



Universidad de oriente  
Núcleo de sucre  
Escuela de ciencias  
Departamento de Química

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE Cd (II) Y Pb (II), USANDO COMO  
ADSORBENTE LA *ulva lactuca* (LECHUGA DE MAR)  
(Modalidad: Investigación)

KARLEIDYS DARINA VALLEJO FIGUEROA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUIMICA

CUMANÁ, 2008.

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE Cd (II) Y Pb (II), USANDO COMO  
ADSORBENTE LA *ulva lactuca* (LECHUGA DE MAR)**

APROBADO POR:

---

Prof. Francisco López  
Asesor

---

Prof. Oscar Crescente  
Jurado Principal

---

Prof. Félix Bravo  
Jurado Principal

## INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO .....	i
DEDICATORIA .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vi
RESUMEN.....	vii
INTRODUCCIÓN .....	1
Toxicidad .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Cobre.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Cadmio .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tratamientos para eliminar metales pesados.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Precipitación de los metales .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Oxidación o reducción química de los metales...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Resinas intercambiadoras de iones.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Osmosis reversa .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Evaporación .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Adsorción .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Biosorción .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Mecanismos de biosorción.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Complejación o quelación.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Adsorción física .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Intercambio iónico .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Precipitación.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Factores que afectan el proceso de biosorción .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Influencia de pH.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Influencia de la fuerza iónica .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Presencia de otros iones .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

Sitios de valencia .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Influencia del ligando sobre la estabilidad de los complejos	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Sábila.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
METODOLOGÍA .....	20
Preparación de la biomasa.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Determinación de metales presentes en la biomasa	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Metodología seguida por el Instituto Oceanográfico de Venezuela .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Metodología seguida para ser procesada en un digestor	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Soluciones patrones.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Inmovilización de la biomasa .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Preparación de las disoluciones .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Método de adsorción.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Efecto de las concentraciones .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Efecto del tiempo de contacto.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Efecto del pH sobre la adsorción .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Caracterización de la biomasa.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Biomasa preparada antes del tratamiento con ácido clorhídrico.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Biomasa preparada después del tratamiento con ácido clorhídrico .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Biomasa inmovilizada.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
Análisis estadístico.....	; <b>Error! Marcador no definido.</b>
RESULTADOS Y DISCUSION .....	26

Determinación de metales presentes en la biomasa	¡Error! Marcador no definido.
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF) .....	¡Error! <b>Marcador no definido.</b>
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	¡Error! Marcador no definido.
Adsorción de cobre y cadmio por la biomasa inmovilizada y no inmovilizada .....	¡Error! Marcador no definido.
Efecto del tiempo de contacto .....	¡Error! Marcador no definido.
Efecto de la concentración del metal .....	¡Error! Marcador no definido.
Efecto del pH.....	¡Error! Marcador no definido.
Análisis estadísticos .....	¡Error! Marcador no definido.
CONCLUSIONES .....	47
BIBLIOGRAFÍA .....	49
APENDICE .....	61

## AGRADECIMIENTO

Manifiesto mis más sinceros reconocimiento y gratitud:

Al Dr. Francisco López, por haberme asesorado en la elaboración de este trabajo y a todos los compañeros del laboratorio 316, por hacer la estadía en el mismo más agradable.

A el Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO), en especial al TSU José Luís Prin, por su amistad, ayuda y por la realización de la microscopia electrónica de barrido y los espectros infrarrojo.

A el Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV-UDO), en especial al TSU Edimir Parra y Deudedi, por su amistad, ayuda, y por la realización de los análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica.

A Daniel Chivico y a José Luís Castro, por su ayuda en la recolección de la muestra.

A la TSU Roseline Zavala y a su esposo Jorge por sus consejos y amistad.

A Jhoannys Ramos, Eukarys Acuña, Carmen L. Meza y Milagros Aleman, por ser mis amigas y estar siempre pendiente.

A mis amigas Andreina Maita, Lubnoris Rodriguez, Alina Velásquez y Alejandra Velásquez, por su invaluable amistad, ayudarme a combatir cada uno de los obstáculos y hacer de los momentos que compartimos inolvidables.

A mis amigos Alfredo Díaz, José A. Búcaro, José L. Mata, Alexander, José G. Lanza, por su apoyo y amistad.

Mil gracias, a todas las personas que en algún momento de mi carrera me ayudaron a sobreponerme ante las dificultades.

## **DEDICATORIA**

A la Virgen del Valle por su protección, y por haberme dado la fuerza para seguir adelante para lograr esta meta y no flaquear a pesar de los obstáculos.

A mi madre, la persona que más quiero. Leida Josefina Figueroa Colón. Gracias por darme la vida, por haberme brindado todo tú apoyo cuando más lo necesite y por todos esos consejos que de alguna u otra forma me permitieron crecer como persona y como ser humano. Este triunfo es para ti.

A mis tías: Damelis, Carmen, Maritza<sup>†</sup> y Yanira, por su confianza, ayuda y por ser más que mis tías, mis amigas.

A mis primas y primos: Lilim C., Johanan, Yessulis, Darielys, Robert, Vanessa, Lilmaris, Darilin, Lilin D., Victor, María, Maricarmen, Jhonnys, María José, Daria, Dariaiskis, Nhikarys, Ronny, Carlos E., José R., Elkys, Sofia, Carolina, Carlos O. y Miguel. Espero que este triunfo para ustedes les sirva de estímulo para alcanzar todos sus sueños y metas en la vida.

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Clasificación de los ligandos o bases en duros y blandos (Collins y Stotzky, 1989). .....**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 2. Clasificación de los iones metálicos o ácidos en duros y blandos (Collins y Stotzky, 1989). .....**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 3. Grupos funcionales de acomplejamiento más importantes según la preferencia por iones duros, intermedios y blandos (Senesi, 1987).**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 4. Condiciones y longitudes de onda (nm) utilizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica para medir algunos metales presentes en la biomasa de sábila. ....**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 5. Concentración promedio ( $\mu\text{g/g}\pm\sigma$ ) de metales presentes en la biomasa en estudio obtenidos a través de los dos mecanismos de digestión.**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 6. Bandas experimentales y teóricas de las diferentes interacciones del espectro FTIR de la biomasa tratada con HCl.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 7. Bandas experimentales y teóricas de las diferentes interacciones del espectro FTIR de la biomasa sin tratar con HCl.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 8. Bandas experimentales y teóricas de las diferentes interacciones del espectro FTIR de la biomasa inmovilizada con silicato de sodio.**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 9. Tabla ANOVA. Análisis de varianza de los datos de la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH con la biomasa no inmovilizada.**¡Error! Marcador no definido.**
- Tabla 10. Prueba de análisis a posteriori, según el rango múltiple de Duncan para comparar las medias de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH con la biomasa no inmovilizada.....**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 11. Contraste y diferencias que existe entre los valores de q de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y el pH y entre los valores de q de cada metal con la biomasa no inmovilizada. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 12. Tabla ANOVA. Análisis de varianza de los datos de la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH con la biomasa inmovilizada. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 13. Prueba de análisis a posteriori, según el rango múltiple de Duncan para comparar las medias de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH con la biomasa inmovilizada..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 14. Contraste y diferencias que existe entre los valores de q de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  y el pH y entre los valores de q de cada metal con biomasa inmovilizada..... **¡Error! Marcador no definido.**

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. *Aloe vera* (Sábila) .....; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 2. Anatomía de la hoja de sábila (Hurtado y Martínez, 1984)..... ; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 3. Espectro FTIR de la biomasa tratada con HCl 0,01mol l<sup>-1</sup> ..... ; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 4. Espectro FTIR de la biomasa sin tratar.....; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 5. Espectro FTIR de la biomasa inmovilizada con silicato de sodio. .... ; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 6. Micrografía de la biomasa proveniente de la sábila.; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 7. Micrografía de la biomasa inmovilizada con silicato de sodio..... ; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 8. Efecto del pH con biomasa no inmovilizada, en un tiempo de contacto de 6 horas. ....; **Error! Marcador no definido.**
- Figura 9. Efecto del pH con biomasa inmovilizada, en un tiempo de contacto de 6 horas. ....; **Error! Marcador no definido.**

## LISTA DE ABREVIATURAS

**C<sub>f</sub>**: Concentración en equilibrio de los iones cadmio o plomo (mg del metal/l).

**C<sub>i</sub>**: Concentración inicial de los iones cadmio o plomo (mg del metal/l).

**q**: Fracción cubierta del adsorbente por el adsorbtivo.

**q<sub>Máx</sub>**: Máxima adsorción de un adsorbente.

**K<sub>L</sub>**: Constante de Langmiur.

**K<sub>f</sub>**: Constante de equilibrio de Freundlich.

**n**: constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

**IR-TF**: Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier.

**MEB**: Microscopia Electrónica de Barrido.

**Sc**: Suma cuadrática.

**gl**: Grado de libertad.

**Mc**: Media cuadrática.

**F<sub>s</sub>**: Valor experimental de Fisher.

## RESUMEN

Se realizaron varias pruebas para determinar la capacidad de la *Ulva lactuca*, en adsorber iones Cd(II) y Pb(II) presentes en soluciones acuosas, bajo diferentes condiciones de pH y concentración del metal, mediante agitación constante; así como también, se estudió la retención de dichos metales con *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato. Esta biomasa, fue recolectada en la Playa el Castillo, localizada en la Península de Araya del estado Sucre, a la cual se le determinó el contenido de Cd, Pb, Ni, Cu, Mn y Zn, antes y después de ser lavadas con HCl. La capacidad de bioadsorción de la *Ulva lactuca*, fue determinada en función de las concentraciones residuales en equilibrio de las soluciones efluentes de los iones Cd (II) y Pb (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 a una temperatura fija de 30 °C, durante 6 horas; teniendo como resultados isotermas de adsorción, que fueron analizadas según el modelo de Langmuir y Freundlich. Siendo el de Langmuir, el que mejor ajustó los datos experimentales, debido a que, el coeficiente de correlación se aproxima más a la unidad, arrojando una máxima capacidad de adsorción, con la *Ulva lactuca*, de 120,48 mg/g y 131,58 mg/g para el Cd (II) y Pb (II) respectivamente a pH 5,0, mientras que a ese mismo pH se observó una mayor adsorción para ambos metales en estudio con la *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato, ya que la capacidad máxima de adsorción fue 140,85 mg/g para el Cd (II) y 144,93 mg/g para el Pb (II). Con respecto a la remoción de cadmio y plomo por los adsorbentes en estudio, ésta decae cuando disminuyen las concentraciones de los mismos en las soluciones en estudio. También se determinó, que el pH óptimo para la remoción de Cd (II) y Pb (II) es 5,0. Por otra parte, los adsorbentes fueron analizados en un FTIR, donde se pudo identificar algunos grupos funcionales, de igual forma fueron estudiados en un MEB, donde se observó la superficie de los adsorbentes y se demostró que la *Ulva lactuca* pudo ser inmovilizada con el alginato.

Palabras o Frases Claves:

## INTRODUCCIÓN

En los ecosistemas acuáticos y terrestres existe una capacidad de asimilar un aporte natural de iones metálicos, puesto que muchos de ellos son necesarios para el desarrollo de los seres vivos (Vílchez, 2005). Así pues, elementos como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio o hierro participan en unas series de funciones catalíticas. No obstante, para que puedan ser empleados por los microorganismos deben encontrarse en el medio a concentraciones muy reducidas (niveles de trazas). Sin embargo, este proceso se ha visto afectado por la actividad humana, causado por el aporte desmesurado al medio natural de iones metálicos. Dicho aporte antropogénico se realiza por diferentes vías, siendo las más importantes las relacionadas con las actividades industriales y agrícolas, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos y de baterías, obtención de pigmentos, uso de fertilizantes y pesticidas, entre otros (Beiger y Jernelöv, 1986; Barisic *et al.*, 1992; Erlinch, 1997).

Cabe destacar, que los metales pesados como cadmio, cromo, plomo, mercurio, estaño, arsénico, cobre, níquel o talio, son descargados a la atmósfera, hidrosfera y litosfera en forma de soluto o partículas pudiendo alcanzar concentraciones altamente tóxicas, especialmente cerca del lugar de descarga; aunque también es posible que se produzca la concentración del metal a lo largo de su recorrido ambiental. Además, estos metales pueden detectarse en el medio ambiente en su estado elemental lo que implica que no están sujetos a biodegradación o a formación de complejos salinos, por lo que, en estas circunstancias no pueden ser mineralizados (Atkinson *et al.*, 1998).

Por otro lado, la inexistencia de vías naturales para la eliminación de estos compuestos hace que se acumulen, redistribuyéndose en el medio natural, e

introduciéndose en la cadena trófica donde pueden alcanzar niveles tóxicos para los seres vivos, provocando graves implicaciones en la salud, por lo que, pueden llegar a causar, serios problemas medioambientales, sociales y económicos, debido a que, los metales pesados se acumulan en los tejidos. Estos metales, pueden incorporarse en el cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire, o la adsorción a través de la piel cuando entran en contacto con los seres humanos en agricultura y en procesos de fabricación, farmacéuticos e industriales. La exposición industrial se considera una ruta común de captación para los adultos, siendo la ingestión la ruta más común en los menores.

Mas aún, por el crecimiento exponencial de la población mundial las necesidades de controlar las emisiones de metales pesados al medio ambiente es cada vez más urgente, debido a que, es mejor evitar el problema desde la fuente de emisión, antes de que los metales tóxicos entren en la complejidad de los ecosistemas, ya que, es difícil seguir la evolución de las especies metálicas una vez penetrado en el entorno e impedir que su amenaza se vaya dispersando por las diferentes latitudes.

Por lo antes expuesto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos a los medios acuáticos y sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos, se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser liberado al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen. Por lo que, controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de estos de las aguas, se ha convertido en un reto para este nuevo siglo, debido a que los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados que incluyen, precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración tratamiento electroquímicos y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Volesky, 1995; Zinkus *et al.*, 1998).

Sin embargo, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de disoluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo (Hutchins *et al.*, 1986; Kapoor *et al.*, 1998).

Según Martín-Lara (2006), entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados se encuentran:

1. Desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales.
2. Modificación de la conformación de enzimas y polinucleótidos.
3. Ruptura e inhibición de biomoléculas.
4. Modificación de otros agentes biológicamente activos.

La respuesta de un ser humano, tras un contacto con un metal pesado puede producir efectos agudos o crónicos dependiendo de la duración de dicho contacto, tales como: dermatitis, hiperqueratosis y ulceraciones, afecciones respiratorias, cardiovasculares, gastrointestinales, hematológicas, hepáticas, renales, neurológicas, trastorno en el desarrollo, consecuencias en la reproducción, enfermedades inmunológicas, genéticas o efectos mutagénicos o carcinogénicos. A pesar de las abundantes pruebas de estos efectos nocivos para la salud, la exposición a los metales pesados continúa y puede incrementarse por la falta de una política consensuada y concreta, ya que, muchos desechos industriales que se vierten en los depósitos o corrientes de aguas, contienen en su mayoría grandes concentraciones o trazas de metales pesados.

Entre los metales más tóxicos, se encuentra el cadmio, el mercurio, el estaño, el plomo, el talio, el zinc, el cobre, el cromo, y el níquel. A continuación, se da una breve descripción de los efectos sobre la salud del cadmio y plomo, metales objeto de estudio del presente trabajo.

### **Efectos del cadmio sobre la salud**

El cadmio, es considerado por la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos como uno de los elementos de mayor potencialidad tóxica aún en concentraciones reducidas. Los factores importantes que controlan la movilidad del ión cadmio son: el pH y el potencial de oxidación. En áreas no contaminadas, el contenido promedio de cadmio en suelos varía de 0,07 a 1,1 ppm. Éste se adsorbe en los suelos y no se transporta fácilmente (principalmente a pH mayores 7,5), sin embargo, la solubilidad de dicho metal es altamente dependiente del pH, porque en suelos ácidos es móvil (Sadiq, 1992). La contaminación de las aguas por cadmio es provocadas por las actividades que requieren de su aplicación, como son: el acabado de metales, la electrónica, manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), baterías (cadmio y níquel), estabilizadores de plásticos, plaguicidas, electrodeposición, manufactura de acero y otras aleaciones no ferrosas (ATDSR, 1999; Sutherland, 2000).

Vale destacar, que mientras mejora la producción agrícola con el uso intensivo de fertilizantes y plaguicidas en los cultivos, se depositan cantidades considerable de cadmio en los vegetales, suelos y jardines mediante la aplicación de fosfatos en abonos para la tierra. Con la ayuda de las lluvias y riegos, parte del metal es arrastrado hasta los ríos que desembocan en lagunas y mares donde pasan a formar parte de los nutrientes y alimento de la biota. Lo anterior establece, que la dieta diaria es una fuente considerable de exposición al metal entre la población general (Ikeda *et al.*, 1990).

Además, la acumulación de cadmio en la biota marina depende de las formas químicas presente en el medio que se ve afectada por el pH. El agua de mar tiene generalmente un pH alrededor de 8, pero una disminución del pH incrementa la liberación del ión Cd (II) y favorecerá la bioacumulación del metal (Sadiq, 1992; Busselburg, 1995).

En los humanos, el cadmio se puede adquirir por ingestión e inhalación. Sus efectos pueden ser divididos en dos categorías:

### Agudos

Fiebre por vapores del metal, causados por una exposición severa; los síntomas son equivalentes a los de la gripe; en 24 horas se desarrollan generalmente un edema pulmonar agudo, que alcanza por lo menos 3 días, si no sobreviene la muerte por asfixia, el problema puede resolverse en una semana.

### Crónicos

Los daños a los riñones y se piensa que también es el causante de enfisema pulmonar y enfermedades de los huesos (osteomalacia y osteoporosis). Los problemas óseo han sido observados en Japón, donde se le denominó “itai-itai” a la enfermedad causada por consumo de arroz contaminado con cadmio (Nogawa, 1981). Otros problemas incluyen anemia, decoloración de los dientes y pérdida del sentido del olfato (anosmia). La consecuencia más seria es la aparición de cáncer (Tang *et al.*, 1981).

Por ultimo, el cadmio puede reemplazar al cobre y al zinc en sus complejos, lo cual explica la acumulación en los alimentos marinos principalmente en moluscos (Gordon, 1986).

### **Efectos del plomo sobre la salud**

El plomo es un metal blando, que ha sido conocido a través de los años por muchas aplicaciones en productos metálicos, cables y tuberías, pero también, en pinturas y pesticidas.

El plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto dañino sobre la salud humana y son los mismos si se inhala o ingiere. Este metal, puede ser extremadamente peligroso, ya que, se adhiere más fuertemente a la piel y puede afectar a casi todos los organismos y sistemas en el cuerpo. Debido a su tamaño y carga el plomo al igual que el cadmio puede sustituir al calcio (Krauskopf & Bird, 1995; Busselburg, 1995).

El más sensible a los efectos del plomo es el sistema nervioso, tanto en niños como en adultos. La exposición prolongada en adultos puede causar un deterioro en el resultado de algunas pruebas que miden funciones del sistema nervios. También puede producir debilidad en los dedos, las muñecas o los tobillos. Además la exposición al plomo produce un pequeño aumento de la presión sanguínea, especialmente en personas de media y avanzada edad, puede causar anemia y a niveles altos puede dañar seriamente el cerebro, los riñones de niños y adultos, causar la muerte, en mujeres embarazadas puede producir pérdida del embarazo y en los hombres puede alterar la producción de espermatozoides. Por el contrario, en cantidades muy pequeñas interfiere con el desarrollo del sistema neurológico, causa crecimiento retardado y problemas digestivos. En caso extremos causa convulsiones, colapso e incluso la muerte.

En general afecta al sistema endocrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico y gastrointestinal, además de afectar la piel y los riñones. No es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua.

Es importante resaltar que el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de los Estados Unidos ha determinado que es razonable predecir que el plomo y los compuestos de plomo son carcinogénicos en seres humanos, por otro lado, la Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IARC) ha determinado que el plomo inorgánico probablemente es carcinogénico en seres

humanos y que no hay suficiente información para determinar si los compuestos orgánicos de plomo pueden producir cáncer en seres humanos.

### **Bioadsorción**

La bioadsorción es un proceso en el que las biomasas, vivas o muertas, secuestran o enlazan sobre la superficie celular iones metálicos que se encuentran en soluciones; inmovilizándolos mediante procesos fisicoquímicos como la adsorción y el intercambio iónico (Gadd, 1990; Arias y Gonçalves, 1995). Este proceso se fundamenta, principalmente, en que los iones metálicos se enlazan por interacciones iónicas a los distintos grupos funcionales, que se encuentran en las paredes celulares de las biomasas, formando compuestos estables (Siegel *et al.*, 1990).

Las biomasas utilizadas en los procesos de biosorción son: microorganismos (bacterias, microalgas y hongos), vegetales macroscópicos (algas, gramíneas) y partes o tejidos específicos de vegetales (cáscaras, bagazos, semillas) encontrados en residuos de la agricultura y procesos de fermentación de larga escala. Una gran variedad de biomasas, tienen mecanismos específicos de resistencias al efecto de metales tóxicos, lo que les concede la capacidad de sobrevivir y crecer en ambientes contaminados.

Varios estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos (Holan *et al.*, 1994). Tal es el caso de las algas *Ascophyllum nodosum* y *Lessonia trabeculata*, las cuales han sido usadas como bioadsorbentes de metales como el cadmio y el zinc (Abel *et al.*, 2006).

Cabe mencionar, que la temperatura, el pH, la fuerza iónica, la presencia de otros metales y los sitios de unión, son los principales factores que afectan la operatividad de dicho proceso. La aplicación de la bioadsorción, en la purificación de

aguas residuales presenta un gran potencial, puesto que son biomásas naturales que se pueden obtener fácilmente en grandes cantidades, son económicas, reutilizables, se pueden emplear dos o más de manera simultánea y remover selectivamente diferentes iones metálicos de soluciones acuosas, los cuales pueden ser fácilmente liberados y recuperados (Cañizares, 2000; Kratochvil y Volesky, 1998; Kapoor y Viraraghavan, 1998; Sag y Aktay, 2001).

Para la fijación de metales pesados en la bioadsorción se ha sugerido una serie de mecanismos que explica la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

#### Complejación o quelación

El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.

#### Adsorción física

Se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.

#### Intercambio iónico

Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.

#### Precipitación

El mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Generalmente, se considera que en la biosorción de metales pesados puede aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados, siendo, en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho *et al.*, 2001). Shumate *et al.* (1978) muestran que los iones metálicos pueden reaccionar con las células para formar un precipitado estable o bien formar un coloide que es fijado por los polímeros extracelulares.

Estos autores, también, informan que los iones metálicos pueden ser transportados a la pared celular y reaccionar para formar un producto que permanece en la célula. Asimismo, indican que los cationes metálicos pueden ser acomplejados por la carga negativa de las unidades de los azúcares al final de la cadena de polisacáridos y mencionan que grupos polifosfatos extracelulares, asociados con el metabolismo de los azúcares, acomplejan iones metálicos por formación de quelatos a través de la carga negativa de los átomos de oxígeno. La naturaleza de estas unidades de enlace sugeridas y otros grupos potenciales de enlace en la superficie celular, indica que la unión puede ser dependiente del ambiente de la célula (esto es, de la solución en contacto íntimo con la célula).

Otro mecanismo importante implicado en la biosorción es el intercambio iónico, donde la pared celular del biomaterial se asemeja generalmente a una resina comercial. Remacle *et al.* (1982), muestran que las membranas celulares contienen una mezcla de cationes monovalentes y bivalentes y que el intercambio de un catión por otro (por ejemplo,  $H^+$ ) es dependiente de la fuerza del complejo individual del ligando, por ejemplo  $CM^-$ ,  $RS^-$ ,  $SH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $RCOO^-$ ,  $OH^-$ , entre otros. Treen-Sears *et al.* (1984), atribuyen la fijación del ión del uranio por la biomasa muerta del *Rhizopus oligosporous* al intercambio de ión o la complejación. Tobin *et al.* (1988), indican que la retirada del metal por biomasa de *Rhizopus arrhizus* es un proceso reversible.

Kuyucak y Volesky (1988), demostraron que los alginatos de las algas marinas normalmente están presente como sales naturales de  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , y/o  $Mg^{2+}$ , y estos iones pueden intercambiarse por otro como el  $Co^{2+}$ , dando como resultado la retención del metal. Crist *et al.* (1990) muestra que la adsorción de  $Sr^{2+}$  en el alga *Vaucheria* libera cantidades equivalentes de  $Ca^{2+}$  y de  $Mg^{2+}$ , por lo que la adsorción se puede interpretar, sobre todo, como un equilibrio de intercambio iónico en la superficie del alga.

En los últimos años, se ha diversificado la utilización de biomásas muertas o productos derivados de ellas, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Niu (1993), demostró que la acumulación de metales pesados en células muertas es igual o mayor a las observadas en las células vivas, indicando que el proceso de adsorción no está relacionado con el metabolismo de estos.

### **Características de la *Ulva lactuca***

La *ulva lactuca* (lechuga de mar), es una macroalga verde, que pertenece a la familia *Ulvaceae* del reino *Protocista* y del género *Chlorell*, (Figura 1) que debido a su capacidad de fotosintetizar, le permite carecer de un aporte exógeno de materia orgánica, y a su situación en las cadenas tróficas como productor primario, le convierte en un organismo ideal para experimentar su capacidad de acumular metales. Es esférica, unicelular, eucariota y presenta clorofila *a* y *b*. Vive en medios marinos, en el agua dulce e incluso en suelos encharcados. Además es frecuente que aparezca en simbiosis con esponjas, hydra y paramecio.

Cabe destacar que las algas al igual que otras biomásas están constituidas por biopolímeros que son especies químicas de gran tamaño y forma predominante alargada que forman parte de las paredes celulares y son los principales responsables de la capacidad biosorbente de las biomásas.

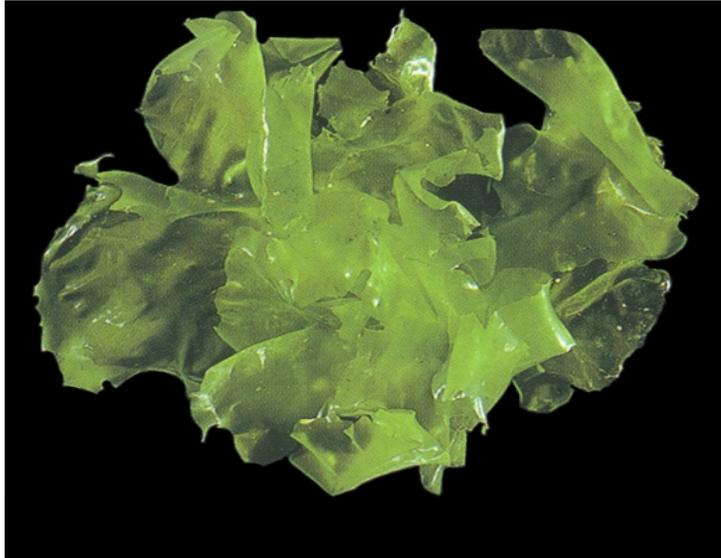


Figura 1. Ulva lactuca.

### **Estructura química y propiedades física del alginato**

En las algas los principales bioabsorbentes son los alginatos que químicamente son polímeros cuyas unidades monoméricas son los ácidos urónicos; azúcares donde el grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  del C6 ha sido reemplazado por un grupo  $\text{COOH}$ , una de las unidades deriva de la D- manosa y se llama ácido D- manurónico (M) la otra es su epímero en C5, el ácido L- gularónico (G) (Stortz, 1997).

Si bien los ácidos algínicos son copolímeros lineales de ambos ácidos, no todos son iguales, estos se agrupan en bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces glucosídicos  $\beta$ -(1-4); y bloques GG, GM, unidos por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -(1-4) (Knutsen, 1993). La distribución de estos bloques determina las propiedades individuales del compuesto obtenido. Las fórmulas de Haworth para los dos monómeros se muestran en la Figura 2. Mientras que la Figura 3, muestra los bloques MM y GG.

Los ácidos alginicos, tienen un grado de polimerización variable entre 100 a 3000 unidades, la relación porcentual entre estos ácidos es uno de los valores que caracteriza a un alginato, oscilando entre 0,4 a 2,4. Además, la viscosidad de las soluciones de alginatos depende de la longitud de las moléculas, cuanto mayor sea la longitud de las cadenas más alta será la viscosidad para una misma concentración, al disolverse en agua las moléculas se hidratan y aumenta su viscosidad. Las moléculas disueltas no son completamente flexibles, la rotación a lo largo de los enlaces glucocídicos en los bloques G, se ve impedida dando lugar a un endurecimiento de la cadena, por lo que, estas soluciones son altamente viscosas.

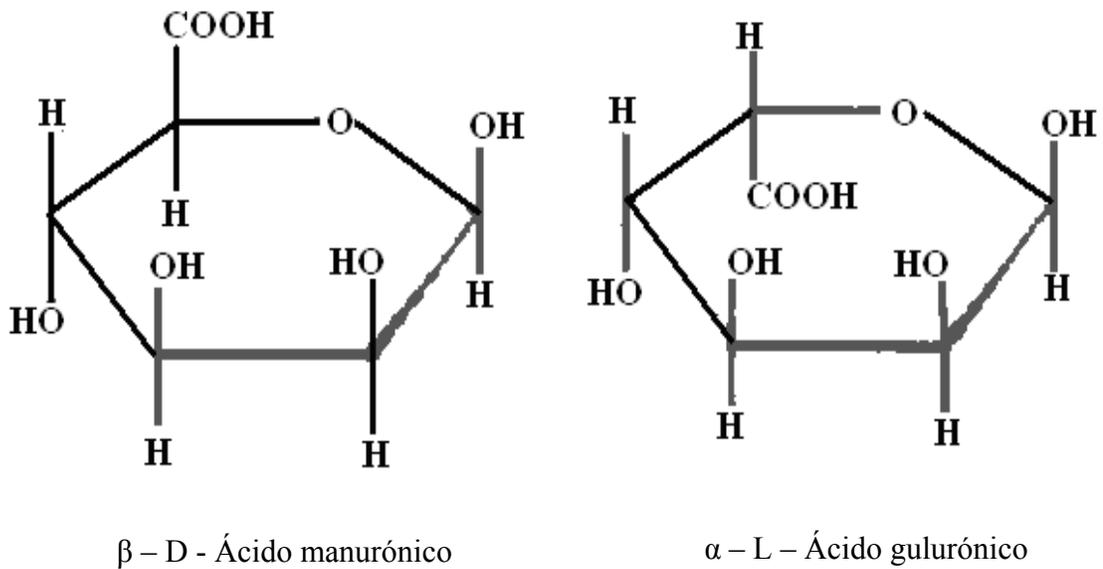


Figura 2. Fórmula de Haworth para las dos unidades monoméricas del ácido alginico.

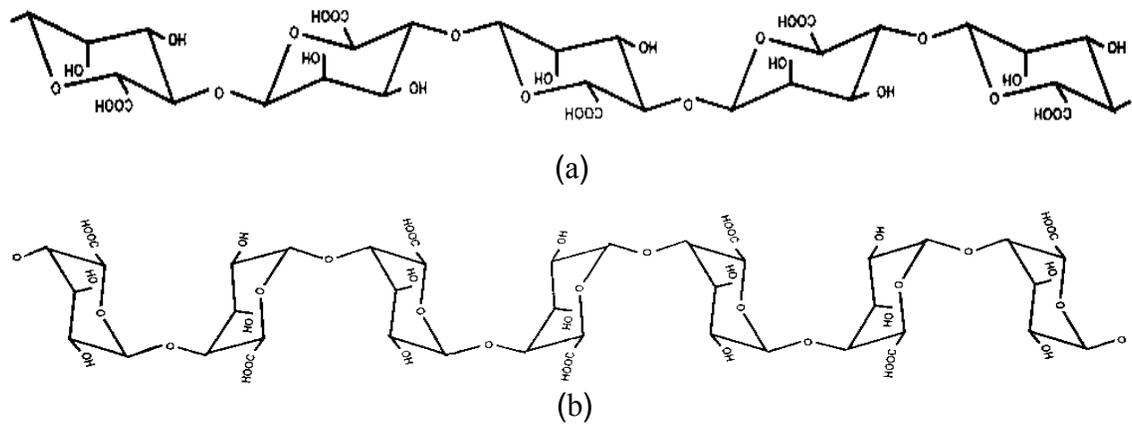


Figura 3. Bloques MM (a) y GG (b).

Los alginatos poseen distintas proporciones de monómeros gulurónicos y manurónicos distribuidos de diferentes formas, la principal propiedad que depende de esta distribución es la capacidad de formar geles con cationes polivalentes con los cuales reacciona en forma cruzada como con el calcio, para que esto se realice, los alginatos deben poseer una cantidad suficiente del monómero gulurónico y una cierta proporción de los mismos deben estar en bloque. Se pueden producir uniones intermoleculares mediante el calcio (u otros cationes multivalentes). Estos enlaces, dan lugar a la gelificación de la solución, un gel de alginato, no puede definirse como un sólido o una solución de forma categórica presentando un estado intermedio donde los puntos de unión intermolecular representan el estado sólido (Storz, 1997).

Después de la gelificación, las moléculas de agua están atrapadas en la matriz del alginato, pero todavía tienen la posibilidad de migrar, esto es de gran importancia en muchas aplicaciones, una de ellas es la de encapsular o inmovilizar células, dicha aplicación fue la que se utilizó en este trabajo, ya que, estudios realizados con biomasa inmovilizada también han mostrado ser de utilidad en la remoción y recuperación de metales.

Por lo tanto, la investigación de este tipo de tecnologías es novedosa y su desarrollo puede ser particularmente competitivo en el tratamiento de efluentes industriales, ya que permiten la recuperación de los metales y la reutilización de la biomasa y el agua (Ramelow *et al.*, 1993; Tsezos, 1986).

Cabe destacar, que la capacidad del gel para retener agua se debe a fuerzas capilares, los alginatos forman geles térmicamente estables, su resistencia es generalmente independiente de la longitud de la cadena, en la medida que la cadena supere una cierta longitud crítica (el grado de polimerización debería exceder 200 para lograr una resistencia óptima del gel). Desde un punto de vista químico la formación de un gel cálcico es un intercambio iónico, donde el sodio (u otro catión de alginato soluble en agua) es intercambiado por el calcio.

Es posible formar un gel de alginato sin involucrar el calcio en el entrecruzamiento por otro catión. Haciendo una solución ácida de alginato se formará un gel de alginato, esto ocurre cuando el polianión del alginato pierde su carga a bajos pH a medida que los grupos carboxílicos de los ácidos urónicos aceptan protones, dando lugar a que las cadenas de alginatos se aproximen más, lo que favorece la formación de enlaces de estructuras G, nuevamente aquí son las estructuras G, las que contribuyen a la resistencia del gel desarrollando enlaces que “endurecen” las estructuras G alineándolas y fijándolas unas a otras mediante enlaces hidrogeno (Larsen y Knutsen, 1993).

### **Adsorción**

Se entiende por adsorción al proceso fisicoquímico por el cual una sustancia (adsorbato) se une a una superficie (adsorbente); la cual puede ser un líquido o un sólido. Las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de instauración o sin balancear, lo cual es válido también para la situadas en la superficie de un sólido, donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus

fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen al adsorbato hacia sí reteniéndolas en su superficie. El adsorbato puede ser atraído por el adsorbente por fuerzas que pueden ser: electrostáticas, de Van der Waals o químicas, por un período más o menos largo. Cuando las fuerzas que intervienen son predominantemente electrostáticas, los procesos son más o menos reversibles y se le designa como un cambio iónico, debido a que además de la adsorción de un ión se libera una cantidad equivalente de otro. Cuando la unión se debe a fuerzas de Van der Waals, se tiene una adsorción física, y en estos casos no se tiene que liberar una sustancia adsorbida. Cabe destacar, que estas fuerzas son aditivas y de corta distancia. La retención de los metales también puede ocurrir por medio de precipitación, fijación y quimisorción, pero estos últimos procesos son irreversibles (Levine, 1990).

Para estudiar la adsorción de cualquier metal o compuesto químico sobre un alga pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: las experiencias en *batch* y las experiencias con columnas. La experiencia en columna consiste en colocar el alga (bioadsorbente) dentro de un tubo, por donde se hace pasar la solución que contiene los iones a remover. Durante la operación, el adsorbente se comporta como una resina de intercambio iónico, mientras que, las experiencias en *batch* consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada del alga con las disoluciones a diferentes concentraciones del soluto en estudio, esta experiencia fue la que se empleó en este trabajo (Benefield *et al.*, 1982).

### **Isoterma de adsorción**

La relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de un adsorbente en equilibrio a una temperatura dada se conoce como isoterma de adsorción, la cual, muestra la cantidad de soluto removido por un adsorbente en función de la concentración de equilibrio del mismo. Después de alcanzar el equilibrio, se mide la concentración residual del soluto en la fase líquida, luego, la capacidad de adsorción

de los biosorbentes, es obtenida mediante la ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio, como se indica en la siguiente ecuación.

$$q = \frac{(m_o - m_{eq})}{m}$$

donde  $q$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $m_{eq}$  la masa del adsorbato en el equilibrio (mg),  $m_o$  la masa inicial del adsorbato (mg) y  $m$  es la masa de adsorbente (g).

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción, las isotermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción (Volesky *et al.*, 1993). La ecuación de Irving Langmuir y la de Freundlich son las más utilizadas y mediante las cuales se realizaron los análisis correspondientes a los resultados experimentales de este trabajo de investigación.

### **Modelo de Langmuir**

Fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas - sólido con carbón activado y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo la atracción entre los iones metálicos y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerza electrostática o Van der Waals) y en su aplicación se asume que:

1. La superficie de un adsorbente contiene un número fijo de sitios de adsorción, en cada uno de los cuales sólo puede ser adsorbida una molécula.
2. En el equilibrio, a cualquier temperatura y concentración del adsorptivo, habrá una fracción "q" de sitios ocupados y una fracción (1-q) de sitios libres.
3. La energía de adsorción es idéntica en todos los sitios e independiente de presencia de especies adsorbidas en los alrededores.

4. No existen interacciones entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes. La probabilidad de que una molécula se adsorba en un sitio libre, o que abandone un sitio ocupado, es independiente de la presencia de otras moléculas adsorbidas en su vecindad.
5. Además, se visualiza que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase del adsorptivo sobre la superficie del adsorbente, y una evaporación de las situadas en la fase superficial del adsorbente hacia el adsorptivo.

Bajo las anteriores suposiciones, se ha desarrollado la siguiente ecuación de Langmuir:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} + \frac{K_L}{q_{\text{máx}}} \cdot \frac{1}{C_f}$$

donde  $K_L$  es la constante de Langmuir inserta en la ecuación que representa la afinidad del biosorbente por el metal y esta relacionada con la energía de adsorción/desorción;  $q_{\text{máx}}$  indica la capacidad máxima de captación del metal por el biosorbente en la completa saturación de la superficie y  $C_f$  es la concentración del adsorbato en equilibrio (Volesky, 2003).

La fuerza entre las moléculas adsorbidas adyacentes suele ser significativa, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción cuando los sitios de adsorción ocupados aumentan. Existen evidencias claras que muestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie; aquellas que se encuentran quimiosorbidas y aumenta cuando la temperatura aumenta. La adsorción de capas múltiples es bastante frecuente en la adsorción física; debido a ello se han desarrollado algunas deducciones mecano-estadísticas de las isothermas de Langmuir, las cuales necesitan, en general, menos suposiciones.

### **Modelo de Freundlich**

El modelo de Freundlich, usa suposiciones similares a las de Langmuir, pero no tiene requerimientos sobre el tamaño de la capa de soluto que cubre el sólido adsorbente. La expresión que caracteriza este modelo es la siguiente:

$$q = K_F C_f^{1/n}$$

La ecuación lineal, se escribe de la siguiente manera:

$$\ln(q) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_f)$$

donde  $q$  y  $C_f$ , tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir;  $K_F$ , representa la constante de equilibrio de Freundlich y  $n$  es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato ( $n > 1$ ).

Aunque la capa de soluto no está limitada en el desarrollo de la expresión, su validez está sujeta a que ésta no crezca indefinidamente pues sería físicamente imposible. Esto no llegaría a suceder en el caso de soluciones de concentración baja, donde la ecuación no se desvía mucho. En realidad, el modelo de Freundlich casi siempre se ajusta bien en los sistemas líquidos, mientras que el modelo de Langmuir se ha asociado más a sistemas gaseosos.

Para remediar los problemas existentes de contaminación con metales pesados se hace necesario acelerar la eliminación de los mismos y disminuir el impacto de incidentes futuros mediante el control del ingreso de esos contaminantes. La necesidad de proteger el medio ambiente ha llevado a la investigación de nuevas

tecnologías que conduzcan al desarrollo de nuevos métodos eficientes y económicos para la remoción de metales tóxicos.

Este trabajo de investigación tiene como finalidad estudiar la capacidad de la *Ulva lactuca* en adsorber iones cadmio y plomo presentes en soluciones acuosas, manteniendo ciertas condiciones de pH y una temperatura constante.

## METODOLOGÍA

### **Preparación de la biomasa**

La biomasa que se utilizó en este trabajo de investigación, fue la *Ulva lactuca*, recolectada en la Playa el Castillo, localizada en la Península de Araya, al norte de Cumaná, estado Sucre. Una vez extraída de su hábitat, se seleccionaron las de mejor textura, las cuales fueron lavadas vigorosamente con suficiente agua desionizada y con ácido clorhídrico, luego, se colocaron en una estufa a 60 °C, durante 48 horas. La biomasa seca, fue molida y tamizada a 235 µm. Finalmente, se almacenó en un desecador hasta su respectivo uso y/o pretratamiento.

### **Determinación de metales presentes en la biomasa**

Una porción de *Ulva lactuca*, se lavó con suficiente agua desionizada, después se dejó secar a temperatura ambiente, luego se pesó 1 g de *Ulva lactuca* seca en una balanza analítica de apreciación  $\pm 0,001$  g. Posteriormente los gramos pesados fueron sometidos a una predigestión con 8 – 10 ml de ácido nítrico concentrado, durante 24 horas a temperatura ambiente, luego, se le realizó una digestión a 100 °C durante 6 horas, después de ese tiempo, se dejó enfriar y se le añadió aproximadamente 6 ml de agua desionizadas, seguidamente, se filtró a través de un papel Whatman N° 42 y se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 25 ml en matraces aforados.

Este experimento, se realizó por triplicado y como control se prepararon tres erlenmeyers con los mismos mililitros de ácidos y agua, pero sin biomasa, los cuales fueron sometidos a las mismas condiciones e igual tratamiento. Finalmente, en cada uno de los erlenmeyers se determinó la concentración de cadmio (Cd), plomo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu), manganeso (Mn) y zinc (Zn) en un espectrofotómetro de

absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100, con una longitudes de ondas de 228,8 nm, 283,3 nm, 232,0 nm, 324,8 nm, 279,5 nm y 213,9 nm, respectivamente

Cabe destacar que este experimento se le realizó a la *Ulva lactuca* tratada con HCl y sin tratar. Los erlenmeyers utilizados, previamente fueron lavados con ácido nítrico y enjuagados con suficiente agua desionizada.

### **Inmovilización de la biomasa**

Siguiendo la metodología de Prakasham *et al.* (1999), se agregó 8 g de alginato en 400 ml de agua desionizada caliente con agitación constantemente para evitar la formación de grumos. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente, posteriormente, se le añadió 8 g de *Ulva lactuca* en polvo con agitación constante hasta obtener una mezcla uniforme, luego, gotas de esa mezcla se dejaron caer en un beaker de 500 ml que contenía una solución de 3 mol l<sup>-1</sup> de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>). Los granos que se formaron se colocaron durante 2 horas a una temperatura de 4 °C, posteriormente, fueron lavados con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente, luego, se colocaron en una estufa a 60 °C durante 24 horas y finalmente, se almacenó en un desecador hasta su uso.

### **Preparación de las disoluciones**

Las soluciones de Cd (II) fueron preparadas a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), mientras que las de Pb (II) se prepararon a partir del nitrato de plomo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Las soluciones para todas las experiencias, fueron preparadas por separados con agua desionizada y el pH de las mismas, fue ajustado cuando fue necesario, con soluciones 1mol l<sup>-1</sup> de ácido acético o hidróxido de sodio, que se controló con un pH metro Chem-Cadet 5986-25 Palmer.

## **Métodos para la determinación de la concentración de plomo y cadmio en el equilibrio**

Se utilizó cantidades iniciales crecientes de cadmio y de plomo en un rango de 30 a 227 mg l<sup>-1</sup> y de 39 a 250 mg l<sup>-1</sup> respectivamente y se colocó 50 ml de esas soluciones en recipientes de plásticos. El pH de las soluciones se ajustó a 5,0 y en cada una de los recipientes, se le agregó 0,13 g de *Ulva lactuca*; los recipientes fueron tapados y colocados en una pecera donde se mantuvo la temperatura en 30 °C durante 6 horas. Posteriormente las soluciones fueron filtradas a través de un papel Whatman N° 42, el filtrado se recolectó en envase de plásticos limpios. Luego se determinó el contenido de plomo y de cadmio en cada una de las soluciones filtradas por absorción atómica, la cantidad de metal adsorbido se obtuvo por la diferencia entre la concentración inicial y final en el filtrado (Técnica 1).

Por otro lado, el papel del filtrado que contenía la biomasa, de cada tratamiento, fue colocado en erlenmeyers de 25 ml, sometidos a una digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado, a una temperatura menor de 100 °C durante 6 horas. En el extracto obtenido se procedió a determinar el contenido de cadmio y plomo por absorción atómica, los cuales presentaron las cantidades adsorbidas por la *Ulva lactuca* (Técnica 2) y como control se prepararon erlenmeyers con los mismos mililitros de ácidos, pero sin biomasa, los cuales fueron sometidos a las mismas condiciones e igual tratamiento.

## **Estudios de bioadsorción**

Se llevaron a cabo experimentos tipo *batch*, con dos cationes divalentes por separados a pH 3,0; 4,0 y 5,0, por lo que, se colocó en recipientes de plásticos 50 ml de soluciones de Cd (II) (30 a 230 mg l<sup>-1</sup>), mientras que en otros recipientes se colocaron soluciones de Pb (II) (39 a 250 mg l<sup>-1</sup>). A cada uno de los recipientes se le agregó 0,13 g de biomasa (*Ulva lactuca*) a una temperatura de 30 °C, durante un tiempo de contacto de 6 horas. Luego, se filtró con un papel Whatman N° 42, y se

procedió a determinar el contenido de metal remanente en las soluciones filtradas, a través de un equipo de absorción atómica. Vale destacar, que este experimento también se realizó de igual manera con la biomasa inmovilizada.

### **Efecto de la concentración**

De igual manera, a través del sistema *batch*, se realizó estudios de bioadsorción para el Cd (II) y Pb (II) en soluciones separadas, pero con un rango de concentración de los mismos, muy bajo y cada una de las soluciones se le ajustó el pH a 5,0; posteriormente, las soluciones se pusieron en contacto durante 6 horas con 0,13 g de biomasa en estudio, luego, se filtro con un papel Whatman N° 42 y finalmente, la soluciones filtradas fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica.

### **Efecto del pH**

En recipientes de plásticos se colocó, por separado, 50 ml de soluciones de Cd (II) y Pb (II) de aproximadamente 100 ppm. Las soluciones fueron ajustadas a pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 y 7,0 con ácido acético o hidróxido de sodio. A cada una de estas soluciones se le adicionó 0,13 g de biomasa con agitación, a una temperatura de 30 °C y con un tiempo de contacto de 6 horas. Posteriormente, las soluciones se filtraron a través de un papel Whatman N° 42, y se analizaron las soluciones resultantes, para determinar la capacidad de retención de Pb (II) y Cd (II) del bioadsorbente. Cabe destacar, que todos los experimentos se realizaron por triplicado y con su respectivo blanco.

### **Determinación cuantitativa del cadmio (II) y plomo (II)**

Las concentraciones de cadmio y plomo iniciales y residuales en cada una de las soluciones, se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin Elmer, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo con una llama aire-acetileno, que es la recomendada para estos cationes.

A partir de las muestras obtenidas en cada uno de los experimentos, se prepararon las disoluciones adecuadas para que las concentraciones quedaran dentro del rango de trabajo del espectrofotómetro. Cabe destacar, que previamente se introdujo los patrones correspondientes para la obtención de la recta de calibrado y que todas las mediciones se realizaron por triplicado.

### **Caracterización**

#### Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para comprobar la existencia de grupos funcionales, en la *Ulva lactuca* tratadas con HCl 0,001 mol l<sup>-1</sup> y de la misma inmovilizada con alginato, se mezclaron 30 mg de muestra con 450 mg de KBr, la mezcla resultante se colocó en una estufa a 60 °C por 5 días, posteriormente, se prepararon pastillas que luego, fueron colocadas en un porta muestra para ser introducido en el FTIR, marca Perkin Elmer modelo PARAGON 1000 PC, y obtener el espectro después de acumular 24 barridos a una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y a un rango de 4000 – 450 cm<sup>-1</sup>.

#### Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es una técnica, que consiste en hacer incidir en las muestras un haz de electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de las muestras de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de las características físicas de las muestras. Para este análisis, las muestras se hicieron conductoras y luego fueron observadas en un MEB marca Phillips modelo XL-30, operando a 25 kV.

### **Análisis estadístico**

A través del programa “Statgraphics Plus versión 4.1”, se realizaron análisis de varianza de los valores obtenidos en el estudio del pH para cada adsorbente. En el

caso de los resultados significativos del factor Fisher (F), se compararon los pares de media de las distintas fuentes de variación con el fin de determinar las diferencias estadísticas para la adsorción de cadmio y plomo, según la prueba de rango múltiple de Duncan para cada parámetro estudiado.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### **Determinación de metales presentes en la *Ulva lactuca*.**

Se han encontrado grandes niveles de acumulación de metales en poblaciones naturales de micro y macroalgas situadas en ambientes contaminados por metales, esto indica la capacidad de estos organismos para acumular dichas sustancias (Absil y Van Scheppingen, 1996; Karez *et al.*, 1994; Wahbeh, 1985). Muchos investigadores han propuesto utilizar tal capacidad con el objeto de diseñar estrategias de depuración. De igual modo puedan ser acumuladores de materiales de desechos (Proulx y de la Noue, 1988) y macronutrientes (Craggs *et al.*, 1995).

Con el objeto de retirar metales del medio, se han usado con éxito biopelículas de macroalgas (Liehr *et al.*, 1994), carragenato y macroalgas productoras de agar (Burdin y Bird, 1994), así como biomasa modificada de algas (Jang *et al.*, 1995; Leusch *et al.*, 1995; Volesky y Prasetyo, 1994; Voleskys y Holan, 1995). Cabe señalar, que para el desarrollo de este trabajo de investigación como adsorbente se utilizó la *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato, y no inmovilizada.

En la Tabla 1, se encuentran reportados en  $\mu\text{g/g}$  de *Ulva lactuca* seca, la cantidad de Cd, Pb, Ni, Cu, Mn y Zn, retenidos por la *Ulva lactuca*, una vez extraída de su hábitat, mostrando una mayor capacidad para acumular manganeso (38,450  $\mu\text{g/g}$  de *Ulva* seca), seguido de Zn, Cu, Ni, Pb y Cd, demostrando, que es capaz de concentrar en su estructura iones metálico.

El proceso que realiza, para incorporar dichos metales a sus células consiste, a gran rasgo, en dos etapas; la primera de ellas, denominada biosorción, que transcurre como un proceso rápido y reversible, este proceso puede ser iónico o por formación de complejos con los ligandos de la pared celular. Los polímeros que componen la

pared celular son ricos en grupos carboxílicos, fosfóricos, hidroxílicos y aromáticos que consiguen ligar cationes o producir complejo orgánicos que pueden influir en la adsorción de los metales. La segunda etapa, se llama bioacumulación, que requiere un periodo de tiempo mayor y a diferencia de la primera etapa, se trata de un proceso activo, donde se piensa que interviene el metabolismo de la célula y los metales se almacenan en el citoplasma en vacuolas ricas en polifenoles (Gamham *et al.*, 1992).

En todos los grupos algales, las variaciones en el contenido de metales pesados resulta ser diferentes incluso dentro de un mismo grupo, debido a que la composición química de las algas varía según el grupo taxonómico y en función de factores ambientales, geográficos y variaciones fisiológica (Jiménez y Goñi, 1999).

En general, un alga comienza a expulsar los metales a pH inferiores a 3, obviamente, para conseguir estos niveles de pH, es necesario añadir una sustancia que aporte gran cantidad de protones, lo cual puede llevar consigo efectos irreversibles en el alga, por esta razón, se realizaron pruebas de lavados con tres diferentes concentraciones de HCl (1,0; 0,1 y 0,01 mol l<sup>-1</sup>), resultando que a 0,01 mol l<sup>-1</sup>, no se observó daño en la *Ulva lactuca*, debido a esto, el lavado con el HCl, para las realización de los posteriores estudios se realizó a dicha concentración. Después de ese tratamiento, la biomasa se dejó secar y luego fue sometida a una digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado, en el extracto resultante se determinó la cantidad de Cd, Pb, Ni, Cu, Mn y Zn, permanente en la biomasa.

De acuerdo, a los resultados obtenidos (Tabla 2), se puede decir, que el lavado realizado con el HCl, no fue suficiente para la extracción total de los metales Cd, Ni, Cu, Mn y Zn, mientras que para el Pb si lo fue, ya que, este se extrajo totalmente de las paredes celulares del alga.

Tabla 1. Elementos presentes en la *Ulva lactuca* tratada solo con agua desionizada.

Elementos	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni
µg/g <i>Ulva</i> seca	3,575	11,075	38,450	4,350	24,575	9,778

Tabla 2. Elementos presentes en la *Ulva lactuca* después de tratada con agua desionizada y HCl 0,01 mol l<sup>-1</sup>.

Elementos	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Ni
µg/g <i>Ulva</i> seca	1,850	2,475	6,725	0	8,925	3,820

### **Caracterización de los adsorbentes**

#### Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo, es una técnica analítica que puede ser aplicada para determinar la identidad y estado de protonación de grupos funcionales orgánicos (Yee, *et al.*, 2004). Esta técnica, muestra bandas a diferentes longitudes de ondas para diferentes tipos de enlaces; este número de onda, es directamente proporcional a la energía de la radiación en el rango del infrarrojo suficiente o coincidente con la energía de vibración del enlace. Un enlace puede tener varios modos vibracionales, dependiendo del tipo de movimiento de los átomos a vibrar, lo que hace que las bandas de absorción en el FTIR, para un enlace sean únicas en cuanto a su longitud de onda y a su forma. De esta manera se puede relacionar cada tipo de enlace con una longitud de onda determinada.

La *Ulva lactuca*, que desde ahora llamaremos adsorbente A; fue lavada con suficiente agua desionizada y con HCl 0,01 mol l<sup>-1</sup>, con el propósito de extraer los metales que contenga y eliminar los pequeños animales u organismo que viven en ellas, luego, se dejaron secar a una temperatura no mayor a 60 °C, con la finalidad de eliminar cierta cantidad de agua y se procedió a realizar un análisis mediante FTIR, que se muestra en la Figura 4, donde se observan varias interacciones significativas, tal es el caso del estiramiento que se presenta a 3444,47 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a los alargamiento de tipo N-H. Alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup>, se aprecia una interacción que

puede corresponder al grupo carbonilos C=O. También, se observa una banda a 1666,51 y a 1425,63  $\text{cm}^{-1}$ , que puede atribuirse a enlaces de tipo N-H y C-O, respectivamente.

Asimismo, en la región de la huella dactilar, la cual esta comprendida entre 600 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , se observan algunas deformaciones de tipos simétricas y antisimétricas, como es el caso de las bandas que se observan entre 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a una absorción fuerte del enlace C-N. Además, se aprecia las denominadas bandas sobretono C-H, que en este caso pueden corresponder a las interacciones que se encuentran a 560,65; 708,78 y 849,07  $\text{cm}^{-1}$ .

Cabe destacar, que en dicho espectro se observa un vibración a 2360,16  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica del estiramiento C-N, propia de los grupos nitrilo, también, adicionalmente se observan bandas intensas entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , debido al estiramiento de enlaces C-H, y el resto corresponde a deformaciones en y fuera del plano.

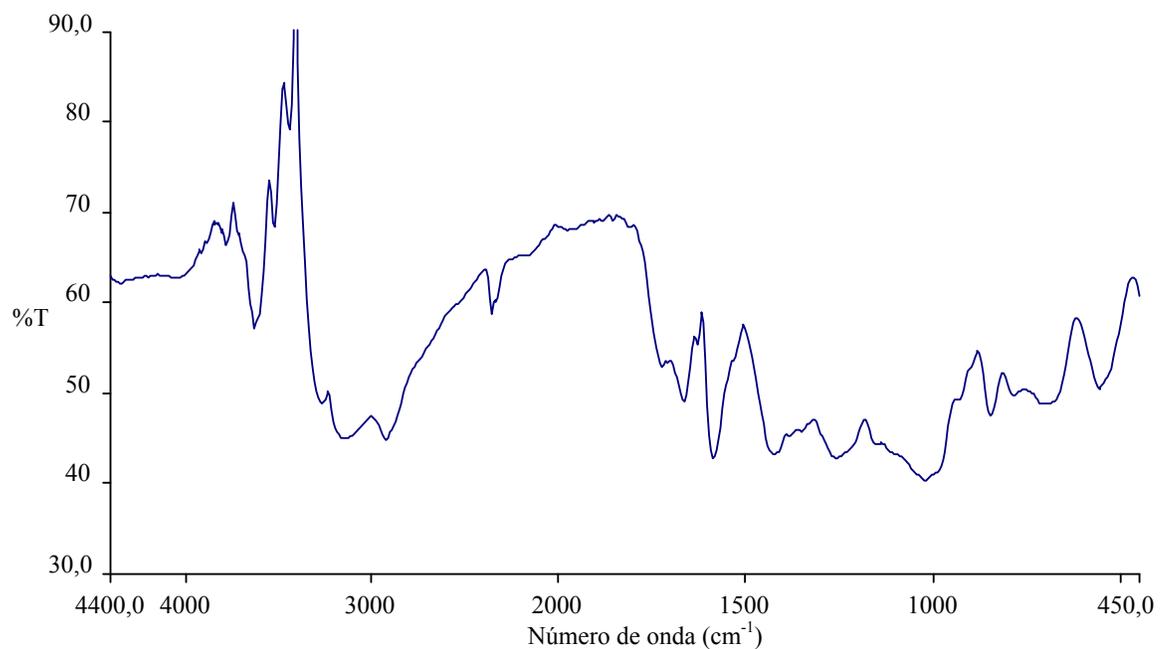


Figura 4. Espectro FTIR del adsorbente A (*Ulva lactuca*).

Una vez preparado el adsorbente B, es decir, la *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato se tomó una pequeña porción, la cual, fue sometida a un análisis mediante FTIR, que se muestra en la Figura 5, en este caso, se observan las mismas interacciones que en el espectro anterior, pero con unos picos de absorción un poco más estilizados y alrededor de  $3319,95\text{ cm}^{-1}$ , se puede apreciar en dicho espectro infrarrojo un alargamiento simétrico que corresponde al enlace O-H, este alargamiento es la señal más ancha e intensa del espectro, lo cual es una característica de los ácidos.

La banda bien definida que se observa a  $1025,24\text{ cm}^{-1}$  se debe a la interacción C-N, que se hacía referencia en el espectro anterior. Otra banda bien definida, es la que se aprecia a  $1445,25\text{ cm}^{-1}$ , que se puede deber a las interacciones de los grupos C-O y O-H. También se observa, alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , un pico apreciable que corresponde a compuestos que tienen presente el grupo carbonilo. Debido a su alto momento dipolar, el enlace C=O, produce una fuerte banda de estiramiento alrededor de la frecuencia ya señalada, lo cual es muy característicos de los compuestos carbonílicos. Debido a esto y a la presencia clara del pico de adsorción del grupo O-H, en dicho espectro, nos permite inferir que la *Ulva lactuca*, fue inmovilizada con el alginato.

Sin embargo, este método de análisis en este caso, pudo no ser tan preciso, para determinar todos los grupos funcionales presentes en los adsorbentes; debido a la gran cantidad de compuestos que poseen en su estructura, sin embargo, nos permite inferir que las bandas de adsorción, que se observan en las Figuras 4 y 5, indican que pueden estar presentes compuestos con grupos aminicos, amidicos o carbonilicos, entre otros, los cuales son compuestos que tiene la capacidad de adsorber algunos metales, entre ellos Cd (II) y Pb (II).

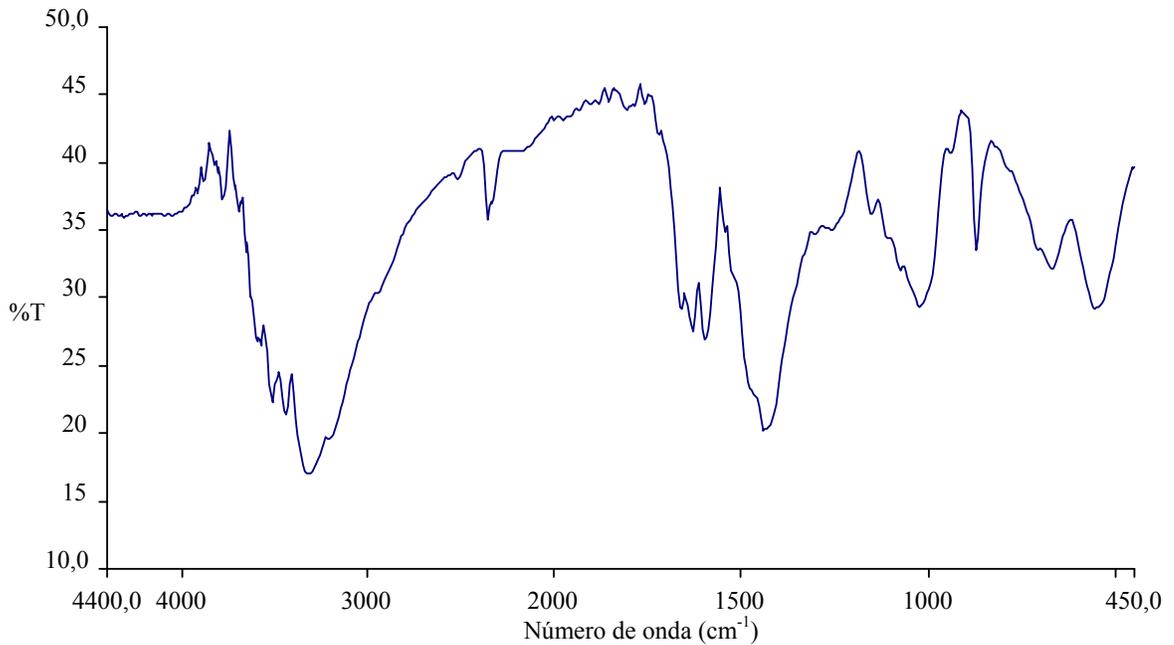


Figura 5. Espectro FTIR del adsorbente B (*Ulva lactuca* tratada con alginato).

#### Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 6, muestra la micrografía del adsorbente A, donde se observa una morfología laminar escamosa, con bordes entre cada escama y de forma homogénea simétrica. Mientras que en la Figura 7, se encuentra la micrografía del adsorbente B, donde se observa una superficie con diferentes morfologías, una de ella es escamosa, similar a la que se observó en la micrografía anterior (Figura 6), que se encuentra envuelta en una capa de morfología porosa, la cual, ocupa la mayor parte de la superficie del adsorbente A. Esa capa porosa corresponde al alginato, biopolímero utilizado en este trabajo para inmovilizar la *Ulva lactuca*, lo que quiere decir, que se pudo inmovilizar una gran parte de la biomasa en estudio con el mencionado biopolímero. También, se observa una morfología más oscura que se le atribuye a impurezas presente en el material, que pudieron incorporarse al mismo durante su preparación.

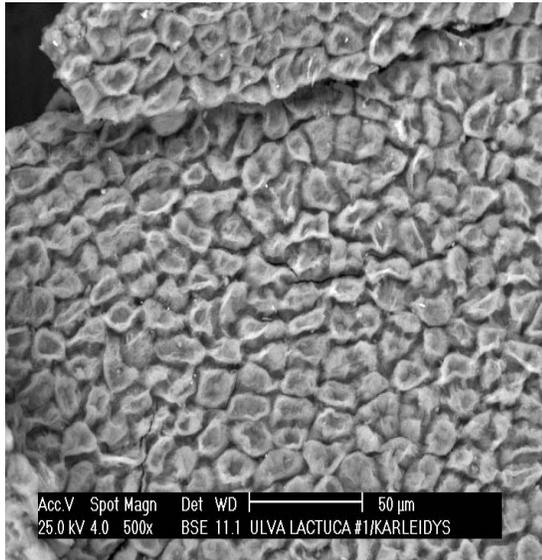


Figura 6. Micrografía del adsorbente A

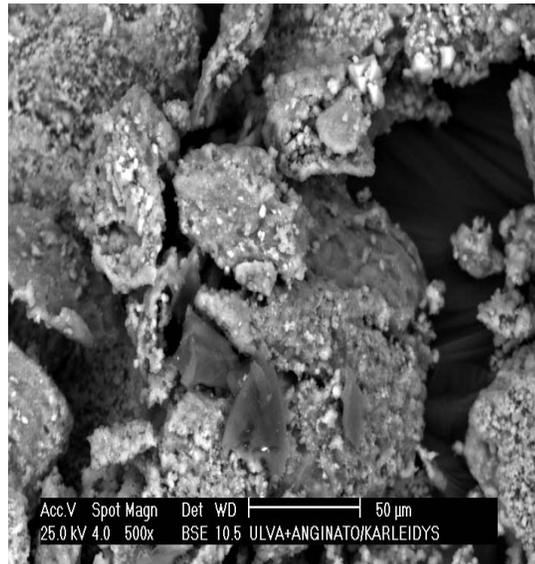


Figura 7. Micrografía del adsorbente B.

## **Método para la determinación de la concentración de plomo y cadmio en el equilibrio**

Después del proceso de adsorción, el cual duró 6 horas, se procedió a determinar la cantidad de cadmio y plomo remanente en la solución de equilibrio; análisis que se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100, este proceso se designó Técnica 1, mientras que, para determinar la cantidad de cadmio y plomo retenido por la *Ulva lactuca*, se sometió la misma a una digestión con HNO<sub>3</sub> concentrado, y así, en el extracto obtenido se pudo determinar los metales antes mencionados, cuyo proceso, se denominó Técnica 2; cabe destacar, que el proceso de adsorción se llevó a cabo a pH 5,0. Con los datos obtenidos, se graficó la concentración en equilibrio ( $C_f$ ) de ambas técnicas *versus* la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa ( $q$ ) de ambas técnicas, lo cual dio como resultado, las isotermas que se muestran en las Figuras A1 y A3 del apéndice, (cadmio y plomo respectivamente) en las cuales, claramente se aprecia que éstas isotermas se superponen, por lo tanto, se puede decir, que los valores son iguales.

Para evaluar una relación lineal entre las dos mecanismos, se graficó la Técnica 2 *versus*  $q$  de la Técnica 1, para cada metal (Figuras A2 y A4 del apéndice), donde se observa una linealidad entre las dos técnicas tanto para el cadmio como para el plomo, con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ), igual a 0,9964 y 0,9976, respectivamente. Lo que quiere decir, que cualquiera de las dos técnicas, pueden ser utilizadas para determinar la cantidad de cadmio y plomo, adheridos a la superficie de los adsorbentes. Debido, a la concordancia entre los dos mecanismos, se escogió para el desarrollo de este trabajo de investigación, la Técnica 1, ya que esta, resultó ser menos compleja y económica.

## **Bioadsorción del Cd (II) y del Pb (II)**

La adsorción de Cd (II) y Pb (II) (fase líquida), con los adsorbentes A y B (fase sólida), fueron estudiada a través de expresiones de equilibrio por separados, que

relacionan la cantidad de soluto removido por unidad de masa de los adsorbentes con la concentración residual de soluto (Cd y Pb) en la solución. Estas expresiones de equilibrio se realizaron a valores de pH iguales a: 3,0; 4,0 y 5,0 de las soluciones de cadmio y plomo a concentraciones iniciales crecientes en un rango de 30 a 227 mg l<sup>-1</sup> para el cadmio, mientras que para el plomo fue de 39 a 250 mg l<sup>-1</sup>, a una temperatura constante y con un tiempo de contacto de 6 horas, entre las soluciones en estudios y los adsorbentes A y B.

Si existe una afinidad de los adsorbentes por los metales en estudios, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Los resultados obtenidos se representaron gráficamente en las llamadas isothermas de adsorción. Las Figuras A5 y A6 del apéndice, muestran las isothermas de adsorción del Cd (II) y Pb (II) respectivamente, con el adsorbente A, mientras que las isothermas del Cd (II) y Pb (II) con el adsorbente B, se presentan en la Figuras A7 y A8 del apéndice respectivamente, como se puede observar en las gráficas antes mencionadas (Figura A5, A6, A7 y A8 del apéndice), las isothermas presentan un comportamiento asintótico, debido a que, muestra una retención de los metales en estudio, que se explica sobre la base de la presencia de un gran número de sitios para la adsorción de baja energía localizados en posiciones planares (Smith *et al.*, 1996).

Sin embargo, a medida que se ocupan los sitios de adsorción, se hace más difícil que el ión metálico encuentre sitios vacíos en el adsorbente, por lo que la curva tiende a la horizontalidad a las concentraciones más altas del adsorbato.

Debido a la forma de las isothermas se deduce que el proceso de adsorción es favorable en todos los casos, observándose que la adsorción del Cd y Pb es mayor a

pH 5,0 intermedia para pH 4,0 y más baja a pH 3,0, tanto para el adsorbente A como para el B.

### **Análisis de las isothermas de adsorción y captación máxima de Cd (II) y Pb (II) según el modelo de Langmuir y Freundlich.**

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Ambos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interacciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe (Volesky, 2003).

En el modelo de Langmuir, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie de los adsorbentes y por el otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003).

Cabe destacar, que si los resultados de las experiencias realizadas en el laboratorio, siguen el comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, al graficar  $1/q$  versus  $1/C_f$ , el resultado de la misma debe ser una línea recta de pendiente  $K_L/q_{\max}$  y ordenada al origen  $1/q_{\max}$ . Como se puede observar en la Figuras A9, A10, A11 y A12 del apéndice, las gráficas  $1/q$  versus  $1/C_f$ , arrojaron como resultados líneas recta en cada uno de los valores de pH: 3,0; 4,0; y 5,0. Debido a esta situación, se puede decir, que el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, por lo que, a través del método de regresión lineal, se determinó la máxima adsorción de los metales en estudio según sea el caso y la constante de Langmuir, para cada una de las isothermas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3

y 4, donde, también se encuentran los coeficientes de correlación de cada una de las graficas.

En esas Tablas, se puede observar claramente que la máxima capacidad de adsorción, con el adsorbente A, fue 120,482 mg/g y 131,579 mg/g para el Cd (II) y Pb (II) respectivamente a pH 5,0, mientras, que a ese mismo pH se observa una mayor adsorción para ambos metales en estudio con el adsorbente B, ya que la  $q_{\text{máx}}$  fue 140,845 mg/g para el Cd (II) y 144,928 mg/g para el Pb (II), también, se puede observar que para cada uno de los adsorbentes el valor de  $K_L$  es menor a un pH de 5,0.

Cabe mencionar, que a pesar de que la *Ulva lactuca*, contenía en su estructura cierta cantidad de cadmio, lo cual se demostró en la Tabla 2, los adsorbentes A y B, arrojaron una adsorción máxima de dicho metal, lo cual se puede apreciar en la Tablas 3.

La adsorción del cadmio, por parte de los adsorbentes antes mencionados, en todas las experiencias realizadas en este trabajo de investigación, fue menor que las obtenidas para el otro metal en estudio; a pesar de que el plomo posee un radio iónico más grande que el cadmio. Esta situación, también se observa en los valores encontrados por otros investigadores como es el caso de: Ping *et al.* (2004), que realizaron estudio de sorción del cadmio, plomo, níquel, cobre y zinc con diferentes biomazas de algas marinas, encontrando para cada una de las biomazas un valor de  $q_{\text{máx}}$  mayor para el plomo en comparación con el cadmio. Por otra parte, Li *et al.* (2004), realizaron estudios de biosorción simultánea de cadmio y plomo con *Phanerochaete chrysosporium*, y obtuvieron una mayor  $q_{\text{máx}}$  para el plomo.

Las capacidades máximas de sorción son diversas, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de

operación. Comparando los resultados de la  $q_{\text{máx}}$ , reportados en las Tablas 3 y 4 con los resultados de investigaciones con otros tipos de sorbentes, expuestos en la Tabla A13 del apéndice, se puede observar que los adsorbentes utilizados en este trabajo presentan una mejor remoción de los metales en estudio, por lo que, desde el punto de vista práctico y de utilidad es factible el uso de los adsorbentes A y B como material de remoción de iones Cd (II) y Pb (II).

En el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción es una función exponencial de la concentración. Este modelo, supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

Una representación de  $\ln q$  frente a  $\ln C_f$ , debería dar una línea recta de pendiente  $1/n$  y ordenada en el origen  $\ln K_F$ . Las Figuras A13 y A15 del apéndice, muestran las representaciones gráficas de las isotermas de Freundlich para el cadmio sobre los adsorbentes A y B respectivamente, mientras que las isotermas de Freundlich para el plomo sobre los adsorbentes A y B se muestran en las Figuras A14 y A16 del apéndice respectivamente, todas a valores de pH 3,0; 4,0 y 5,0.

Como se puede observar, en cada una de esas gráficas, los puntos se sitúan aceptablemente sobre una línea recta, las cuales fueron ajustadas por el método de regresión lineal, que condujo a la determinación de los valores de  $K_F$  y  $n$ , que se encuentran reportados en la Tabla 3 y 4, conjuntamente con los  $R^2$  de cada una de las isotermas. En dichas Tablas se puede observar que el valor de  $n$  es mayor a 1,0, y se incrementa al aumentar el pH de las soluciones en estudio, lo mismo sucede con el valor de  $K_F$ , ya que, este aumenta a medida que se eleva el pH; por lo que se puede decir, en cuanto a los tres pH estudiados hasta los momentos, que cuando aumenta el

pH aumentan los parámetros de Freundlich, este incremento significa aumento de la afinidad de la biomasa por los iones metálicos (Davis *et al.*, 2003).

Por otra parte, un valor de  $1/n$  comprendido entre 0,1 y 1,0 ( $1,0 < n < 10,0$ ), como ocurre en este caso para los tres pH, indica que el proceso de biosorción es favorable (McKay *et al.*, 1982; Lyubchik *et al.*, 2004 y Namasivayam y Höll, 2004).

Como era de esperarse, el alga tratada con alginato (biopolímero), es decir, el adsorbente B, presentó una mayor capacidad de adsorción en todos los casos (ver Tablas 3 y 4), debido a que, el mayor componente del alginato es el ácido algínico, un polímero compuesto de cadenas lineales de  $\beta$ -D-ácido manúronico y  $\alpha$ -L-ácido gulurónico unidos por enlaces 1,4. Ambos bloques poseen grupos carboxílico y grupos hidroxilo con lugares potenciales para la captación de iones metálicos.

Además, mediante el proceso de la inmovilización el material fue tratado con  $\text{CaCl}_2$ , lo que pudo ocasionar un previo desplazamiento de iones hidronio, los cuales son los principales competidores, por iones calcio; lo que ocasionó una rápida y espontánea sustitución de iones calcio por cadmio o plomo según sea el caso, este último comportamiento ha sido encontrado en sistemas biológicos (Barán, 1995).

De acuerdo a los valores de  $R^2$ , arrojados por las isotermas de Langmuir y de Freundlich, los cuales, como ya se mencionó, se encuentran reportados en las Tablas 3 y 4. Se puede decir que ambos modelos reproducen de forma aceptables los resultados experimentales, aunque claramente los  $R^2$  de las isotermas de Langmuir se aproximan más a la unidad, que los  $R^2$  del otro modelo. Por lo que, se consideró que las isotermas de Langmuir, fue la que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 3. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich a diferentes pH para el cadmio (II) con los adsorbentes A y B.

		Langmuir			Freundlich		
Adsorbente	pH	q máx (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
A	3	88,50	1487,97	0,9915	0,08	1,10	0,9822
	4	95,24	513,59	0,9951	0,29	1,16	0,9867
	5	120,48	446,41	0,9965	0,43	1,18	0,9870
B	3	94,34	1530,76	0,9910	0,093	1,12	0,9744
	4	109,89	524,48	0,9872	0,38	1,21	0,9678
	5	140,85	365,16	0,9735	0,66	1,22	0,9594

Tabla 4. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich a diferentes pH para el plomo (II) con los adsorbentes A y B.

		Langmuir			Freundlich		
Adsorbente	pH	q máx (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
A	3	103,09	469,63	0,9836	0,43	1,25	0,9526
	4	117,65	236,01	0,9869	0,79	1,21	0,9798
	5	131,58	205,00	0,9894	1,18	1,27	0,9779
B	3	109,89	458,29	0,9872	0,40	1,19	0,9616
	4	126,58	196,63	0,9936	1,27	1,32	0,9731
	5	144,93	176,00	0,9816	1,70	1,34	0,9731

## **Efecto del pH**

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuáticos mediante el uso de sólidos biosorbentes.

Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción (Kappor y Viraraghanvan, 1997 y Nasruddin, 2002).

Debido a que la adsorción de iones metálicos es altamente dependiente del pH de la solución, lo cual, está afectado por la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y las condiciones específicas de cada especie adsorbente (Steenkamp *et al.*, 2000) y a que estudios de cargas superficiales del alginato han demostrado que la disponibilidad de los lugares potenciales para la captación de iones metálicos depende del pH, se ha estudiado el efecto del mismo para la adsorción de Cd (II) y Pb (II), con los adsorbentes A y B, por lo que, se graficó el pH de las soluciones *versus* q de cada una de las soluciones, dichas graficas se muestran en las Figuras 8 (adsorbente A) y 9 (adsorbente B). Se observa en ambas graficas, que a pH 5,0 se presenta la mayor tasa de retención de los metales en estudio, y por arriba o por abajo, de este pH, la eficiencia de retención disminuye.

Cabe destacar, que los contrastes observados en la remoción del metal a diferentes pH, pueden deberse a la participación de grupos carboxilato ( $pK= 3-5$ ) y fosfato, que presentan una carga negativa por encima de pH 3,0, por lo que, el incremento en la eliminación de Cd (II) y Pb (II) que se observa entre pH 2,0 y 4,0, se puede atribuir al cambio en el estado iónico de estos grupos funcionales. Esto implica, que la adsorción depende en parte de la protonación o desprotonación de los

polímeros que forman parte de la pared celular. A pH menores que el pK, estos grupos se encuentran protonados, restringiendo la entrada de los iones, además a pH por de abajo de 5,0, los H<sup>+</sup> compiten con los iones Cd (II) y Pb (II), por los sitios activos de la superficie de la pared celular de los adsorbentes, por lo que, se favorece la solvatación del catión metálico.

A pH mayores de 5,0, se muestra el reflejo de dos procesos: la biosorción de plomo o cadmio según sea el caso, por parte de los biosorbente y la precipitación del mismo como Pb(OH)<sub>2</sub> o Cd(OH)<sub>2</sub>, porque, se ha visto que a pHs cercanos a 7,0 y por arriba de este, el plomo y el cadmio comienzan a precipitarse, por los OH<sup>-</sup>, en el medio. Además, el estado iónico de los ligandos como los grupos carboxilo, hidróxilo y fosfato, presentes en la pared celular de los adsorbentes, promueve la retención de iones metálicos. La interacción entre los iones metálicos y la pared celular de los adsorbentes es, aparentemente, de naturaleza electrostática y se ve afectada por el pH de la solución.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se considera que el pH óptimo para la remoción de Cd (II) y Pb (II) con los adsorbentes A y B es 5,0, ya que, a este pH fue donde ocurrió la mayor adsorción de los metales en estudio, por parte de los adsorbentes utilizados para llevar a cabo esta investigación; no encontrando discrepancias con algunas investigaciones, que han encontrado que el pH óptimo para la remoción de Cd (II) y Pb (II) por biomasa de *Chlorella vulgaris*, *scenedesmus obliquus*, *Synechocystis* sp (Dönmez G. *et al.*, 1999) y *Caulerpa lentillifera* (Prasert *et al.*, 2006) se encuentra en un rango de 5,0 a 6,0.

Fueron sometidos a un análisis de varianzas los resultados de q y pH, con los adsorbentes A y B. En las tablas de ANOVA, las variables de los datos se descompone en dos componentes: un componente entre grupos y otro dentro de los grupos; como se puede observar, en las Tablas A8 y A10 del apéndice con el

adsorbente A y B, respectivamente, el valor de P entre los grupos es inferior a 0,05, lo que quiere decir, que existe diferencia estadísticamente significativas entre las medias de los 3 grupos. Debido a esto, se realizó un procedimiento de comparación múltiple según Dunca para determinar cuales son significativamente diferentes. Encontrándose en la Tabla A9 del apéndice que todos los paras presentan diferencias estadísticamente significativas en el 95% del nivel de confianza, ya que todos se hallan marcados con un asterisco, mientras que en la Tabla A11 del apéndice con el adsorbente B, se observa que las medias del  $q_{Cd}$  y  $q_{Pb}$ , no son diferentes entre sí, por lo que, las diferencia entre el contraste de esos dos grupos no indica una diferencia estadísticamente significativa en el 95% del nivel de confianza.

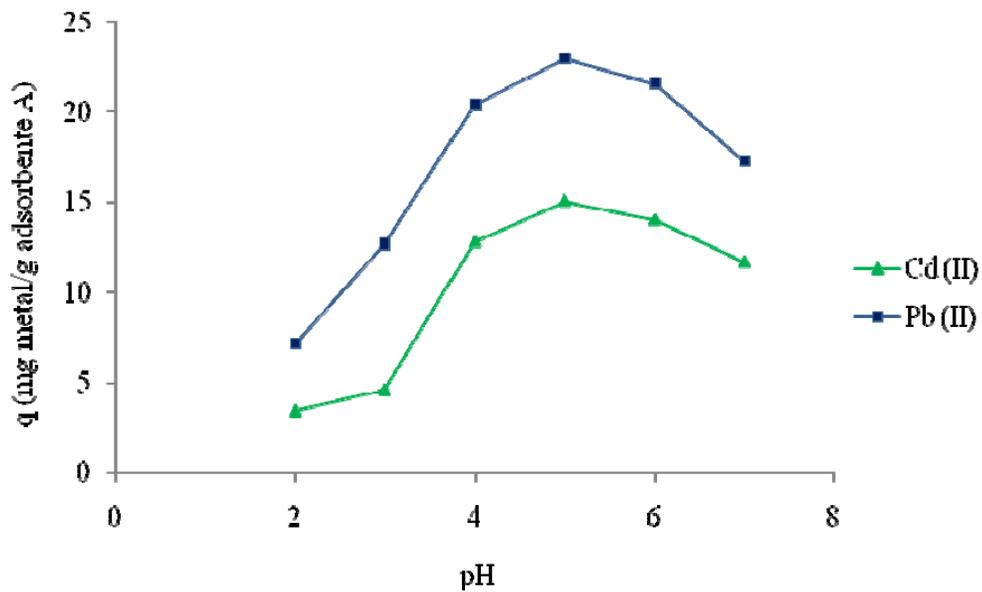


Figura 8. Efecto del pH para la adsorción de cadmio y plomo con el adsorbente A, con un tiempo de contacto de 6 horas.

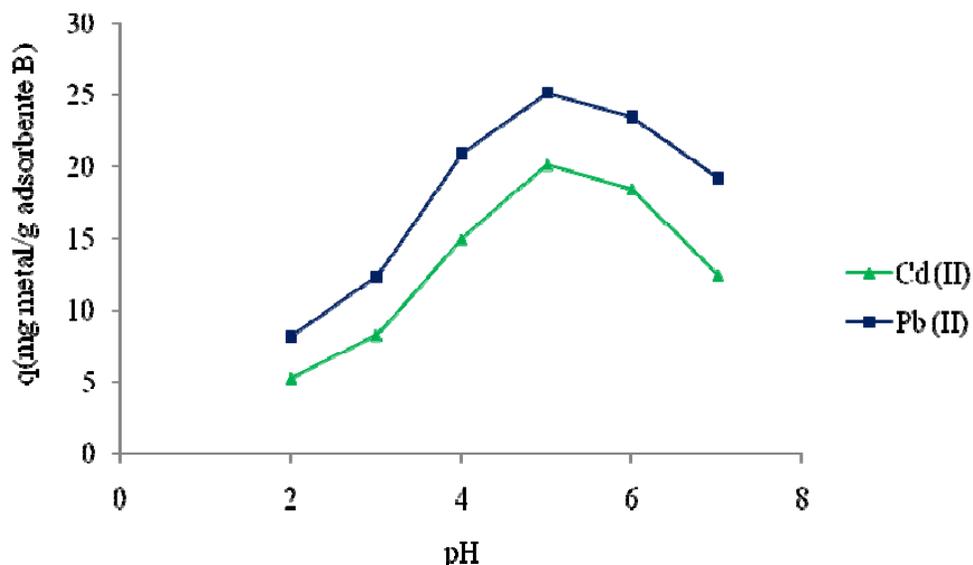


Figura 9. Efecto del pH para la adsorción de cadmio y plomo con el adsorbente B, con un tiempo de contacto de 6 horas.

### Efecto de la concentración

Al estudiar el efecto de la concentración, para la adsorción de cadmio y plomo con los adsorbentes A y B, se prepararon soluciones por separados de los metales en estudio a una concentración inicial que fue variada en un rango de 0 a 2 mg l<sup>-1</sup> para el cadmio, y de 0 a 5 mg l<sup>-1</sup>, para el plomo; todas a pH óptimo, es decir, a pH 5,0, a una temperatura constante y con un tiempo de contacto de 6 horas. De igual modo los resultados obtenidos para cada adsorbente se presentaron gráficamente en isotermas de adsorción que se muestran en la Figura 10, donde se revela una remoción de los metales en estudio por parte de los adsorbentes utilizados, observándose un comportamiento asintótico, similar a las isotermas donde las concentraciones de los metales en estudios eran elevadas (30 a 227 mg l<sup>-1</sup> para el cadmio, y 39 a 250 mg l<sup>-1</sup> para el plomo).

Debido a que, la ecuación de Freundlich, tiene en cuenta la disminución de la afinidad a medida que aumenta la saturación en la superficie, por lo que presenta

mejor ajuste a altas concentraciones (Giuffré *et al.* 1984, Polyzopoulos *et al.* 1985, Mendoza 1986, Ratkowsky 1986, Sanyal *et al.* 1993) y tomando en consideración que el modelo de Langmuir, fue el que mejor ajustó los datos experimentales de la adsorción de cadmio y plomo a concentraciones elevadas. Las isothermas de adsorción de los metales en estudio a concentraciones baja se ajustaron a ese modelo, cuyas graficas se exponen en la Figura 11. Como era de esperarse, en dicha gráfica, se observa una línea recta para cada uno de los adsorbentes, mediante la cual, se pudo determinar los parámetros de estas isothermas, los cuales fueron reportados en la Tabla 5, donde se observa que con el adsorbente A la  $q_{m\acute{a}x}$  fue 18,149 mg/l y 19,841 mg/l para el Cd (II) y Pb (II) respetivamente, mientras que con el adsorbente B, la  $q_{m\acute{a}x}$  aumento, ya que fue 23,529 mg/l, para el Cd (II) y 25, 773 mg/l, para el Pb (II).

Comparando las  $q_{m\acute{a}x}$ , de la Tabla 5, con los reportados en las Tabla 3 y 4 a pH 5,0, se puede decir, que el adsorbente B, conservó una mayor capacidad de adsorción de los metales en estudio y que esta es mejor para el Pb (II), pero, claramente se observa que la concentración inicial de los metales en estudios, afectan la capacidad de adsorción de los mismos, ya que, a menor concentración de los metales, menor es la  $q_{m\acute{a}x}$ .

Cabe destacar, que algunos autores (Chu *et. al.*, 1997; Figueira *et. al.*, 2000) sostienen que la cantidad de metal eliminado por biomasas, tales como: *Sargassum baccularia*, *Durvillaea* sp, *Laminaria* sp, *Ecklonia* sp y *Homosira* sp, aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en solución, por lo que, no se encuentra diferencias con los resultados de esta investigación, debido a que, los adsorbentes utilizados en este estudio mostraron la mayor capacidad de adsorción a una concentración elevada de 30 a 227 mg l<sup>-1</sup> para el cadmio y para el plomo de 39 a 250 mg l<sup>-1</sup>.

Es importante destacar que además de los sitios libres de unión también existe un depósito inorgánico en el espacio periplásmico que aumenta si el metal se encuentra en concentraciones más elevadas. Todos los iones metálicos antes de conseguir entrar al espacio periplásmico deben atravesar la pared celular (Matheickal y Yu, 1999).

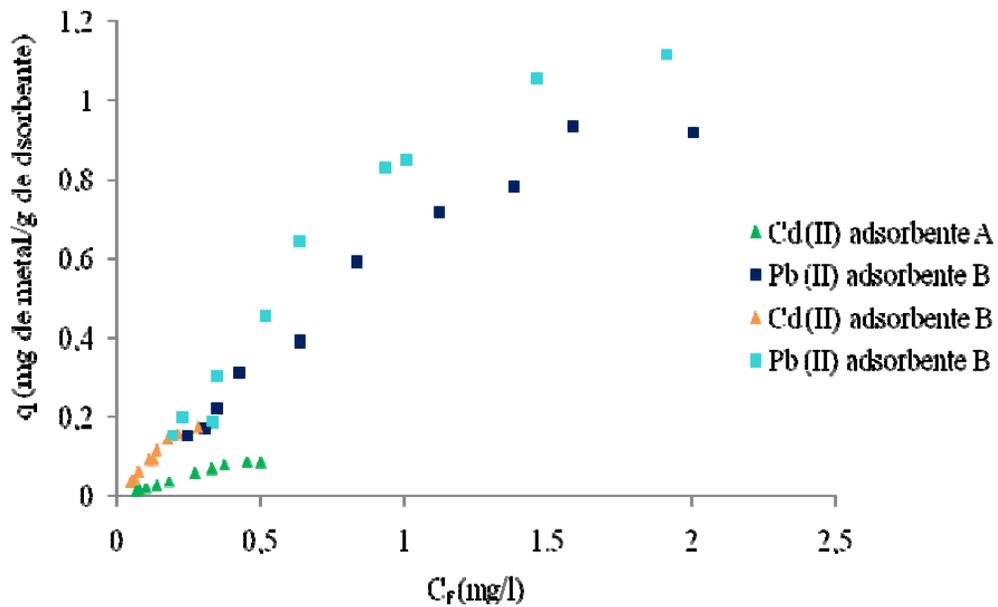


Figura 10. Isotermas de adsorción de los metales en estudio (Cd (II) en un rango de 0 a 2  $\text{mg l}^{-1}$  y 0 a 5  $\text{mg l}^{-1}$  para el Pb (II)) a pH óptimo, con el adsorbente A y B y durante un tiempo de contacto de 6 horas.

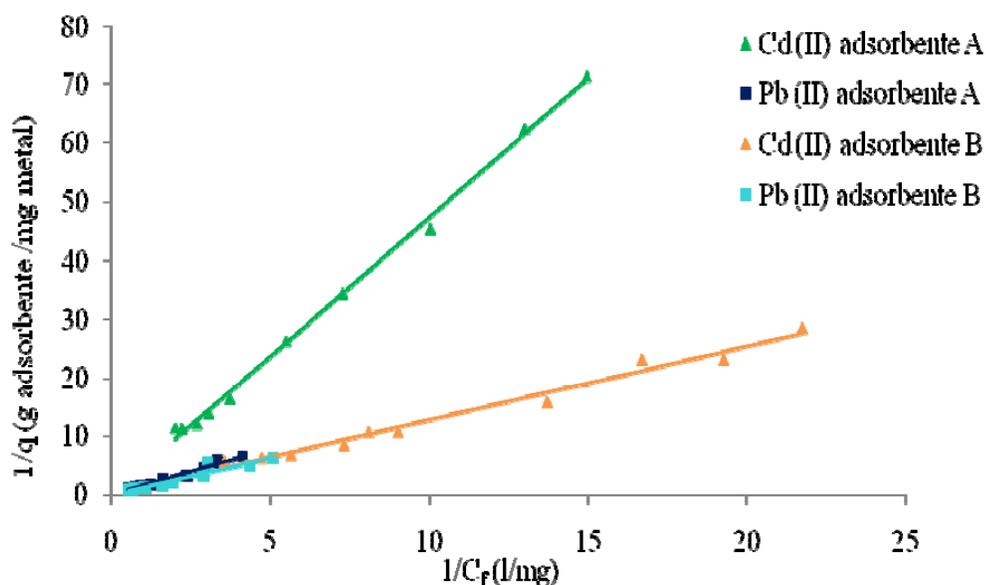


Figura 11. Isothermas de langmuir del los metales en estudio (Cd (II) en un rango de 0 a 2 mg l<sup>-1</sup> y 0 a 5 mg l<sup>-1</sup> para el Pb (II)) a pH óptimo, con el adsorbente A y B y durante un tiempo de contacto de 6 horas.

Tabla 5. Parámetros de las isothermas de Langmuir a pH óptimo para el plomo (II) y el cadmio (II) en un rango de 0 a 2 mg l<sup>-1</sup> y 0 a 5 mg l<sup>-1</sup> respectivamente, con los adsorbentes A y B.

Adsorbente	Metal	q <sub>máx</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>A</b>	Cd (II)	18,15	86,05	0,9975
	Pb (II)	19,84	30,85	0,9803
<b>B</b>	Cd (II)	23,53	29,96	0,9808
	Pb (II)	25,77	31,84	0,9198

## CONCLUSIONES

Se demostró que la superficie de la biomasa proveniente de la hoja de sábila, tiene la capacidad de adsorber los metales  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones acuosas. La máxima adsorción fue 7,43 mg/g de biomasa para  $\text{Cd}^{2+}$  y 13,91 mg/g de biomasa para el  $\text{Cu}^{2+}$ , en soluciones de 0,07 a 0,27 mg/l, en un tiempo de contacto de 6 horas a pH 5.

Se logró modificar la superficie de la biomasa de la hoja de sábila, inmovilizándola con silicato de sodio, situación que se demostró utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido, antes y después de inmovilizar la biomasa, dando como resultado dos morfologías diferentes.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, ya que ésta es la representación matemática más adecuada para la interpretación de los gráficos de adsorción, a través de las ecuaciones de rectas que se obtienen al graficar los valores inversos de captación de iones o fracción cubierta vs concentración residual en equilibrio, para obtener las capacidades máximas de adsorción de cada ión sobre la superficie de los sorbentes utilizados (biomasa inmovilizada y biomasa no inmovilizada), lo que indica que se adsorbe una sola molécula, ión o partícula sobre cada sitio de adsorción, es decir, es específica.

La biomasa de sábila tratada con silicato de sodio mejoró considerablemente la capacidad de adsorción de los metales  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones acuosas, lo que demuestra la eficiencia del material inmovilizado.

Quedó demostrada la influencia del pH con respecto a la capacidad de adsorción de los adsorbentes (biomasa inmovilizada y biomasa no inmovilizada). El

pH óptimo para la adsorción de los metales  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones acuosas fue 5, por encima o por debajo de este valor la capacidad de adsorción disminuyó.

La variación de la concentración de los iones en soluciones, afectó considerablemente la máxima capacidad de adsorción de los metales  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  por los adsorbentes, ya que a medida que aumenta o disminuye la concentración, aumenta o disminuye  $q_{\text{máx}}$ .

El tiempo óptimo para alcanzar la máxima capacidad de adsorción de los metales  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  por los adsorbentes fue 6 horas. La capacidad de adsorción, también, se vio afectada por el tiempo de contacto, ya que a un tiempo de 12 horas  $q_{\text{máx}}$  disminuyó considerablemente, lo que indica que la mayor adsorción ocurre en tiempos de contacto cortos.

A través de la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, se lograron observar la presencia de grupos funcionales que pueden ser responsables de la capacidad de adsorción de los metales en estudio.

## BIBLIOGRAFÍA

Adriano, D. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.

Alvarez, M. 1987. Estudio de la viabilidad técnica y financiera del cultivo de sábila (Aloe Vera) en la zona Centro de Tamaulipas. Tesis de Maestro en Ciencias. Fac. Med. Vet. y Zoot. UAT. Cd. Victoria, Tamaulipas, México. 143.

Alves, M.; Beca, C.; Carvalho, R.; Castanheira, J.; Pereira, M. y Vasoucelos, L. 1993. Chromium removal intannery wastewaters polishing by Pinus sylvestris bark. Water Research, 27(8): 1333-1338.

ATSDR, 1997. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service (CD-ROOM).

Atkinson, B.; Bux, F. y Kasan, H. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water SA, 24(2): 151-164.

Barisic, D.; Lulic, S. y Miletic, P. 1992. Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters. Water Research, 26(5): 607-611.

Beaumont, J.; Cutler, D.; Reynolds, T. y Vaughan, J. 1985. The secretory tissue of aloes and their allies. LSR. J. Bot, 34: 265-282.

Beiger, K. y Jernelov, A. 1986. General aspect of specific data on ecological effects of metals. En: Handbook on the toxicology of metals. Friberg, L.; Nordberg, G.F. y Vou, V. (Eds). Elsevier Science Publishers, New York, USA.

Bhattacharya, A. y Venkobachar, C. 1984. Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents. Journal of environmental Engineering-ASCE, 110(1): 110-122.

Brierley, J. y Brierley, C. 1993. En: Biomineralization and biological metal accumulation. Westbrook P. y De Jong E.W. (Eds.). Reidel Publishers Dordrech. 449-509.

Cano, I.; Pérez, J.; Gutiérrez, M. y Gardea, J. 2002. Removal and retrieval of chromium (III) from aqueous solutions by sorghum biomass. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 1: 97-103.

Cañizares-Villanueva. R. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Revista Latinoamericana de Microbiología, 42(3): 131-143.

Chong, S.; Jung, H.; Chung, H.; Lee, M. y Yang, J. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. Process Biochemistry, 33(2): 205-211.

Collins, Y. y Stotzky, G. 1989. Factors Affecting the toxicity of heavy metals to microbes. En: Metal Ions and Bacteria. Beveridge, T. y Doyle, R. (eds.), Wiley y Sons, New York. 31-90.

Connell, D. y Millar, G. 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution. (eds) John Wiley and Sons, New York, USA.

Crist, R.; H.; Oberholser, K.; Sank, N. y Nguyen, M. 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology*, 15(10): 1212-1217.

Davis, T.; Volesky, B. y Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18): 4311-4330.

Dechow, F. 1989. Separation and purification techniques in biotechnology. Noyes publication, New Jersey, USA.

Egan, H.; Yirk, R. y Sawuer, R. 1987. Análisis químico de alimentos de Pearson. Tomo 1. Editorial continental, S.A. De C.V., México. 125-135.

Elbaz-Poulichet, F.; Garnier, J.; Guan, D.; Martin, J. y Thomas, A. 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone river (France). *Estuarine Coast and Shelf Science*. 42: 286-310.

Erlinch, H. 1997. Microbes and metals. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48 (6): 687-692.

Fernández, E. 1984. Contaminación de los ríos Guasdua y Manzanares. *Boletín Instituto Oceanográfico de Venezuela Universidad de Oriente*, 23 (1 y 2): 113-126.

Figueira, M. y Frontado, R. 2006. Contenido de materia orgánica y metales totales en sedimentos superficiales de la zona marino costera del Estado Sucre. Departamento de Química, Instituto Universitario de Tecnología, Cumaná.

Figueira, M.; Volesky, B. y Ciminelli, V. 1997. Assesment of interference in the biosorption of a heavy metal. *Biotechnology and Bioengineering*, 54(4): 344-350.

Fiol, N.; Martínez, M. y Millares, N. 2003. Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1(2): 135-139.

Flores, J.; Ly, M.; Tapia, N. y Maldonado, H. 2001. Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, 4(7): 3-5

Friedman, M. y Waiss, A. 1972. Mercury uptake by selected agricultural products. *Environmental Science & Technology*, 6(5): 457-458.

Gavrilescu, M. 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in life Sciences*, 4(3): 219-232.

Gharaibeh, S.; Abu-El-Sha'r, W. y Al-Kofahi, M. 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of drive mill products. *Water Research*, 32(2): 498-502.

Giles, C. y Hassan, A. 1958. Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74(12): 846-857.

Giles, C.; Hassan, A. y Subramanian, R. 1958. Adsorption at organic surfaces. IV. Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74(10): 682-688.

Gordon, D. 1986. Minerals in seafoods: Availability and Interactions. Seafood Quality Determination. Elsevier Science Publishers. Ámsterdam. 517-542.

Greene, B.; Mcpherson, R. y Darnall, D. 1987. Algal sorbents for selective metal ion recovery. En: metals speciation, separation and recovery. Paterson, J. W. y Pasion, R. (eds). Lewis Publisher, Chelsea, UK.

Gutiérrez, M.; González, L.; Sánchez, E. y Mellado, P. 2004. Biosorción de Pb<sup>2+</sup> por biomasa de *Saccharomyces cerevisiae*. Laboratorio de Investigación de Química y Bioquímica. Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. Estado de México.

Hardstedt, R. y Laumond, F. 1980. Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N. W. Mediterranean sea. *Marine Pollution Bulletin*, 11(5): 133-138.

Hidalgo, S. 2004. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. Proyecto final de carrera, ETSEIB, universidad politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

Ho, Y.; Ng, J. y McKay, G. 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, 36(2): 241-261.

Holan, Z. y Volesky, B. 1994. Biosorption of lead and nickel by biomasa of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(11): 1001-1009.

Hunt, S. 1986. Diversity of biopolymer structure and its potencial for ion-binding applications. En: immobilisation of ions by bio-sorption. Eccles, H. y Hunt, S. (Eds). Ellis Horwood, Chichester, UK.

Hurtado, C. y Martínez, M. 1984. Aloe vera. Trabajo de Pregrado. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Hutchins, S.; Davidson, M.; Brierley, J. y Brierley, C. 1986. Microorganism in reclamation of metals. *Annual Review of Microbiology*, 40: 311-336.

Ikeda, M.; Watanabe, T.; Koisumi, A.; Fujita, H. y Kasahara, M. 1990. Dietary intake of lead among Japanese farmers. *Archives Environmental Health*, 44: 23-29.

Kapoor, A. y Viraghavan, T. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research*, 32(6): 1968-1977.

Kiely, G. 1999. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, Entornos, Tecnologías y Sistemas de Gestión. Mc Graw Hill. Volumen I. España. 409.

Kirk, R.; Othmer, D. 1998. Enciclopedia Temática de Química. Editorial Limusa, S.A. México, D.F. 2.

Kratochvil, D. 1997. A study of the metal biosorption process utilizing sargassum seaweed biomass, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá.

Kuyucak, N. y Volesky, B. 1988. Recovery of cobalt by a new biosorbent. *Cim Bulletin*, 81(910): 95-99.

Kuyucak, N. y Volesky, B. 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7): 809-814.

Kuyucak, N. y Volesky, B. 1989. The mechanism of gold biosorption. *Biorecovery*, 1: 219-235.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403.

Lee, C.; Low, K. y Kek, K. 1995. Removal of chromium from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 54(2): 183-189.

Lee, S.; Jung, C.; Chung, H.; Lee, M. y Yang, J. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry*, 33(2): 205-211.

Leung, W.; Wong, M.; Chua, H.; Lo, W.; Yu, P. y Leung, C. 2000. Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 41(12): 233-240.

Libes, S. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. (eds) John Wiley and Sons. New York, USA.

Macaskie, L. 1990. An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 49(4): 357-379.

Márquez, S. y Ramos, A. 1999. Clasificación en el aspecto fisicoquímico de las aguas del río Manzanares tramo Cumaná-Cumanacoa. Departamento de Química, Instituto Universitario de Tecnología, Cumaná.

Martínez, P. y Rus, E. 2004. Operaciones de separación en ingeniería química. Métodos de cálculo, Prentice Hall, Madrid, España.

Min, S.; Han, J.; Shin, E. y Park, J. 2004. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research*, 38(5): 1289-1295.

Morse, J.; Presley, B.; Robert, T.; Benoit, G. y Santschi, P. 1993. Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota. *Marine Environmental Research*, 36: 34-37.

Niu, H. y Volesky, B. 2003. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 71(1-2): 209-215.

Osuna, I. y Aguirre, F. 2001. Cobre, amigo y adversario de la salud. *Revista Lunes en la Ciencia*, Diciembre. 11.

Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Angelis, S. y Toro, L. 2005. Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: modelling of competition effects. *Water Research*, 39(8): 1639-1651.

Pagnanelli, F.; Papini, M. P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F. 2000. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.; biomass characterization and biosorption modeling. *Environmental Science and Technology*, 34(13): 2773-2778.

Rainbow, P. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4): 183-192.

Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y.; Ralet, M.; Thibault, J. y Lecloirec, P. 2002. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49(1): 23-31.

Roberts, G. 1992. *Chitin chemistry*. Macmillan, London, UK.

Roig, J. 1988. *Plantas medicinales, aromáticas o venenosas de cuba*. Científico Técnica, La Habana.

Ruiz, L. 2004. Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio. Trabajo de investigación. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.

Ryan, J.; Pahren, H. y Lucas, J. 1982. Controlling cadmium in the human food Chain: a review and rationale based on health effects. *Environmental Research*, 28: 251-305.

Sadiq, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker, Inc., New York.

Schiewer, S. 1996. Multi-metal ion Exchange in biosorption. Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá.

Schiewer, S. y Volesky, B. 1995. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology*, 29(12): 3049-3058.

Schiewer, S. y Volesky, B. 1997. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons. *Environmental Science and Technology*, 31(7): 1863-1871.

Senesi, N.; Sposito, G. y Martin, J. 1987. Copper (II) and iron (III) complexation by humic acid-like polymers (melanins) from soil fungi. *Science Environmental*, 62: 241-252.

Sharma, P.; Kumari, P.; Srivastava, M. M. y Srivastava, S. 2006. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. Seed Powder. *Bioresource Technology*, 97(2): 299-305.

Shumate, H. y Strandberg, G. 1985. Accumulation of metals by microbial cells. En: principle, applications and regulations of biotechnology in industry, agriculture and medicine. Vol. 4. Moo-Young, M.; Robinson, C. y Howell, S. (Eds), Pergamon Press, New York, USA.

Singh, V. y Tiwari, P. 1997. Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69(3): 376-382.

Skoog, D.; West, D. y Holler, F. 1995. *Química Analítica*. 6th Edición. Mc Graw-Hill Interamericana de México S.A. México D.F. 612.

Srivastava, S. y Thakur, I. 2006. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI). *Current Microbiology*, 53(3): 232-237.

Steel, R. y Torrie, J. 1996. *Principles and procedures of statistics: A Biometrical Approach*, 3th Edición. McGraw-Hill, New York.

Sutherland, R. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6): 611-625

Tam, N. y Wong, Y. 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 31(5): 254-261.

Tang, W.; Sadovic, S. y Shaikh, Z. 1998. Nefrotoxicity of cadmium metallothionein: protection by zinc and a role of glutathione. *Toxicology Applied to Pharmacology*, 151: 276-282.

Tee, T. y Khan, A. 1988. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9(11): 1223-1232.

Tien, C. 1994. Adsorption calculations and modelling, Butterworth-Heinemann, Boston, USA.

Tobin, J.; Cooper, D. y Neufeld, R. 1990. Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 12(8): 591-595.

Treybal, R. E. 1980. Operaciones de transferencia de masa, McGraw-Hill, México.

Volesky, B.; Holán, Z. y Praseyo, L. 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 819-825.

Wagner, N. y Jula, R. 1981. Activated carbon adsorption, en activated carbon adsorption for wastewater treatment, CRC Pres, INC.; Boca Raton (Florida), USA.

White, C. y Gadd, G. 1990. Biosorption of radionuclides by fungal biomass. *J. Chem. Technology. Biotechnology*, 49: 331-343.

Whitten, K.; Davis, R. y Peck, M. 1998. Química General. Mc Graw-Hill Interamericana de España S.A. Madrid, España. 1121.

## APENDICE

Tabla A1. Datos obtenidos por la Técnica 1 y la Técnica 2, realizadas ambas a pH 5,0, para la construcción de las isothermas de adsorción del Cd (II).

TÉCNICA 1 [S]			TÉCNICA 2 [Dg]	
C <sub>o</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)
30,840	18,519	4,739	18,956	4,571
35,255	21,277	5,376	21,1	5,444
49,411	29,412	7,692	29,478	7,667
60,476	35,714	9,524	35,715	9,523
76,797	46,564	11,628	46,987	11,465
101,180	61,785	15,152	60,254	15,741
120,872	75,258	17,544	76,254	18,2
141,505	90,524	19,608	90,658	19,557
175,613	112,199	24,390	114,9	23,351
212,644	145,977	25,641	146,354	25,496

Tabla A2. Datos obtenidos por la Técnica 1 y la Técnica 2, realizadas ambas a pH 5,0, para la construcción de las isothermas de adsorción del Pb (II).

TÉCNICA 1 [S]			TÉCNICA 2 [Dg]	
C <sub>o</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)
62,682	25,000	14,493	24,587	14,652
76,864	31,250	17,544	30,472	17,843
89,443	38,462	19,608	39,383	19,254
112,619	47,619	25,00	48,695	24,586
126,696	56,426	27,027	55,089	27,541
147,469	63,598	32,258	63,598	32,258
158,095	71,429	33,333	67,844	34,712
191,577	83,243	41,667	84,197	41,3
218,405	99,785	45,623	100,57	45,321
245,005	125,114	46,112	126,219	45,687

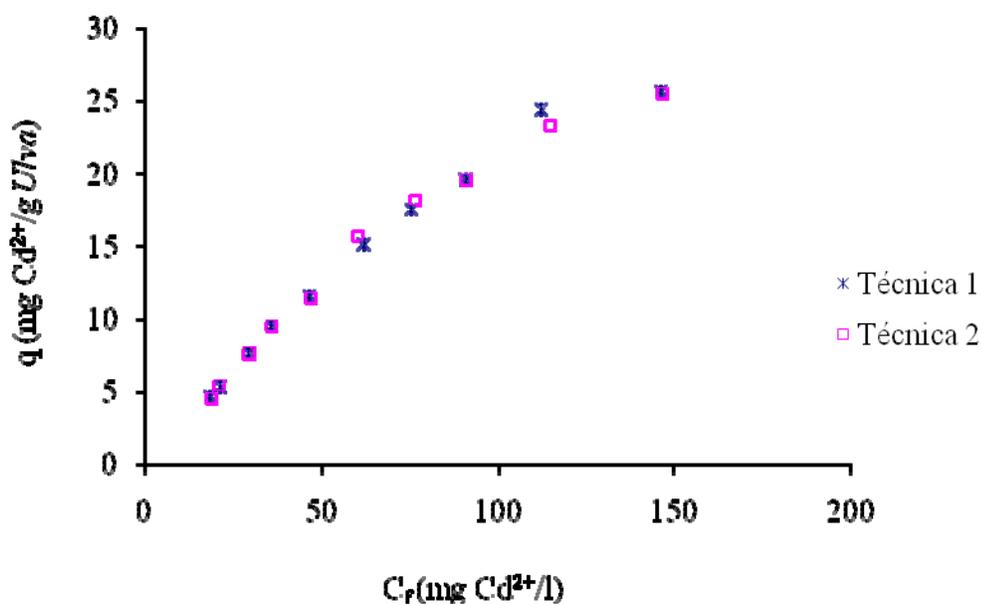


Figura A1. Comparación de las isotermas de adsorción del Cd (II) obtenida por la Técnica 1 y 2, a pH 5,0.

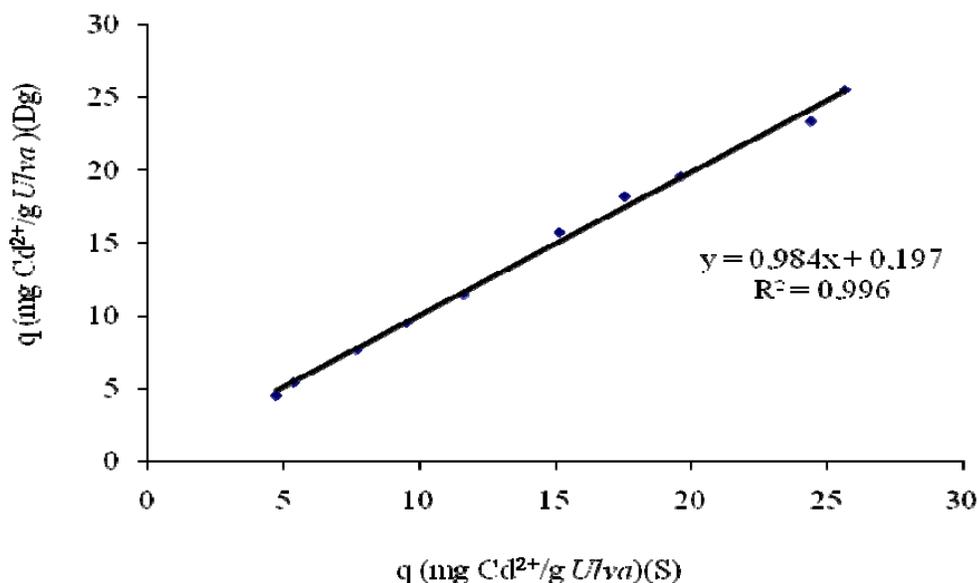


Figura A2. Relación entre la Técnica 1 y 2 para la determinación de la cantidad de Cd (II) adsorbido a pH 5,0.

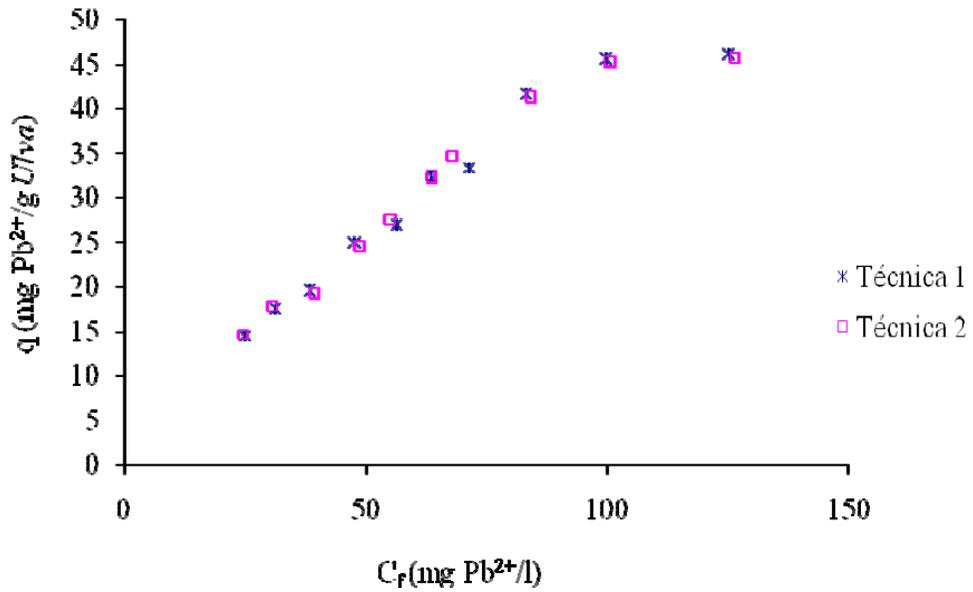


Figura A3. Comparación de las isotermas de adsorción del Pb (II) obtenida por la Técnica 1 y 2 a pH 5,0.

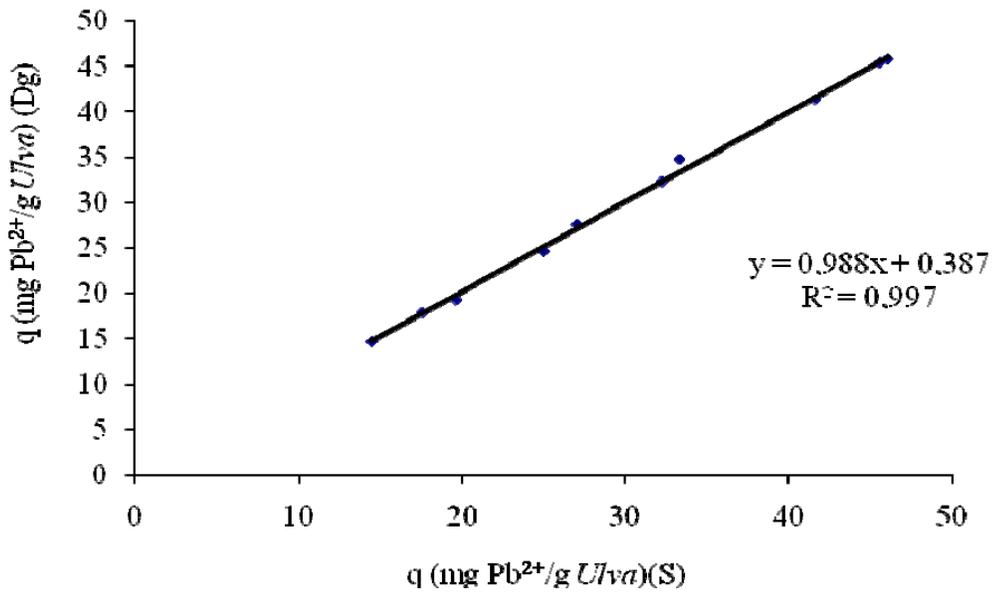


Figura A4. Relación entre la Técnica 1 y 2 para la determinación de la cantidad de Pb (II) adsorbida a pH 5,0.

Tabla A3. Datos de los estudios de equilibrio de adsorción con el adsorbente A de los iones Cd (II), a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

<b>pH</b>	<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>C<sub>f</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>q</b> <b>(mg/g)</b>	<b>1/ C<sub>f</sub></b> <b>(l/mg)</b>	<b>1/ q</b> <b>(g/mg)</b>	<b>Ln C<sub>f</sub></b>	<b>Ln q</b>
<b>3,0</b>	33,595	29,211	1,686	0,034	0,593	3,375	0,522
	42,840	37,037	2,232	0,027	0,448	3,612	0,803
	54,903	48,192	2,584	0,021	0,387	3,875	0,949
	68,044	58,824	3,546	0,017	0,282	4,075	1,266
	76,516	66,667	3,788	0,015	0,264	4,200	1,332
	89,077	77,523	4,444	0,013	0,225	4,351	1,492
	114,103	98,987	5,814	0,01	0,172	4,595	1,760
	132,468	115,134	6,667	0,009	0,150	4,746	1,897
	162,655	142,957	7,576	0,007	0,132	4,963	2,025
	186,216	166,667	7,519	0,006	0,133	5,116	2,017
<b>4,0</b>	46,865	32,258	5,618	0,031	0,178	3,474	1,726
	55,911	38,462	6,711	0,026	0,149	3,650	1,904
	68,588	47,619	8,065	0,021	0,124	3,863	2,088
	87,743	62,500	9,709	0,016	0,103	4,135	2,273
	110,258	76,923	12,821	0,013	0,078	4,343	2,551
	127,530	90,909	14,085	0,011	0,071	4,510	2,645
	143,334	100,000	16,667	0,010	0,060	4,605	2,813
	175,981	125,000	19,608	0,008	0,051	4,828	2,976
	197,023	142,857	20,833	0,007	0,048	4,962	3,037
	221,987	166,667	21,277	0,006	0,047	5,116	3,058
<b>5,0</b>	30,840	18,519	4,739	0,054	0,211	2,919	1,556
	35,255	21,277	5,376	0,047	0,186	3,058	1,682
	49,411	29,412	7,692	0,034	0,130	3,381	2,040
	60,476	35,714	9,524	0,028	0,105	3,576	2,254
	76,797	46,564	11,628	0,021	0,086	3,841	2,453
	101,180	61,785	15,152	0,016	0,066	4,124	2,718
	120,872	75,258	17,544	0,013	0,057	4,321	2,865
	141,505	90,524	19,608	0,011	0,051	4,506	2,976
	175,613	112,199	24,390	0,009	0,041	4,720	3,194
	212,644	145,977	25,641	0,007	0,039	4,983	3,244

Tabla A4. Datos de los estudios de equilibrio de adsorción con el adsorbente A de los iones Pb (II), a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

<b>pH</b>	<b>C<sub>o</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>C<sub>f</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>q</b> <b>(mg/g)</b>	<b>1/ C<sub>f</sub></b> <b>(l/mg)</b>	<b>1/ q</b> <b>(g/mg)</b>	<b>Ln C<sub>f</sub></b>	<b>Ln q</b>
<b>3,0</b>	39,112	25,641	5,181	0,039	0,193	3,244	1,645
	46,353	30,303	6,173	0,033	0,162	3,411	1,82
	56,586	37,037	7,519	0,027	0,133	3,612	2,017
	65,090	41,667	9,009	0,024	0,111	3,73	2,198
	75,743	50,000	9,901	0,020	0,101	3,912	2,293
	85,789	55,556	11,628	0,018	0,086	4,017	2,453
	100,923	68,012	12,658	0,015	0,079	4,22	2,538
	121,327	77,993	16,667	0,013	0,060	4,357	2,813
	159,260	111,111	18,519	0,009	0,054	4,711	2,919
195,102	145,101	19,231	0,007	0,052	4,977	2,957	
<b>4.0</b>	45,652	20,409	9,709	0,049	0,103	3,016	2,273
	51,958	24,000	10,753	0,042	0,093	3,178	2,375
	65,674	31,908	12,987	0,031	0,077	3,463	2,564
	96,476	46,475	19,231	0,022	0,052	3,839	2,957
	109,359	56,298	20,408	0,018	0,049	4,031	3,016
	137,262	66,992	27,027	0,015	0,037	4,205	3,297
	160,094	76,223	32,258	0,013	0,031	4,334	3,474
	183,775	90,919	35,714	0,011	0,028	4,510	3,576
	216,910	116,909	38,462	0,009	0,026	4,761	3,650
225,641	125,325	38,583	0,008	0,026	4,831	3,653	
<b>5.0</b>	62,682	25,000	14,493	0,040	0,069	3,219	2,674
	76,864	31,250	17,544	0,032	0,057	3,442	2,865
	89,443	38,462	19,608	0,026	0,051	3,650	2,976
	112,619	47,619	25,000	0,021	0,040	3,863	3,210
	126,696	56,426	27,027	0,018	0,037	4,033	3,297
	147,469	63,598	32,258	0,016	0,031	4,153	3,474
	158,095	71,429	33,333	0,014	0,030	4,269	3,507
	191,577	83,243	41,667	0,012	0,024	4,422	3,730
	218,405	99,785	45,623	0,010	0,022	4,603	3,820
245,005	125,114	46,112	0,008	0,022	4,829	3,831	

Tabla A5. Datos de los estudios de equilibrio de adsorción con el adsorbente B de los iones Cd (II), a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

pH	C <sub>o</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	1/ C <sub>f</sub> (l/mg)	1/ q (g/mg)	Ln C <sub>f</sub>	Ln q
3,0	32,220	32,111	1,965	0,031	0,509	3,469	0,675
	44,290	38,461	2,242	0,026	0,446	3,650	0,807
	55,245	47,619	2,933	0,021	0,341	3,863	1,076
	69,611	58,824	4,149	0,017	0,304	4,075	1,423
	90,958	78,023	4,975	0,013	0,201	4,357	1,604
	116,026	100,998	5,780	0,010	0,173	4,615	1,754
	134,040	116,108	6,897	0,009	0,145	4,755	1,931
	146,861	127,254	7,541	0,008	0,133	4,846	2,020
	163,292	143,137	7,752	0,007	0,129	4,964	2,048
	186,162	165,690	7,874	0,006	0,127	5,110	2,064
4,0	48,923	32,258	6,410	0,031	0,156	3,474	1,858
	53,163	35,714	6,711	0,028	0,149	3,576	1,904
	65,326	43,478	8,403	0,023	0,119	3,772	2,129
	80,590	52,632	10,753	0,019	0,093	3,963	2,375
	91,532	61,986	11,364	0,016	0,088	4,127	2,430
	111,550	74,929	14,085	0,013	0,071	4,317	2,645
	126,867	83,533	16,667	0,012	0,060	4,425	2,813
	165,385	111,219	20,833	0,009	0,048	4,712	3,037
	198,518	141,997	21,739	0,007	0,046	4,956	3,079
	226,349	167,259	22,727	0,006	0,044	5,120	3,124
5,0	30,399	15,873	5,587	0,063	0,179	2,765	1,720
	38,566	18,868	7,576	0,053	0,132	2,937	2,025
	51,786	28,571	8,929	0,035	0,112	3,352	2,189
	66,668	33,333	12,821	0,030	0,078	3,507	2,551
	91,883	45,455	17,857	0,022	0,056	3,817	2,882
	108,825	58,824	19,231	0,017	0,052	4,075	2,957
	136,429	71,429	25,000	0,014	0,040	4,269	3,219
	169,902	91,114	30,303	0,011	0,033	4,512	3,411
	205,422	124,172	31,250	0,008	0,032	4,822	3,442
	224,898	141,027	32,258	0,007	0,031	4,949	3,474

Tabla A6. Datos de los estudios de equilibrio de adsorción con el adsorbente B de los iones Pb (II), a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

pH	C <sub>o</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	1/ C <sub>f</sub> (l/mg)	1/ q (g/mg)	Ln C <sub>f</sub>	Ln q
3,0	39,624	24,851	5,682	0,040	0,176	3,213	1,737
	45,455	28,571	6,494	0,035	0,154	3,352	1,871
	57,735	37,421	7,813	0,027	0,128	3,622	2,056
	71,108	45,865	9,709	0,022	0,103	3,826	2,273
	82,178	52,632	11,364	0,019	0,088	3,963	2,430
	95,777	59,156	14,085	0,017	0,071	4,080	2,645
	110,234	71,429	14,925	0,014	0,067	4,269	2,703
	122,426	75,998	17,857	0,013	0,056	4,331	2,882
	164,125	112,125	20,000	0,009	0,050	4,720	2,996
	179,761	126,700	20,408	0,008	0,049	4,842	3,016
4,0	45,500	18,182	10,526	0,055	0,095	2,900	2,354
	61,534	24,390	14,286	0,041	0,070	3,194	2,659
	80,251	33,823	17,857	0,030	0,056	3,521	2,882
	112,988	46,321	25,641	0,022	0,039	3,836	3,244
	131,384	57,099	28,571	0,018	0,035	4,045	3,352
	153,233	66,567	33,333	0,015	0,030	4,198	3,507
	169,844	76,988	35,714	0,013	0,028	4,344	3,576
	188,333	84,333	40,000	0,012	0,025	4,435	3,689
	216,587	108,253	41,667	0,009	0,024	4,684	3,730
	239,453	126,410	43,478	0,008	0,023	4,840	3,772
5,0	79,778	27,778	20,000	0,036	0,050	3,324	2,996
	91,348	32,258	22,727	0,031	0,044	3,474	3,124
	110,089	41,667	26,316	0,024	0,038	3,730	3,270
	127,439	50,968	29,412	0,020	0,034	3,931	3,381
	159,128	59,127	38,462	0,017	0,026	4,080	3,650
	167,598	63,598	40,000	0,016	0,025	4,153	3,689
	202,774	78,965	47,619	0,013	0,021	4,369	3,863
	220,812	90,812	50,000	0,011	0,020	4,509	3,912
	237,101	100,258	52,632	0,010	0,019	4,608	3,963
	266,246	121,800	55,556	0,008	0,018	4,802	4,017

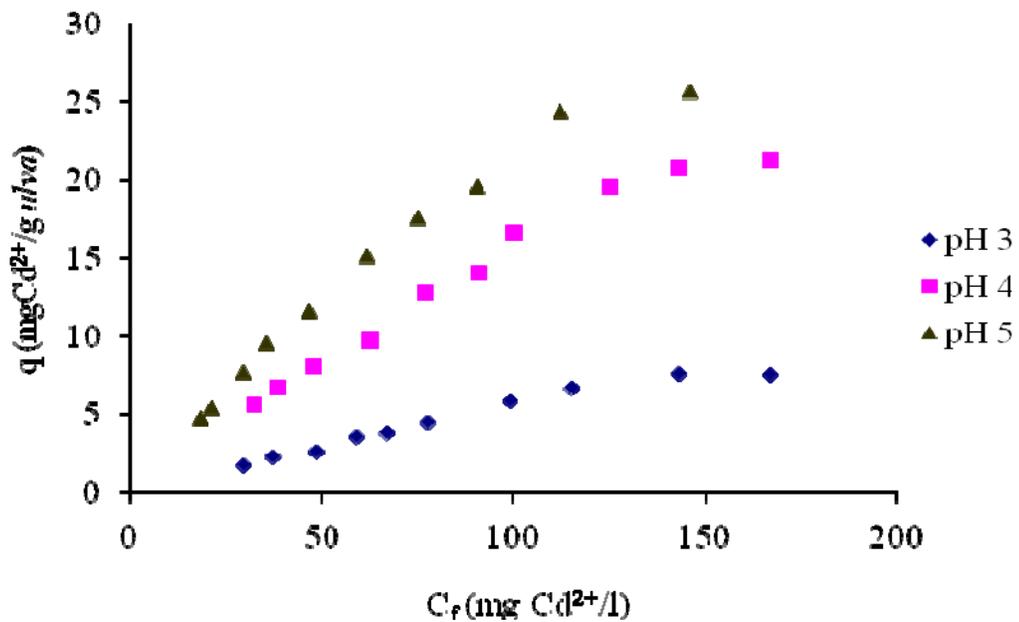


Figura A5. Isothermas de adsorción del Cd (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 con el adsorbente A, durante un tiempo de contacto de 6 horas.

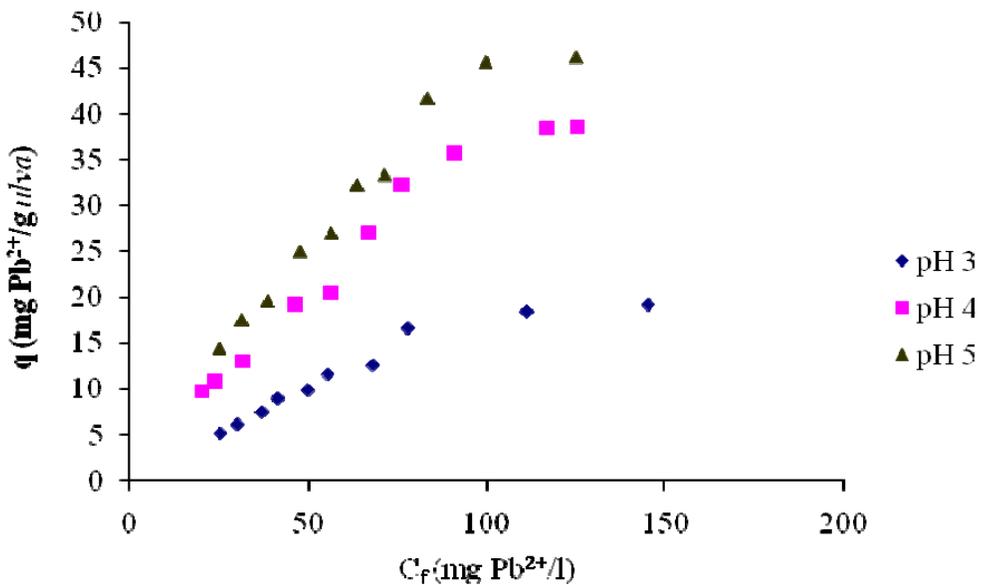


Figura A6. Isothermas de adsorción del Pb (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 con el adsorbente A, durante un tiempo de contacto de 6 horas.

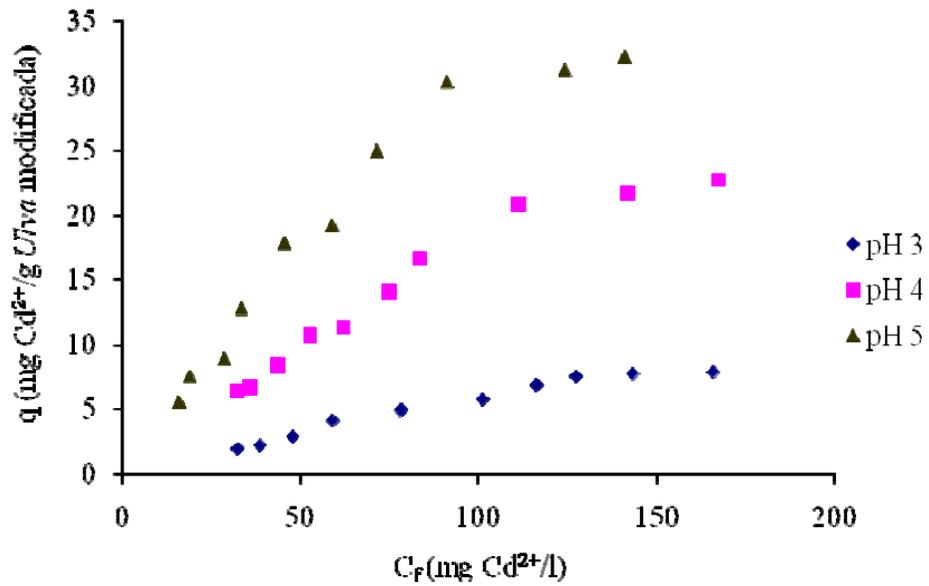


Figura A7. Isothermas de adsorción del Cd (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 con el adsorbente B, durante un tiempo de contacto de 6 horas.

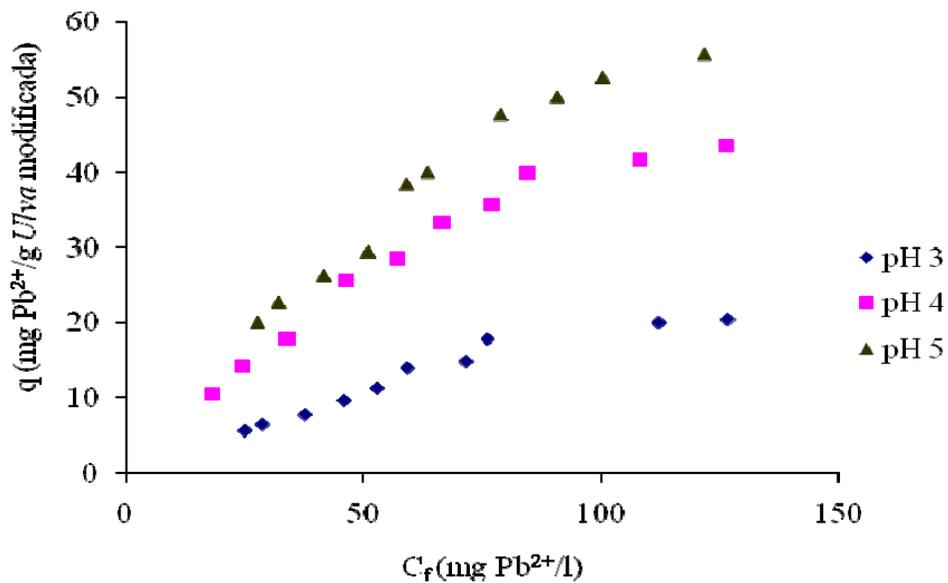


Figura A8. Isothermas de adsorción del Pb (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 con el adsorbente B, durante un tiempo de contacto de 6 horas.

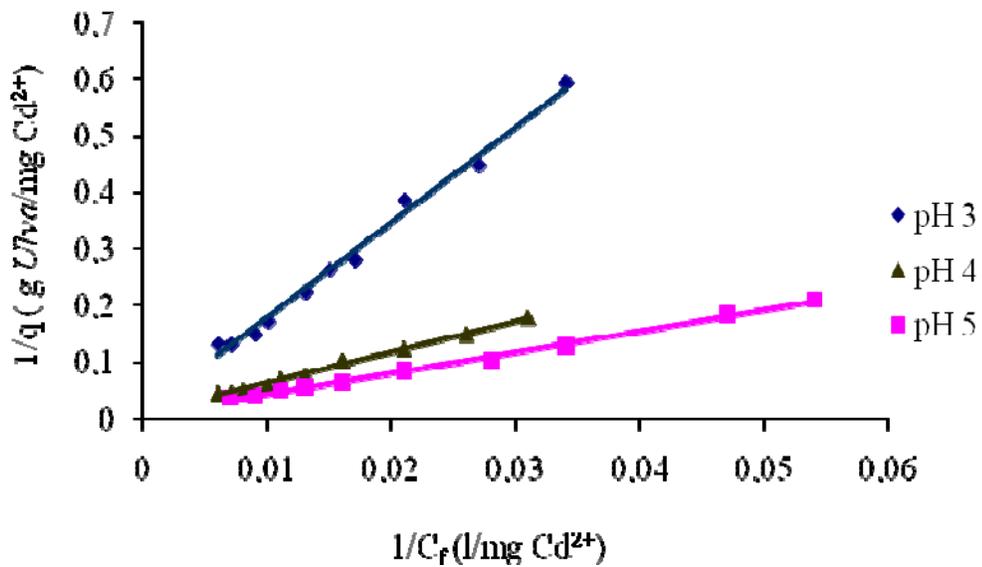


Figura A9. Comparación de los datos de adsorción del Cd (II) con el adsorbente A, ajustado al modelo de Langmuir, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

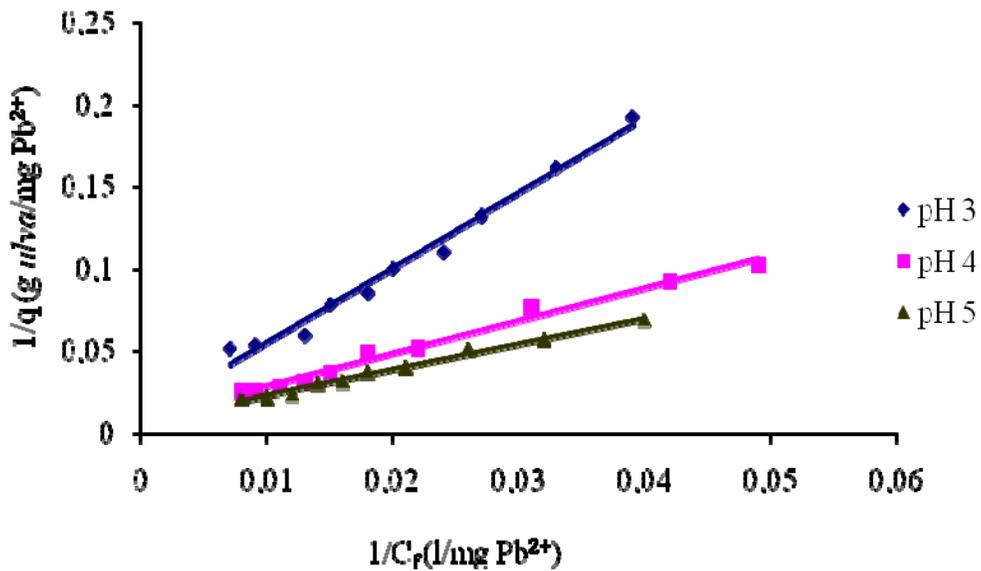
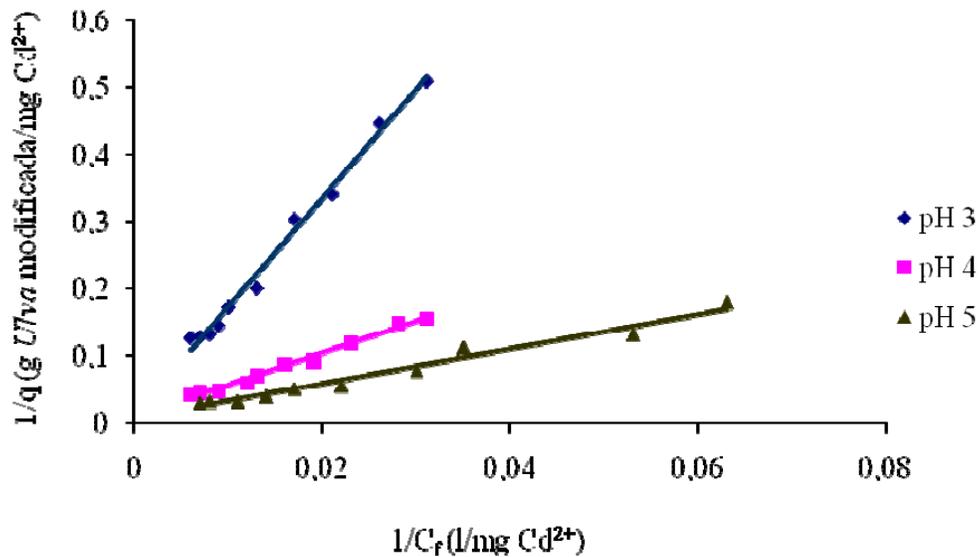


Figura A10. Comparación de los datos de adsorción del Pb (II), con el adsorbente A, ajustado al modelo de Langmuir, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.



Figura

A11. Comparación de los datos de adsorción del Cd (II) con el adsorbente B, ajustada al modelo de Langmuir, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

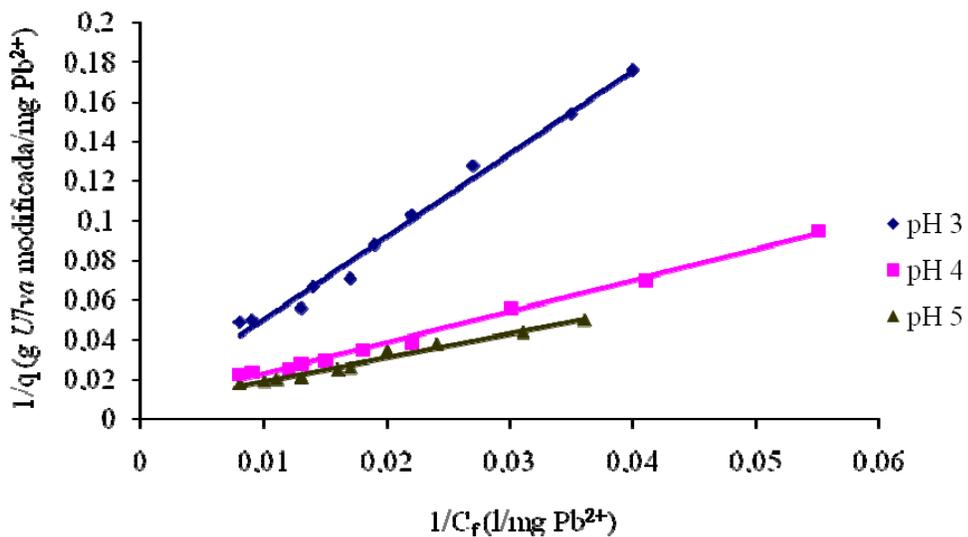


Figura A12. Comparación de los datos de adsorción del Pb (II), con el adsorbente B, ajustadas al modelo de Langmuir, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

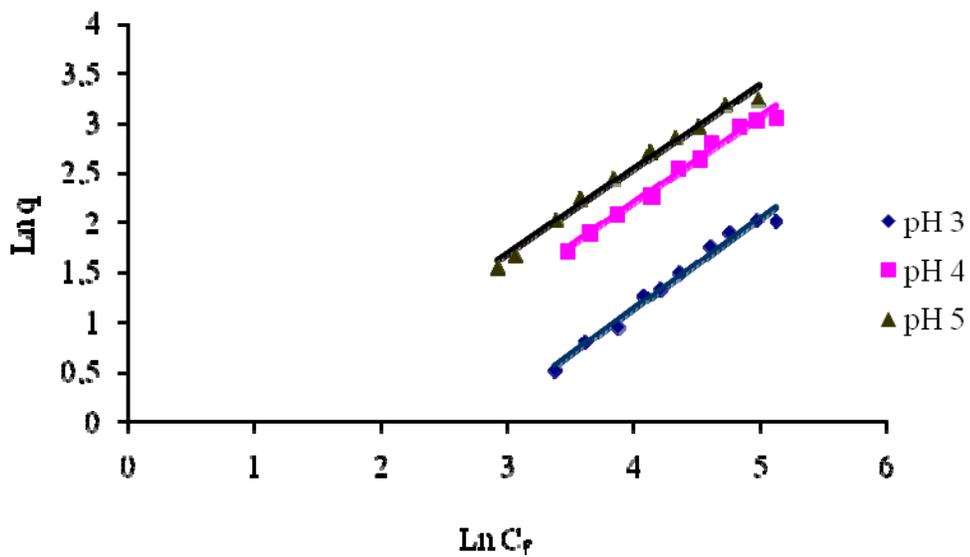


Figura A13. Comparación de los datos de adsorción del Cd (II), con el adsorbente A, ajustado al modelo de Freundlich, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

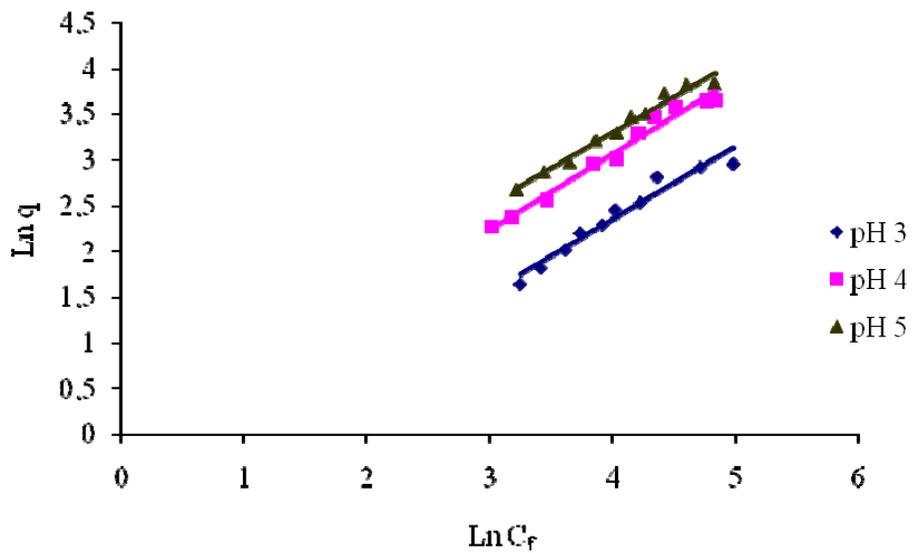


Figura A14. Comparación de los datos de adsorción del Pb (II), con el adsorbente A, ajustado al modelo de Freundlich, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

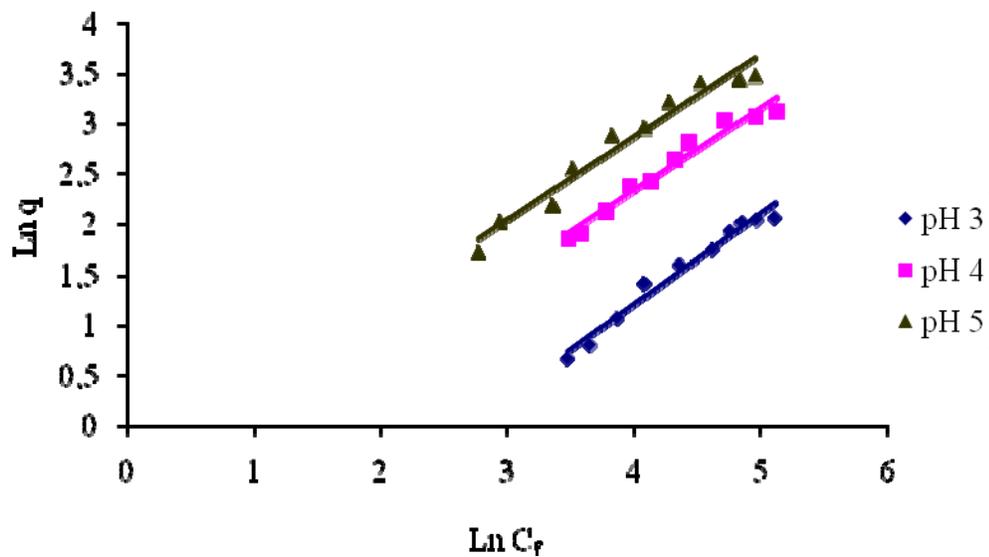


Figura A15. Comparación de los datos de adsorción del Cd (II), con el adsorbente B, ajustadas al modelo de Freundlich, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

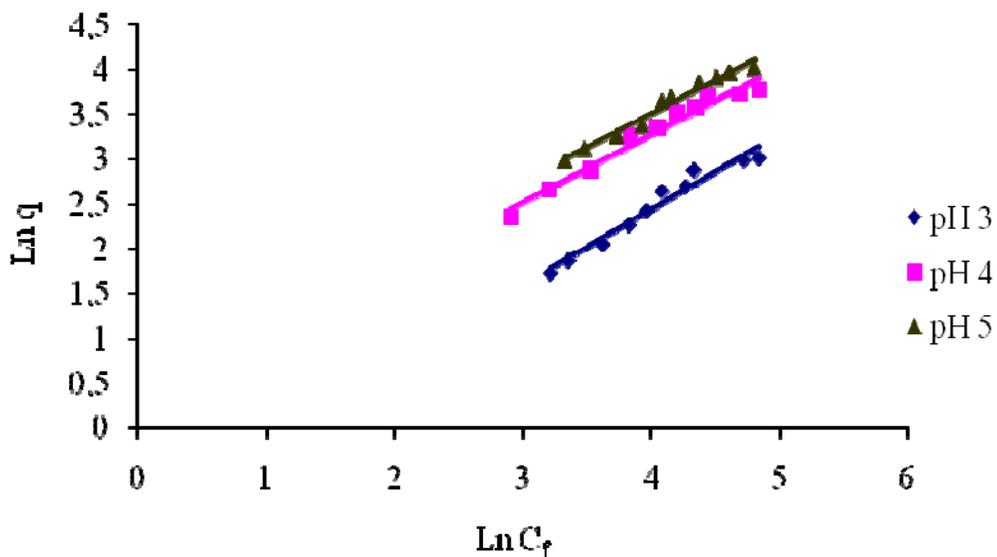


Figura A16. Comparación de los datos de adsorción del Pb (II), con el adsorbente B, ajustada al modelo de Freundlich, a diferentes pH y con un tiempo de contacto de 6 horas.

Tabla A7. Promedio de los datos (n=3) empleados para obtener las graficas del efecto del pH para la adsorción de los iones Cd (II) y Pb (II) con los adsorbentes A y B.

Adsorbente	Metal	pH	C <sub>o</sub> (mg/l)	C <sub>f</sub> (mg/l)	q (mg/g)	
A	Cd (II)	2,0	108,641	99,654	3,457	
		3,0	111,085	99,159	4,587	
		4,0	103,020	69,683	12,822	
		5,0	101,152	62,004	15,057	
		6,0	101,931	65,471	14,023	
		7,0	110,138	79,747	11,689	
		Pb (II)	2,0	99,789	81,118	7,181
	3,0		101,538	68,601	12,668	
	4,0		100,348	47,313	20,398	
	5,0		99,989	40,223	22,987	
	6,0		100,439	44,313	21,587	
	7,0		103,835	58,964	17,258	
	B		Cd (II)	2,0	109,342	95,596
		3,0		98,993	77,525	8,257
4,0		105,383		66,422	14,985	
5,0		101,340		48,963	20,145	
6,0		102,830		54,842	18,457	
7,0		102,741		70,275	12,487	
Pb (II)		2,0		99,752	78,396	8,214
		3,0	99,978	67,821	12,368	
		4,0	100,558	45,987	20,989	
		5,0	105,052	39,670	25,147	
		6,0	100,131	39,065	23,487	
		7,0	101,459	51,422	19,245	

Tabla A8. Análisis de varianza de los datos de la adsorción de Cd (II) y Pb (II) a diferentes pH con el adsorbente A.

Fuente de varianza	Sc	gl	Mc	Fs	p
Entre los grupos	470,675	2	235,338	10,85	0,0012
Dentro de los grupos	325,416	15	21,6944	-----	-----

Tabla A9. Prueba de análisis a posteriori (de la Tabla 8) según el rango múltiple de Duncan para comparar las medias de adsorción de Cd (II) y Pb (II) a diferentes pH con el adsorbente A.

Grupos	Número de datos	Media	Grupos homogéneo	Contraste	Diferencia
pH	6	4,5	X	$q_{Cd} - q_{Pb}$	*-6,74067
q <sub>Cd</sub>	6	10,2725	X	$q_{Cd} - pH$	*5,7725
q <sub>Pb</sub>	6	17,0132	X	$q_{Pb} - pH$	*12,5132

\*Indica una diferencia estadísticamente significativa.

Tabla A10. Análisis de varianza de los datos de la adsorción de Cd (II) y Pb (II) a diferentes pH con el adsorbente B.

Fuente de varianza	Sc	gl	Mc	Fs	p
Entre los grupos	580,922	2	290,461	10,81	0,0012
Dentro de los grupos	402,889	15	26,8593	-----	-----

Tabla A11. Prueba de análisis a posteriori (de la Tabla 3) según el rango múltiple de Duncan para comparar las medias de adsorción de Cd (II) y Pb (II) a diferentes pH con el adsorbente B.

Grupos	Número de datos	Media	Grupos homogéneo	Contraste	Diferencia
pH	6	4,5	X	$q_{Cd} - q_{Pb}$	-4,972
q <sub>Cd</sub>	6	13,2697	X	$q_{Cd} - pH$	*-8,76967
q <sub>Pb</sub>	6	18,2417	X	$q_{Pb} - pH$	*-13,7417

\*Indica una diferencia estadísticamente significativa.

Tabla A12. Datos de los estudios de equilibrio de adsorción de los iones Cd (II) y Pb (II) a concentraciones bajas, con los adsorbentes A y B, a pH óptimo

Adsorbente	Metal	$C_o$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)	$1/ C_f$ (l/mg)	$1/ q$ (g/mg)
A	Cd (II)	0,103	0,067	0,014	14,925	71,429
		0,119	0,077	0,016	12,987	62,5
		0,157	0,1	0,022	10,000	45,455
		0,213	0,138	0,029	7,246	34,483
		0,282	0,183	0,038	5,464	26,316
		0,430	0,271	0,061	3,69	16,393
		0,216	0,329	0,072	3,04	13,889
		0,590	0,374	0,083	2,674	12,048
		0,684	0,453	0,089	2,208	11,236
		0,729	0,5	0,088	2	11,364
	Pb (II)	0,650	0,244	0,156	4,098	6,41
		0,752	0,302	0,175	3,311	5,714
		0,929	0,344	0,225	2,907	4,444
		1,244	0,425	0,315	2,353	3,175
		1,661	0,637	0,394	1,57	2,538
		2,380	0,833	0,595	1,2	1,681
		2,996	1,121	0,721	0,892	1,387
		3,417	1,381	0,783	0,724	1,277
		4,019	1,585	0,936	0,631	1,068
4,397	2,005	0,92	0,499	1,087		

**Tabal A12. Continuación.**

		0,137	0,046	0,035	21,739	28,571
		0,164	0,052	0,043	19,231	23,256
		0,172	0,060	0,043	16,667	23,256
		0,237	0,073	0,063	13,699	15,873
	<b>Cd(II)</b>	0,353	0,111	0,093	9,009	10,753
		0,366	0,124	0,093	8,065	10,753
		0,441	0,137	0,117	7,299	8,547
		0,555	0,178	0,145	5,618	6,897
		0,625	0,212	0,159	4,717	6,289
		0,739	0,284	0,175	3,521	5,714
<b>B</b>		0,613	0,197	0,156	5,076	6,250
		0,754	0,229	0,202	4,367	4,950
		0,822	0,331	0,189	3,021	5,291
		1,140	0,347	0,305	2,882	3,279
	<b>Pb(II)</b>	1,710	0,517	0,459	1,934	2,179
		2,314	0,637	0,645	1,570	1,550
		3,221	0,933	0,832	1,072	1,202
		3,096	1,006	0,852	0,994	1,174
		4,207	1,459	1,057	0,685	0,946
		4,812	1,91	1,116	0,524	0,896

Tabla A13. Capacidad máxima de adsorción ( $q_{\text{máx}}$ ) de algunos sorbentes estudiados.

METAL	SORBENTE	$q_{\text{máx}}$ (mg/g sorbente)	FUENTE
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<i>Caulerpa lentillifera</i>	28,72	Pavasant <i>et al.</i> , 2006
	<i>Gelidium</i>	64	Vilar <i>et al.</i> , 2005
	<i>Rizopus arrhizus</i>	55,6	Fourest y Roux, 1992
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i> modificada	135,3	Iqbal <i>et al.</i> , 2004
	residuos industriales de algas	44	Vilar <i>et al.</i> , 2005
	<i>Asparagopsis armata</i>	64,23	Romera <i>et al.</i> , 2004
	resina polydiphenylamine	19	Jouad <i>et al.</i> , 2005
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<i>Ascophyllum nodosum</i> Modificado	109,00	Volesky <i>et al.</i> , 1995
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	26,8	Fourest y Roux, 1992
	Duolite GT-73	67,00	Volesky <i>et al.</i> , 1993
	Amberlite IRA-400	56,00	Volesky <i>et al.</i> , 1993
	<i>Caulerpa lentillifera</i>	4,70	Pavasant <i>et al.</i> , 2006
	<i>Asparagopsis armata</i>	32,6	Romera <i>et al.</i> , 2004
	resina polydiphenylamine	24,5	Jouad <i>et al.</i> , 2005

# **Hoja de Metadatos**

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

<b>Título</b>	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE Cd (II) Y Pb (II), USANDO COMO ADSORBENTE LA <i>Ulva lactuca</i> (LECHUGA DE MAR)
<b>Subtítulo</b>	

## Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
Karleidys Darina Vallejo Figueroa	<b>CVLAC</b>	<b>V-14885923</b>
	<b>e-mail</b>	<b>k.vallejo@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	<b>karleidys_vallejo@hotmail.com</b>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

## Palabras o frases claves:

<i>Ulva lactuca</i>
Bioadsorción
Alginato

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

## Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
QUÍMICA	INORGANICA

## Resumen (abstract):

Se realizaron varias pruebas para determinar la capacidad de la *Ulva lactuca*, en adsorber iones Cd(II) y Pb(II) presentes en soluciones acuosas, bajo diferentes condiciones de pH y concentración del metal, mediante agitación constante; así como también, se estudió la retención de dichos metales con *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato. Esta biomasa, fue recolectada en la Playa el Castillo, localizada en la Península de Araya del estado Sucre, a la cual se le determinó el contenido de Cd, Pb, Ni, Cu, Mn y Zn, antes y después de ser lavadas con HCl. La capacidad de bioadsorción de la *Ulva lactuca*, fue determinada en función de las concentraciones residuales en equilibrio de las soluciones efluentes de los iones Cd (II) y Pb (II) a pH 3,0; 4,0 y 5,0 a una temperatura fija de 30 °C, durante 6 horas; teniendo como resultados isotermas de adsorción, que fueron analizadas según el modelo de Langmuir y Freundlich. Siendo el de Langmuir, el que mejor ajustó los datos experimentales, debido a que, el coeficiente de correlación se aproxima más a la unidad, arrojando una máxima capacidad de adsorción, con la *Ulva lactuca*, de 120,48 mg/g y 131,58 mg/g para el Cd (II) y Pb (II) respectivamente a pH 5,0, mientras que a ese mismo pH se observó una mayor adsorción para ambos metales en estudio con la *Ulva lactuca* inmovilizada con alginato, ya que la capacidad máxima de adsorción fue 140,85 mg/g para el Cd (II) y 144,93 mg/g para el Pb (II). Con respecto a la remoción de cadmio y plomo por los adsorbentes en estudio, ésta decae cuando disminuyen las concentraciones de los mismos en las soluciones en estudio. También se determinó, que el pH óptimo para la remoción de Cd (II) y Pb (II) es 5,0. Por otra parte, los adsorbentes fueron analizados en un FTIR, donde se pudo identificar algunos grupos funcionales, de igual forma fueron estudiados en un MEB, donde se observó la superficie de los adsorbentes y se demostró que la *Ulva lactuca* pudo ser inmovilizada con el alginato.

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Francisco López	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2008	12	11

Lenguaje:   Esp

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

## Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_Bioadsorción	word

## Alcance:

Espacial : \_\_\_\_\_ (Opcional)

Temporal: \_\_\_\_\_ (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química**

---

**Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura**

---

## Área de Estudio:

**Química**

---

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO DE SUCRE**

---

---

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

**Derechos:**

**Yo, Karleidys D. Vallejo F., portadora de la C.I. N° 14885923,  
autorizo a la biblioteca central de la UDO- Sucre la utilización de  
Mi trabajo de grado, para ser publicado en su totalidad.**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

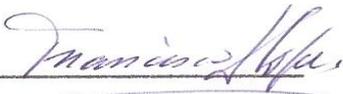
---



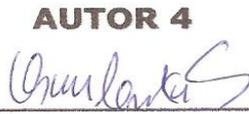
**AUTOR 1**

**AUTOR 2**

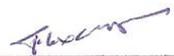
**AUTOR 3**



**TUTOR**



**JURADO 1**



**JURADO 2**

**POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:**

