capacidades de sorción que presentan los microorganismos para ciertas especies metálicas en disolución, es importante que éstos presenten una resistencia a medios contaminados con las especies a tratar, por lo que, en muchas investigaciones se han realizado trabajos con biomásas de desecho industrial o con biomasa de microorganismos aisladas de sitios contaminados con metales pesados, lo cual indica que estos microorganismos presentan resistencia a la presencia de dichos metales.

En esta investigación se realizó el estudio del comportamiento de la biomasa del alga *Chlorella* sp. y del hongo *Acremonium* sp. utilizadas como material biosorbente de las especies metálicas Cd^{2+} , Cr^{+6} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en ocho ciclos de sorción – desorción, empleando como agente desorbente ácido clorhídrico 0.1M. Ambos microorganismos fueron aislados de sitios contaminados con los metales pesados.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

La técnica recomendada por diferentes investigadores para determinación de la concentración de metales pesados en pruebas de biosorción, es la de Espectrometría de Absorción Atómica ya que es una técnica de alta precisión la cual no genera residuos tóxicos que contaminen al ambiente.

4.1 Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)

Este método se basa en la medición de la cantidad de luz monocromática absorbida por el elemento atomizado a determinarse en una flama, por medio de un detector, siendo dicha energía absorbida proporcional a la concentración del elemento.

La determinación espectroscópica de iones metálicos solo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso, en el cual los iones individuales están separados unos de otros. Consecuentemente, el primer paso en todos los procedimientos espectroscópicos es la *atomización*, un proceso en el cual la muestra es volatilizada y descompuesta para producir un gas. La eficiencia y reproducibilidad de este paso determina en gran parte, la

sensibilidad, precisión y exactitud del método, siendo el paso más importante de la espectroscopia atómica.

Se utilizan diversos métodos para la atomización de las muestras, el más empleado es la atomización de flama, en la cual, una disolución del analito (generalmente acuosa) se *nebuliza*, y se lleva dentro de la flama con el flujo de un oxidante o combustible gaseoso.

Los métodos cuantitativos de absorción atómica están basados en curvas de calibración.

5. HIPÓTESIS

Es posible que la biomasa del alga *Chlorella* sp. y del hongo *Acremonium* sp. pueda ser reutilizada como material biosorbente en varios ciclos de sorción – desorción de metales pesados en disolución.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Determinar la capacidad de reutilización de las biomásas del alga *Chlorella* sp. y del hongo *Acremonium* sp., en la sorción de cadmio(II), cobre(II), cromo(VI), níquel(II), plomo(II) y zinc(II), así como la recuperación dichos metales.

6.2 Objetivos Particulares

- Obtener la biomasa de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp.
- Someter a la biomasa del alga *Chlorella* sp. a ocho ciclos de sorción y desorción.
- Someter la biomasa del hongo *Acremonium* sp. a ocho ciclos de sorción y desorción.
- Determinar la capacidad de sorción de las biomásas de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. con los metales cadmio(II), cobre(II), cromo(VI), níquel(II), plomo(II) y zinc(II).
- Determinar el porcentaje de recuperación de cada metal.

7. APORTE TEÓRICO - PRÁCTICO

Si bien, las condiciones ambientales de los sitios contaminados son múltiples y varían en función de la naturaleza de la fuente de contaminación con sus variables fisicoquímicas y microbiológicas, el presente trabajo de investigación aporta una técnica para analizar las capacidades de remoción de metales pesados en disolución que presentan dos diferentes tipos de biosorbentes (algas y hongos).

Adicionalmente, este estudio aporta una metodología para una posible alternativa de remoción y recuperación de metales tóxicos presentes en efluentes industriales evitando la contaminación de ríos con dichos contaminantes, conservando así el equilibrio ecológico, colaborando así al cuidado del ambiente.

Además la recuperación de los metales contribuye a disminuir la sobre explotación de los recursos naturales mineros.

Los resultados obtenidos en esta investigación aportan conocimientos relacionados con una tecnología de bajo costo, que es compatible con el ambiente, lo cual la vuelve atractiva para extrapolarla a niveles superiores de prueba.

El desarrollo de este proyecto contribuyó a la publicación del trabajo “Algas, Tecnología para la remoción de metales pesados”, publicado en la revista de la Sociedad Química de México, División de Química Ambiental, pp 49 – 52.

El trabajo fue presentado en diferentes eventos científicos:

- Exposición estudiantil de proyectos de investigación: “Estudio del comportamiento de la biomasa del alga *Chlorella* sp. sometida a varios ciclos de sorción-desorción de metales pesados” Facultad de Ciencias Químicas. Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.
- IV Congreso Regional L.Q.I. “Estudio del comportamiento de la biomasa del alga *Chlorella* sp. sometida a varios ciclos de sorción-desorción de metales pesados” dentro del. Biblioteca “Raúl Rangel Frías” Monterrey, N.L.
- XXXVIII Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México, A.C. “Estudio de la capacidad de sorción y recuperación de metales pesados en biomasa de *Chlorella* sp. y de *Acremonium* sp.” Ixtapa, Guerrero.

- Congreso de Ingeniería Química 2003. “Bio-remoción y recuperación de metales pesados con biomasa del alga *Chlorella* sp. y del hongo *Acremonium* sp.” Teatro Universitario, U.A.N.L. Unidad Mederos, Monterrey, N.L.
- V Congreso Internacional de Química y el VII Congreso Regional de Estudiantes de Química. “Estudio del comportamiento de la biomasa de *Chlorella* sp. y de *Acremonium* sp. sometidas a varios ciclos de sorción – desorción de metales pesados” SQM, sección N.L., ITESM, Monterrey, N.L.
- V Congreso Regional L.Q.I. “Estudio del comportamiento de las biomásas de *Chlorella* sp. y de *Acremonium* sp. sometidas a varios ciclos de sorción – desorción de metales pesados” Biblioteca “Raúl Rangel Frías” Monterrey, N.L.
- XXXIX Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México, A.C. “Algas, Tecnología para la remoción de metales pesados” Mérida, Yucatán.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

1. UBICACIÓN

El desarrollo de la presente investigación se realizó con el apoyo del proyecto PAICYT CN-728-02 y fue llevado a cabo en las instalaciones del Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L., teniendo como base de operaciones el Laboratorio de Biotecnología. Así mismo, para la parte analítica se contó con el apoyo del Laboratorio de Síntesis Orgánica de esta facultad.

2. EQUIPO Y MATERIALES

2.1 Equipo

A continuación se presenta una lista del equipo que se utilizó para la realización de esta investigación.

- Agitador Mecánico Mod. VS 56933
- Balanza Analítica OHAUS Mod. E12140
- Campana de Extracción Alder Mod. CS
- Campana de Flujo Laminar Labconco Purifier Class II Biosafety Cabinet Mod. 36204-04W
- Centrifugadora SOL – BAT Mod. J - 12
- Cuarto de Refrigeración
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC Mod. 932AA
- Estufa FELISA
- Medidor de pH Beckman PHI - 40
- Placa de calentamiento CIMAREC 3 Mod. HP47135-60
- Purificador de Agua Labconco Water Pro Ps Mod. 990202916E
- Autoclave de 21 L
- Bomba de vacío

2.2 Materiales

Dentro del material utilizado se encuentra

- Asa bacteriológica
- Botes de plástico con tapón de rosca de 30 mL y 1L
- Cajas de papel filtro Whatman No. 2
- Embudos de filtración rápida de plástico
- Espátula
- Matraces de Aforación de 10, 25, 50, 100, 500 mL Pyrex*
- Matraces Erlen – Meyer de 500 mL Pyrex*
- Micropipeta 100 – 1000 μ L
- Pipetas serológicas de 1, 5, 10 mL Pyrex*
- Pipetas volumétricas de 10 mL Pyrex*
- Tubos tipo Hach
- Vasos de Precipitados de 250, 500 mL Pyrex*

*Marca registrada

2.3 Reactivos

Lista de reactivos utilizados para el desarrollo experimental de la investigación.

- Ácido Clorhídrico 0.1 M
- Ácido Nítrico 3%
- Ácido Nítrico concentrado
- Agua Bidestilada
- Estándares de 50 mg/L de Cd^{2+} , Cr^{+6} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}
- Estándares de calibración de Cd^{2+} , Cr^{+6} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}
- Peróxido de Hidrógeno 5%

3. MÉTODOS

3.1 Producción de biomasa

3.1.1 Alga *Chlorella* sp.

Se inocularon 16 matraces Erlen - Meyer que contenían medio BG - 11 (tabla 3.1) estéril, con 10 mL de un cultivo puro del alga. Los matraces se incubaron a temperatura ambiente por cuatro semanas con exposición a la luz.

Una vez producida la biomasa en el medio de cultivo, ésta se separó filtrando a vacío utilizando papel filtro del No. 2, la biomasa obtenida se secó a 60°C, después se molió en un mortero de ágata para maximizar el área de contacto al ser utilizada como material biosorbente. Ya obtenido el polvo fino, éste fue colocado un tubo estéril y cerrado para su posterior uso.

Tabla 3.1 Composición del medio de cultivo BG - 11 para el crecimiento del alga *Chlorella* sp.

<i>BG - 11</i>	
Cantidad de medio de cultivo	1 L
Nitrato de sodio	1.500 g
Fosfato ácido de potasio	0.040 g
Sulfato de magnesio heptahidratado	0.075 g
Cloruro de calcio dihidratado	0.036 g
Acido cítrico	0.006 g
Citrato férrico de amonio	0.006 g
EDTA (sal disódica)	0.001 g
Carbonato de sodio	0.020 g
Mezcla de trazas metálicas	1.000 mL
Agua destilada	Completar hasta 1 L

Tabla 3.2 Mezcla de trazas metálicas para la composición del medio BG -11 (para 1L).

<i>Mezcla de Trazas Metálicas</i>	
Acido bórico	2.860 g
Cloruro de manganeso tetrahidratado	1.810 g
Sulfato de zinc	0.222 g
Molibdato de sodio dihidratado	0.390 g
Sulfato de cobre (I) pentahidratado	0.079 g
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	49.40 mg
Agua destilada	1000 mL

3.1.2 Hongo *Acremonium* sp.

Se inocularon 16 matraces Erlen - Meyer que contenían medio de cultivo estéril (tabla 3.3), con un cultivo puro del hongo. Los matraces se incubaron a una temperatura de 32°C en agitación por 3 días.

Una vez producida la biomasa en el medio de cultivo, esta se separó a vacío utilizando papel filtro del No. 2, la biomasa obtenida se secó a 60°C, después se molió en un mortero de ágata, esto al igual que en el alga, asegura que el área de contacto sea máxima al ser utilizado como material biosorbente. Obtenido el polvo fino, éste fue colocado en un tubo estéril y cerrado para su posterior uso.

Tabla 3.3 Composición del medio de cultivo para el crecimiento del hongo *Acremonium* sp.

<i>Medio para la producción de biomasa de hongos</i>	
Cantidad de medio de cultivo	0.750 L
Sacarosa	30 g
Fosfato de potasio dibásico	4.125 g
Sulfato de magnesio heptahidratado	0.563 g
Cloruro de amonio	1.875 g
Ácido cítrico	2.250 g
Cisteína	0.450 g
Extracto de levadura	1.125 g
Cloruro de sodio	0.750 g
Cloruro de calcio	0.008 g
Agua destilada	Completar hasta 750 mL

3.2 Determinación de la capacidad de sorción metálica (q mg/g) de los materiales biosorbentes y análisis de la recuperación de los metales.

Se prepararon disoluciones estándar a una concentración de aproximadamente 50 mg/L de cada uno de los metales y se les ajustó el pH según los mejores resultados reportados en bibliografía (tabla 3.4).

Posteriormente se pusieron en contacto 10 mL de cada una de las disoluciones metálicas con 20 mg de biomasa por espacio de 2 horas a temperatura ambiente con agitación.

Después se separó el sobrenadante para determinar la concentración del metal residual.

Se prosiguió a colocar 10 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0.1M en la biomasa ya tratada con el metal, se colocó en agitación por 2 horas y se separó el sobrenadante, esto para determinar la concentración del metal recuperado. Se repitió éste tratamiento por ocho veces. Finalmente a los sobrenadantes y al estándar de partida se les determinó la concentración de metal por EAA. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 3.4 Valores de pH de los estándares metálicos utilizados

<i>Metal</i>	<i>pH</i>
Cadmio(II)	5
Cobre(II)	5
Cromo(VI)	4
Níquel(II)	5
Plomo(II)	5
Zinc(II)	5

Para determinar la capacidad de sorción se utilizó la siguiente ecuación

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}$$

Donde:

V = volumen de la disolución del metal (L)

C_i = concentración inicial del metal en disolución (mg/L)

C_f = concentración final del metal en disolución (mg/L)

S = cantidad de biomasa (g)

3.3 Determinación de metal residual y metal recuperado

Procedimiento de medición de la concentración de metal

Para determinar la concentración de metal residual, el sobrenadante se separó de la biomasa por decantación y filtración, y la concentración residual fue medida en el equipo de absorción atómica bajo las siguientes condiciones.

Las presiones de los gases utilizados tanto oxidante como combustible fueron, aire 55 psi, y acetileno 9 psi, respectivamente. Para la medición de la concentración metálica se utilizó una lámpara de cátodo hueco correspondiente al metal a determinar.

Se colocó el quemador para la llama de aire-acetileno, se ajustó la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de Deuterio para obtener un máximo de intensidad y corregir el ruido.

Se calibró el equipo colocando en el capilar de la muestra el blanco de calibración, así también se mide el estándar de calibración de concentración media. Se introduce el capilar para que aspire los estándares de calibración y las muestras en orden.

Las siguientes tablas muestran la preparación de los estándares para las curvas de calibración de cada uno de los metales con los que se trabajó.

Plomo

Las mediciones de concentración de plomo(II) residual y recuperado se realizaron utilizando la curva de calibración recomendada para trabajar a una longitud de onda de 283.3 nm.

Tabla 3.5. Preparación de la curva de calibración de plomo(II)

Estándar certificado 1000 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
0.25	Aforar a 25 mL	10
0.50	Aforar a 25 mL	20
0.75	Aforar a 25 mL	30
1.00	Aforar a 25 mL	40
1.25	Aforar a 25 mL	50
1.50	Aforar a 25 mL	60

Cromo

Las mediciones de la concentración de cromo(VI) se realizaron en una longitud de onda de 428.9 nm, para lo cual se utilizaron estándares de calibración de 15 – 60 mg/L, los cuales se prepararon como se muestra en la tabla 3.6

Tabla 3.6. Preparación de la curva de calibración de cromo(VI)

Estándar certificado 1000 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
0.38	Aforar a 25 mL	15
0.75	Aforar a 25 mL	30
1.13	Aforar a 25 mL	45
1.50	Aforar a 25 mL	60

Níquel

La tabla 3.7 muestra como se prepararon los estándares de calibración que se requirieron en la medición de la concentración de níquel(II), para lo cual la longitud de onda utilizada fue de 351.5 nm.

Tabla 3.7. Preparación de la curva de calibración de níquel(II)

Estándar certificado 1000 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
0.50	Aforar a 25 mL	20
1.00	Aforar a 25 mL	40
1.50	Aforar a 25 mL	60
2.00	Aforar a 25 mL	80

Cobre

Los estándares de calibración de cobre(II) se presentan en la tabla 3.8, la longitud de onda con la que se trabajó fue de 222.6 nm para el rango de concentraciones utilizadas.

Tabla 3.8. Preparación de la curva de calibración de cobre(II)

Estándar certificado 1000 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
1.13	Aforar a 25 mL	45
1.30	Aforar a 25 mL	50
1.40	Aforar a 25 mL	55
1.50	Aforar a 25 mL	60

En la preparación de los estándares de calibración de cadmio(II) y zinc(II) se preparó un stock de 10 mg/L partiendo del estándar original ya que en ambos casos las curvas de calibración son de un rango de concentración menor a las del resto de los metales. La tabla 3.9 muestra la preparación de los estándares de calibración de cadmio(II) donde la longitud de onda es de 228.8 nm mientras que en la tabla 3.10 se muestran la preparación de los que se utilizaron para la medición de zinc(II) a una longitud de onda de 213.9 nm.

Cadmio

Tabla 3.9. Preparación de la curva de calibración de cadmio(II)

Estándar de 10 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
1.00	Aforar a 25 mL	0.4
2.00	Aforar a 25 mL	0.8
3.50	Aforar a 25 mL	1.4
4.50	Aforar a 25 mL	1.8

Zinc

Tabla 3.10. Preparación de la curva de calibración de zinc(II)

Estándar de 10 mg/L (mL)	Agua bidestilada	Concentración Final (mg/L)
2.00	Aforar a 25 mL	0.8
2.50	Aforar a 25 mL	1.0
3.25	Aforar a 25 mL	1.3
3.75	Aforar a 25 mL	1.5

En la preparación de los estándares de trabajo se partió del estándar certificado haciendo una dilución del mismo para obtener la concentración deseada ($\cong 50$ mg/L).

Para medir las muestras de cadmio y zinc se tuvieron que preparar diluciones de las muestras originales para poder medir en el equipo de Absorción Atómica ya que la curva de calibración más cercana a nuestro rango de trabajo va de 0.5 – 1.8 ppm.

Todos los experimentos se realizaron con tres repeticiones ($n=3$). Las gráficas se elaboraron con los valores promedio de los tres experimentos, con un grado de confianza de 95% ($p < 0.05$).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Ciclos de sorción - desorción de cadmio(II)

La figura 4.1 muestra los resultados obtenidos al someter la biomasa *Chlorella* sp. a ocho ciclos de sorción - desorción de cadmio(II). Se observa una notoria disminución de la sorción del primer ciclo al segundo (78.30%) y a partir de este la remoción es casi constante.

En relación a la desorción se observa un efecto similar, desorción alta en el primer ciclo (61.29%), y posteriormente se observa una disminución drástica en los ciclos 2 y 3, y en ciclos restantes la desorción varía entre 40.14 y 66.67%.

Lo anterior puede deberse a que el tratamiento ácido altera la biomasa y ésta pierde facilidad para retener el cadmio (II). Este efecto fue observado por Chu y cols. (1997) quienes encontraron que el ácido clorhídrico reduce la sorción de cadmio en un 56 %, sin embargo, otros investigadores como Akthar y cols. (1995) y Kappor y cols. (1995) recomiendan el ácido clorhídrico como un buen desorbente.

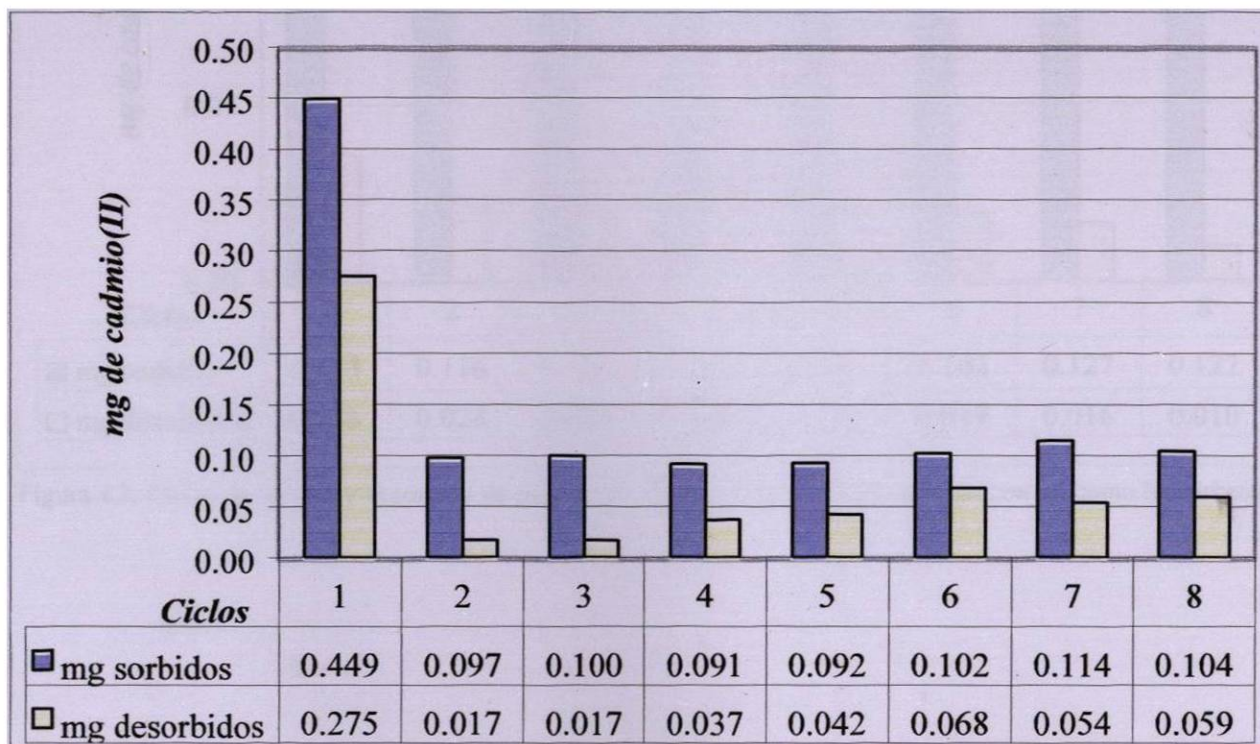


Figura 4.1. Ciclos de sorción - desorción de cadmio(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

Los resultados de cadmio(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente se muestran en la figura 4.2 donde se observa que la capacidad de sorción es menor a la presentada por la biomasa de *Chlorella* sp., pero a diferencia de ésta, la biomasa de *Acremonium* sp. muestra un equilibrio de sorción persistente donde las variaciones entre los ciclos de sorción es mínima. Esto indica que la biomasa no sufre desgaste apreciable de un ciclo a otro.

Al observar los niveles de desorción del metal se puede notar que el HCl 0.1M no es un buen desorbente de cadmio en biomasa de *Acremonium* sp. Esto sugiere la posibilidad de diferentes mecanismos de captación del cadmio(II) entre los que no es predominante el intercambio iónico. La cantidad total de metal sorbido fue de 0.943 mg, mientras que la cantidad total desorbida fue de 0.169 mg, es decir, el 17.92% del metal sorbido fue recuperado.

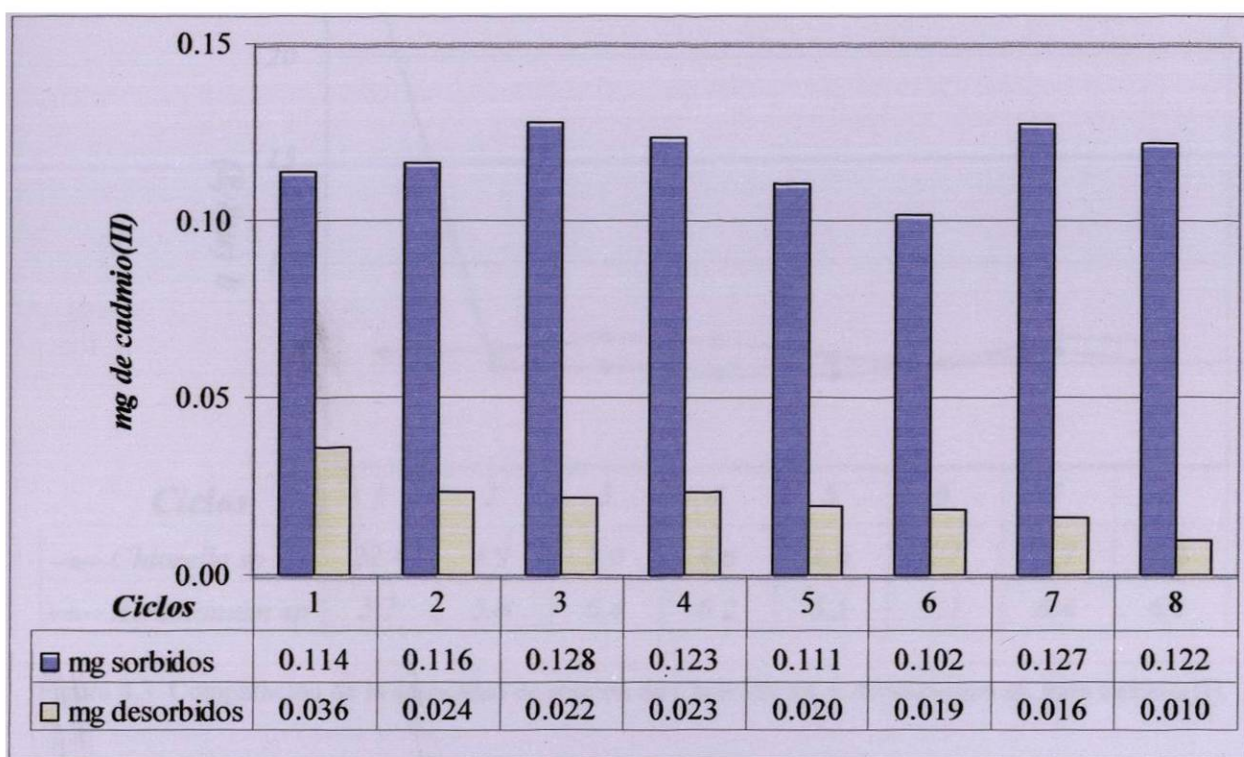


Figura 4.2. Ciclos de sorción y desorción de cadmio(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para cadmio(II)

En la gráfica 4.3 se comparan las capacidades de sorción de cadmio(II) que presentaron tanto la biomasa de *Chlorella* sp. como la de *Acremonium* sp. Es aquí donde se puede observar que *Chlorella* sp. muestra una saturación de sorción en el primer ciclo ya que en el segundo ciclo la capacidad de sorción disminuye considerablemente manteniéndose bajo el nivel de sorción en los ciclos posteriores. Este comportamiento no fue igual para *Acremonium* sp. que presentó un comportamiento estable de sorción en los ocho ciclos. En cuanto a la capacidad de sorción total presentada por *Chlorella* sp. y por *Acremonium* sp. ésta fue de 57.483 y de 47.11 mg de metal /g de biosorbente respectivamente.

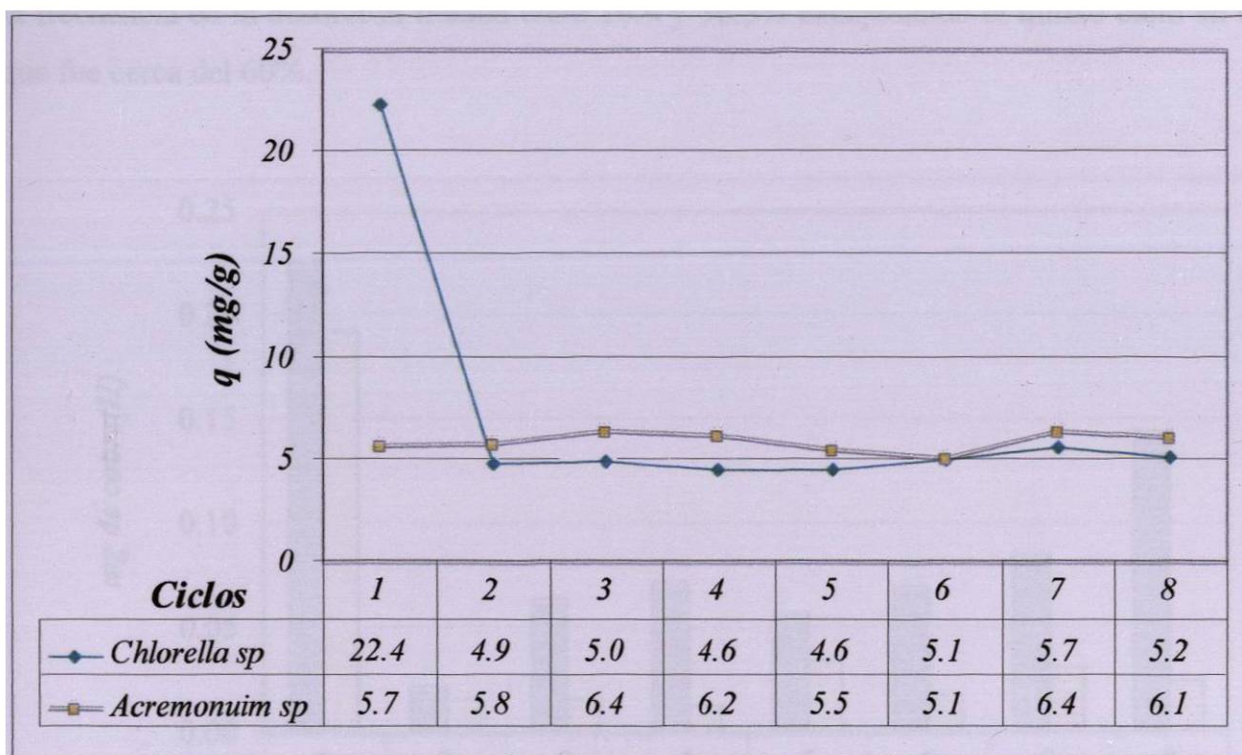


Figura 4.3. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para cadmio(II).

4.2 Ciclos de sorción - desorción de cobre(II)

Los ciclos de sorción – desorción de cobre(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. se muestran en la figura 4.4, donde se observa que en el primer ciclo hubo la mayor cantidad de metal sorbido (0.224 mg), en el segundo ciclo se marca una disminución pronunciada (0.021 mg), en ciclos posteriores se muestra una recuperación de esta capacidad teniendo en el último ciclo de sorción 0.144 mg de metal. Lo anterior indica el efecto negativo en la capacidad de sorción de cobre(II) del tratamiento ácido. Esto puede explicarse debido a que el tratamiento ácido provoca una protonación de los sitios cargados negativamente disminuyendo las uniones del catión.

En el proceso de desorción se observa una recuperación del 86% del metal sorbido en el primer ciclo, posteriormente disminuye a un 73% en el segundo, del tercer ciclo en adelante la frecuencia de la desorción fluctúa entre 16.9 y 36.5% exceptuando el quinto ciclo en el que fue cerca del 60%.

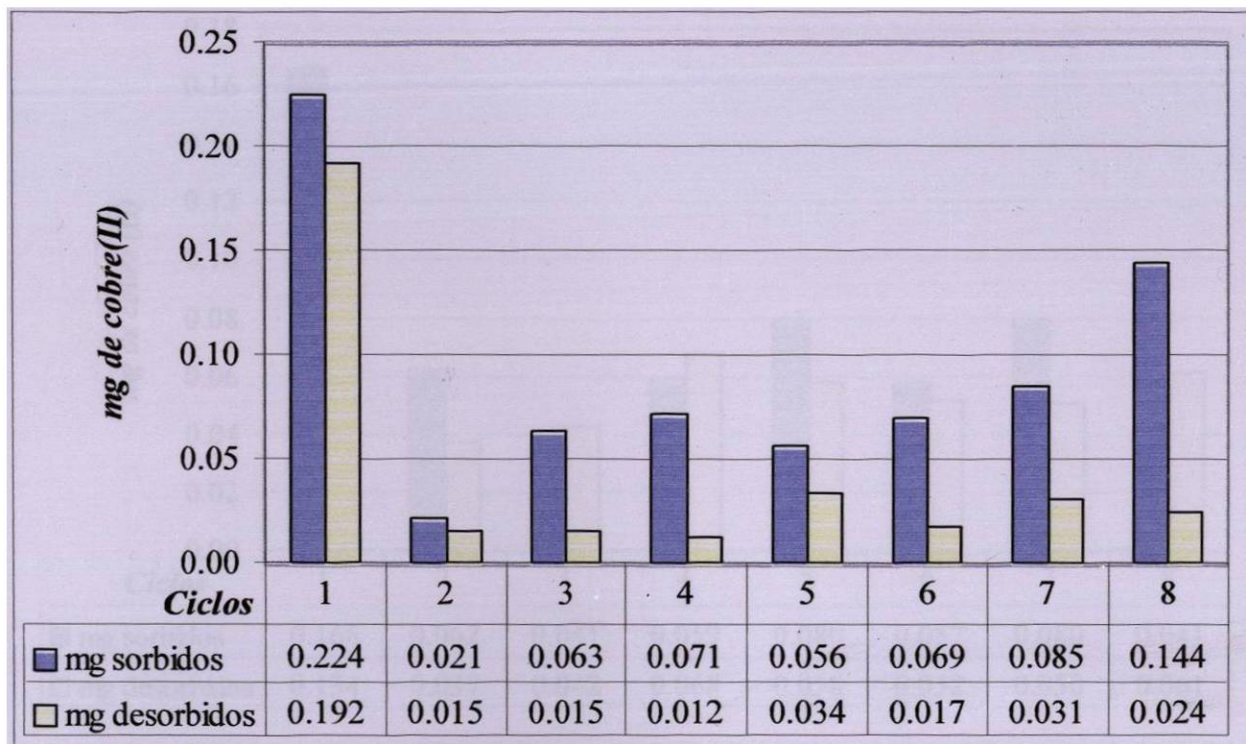


Figura 4.4. Ciclos de sorción - desorción de cobre(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

En los ciclos de sorción - desorción de cobre(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente mostrados en la figura 4.5 se observa que la sorción máxima se presenta en el primer ciclo, disminuyendo en el segundo ciclo un 62.51% respecto al primer ciclo, en los ciclos posteriores la sorción varía entre 24.81 y 48.21%, esto con respecto a la sorción máxima presentada en el primer ciclo.

En general, se tiene una eficiente recuperación del metal, ya que se muestra en los ciclos 3, 4 y 8 una desorción mayor a la sorción presentada en los mismos (figura 4.5), lo cual indica que es apropiado utilizar HCl 0.01M como desorbente ya que extrae el metal acumulado en el biosorbente en ciclos anteriores así como el metal sorbido en el mismo ciclo, lo cual confirma lo ya establecido por Akthar y cols. (1995) y Kappor y cols. (1995) acerca de utilizar el HCl como agente desorbente. La cantidad de metal total sorbida fue de 0.587 mg, mientras que la cantidad de metal total desorbida fue de 0.502 mg, esto indica una recuperación de metal del 85.5%.

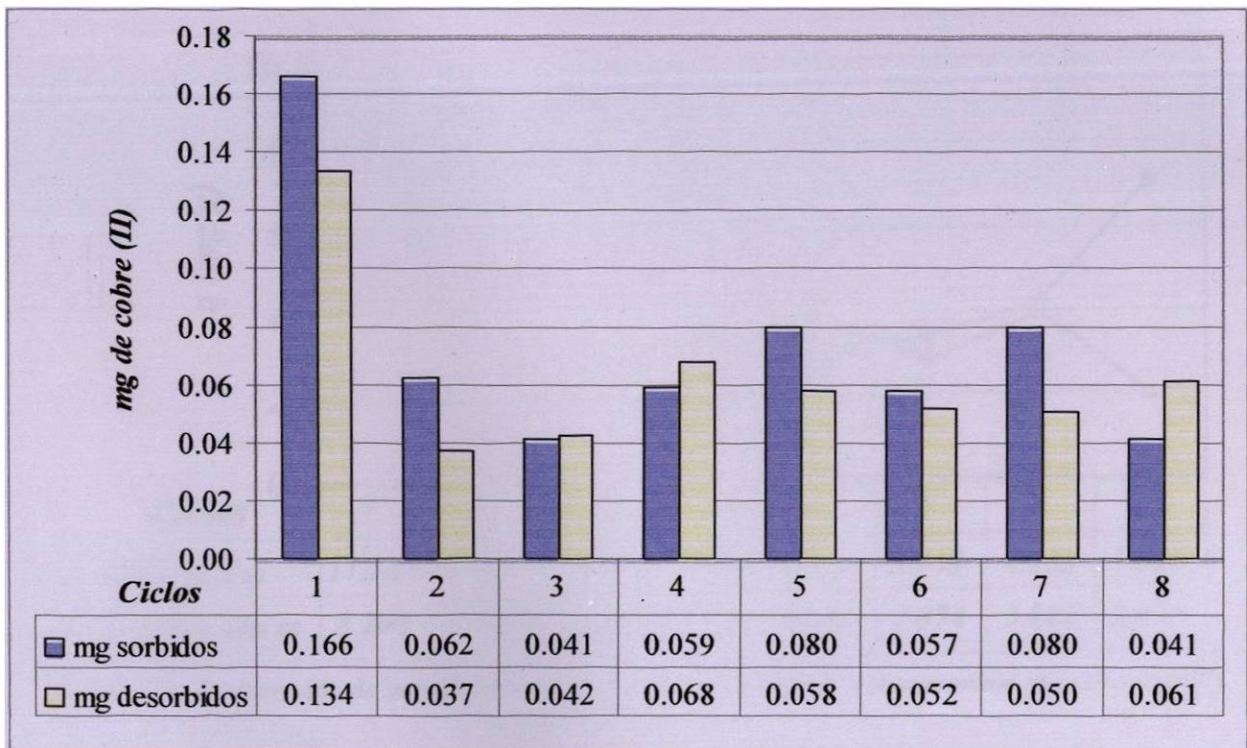


Figura 4.5. Ciclos de sorción - desorción de cobre(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para cobre(II)

En la figura 4.6 se muestra una comparación de las capacidades de sorción de cobre(II) presentadas por los biosorbentes *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.*, ambos biosorbentes presentan en el primer ciclo de sorción la capacidad de sorción máxima y posteriormente una disminución apreciable, este comportamiento también lo observaron Tsekova y cols. (2002) al trabajar con el micelio del hongo *Rhizopus delemar* como material biosorbente en la sorción de cobre. En la biomasa de *Acremonium sp.* la capacidad de sorción tiende a estabilizarse en el resto de los ciclos, pero en la biomasa de *Chlorella sp.* se presenta una ligera recuperación de la capacidad de sorción. La capacidad de sorción total presentada por *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* fue de 36.90 mg/g y 29.339 mg/g respectivamente.

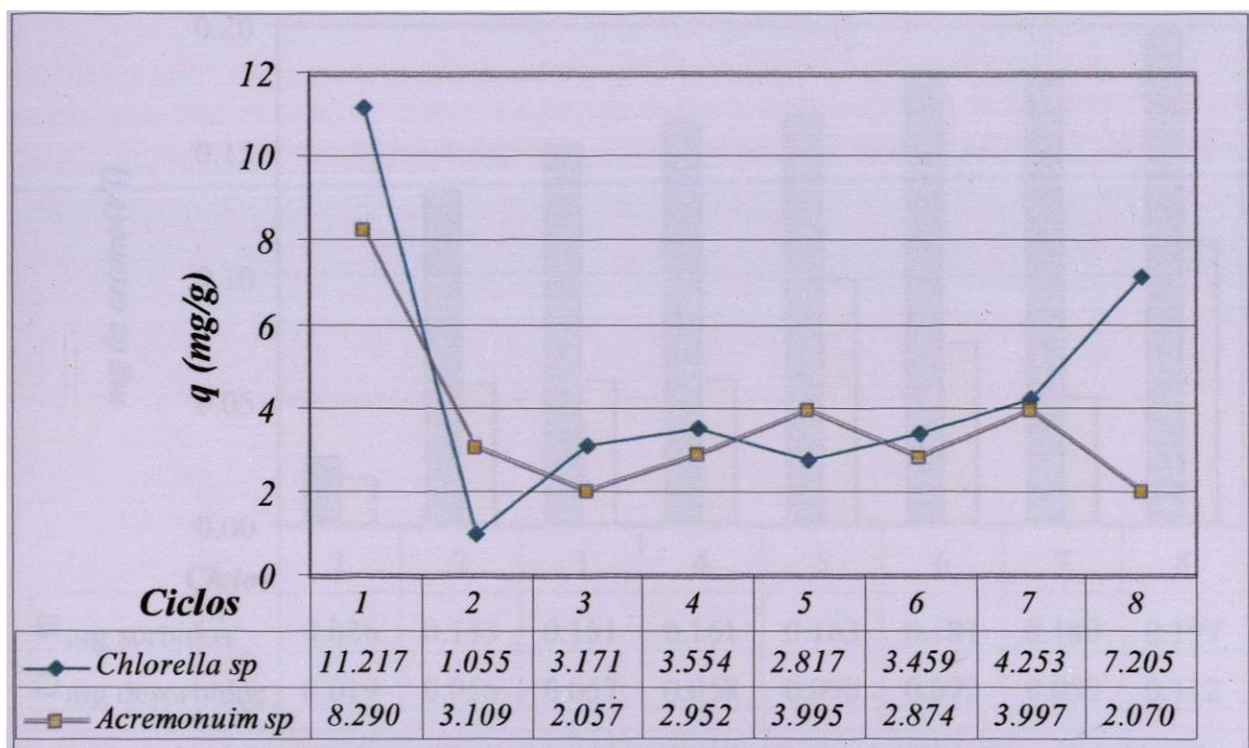


Figura 4.6. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para cobre(II).

4.3 Ciclos de sorción - desorción de cromo(VI)

Los resultados obtenidos en los ciclos de sorción – desorción de cromo(VI) se muestran en la figura 4.7, en el primer ciclo la cantidad de metal sorbido es mínima, 0.026 mg, en el segundo ciclo se marca un aumento pronunciado, 0.133 mg, y en ciclos posteriores se muestra un aumento gradual de la capacidad mostrando en el último ciclo una sorción de 0.197 mg.

Respecto a la desorción se muestra que los mejores ciclos son 1, 5 y 8 donde el porcentaje de remoción es de 73%, 60% y 57% respectivamente. En el resto de los ciclos de desorción se observa que la desorción oscila entre el 27 y el 42%. Esto indica que este biosorbente tiene buena retención del metal dentro de su estructura. La cantidad total de metal sorbida fue de 1.192 mg mientras que la cantidad recuperada fue de 0.522 mg, esto es el 43.8% de recuperación del metal sorbido.

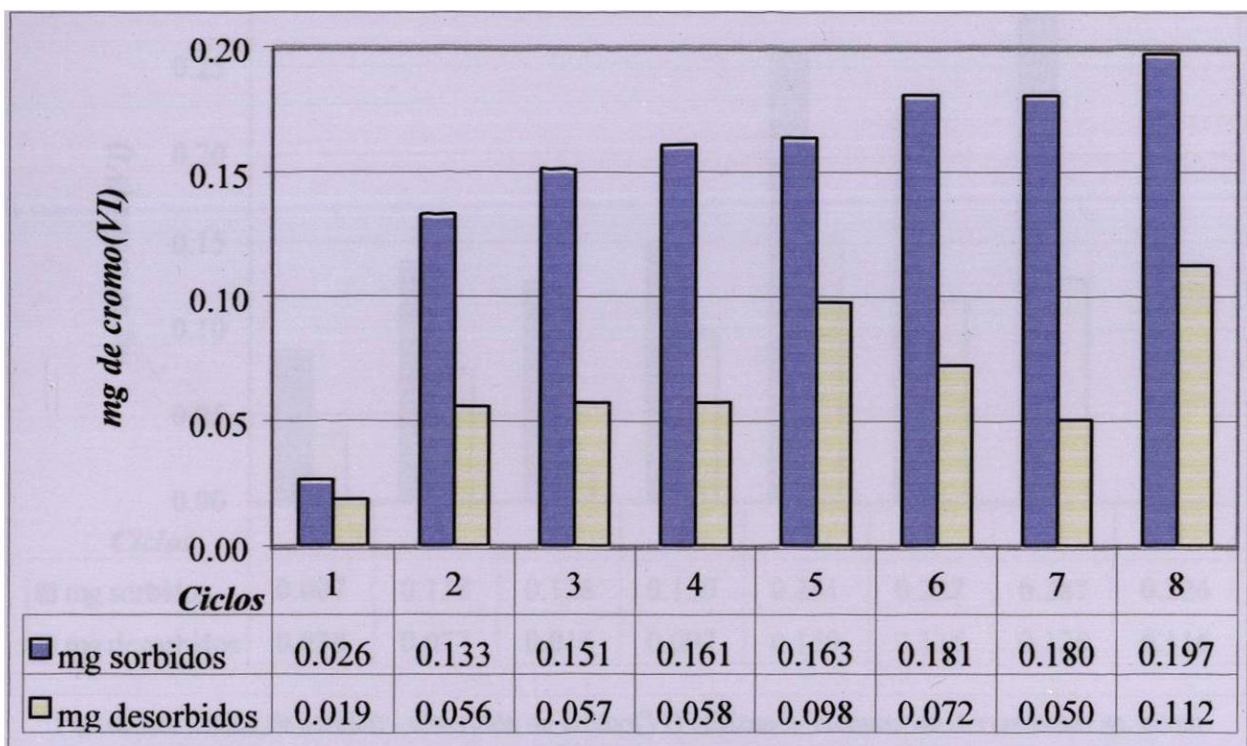


Figura 4.7. Ciclos de sorción - desorción de cromo(VI) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

En el análisis de los resultados de cromo(VI) utilizando *Acremonium* sp. como biosorbente se muestra un comportamiento similar al presentado por *Chlorella* sp., pero a diferencia de esta, la sorción que presenta es mayor en los ocho ciclos. En el primer ciclo de sorción la cantidad de metal sorbido fue de 0.087 mg mientras que en el séptimo ciclo donde mayor sorción hubo fue de 0.287 mg. Se puede observar que en el último ciclo la sorción disminuye lo cual puede deberse a la saturación de la pared celular del biosorbente.

En la desorción se observa que la recuperación del metal en los ciclos oscila entre el 44% y el 57% a excepción del tercer ciclo donde se presenta un 12.7% de recuperación. La concentración total sorbida fue de 1.502 mg mientras que la concentración total desorbida fue de 0.738 mg, es decir, el 49.13% del metal sorbido fue recuperado.

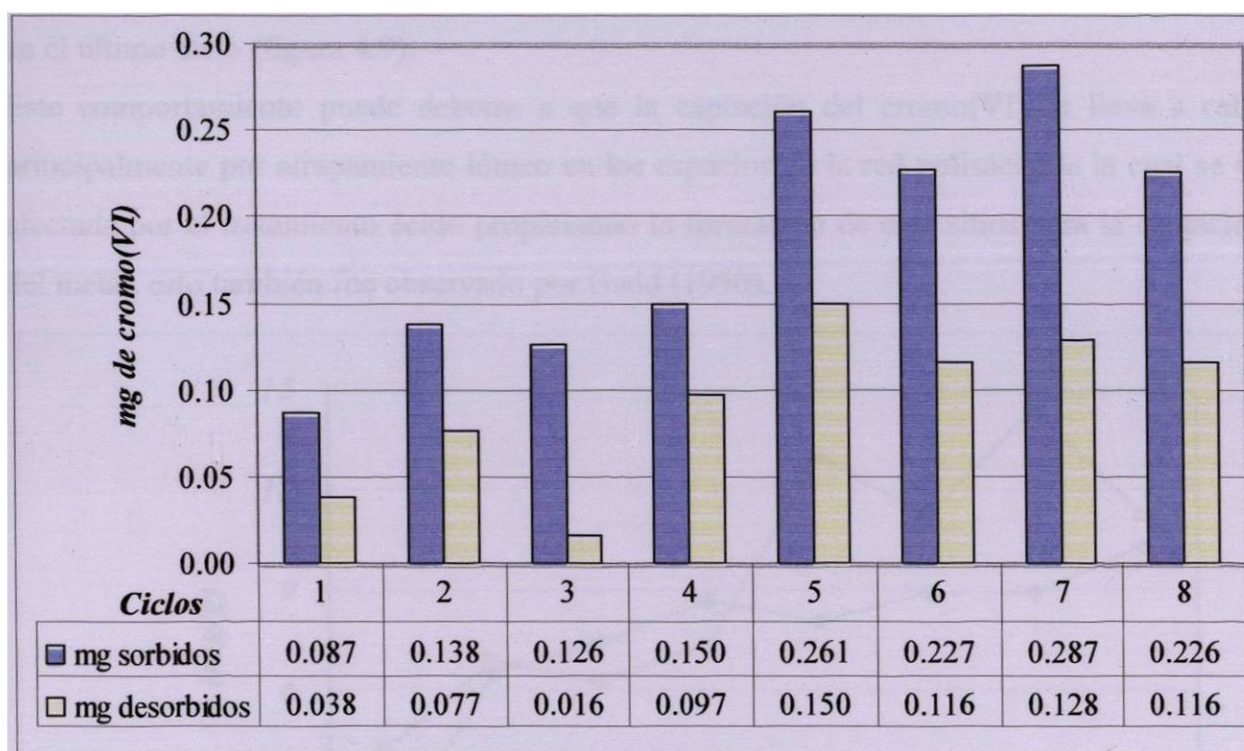


Figura 4.8. Ciclos de sorción - desorción de cromo(VI) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para cromo(VI)

Las capacidades de sorción presentadas por ambos biosorbentes se muestra en la figura 4.9. En ella se puede observar que *Acremonium* sp. muestra una capacidad de sorción mayor a la presentada por *Chlorella* sp., pero en ambos casos la sorción se vio favorecida en los últimos ciclos, lo cual se puede deber a la estructura de la pared celular, es decir, a la exposición de los grupos funcionales para poder enlazar iones metálicos.

El biosorbente *Acremonium* sp. muestra que la capacidad de sorción en el último ciclo disminuye esto indica que el máximo de sorción es en el séptimo ciclo.

A diferencia el biosorbente *Chlorella* sp. muestra que la capacidad de sorción se incrementa gradualmente conforme se avanza en los ciclos teniendo su máximo de sorción en el último ciclo (figura 4.9).

Este comportamiento puede deberse a que la captación del cromo(VI) se lleva a cabo principalmente por atrapamiento iónico en los espacios de la red polisacárida la cual se ve afectada por el tratamiento ácido propiciando la formación de mas sitios para la captación del metal, esto también fue observado por Gadd (1990).

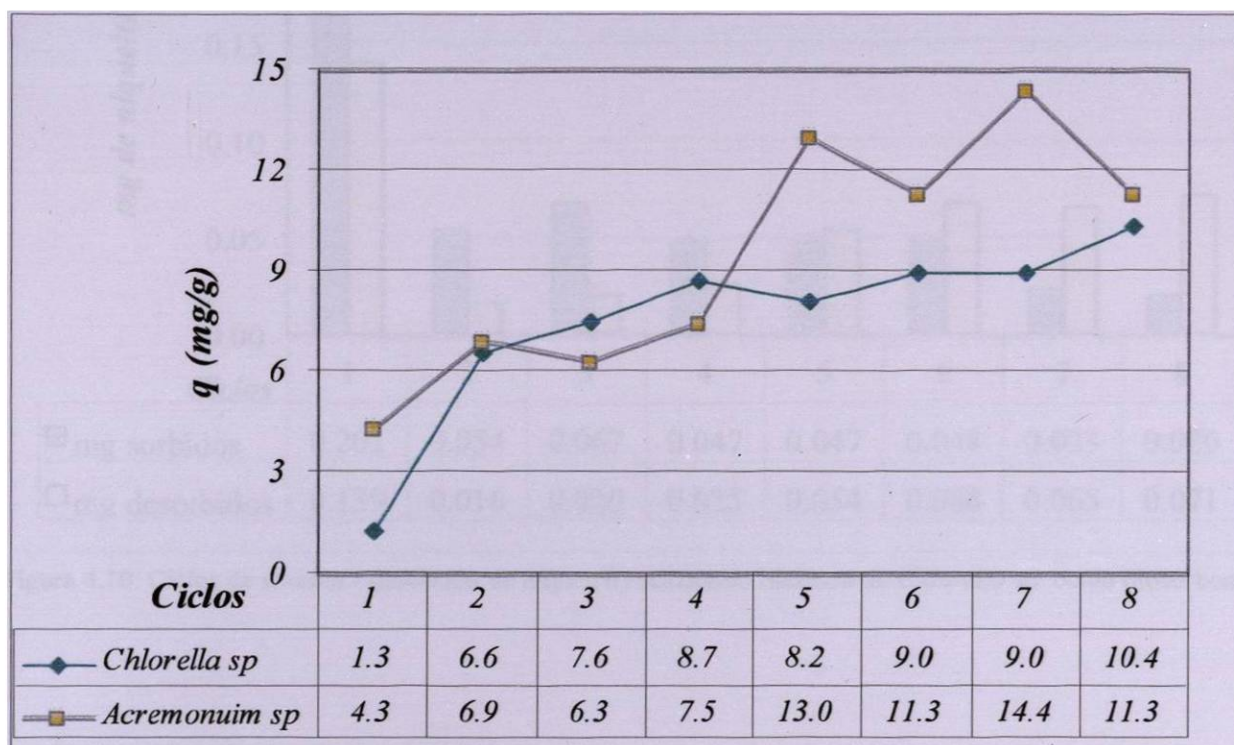


Figura 4.9. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para cromo(VI).

4.4 Ciclos de sorción - desorción de níquel(II)

La figura 4.10 muestra los resultados obtenidos al poner en contacto el biosorbente *Chlorella* sp. en los ocho ciclos de sorción – desorción de níquel(II), se observa una notoria disminución de la sorción de metal del primer al segundo ciclo, esto es de 73.13%, posteriormente existe una ligera recuperación manteniéndose una variación casi constante hasta el sexto ciclo, en el séptimo ciclo existe una disminución en la capacidad de sorción la cual se mantiene igual en el último ciclo.

En los ciclos de desorción se observa que en el primer ciclo la desorción es del 69.15%, en los ciclos 5, 6, 7 y 8 la desorción es mayor a la sorción que se presenta en estos ciclos lo que indica, que la pared celular pierde resistencia a la retención del metal. La concentración total sorbida fue de 0.46 mg mientras que la concentración recuperada fue de 0.459 mg, esto es el 99.6% de recuperación del metal sorbido.

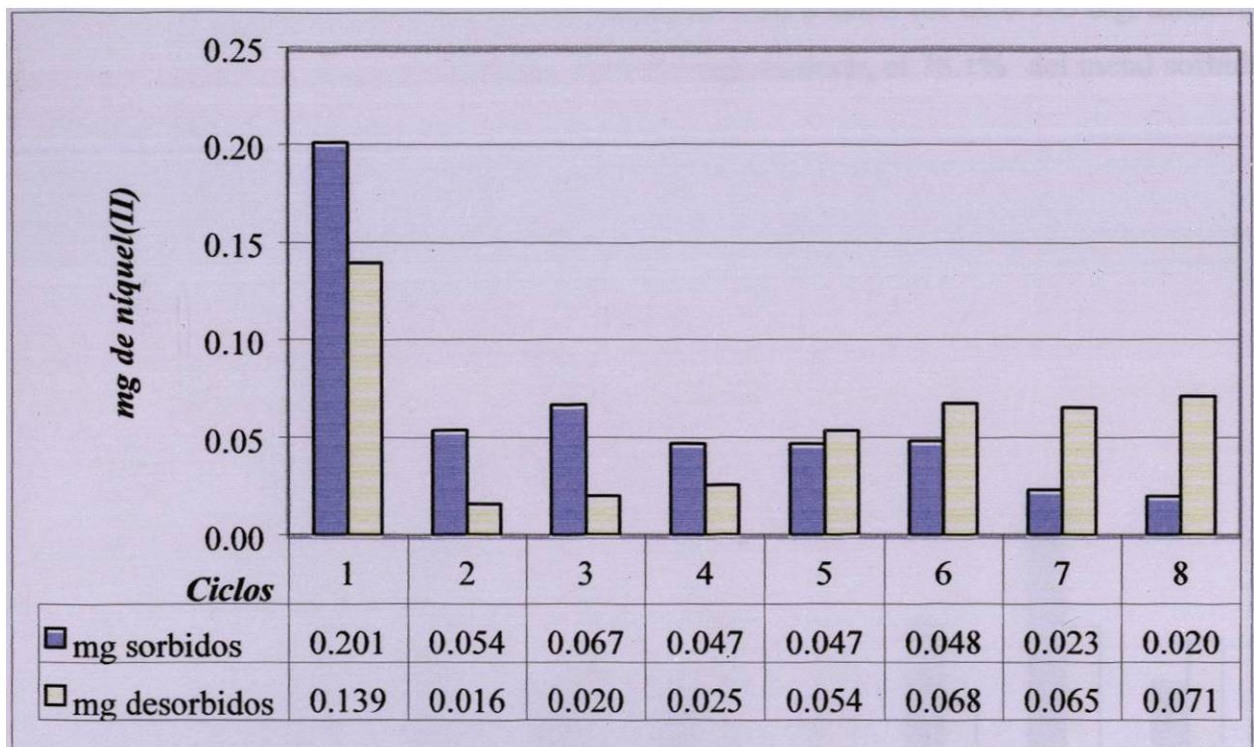


Figura 4.10. Ciclos de sorción - desorción de níquel(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

La figura 4.11 muestra los resultados que se obtuvieron al someter la biomasa de *Acremonium* sp. a ocho ciclos de sorción – desorción de níquel(II). Como biosorbente se muestra que la sorción máxima que presenta es menor a la presentada por *Chlorella* sp., pero a diferencia de esta, la sorción que presenta en el segundo ciclo disminuye un 40.6% y en el tercer ciclo existe una pérdida de un 36.5% de la capacidad máxima de sorción, en los siguientes ciclos disminuye considerablemente hasta llegar al quinto ciclo donde la sorción es mínima a partir del sexto ciclo la sorción comienza a incrementarse, pero la sorción vuelve a bajar en el último ciclo.

En los ciclos de desorción se observa que los ciclos de 6 y 1 presentan una desorción de 88.2 y 62.9 % respectivamente, mientras que en los ciclos 2 y 3 la desorción es menor, 21.8 y 39.8 % respectivamente. En los ciclos 4, 5, 7 y 8 se observa que la desorción es mayor a la sorción presentada en estos ciclos, esto es, que se comienza a desorber el metal acumulado en el biosorbente, lo cual indica, que la capacidad de retención del biosorbente disminuye a partir del tercer ciclo. La concentración total sorbida fue de 0.553 mg, mientras que la concentración total desorbida fue de 0.432 mg, es decir, el 78.1% del metal sorbido fue recuperado.

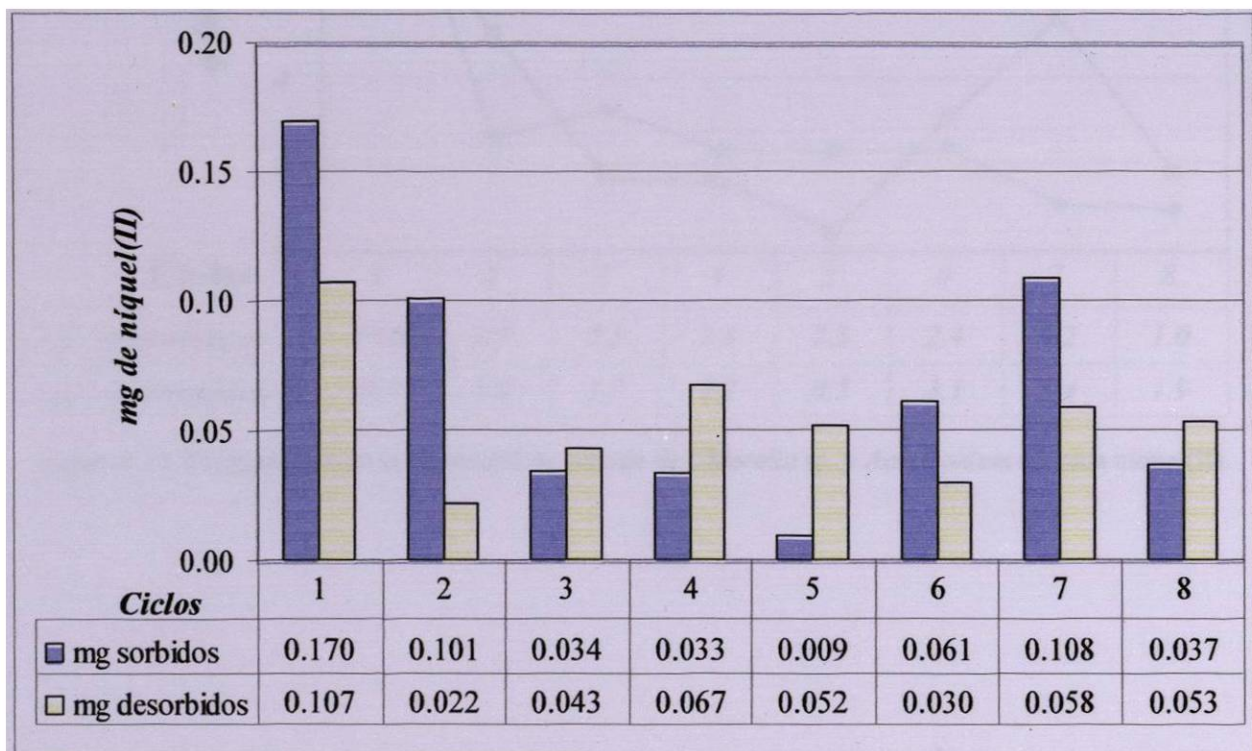


Figura 4.11. Ciclos de sorción - desorción de níquel(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para níquel(II)

La figura 4.12 muestra una comparación de los comportamientos en cuanto a la capacidad de sorción que presentaron ambos biosorbentes. Al principio se observa que ambos presentan la sorción máxima, siendo mayor este valor para *Chlorella* sp. El comportamiento en ambos biosorbentes permanece igual hasta el quinto ciclo en el cual *Acremonium* sp. presenta una recuperación en la capacidad de sorción, pero finalmente esta disminuye en el último ciclo. Se observa que la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. disminuye drásticamente del primer ciclo al segundo, y aunque existe una ligera recuperación en el tercer ciclo, del cuarto al sexto ciclo se muestra una estabilización, la cual se ve afectada en el séptimo ciclo pero se mantiene de nuevo en el último ciclo.

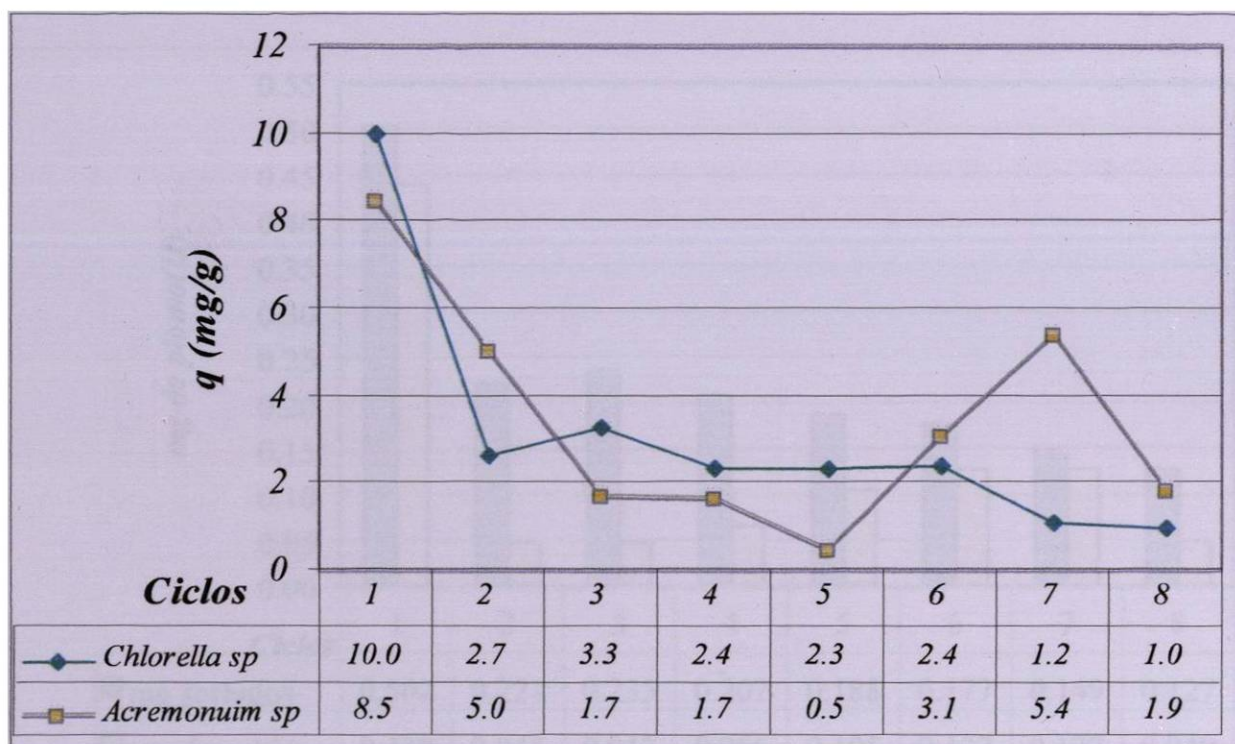


Figura 4.12. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella* sp. y *Acremonium* sp. para níquel(II).

4.5 Ciclos de sorción - desorción de plomo(II)

Utilizando *Chlorella* sp. como biosorbente de plomo(II) se observa que la cantidad de metal sorbida en el primer ciclo es de 0.502 mg, en el segundo ciclo la cantidad de metal sorbido se reduce un 55.9% (figura 4.13) con lo que se puede constatar que el tratamiento ácido afecta severamente la capacidad de sorción (Chu y cols., 1997). En el tercer ciclo se tiene una ligera recuperación pero en los ciclos posteriores continuó la disminución, aunque esta no fue tan drástica.

Los mejores ciclos de desorción fueron 1, 6 y 7 donde el porcentaje de recuperación del metal fueron de 87.3, 71.9 y 85.3% respectivamente, en los ciclos 2, 3, 4, 5 y 8 los porcentajes de recuperación son muy bajos (21.5, 20.2, 31.9, 55.7, 38.8%). La recuperación total después de los 8 ciclos de desorción es de 55.8%, donde la cantidad de metal total sorbida fue de 1.007 mg y la concentración total de metal desorbida fue de 1.806 mg.

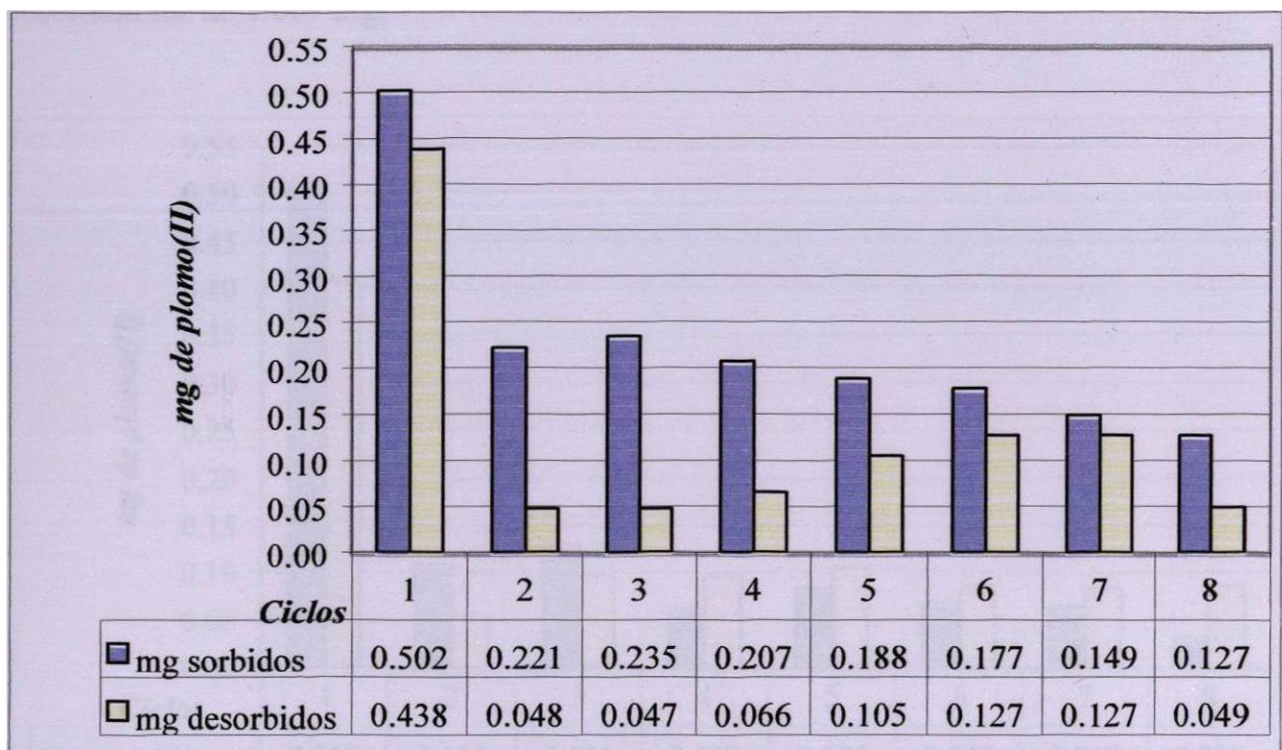


Figura 4.13. Ciclos de sorción - desorción de plomo(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

Los resultados obtenidos en los ciclos de sorción – desorción de plomo (II) utilizando como biosorbente *Acremonium* sp. se observó que la máxima sorción se presentó en el primer ciclo con 0.512 mg de metal sorbido, en el segundo ciclo la sorción disminuyó drásticamente hasta un 78.5%, en el tercer ciclo se tiene una ligera recuperación pero esta no es significativa, en los ciclos posteriores la sorción es muy baja, teniendo en el último ciclo que solo se sorbió 0.032 mg de metal (figura 4.14).

El mejor ciclo de desorción fue el primero donde el porcentaje de recuperación del metal fue de 79.3%, en los ciclos siguientes la recuperación que se tuvo fue muy buena ya que en los ciclos del 4 al 8 se recuperó más de lo que se sorbió. Este comportamiento indica el fuerte efecto que tiene el tratamiento ácido en la biomasa después del primer ciclo, (Chu y cols, 1997). La recuperación total después de los 8 ciclos de desorción fue de 94.9%, donde la cantidad de metal total sorbida fue de 1.064 mg y la cantidad total de metal desorbida fue de 1.009 mg.

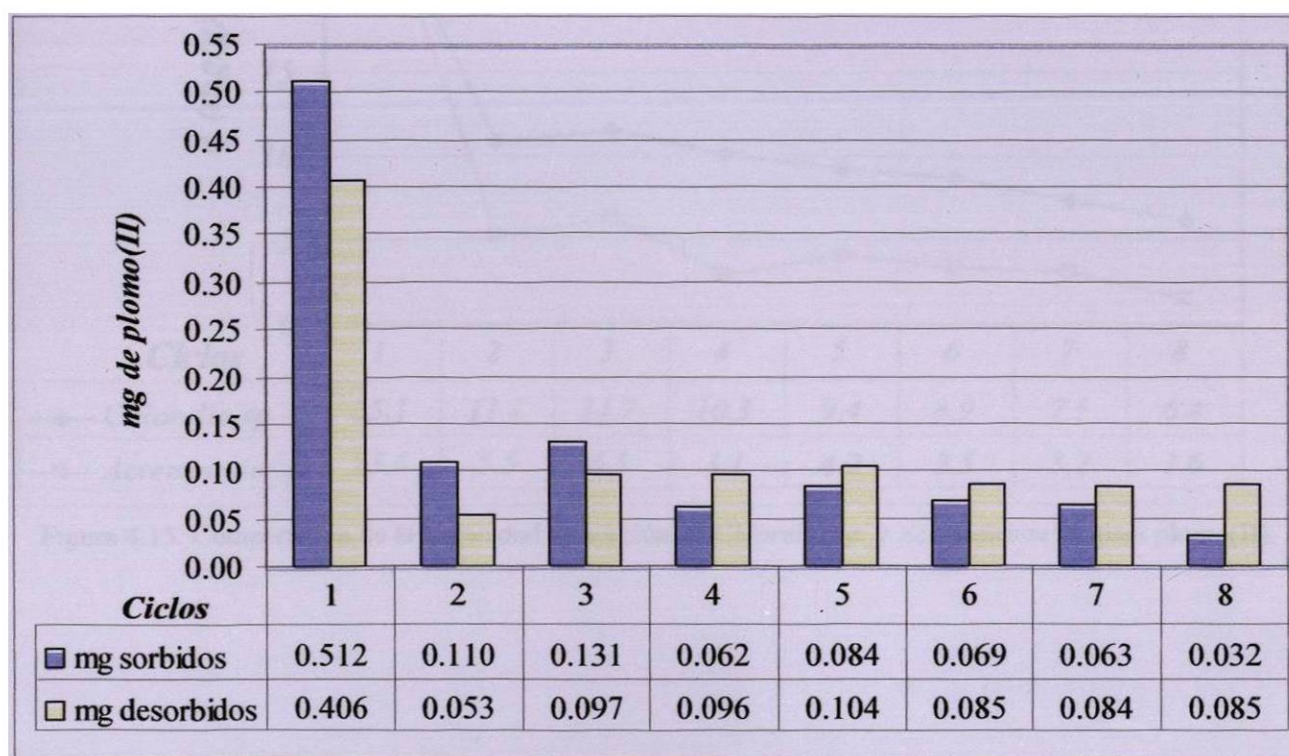


Figura 4.14. Ciclos de sorción - desorción de plomo(II) utilizando biomasa de *Acremonium* sp. como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para plomo(II)

En la figura 4.15 se presenta la comparación de las capacidades de sorción que mostraron ambos biosorbentes, se puede observar en el primer ciclo la máxima capacidad de sorción, posteriormente se tiene un descenso drástico, siendo mas pronunciado en *Acremonium sp.* lo cual se puede deber al ataque del ácido a los grupos funcionales que presentan mayor afinidad para la sorción del metal (Gadd, 1990), aunque la sorción presenta una ligera recuperación en el tercer ciclo, ésta tiene un ligero descenso al final.

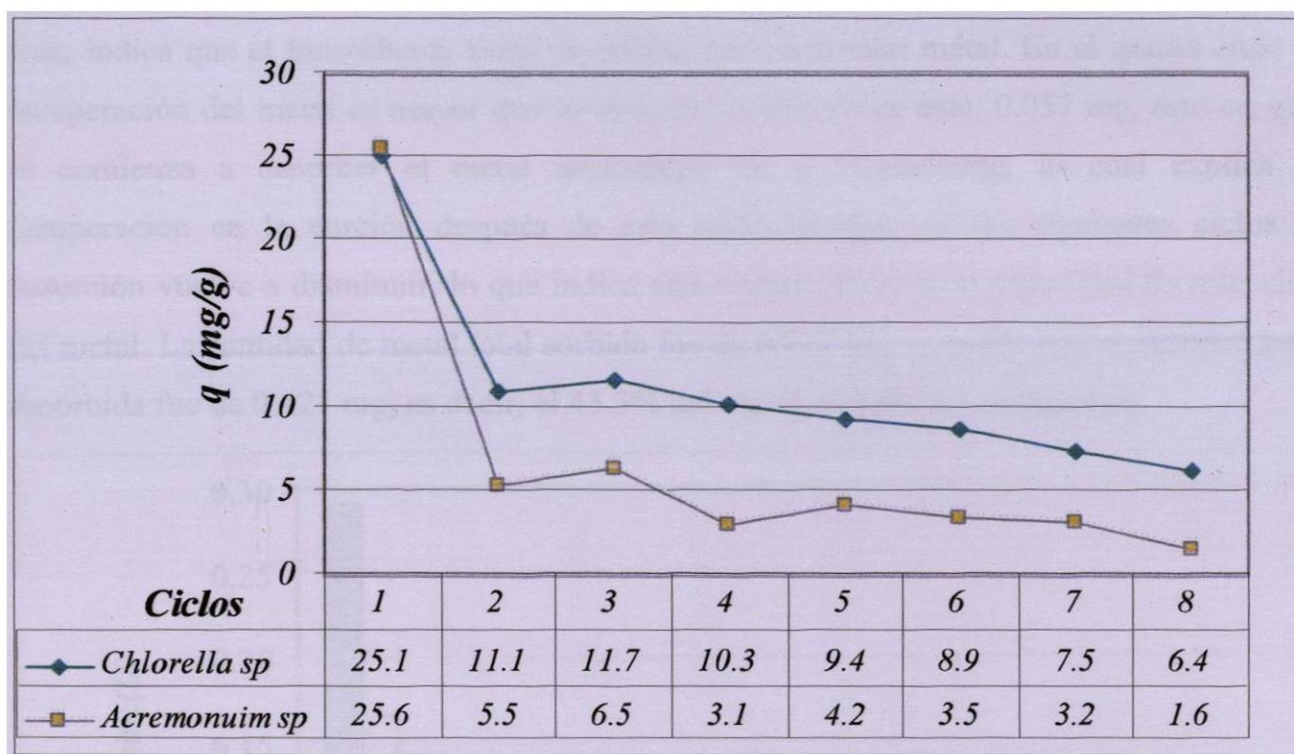


Figura 4.15. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para plomo(II).

4.6 Ciclos de sorción - desorción de zinc(II)

Los resultados al utilizar *Chlorella* sp. como biosorbente de zinc(II) en disolución se muestran en la figura 4.16; se observa que la cantidad de metal sorbido en el primer ciclo fue de 0.290 mg siendo la máxima cantidad de metal que se sorbió en un solo ciclo y que después del tratamiento ácido la capacidad de sorción disminuye un 60%, al igual que en la sorción de otros metales existe una ligera recuperación en la sorción en el tercer ciclo, pero vuelve a disminuir hasta el quinto ciclo (0.052 mg), del sexto al octavo ciclo la sorción se incrementa hasta 0.108 mg en el último ciclo.

En el primer ciclo la desorción que se observa es la máxima, 0.166 mg; del segundo al cuarto ciclo la desorción es mínima comparada con la sorción presentada en estos ciclos, lo cual, indica que el biosorbente tiene capacidad para acumular metal. En el quinto ciclo la recuperación del metal es mayor que la sorción presentada en este, 0.057 mg, esto es, que se comienza a desorber el metal acumulado en el biosorbente, lo cual explica la recuperación en la sorción después de este ciclo, aunque en los siguientes ciclos la desorción vuelve a disminuir, lo que indica una recuperación en la capacidad de retención del metal. La cantidad de metal total sorbida fue de 0.972 mg, en tanto que la cantidad total desorbida fue de 0.421 mg, es decir, el 43.3% del metal sorbido fue recuperado.

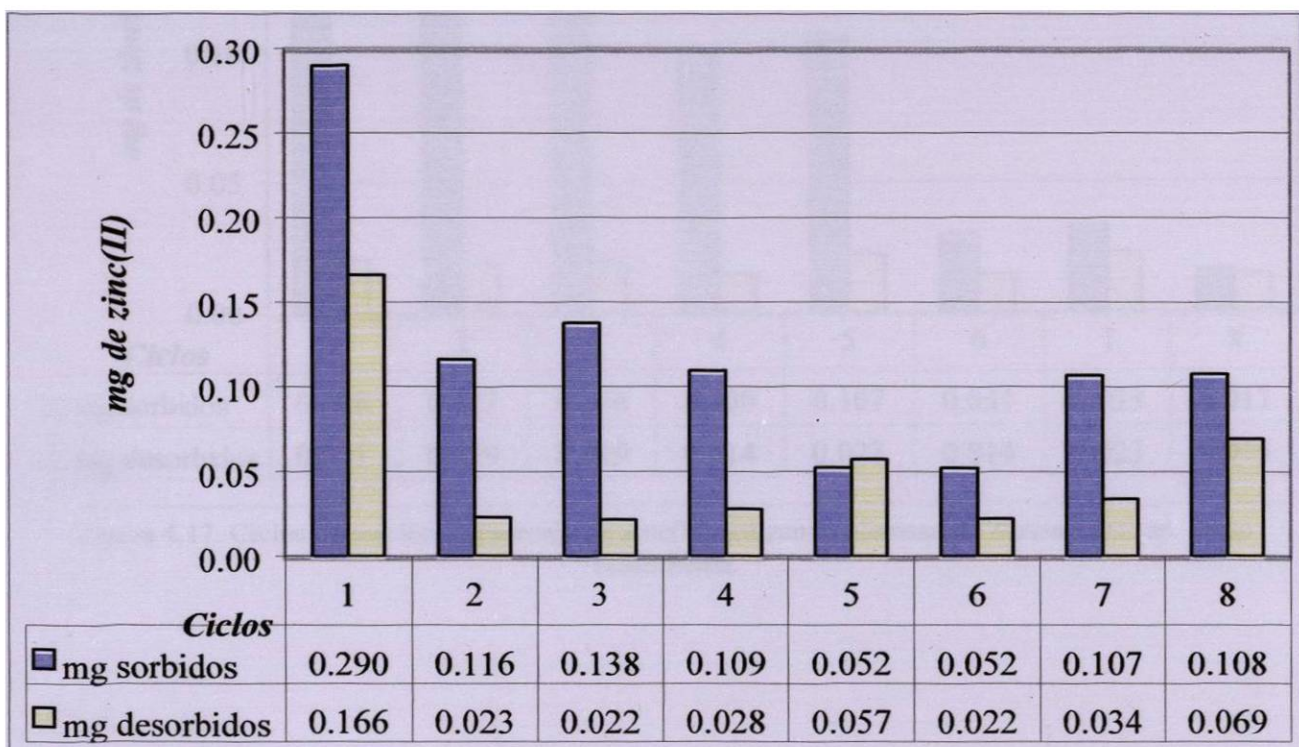


Figura 4.16. Ciclos de sorción - desorción de zinc(II) utilizando biomasa de *Chlorella* sp. como biosorbente.

En la figura 4.17 se muestran los resultados de la sorción de zinc(II) por *Acremonium sp.*, observándose que en el primer ciclo la sorción fue máxima, en el segundo ciclo la sorción disminuyó un 30.8%, y en los ciclos siguientes se presentó una disminución gradual hasta el cuarto ciclo, aunque en el quinto ciclo se muestra un ligero incremento, en el sexto ciclo se observa una disminución del 71.0% en la sorción. En el séptimo ciclo se observa casi la misma cantidad de metal sorbida que en el sexto, pero en el último ciclo vuelve a disminuir. El mejor ciclo de desorción fue el último donde el porcentaje de recuperación del metal fue de 88.2% respecto a la sorción presentada en ese ciclo, en el sexto y séptimo ciclo la desorción es de 45.2 y 69.7%, mientras que en el resto de los ciclos la desorción es considerablemente baja y oscila entre 11.8 y 21.0 %, respecto a la sorción presentada. La recuperación total después de los 8 ciclos de desorción fue de 21.0%, donde la cantidad de metal total sorbida fue de 0.705 mg y la cantidad total desorbida fue de 0.148 mg.

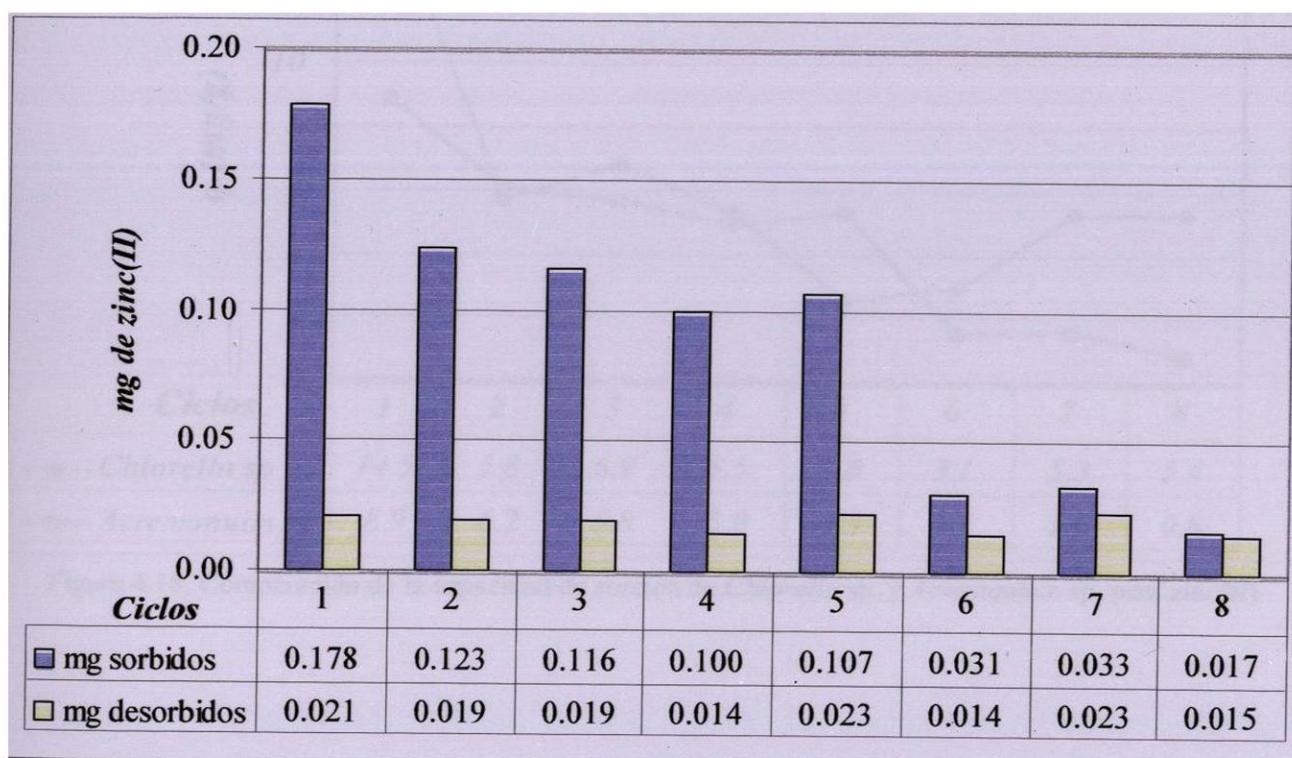


Figura 4.17. Ciclos de sorción - desorción de zinc(II) utilizando biomasa de *Acremonium sp.* como biosorbente.

Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para zinc(II).

Comparando los resultados obtenidos de las capacidades de sorción en ambos biosorbentes se observa que en *Acremonium sp.* la sorción fue menor en el primer ciclo respecto a la sorción presentada en este ciclo utilizando *Chlorella sp.* como biosorbente, 8.9 mg/g y 14.5 mg/g respectivamente.

La biomasa de *Chlorella sp.* presenta una disminución drástica de la capacidad de sorción en el segundo ciclo, en el quinto ciclo la capacidad de sorción fue mínima con 2.6 mg/g mientras que en *Acremonium sp.* el mínimo fue el último ciclo con 0.8 mg/g.

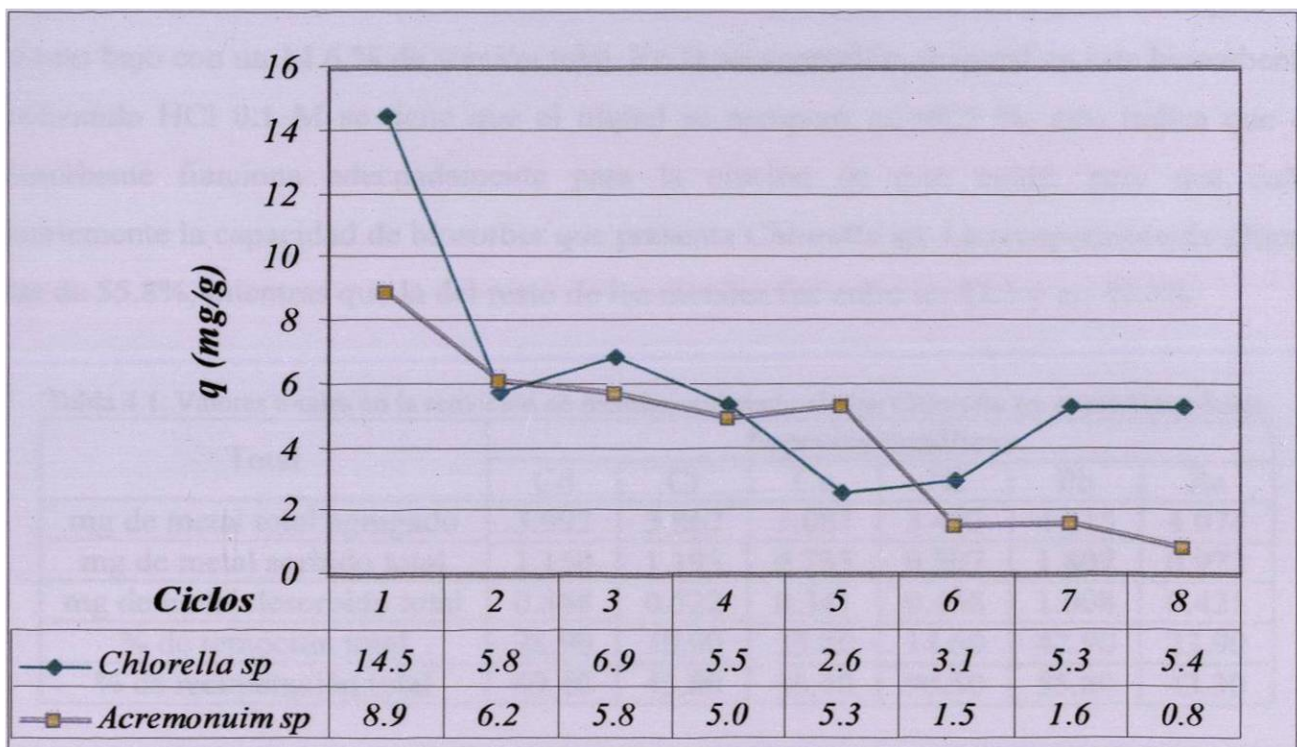


Figura 4.18. Comparación de la capacidad de sorción de *Chlorella sp.* y *Acremonium sp.* para zinc(II)

4.7 Comparación de Biosorbentes

En las tablas 4.1 y 4.2 se muestran las cantidades totales de metal sorbido y recuperado durante los ocho ciclos para cada uno de los biosorbentes con los que se trabajó, se observa que el mayor porcentaje de remoción lo presentó *Chlorella* sp. como biosorbente de Pb^{2+} , sorbiendo un 42.9 % del metal en disolución, mientras que el mayor porcentaje de desorción se presentó en *Acremonium* sp. en elusión de Pb^{2+} con una recuperación de metal del 94.9%.

Así mismo se pueden observar similitudes entre los sistemas de sorción cadmio y cromo (28.9 y 30.9 % respectivamente) como en cobre y zinc (23.8 y 23.9% respectivamente) utilizando *Chlorella* sp. como biosorbente, mientras que el sistema de sorción de níquel fue el más bajo con un 14.6 % de sorción total. En la recuperación de metal en este biosorbente utilizando HCl 0.1 M se tiene que el níquel se recuperó un 90.5 %, esto indica que el desorbente funciona adecuadamente para la elución de este metal, pero que daña fuertemente la capacidad de biosorber que presenta *Chlorella* sp. La recuperación de plomo fue de 55.8%, mientras que la del resto de los metales fue entre un 43.3 y un 49.4%.

Tabla 4.1. Valores totales en la remoción de metales utilizando el alga *Chlorella* sp. como biosorbente

Total	Especies metálicas					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
mg de metal total agregado	3.992	3.867	3.083	3.473	4.215	4.074
mg de metal sorbido total	1.150	1.193	0.735	0.507	1.807	0.972
mg de metal desorbido total	0.568	0.522	0.341	0.458	1.008	0.421
% de remoción total	28.90	30.90	23.80	14.60	42.90	23.90
% de recuperación total	49.40	43.80	46.40	90.50	55.80	43.30

El comportamiento presentado por *Acremonium* sp. (tabla 4.2) muestra que la remoción de cromo es la que presenta mejores resultados con un 34.5% de sorción total, mientras que la remoción más baja se presentó en la sorción de níquel con un 9.2% de remoción, así mismo se puede observar que la sorción es baja también para el cobre con un 14.5% y en zinc con un 19.3% de remoción, en plomo la remoción fue de 23.3%. En cuanto a la recuperación de metal sorbido se tiene un buen resultado en los sistemas de plomo, níquel y cobre donde los porcentajes de recuperación fueron de 94.9, 87.9 y 85.3% respectivamente, mientras que en el resto de los metales la recuperación es de 49.1% para cromo, 21.1% para zinc y 17.9% para cadmio.

Tabla 4.2. Valores totales en la remoción de metales utilizando el hongo *Acremonium* sp. como biosorbente

Total	Especies metálicas					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
mg de metal total agregado	3.932	4.357	4.045	5.352	4.570	3.636
mg de metal sorbido total	0.942	1.501	0.587	0.492	1.064	0.703
mg de metal desorbido total	0.169	0.737	0.502	0.433	1.009	0.148
% de remoción total	24.00	34.50	14.50	9.20	23.30	19.30
% de recuperación total	17.90	49.10	85.30	87.90	94.90	21.10

En las condiciones en que se llevó a cabo este estudio se obtuvo que la biomasa de *Chlorella* sp. presentó una capacidad de sorción de los cationes divalentes en el primer ciclo que varió de 25.1 a 10.0 mg/g, mientras que la de *Acremonium* sp. fue de 25.6 a 5.7 mg/g. A partir del segundo ciclo esta capacidad disminuyó de un 55.8% a un 90.6% en el caso de *Chlorella* sp. y para *Acremonium* sp. disminuyó de un 30.3% a un 78.5% excepto en el caso del metal cadmio(II). Lo anterior sugiere que bajo estas condiciones solo la biomasa de *Acremonium* sp. puede ser reutilizada para remoción de cadmio(II). Para el resto de los cationes divalentes la biomasa estudiada no presenta una alta capacidad de reutilización. El tratamiento con HCl favorece la desorción de níquel, cromo y plomo cuando son sorbidos en *Acremonium* sp. (87.9, 85.3 y 94.9% respectivamente), mientras que en *Chlorella* sp. la desorción es favorecida solo en el caso de níquel (90.5%), para el resto de los metales se observa una afectación notoria en la capacidad de remoción metálica de la biomasa de los dos microorganismos, dificultando su reutilización, por lo que se considera necesario, estudiar el efecto de otros desorbentes de los metales.

En el caso de la remoción de cromo(VI) se observó un aumento en la remoción conforme avanzaban los ciclos de sorción-desorción. Este efecto se presentó con los dos tipos de biomasa, lo que se puede relacionar con la disminución del pH debido al tratamiento ácido, favoreciendo así la captura de este metal, con lo cual se puede inferir que se enlaza a la biomasa en forma de anión. Para favorecer este proceso, se sugiere trabajar con disoluciones de cromo(VI) de menor pH.

La disminución de la eficiencia de la biomasa en la remoción de metales está relacionada con la pérdida de biomasa ocasionada durante su reutilización y con el efecto agresivo del desorbente, por lo que es necesario continuar los estudios que resolver esta problemática y optimizar la reutilización de los biosorbentes estudiados.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1. Se demostró la capacidad de reutilización de las biomásas del alga *Chlorella* sp. y del hongo *Acremonium* sp. como material biosorbente en la sorción de las disoluciones de cadmio(II), cobre(II), cromo(VI), níquel(II), plomo(II) y zinc(II) durante ocho ciclos de sorción - desorción realizando la recuperación del metal.
2. La sorción obtenida utilizando *Chlorella* sp. como biosorbente fue en general mayor que la presentada por *Acremonium* sp. (14.6 – 42.9 % y 9.2 -34.5% respectivamente) en la sorción total de todos los metales
3. La capacidad de sorción de la biomasa de *Chlorella* sp. mostró el siguiente orden general:
$$\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$$
Mientras que en la presentada por *Acremonium* sp. fue de:
$$\text{Cr} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$$
4. El HCl 0.1M tuvo mayor poder de elusión del metal sorbido en biomasa de *Acremonium* sp. (17.9 – 94.9%) que en la de *Chlorella* sp. (43.3 – 90.5%)
5. Se encontró que ambos materiales biosorbentes en el primer ciclo de sorción presentan un máximo de sorción y que esta capacidad disminuye en ciclos posteriores debido al tratamiento ácido de la desorción, este comportamiento se observó en la sorción de todos los metales excepto en cromo donde la sorción máxima se presenta en los últimos ciclos de sorción y en la sorción de cadmio(II) utilizando *Acremonium* sp. como material biosorbente.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

1. Estudiar otros agentes desorbentes para la elusión del metal en los ciclos de desorción, los cuales no alteren drásticamente la capacidad de sorción que tienen los materiales biosorbentes utilizados en esta investigación.
2. Realizar tratamiento de regeneración de la biomasa después de cada ciclo de sorción – desorción, para evitar que la capacidad de sorción que presentan sea disminuida después de cada ciclo sorción – desorción.
3. Inmovilizar la biomasa para contar con un sistema más estable y evitar la pérdida de biomasa de un ciclo a otro.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Aksu Z., Sag Y., Kutsal T., 1992. The biosorption of copper(II) by *Chlorella vulgaris* and *Zoogloea ramigera*, *Environ Technology* 13(6): 579-586.
2. Aksu, Z. y Kutsal T., 1991. Bioseparation process for removing lead(II) ions from waste by using *C. vulgaris*. *J. Chem Tech. Biotechnol* 52: 109 -118.
3. Akthar M.N., MohanP.M., 1995. Bioremediation of toxic metals ions from polluted lake waters and industrial effluents by fungal biosorbent. *Curr. Sci.* 69:1028-1030.
4. Bréant, D., Jézéquel, K., y Lebeau, T, 2002. Optimization of the cell release from immobilized cells of *Bacillus simplex* cultivated in culture media enriched with Cd^{2+} : influence of Cd^{2+} , inoculum size, culture medium and alginate beads characteristics. *Biotechnology Letters* 24: 1237-1241.
5. Cho Dae-Yeon, Lee Sung-Taik, Park Sang-Won, Chung An-Sik, 1994. Studies on the biosorption of heavy metals onto *Chlorella vulgaris*, *Journal of Environmental Science and Health Part A Environmental Science and Engineering* 29 (2): 389-409.
6. Chu, K. H., Hashim, M.A., Phang, S.M. y Samuely V.B. 1997 Biosorption of cadmium by algal biomass: Adsorption and desorption characteristics. *J. Water Science and Technology.* 35 (7): 115-22.
7. Connell, D.W., Miller, G. J., 1984. *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*. John Wiley & Sons, NY.
8. Cushnie, G.C., 1985. Electroplating wastewater pollution control technology. *Pollution Technology Review No. 115*, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., pp. 96 – 112 y 181- 197.
9. Darnall, D. W., Greene, B., Henzl, M. T., Hosea, J.M. Mc Pherson, R.A. y Alexander, M.D. 1986. Selective recovery of gold and other metal ions from algae biomass. *Environmental Science Technology*, 20(2): 206-208.
10. Fourest, E. y Roux, J.C., 1992. Heavy metals Biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37:399-403.
11. Gadd, G. M., 1990. Biosorption, *Chemistry and Industry*. pp. 421 -426.
12. Gadd, G.M., 2000. Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology* 11: 271-279.
13. Itho, M., Yuasa, M. y Kobayashi, T., 1975. Adsorption of metals ions on yeast cells at varied cell concentrations. *Plant cell Physiol.*, 16: 1167 – 1169.
14. Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z., 2001. Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology* 87:273-277.
15. Kappor, A. and Viraraghavan, T., 1995. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing waste water. *Biores. Technol.* 53: 195-206.

16. Kennish, M. J., 1992. Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
17. Lebeau, T., Bagot, D., Jézéquel, K. y Fabre, B., 2002. Cadmium biosorption by free and immobilized microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture. *The Science of the Total Environment* 291: 73-83.
18. Liu, Y., Xu, H., Yang, S., Tay, J., 2003. A general model for biosorption of Cd, Cu, and Zn by aerobic granules. *Journal of Biotechnology* 102:233-239.
19. Lloyd, J.R. and Lovley, D.R., 2001. Microbial detoxification of metals and radionuclides, *Current Opinion in Biotechnology* 12: 248-253.
20. Lovley, D.R., (ed.). *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 2000, American Society for Microbiology, Washington D.C.
21. Luef, E., Prey, T. and Kubicek C.P. Biosorption of zinc by fungal mycelial wastes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34:688-692, 1991.
22. Marques, P.A., Pnheiro, H.M., Teixeira, J.A. y Rosa, M.F., 2000. Removal efficiency of Cu^{2+} , Cd^{2+} , y Pb^{2+} by waste brewery biomasa: pH and cation association effects. *Bioprocess Engineering* 23(2): 135 – 141.
23. Matheickal Jose T., Yu Quiming, 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata*, *Water Science and Tecnology* 34 (9): p 1-7.
24. Mattuschka, B. y Straube G., 1993. Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53: 57-63.
25. McEldowney, S., 2000. The Impact of surface attachment on cadmium accumulation by *Pseudomonas fluorescens* H2. *FEMS Microbiology Ecology* 33:121-128.
26. Mehta SK, Tripathy BN, Gaur JP, 2000, Influence of pH, temperature, culture age and cations on adsorption and uptake of Ni by *Chlorella vulgaris*, *European Journal of Protology*, 36(4): 443-450
27. Modak, J.M. y Natarajan, K.A., 1995. Biosorption of metals using nonliving biomass. *Minerals and Metalurgical Processing*, 12 (4): 189 – 196.
28. Paknikar, K.M., Palnitkar, U.S. y Puranik, P. R., 1993. Biosorption of metals from solution by micelial waste of *Penicillium chrysogenum*. *Biohydrometallurgical Technologies*. Ed. by Torma, A.E., Apel, M.L. y Brierlay, C.L., The Mineral, Metals and Materials Society. 229 -235.
29. Raras, A.G., 1995. Biological and Biotechnological Waste Mangament in Material Processing. *JOM Journal of the Mineral Metals And Materials Society*, 47(2): 56- 63
30. Skoog Douglas A., Leary James J., 1994. Análisis Instrumental 4ª Edición, McGraw-Hill, España.
31. Skoog Douglas A., West Donald M., Holler James F., 1995. Química Analítica 6ª Edición, McGraw-Hill, México.
32. Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K., 2002. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 48: 427-435.

33. Tangaromsuk, J., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2002. Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass. *Bioresource Technology* 85: 103-105.
34. Tsekova, K. y Petrov, G. 2002. Removal of heavy metals from aqueous solution using *Rhizopus delemar* mycelia in free and polyurethane-bound form. *Z. naturforsch.* 57c: 629-633.
35. Valls, M., de Lorenzo, V., 2002. Exploiting the genetic and the biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews* 26:327-338.
36. Volesky B., 1999. Biosorption of the next century, *Biohydrometalurgy and the Environment Toward the Mining fo the 21st Century*.
37. Volesky B., Aldor Ilana, Fourest E., 1995. Desorption of cadmium from algal biosorbent, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4):516-522.
38. Volesky, B. and Holan Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11(3): 235 – 250.
39. Volesky, B., 1990. Biosorption of heavy metals. CRC Press, Caps. 1.1 – 1.5 y 2.1 – 2.2.
40. Vullo, D., Ceretti, H., Ramírez, S., Zalts, A., 2003. Retención de metales en gel de alginato de calcio. VI Reunión Anual de SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Latinoamérica, 20 al 23 octubre, Buenos Aires, Argentina.
41. Wase John, Foster Christopher, 1997. Biosorbents for metal ions, Taylor & Francis Eds., pp. 141 – 217.
42. Wehrheim, B. y Wettern, M. 1994 Biosorption of cadmium, copper, and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 41:725-728.
43. Yakup Arica, M., Kacar, Y., Genc, O., 2001. Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-Alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from aqueous solution. *Bioresource Technology* 80:121-129.
44. Zhou, J.L. and Kiff, R.J. 1991 The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 52:317-330.

