

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



BIOSORCIÓN DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  Y  $Zn^{2+}$  EN SOLUCIÓN CON LEVADURA  
RESIDUAL DE CERVEZA Y *Padina* sp.

Por

I.Q. CARINA AGJAETP SÁENZ ALANÍS

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en  
Procesos Sustentables

Diciembre, 2011

BIOSORCIÓN DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  Y  $Zn^{2+}$  EN SOLUCIÓN CON LEVADURA  
RESIDUAL DE CERVEZA Y *Padina* sp.

Aprobación de la tesis:

---

Asesor de la tesis

---

---

---

---

---

Subdirector de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

Carina Agjaetp Sáenz Alanís

Fecha de Graduación: Diciembre, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: BIOSORCIÓN DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  Y  $Zn^{2+}$  EN SOLUCIÓN CON LEVADURA RESIDUAL DE CERVEZA Y *Padina* sp.

Número de páginas: 65

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables.

**Propósito y Método del Estudio:** Los metales pesados representan un serio problema para la salud, ya que al ser ingeridos pueden ocasionar alergias, daños renales o neuronales, y la muerte, por lo que deben ser removidos de los efluentes que los contienen antes de descargarlos al ambiente. Los métodos convencionales de remoción, como la ósmosis inversa y el intercambio iónico con resinas sintéticas, se vuelven ineficientes en soluciones con concentraciones menores de 100 ppm. En el presente trabajo se estudió la biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y el alga parda *Padina* sp. a diferentes concentraciones entre 10 y 200 ppm y de 30 a 45 °C. como una alternativa a los métodos tradicionales.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se aprovecharon dos biomateriales de desecho (levadura residual de cerveza y *Padina* sp.) para remover  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución. En todos los casos el proceso fue espontáneo, los procesos de biosorción de cromo, cadmio y zinc con levadura residual fueron endotérmicos, mientras que el de plomo resultó exotérmico. Los valores de  $\Delta H$  de la biosorción de cromo van de 14.1 a 28.9 kJ/mol. El espectro de infrarrojo reveló que los grupos funcionales de la levadura residual involucrados en la biosorción de  $Pb^{2+}$  son los -OH de los glucanos, -NH de las proteínas y C=O de la quitina. Existen pocos estudios termodinámicos sobre biosorción en literatura, por lo que este trabajo contribuye a un mejor entendimiento del proceso.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

Dra. Ma. Elena Rodríguez Cantú.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecerle primeramente a Dios por haberme dado la oportunidad de completar este objetivo en mi vida.

Le doy gracias también a mi madre que siempre me ha apoyado y ayudado en todo lo que puede, y a mi familia por los ánimos que me dieron a lo largo de este proyecto.

A mi asesora, la Dra. Ma. Elena Rodríguez Cantú, por permitirme trabajar con ella en su maravilloso proyecto.

Y por último, a mis compañeros de laboratorio que hicieron mis tardes de trabajo más amenas.

## **DEDICATORIA**

Le doy una dedicación especial a mi madre, ya que sin su apoyo constante lograr este objetivo no hubiera sido posible.

## Tabla de contenido

| Capítulo                                       | Página |
|--|--------|
| 1. INTRODUCCIÓN .....                          | 10     |
| 1.1 Toxicidad de los metales pesados .....     | 11     |
| 1.3.1 Toxicidad del plomo .....                | 12     |
| 1.1.2 Toxicidad del cadmio.....                | 14     |
| 1.1.3 Toxicidad del cromo .....                | 15     |
| 1.2 Biosorción.....                            | 17     |
| 1.2.1 Factores que afectan la biosorción ..... | 18     |
| 1.2.2 Mecanismos de biosorción.....            | 20     |
| 1.2.3 Equilibrios de biosorción .....          | 24     |
| 1.3 Biosorbentes .....                         | 26     |
| 1.3.1 Levaduras .....                          | 28     |
| 1.3.2 Algas pardas .....                       | 30     |
| 2. ANTECEDENTES .....                          | 36     |
| 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS GENERALES .....       | 40     |
| 3.1 Hipótesis.....                             | 40     |
| 3.2 Objetivos .....                            | 40     |
| 3.3 Metas.....                                 | 42     |
| 4. MATERIALES Y MÉTODOS .....                  | 43     |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                | 47     |
| 5.1 Equilibrios de adsorción .....             | 47     |
| 5.2 Caracterización.....                       | 49     |
| 5.2.1 Análisis espectroscópico por FT-IR.....  | 49     |
| 5. CONCLUSIONES .....                          | 58     |
| 6. REFERENCIAS .....                           | 59     |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.1 Límites máximos permisibles de metales pesados.....  | 11 |
| Tabla 2.1 Capacidades de adsorción y condiciones de operación de diferentes biomásas para algunos metales pesados..... | 36 |
| Tabla 2.2 Parámetros termodinámicos de diferentes procesos de biosorción.....  | 38 |
| Tabla 4.1 Diseño de experimentos 24 para una mezcla de metales.....  | 46 |
| Tabla 5.1 Capacidades máximas de adsorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza.....                          | 47 |
| Tabla 5.2 Constantes de Freundlich para la biosorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza.....               | 48 |
| Tabla 5.3 Grupos funcionales de la levadura residual de cerveza.....   | 50 |
| Tabla 5.4 Grupos funcionales del alga <i>Padina</i> sp.....  | 51 |
| Tabla 5.5 Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza.....       | 54 |
| Tabla 5.6 Capacidades de biosorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza a diferentes temperaturas.....       | 54 |
| Tabla 5.7 Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de $Cr^{3+}$ con levadura residual de cerveza.....       | 57 |
| Tabla 5.8 Capacidades de biosorción de $Cr^{3+}$ con levadura residual de cerveza a diferentes temperaturas.....       | 57 |

## LISTA DE FIGURAS

| Figura   | Página |
|--|--------|
| Figura 1.1 Estructura de los principales componentes de la pared celular de las levaduras: a) quitina; b) glucanos.....  | 30     |
| Figura 1.2 Estructura de los principales componentes de la pared celular de las algas pardas: a) fucoidano, b) alginato, c) celulosa. (Davis <i>et al.</i> , 2003 [36])..... | 35     |
| Fig. 5.1 Modelo de Langmuir para los procesos de biosorción de $Pb^{2+}$ .....   | 47     |
| Fig. 5.2 Modelo de Freundlich para los procesos de biosorción de $Pb^{2+}$ .....   | 48     |
| Figura 5.3 Espectro infrarrojo de la levadura residual de cerveza antes y después del proceso de biosorción de cada metal.....   | 50     |
| Figura 5.4 Espectro infrarrojo del alga <i>Padina sp.</i> antes y después del proceso de biosorción de cada metal.....   | 51     |
| Figura 5.5 Influencia de la temperatura en la biosorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza.....  | 52     |
| Figura 5.6 Cambio en la energía libre de Gibbs con respecto de la temperatura en la biosorción de $Pb^{2+}$ con levadura residual de cerveza.....                            | 53     |
| Figura 5.7 Influencia de la temperatura en la biosorción de $Cr^{3+}$ con levadura residual de cerveza.....  | 55     |
| Figura 5.8 Cambio en la energía libre de Gibbs con respecto de la temperatura en la biosorción de $Cr^{3+}$ con levadura residual de cerveza. ....                           | 56     |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| <b>Símbolo</b>               | <b>Significado</b>                  |
|------------------------------|-------------------------------------|
| <b>ppm</b>                   | Partes por millón                   |
| <b><math>q</math></b>        | Capacidad de adsorción              |
| <b><math>q_{max}</math></b>  | Capacidad de adsorción máxima       |
| <b><i>et al.</i></b>         | Y otros                             |
| <b><math>b</math></b>        | Constante de afinidad de Langmuir   |
| <b><math>C_o</math></b>      | Concentración inicial               |
| <b><math>C_f</math></b>      | Concentración final                 |
| <b>V</b>                     | Volumen                             |
| <b>L</b>                     | Litro                               |
| <b>m</b>                     | Masa                                |
| <b>mg</b>                    | Miligramo                           |
| <b>gr</b>                    | Gramo                               |
| <b>K</b>                     | Kelvin                              |
| <b><math>K_e</math></b>      | Constante de equilibrio             |
| <b>J</b>                     | Joule                               |
| <b>kJ</b>                    | KiloJoule                           |
| <b><math>\Delta H</math></b> | Cambio en la entalpía               |
| <b><math>\Delta G</math></b> | Cambio en la energía libre de Gibbs |
| <b><math>\Delta S</math></b> | Cambio en la entropía               |

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas en la actualidad debido a una rápida industrialización y al incremento en la población, es la contaminación ambiental. Entre los principales contaminantes se encuentran los metales pesados, cuya cantidad en el ambiente se ha incrementado debido a las actividades industriales como la electrodeposición, microelectrónica, manufactura de baterías, industria química farmacéutica, metalúrgica, papelera, de municiones y especialmente la minería. [1-13]

Los metales pesados no son biodegradables y en cada nivel de la cadena alimenticia se van bioacumulando, ocurriendo un proceso de biomagnificación que ocasiona muchos síntomas desfavorables en quien los consume. Además son señalados como una clase de compuestos cancerígenos en humanos. [1, 5, 9, 11, 14-17]

## 1.1 Toxicidad de los metales pesados

La toxicidad de los metales pesados depende mucho de la forma química del elemento, es decir, de su especiación. [16]

Para una concentración dada de metal pesado presente en ríos, canales, etc., la toxicidad depende del pH, de las cantidades disueltas y de la materia orgánica suspendida, ya que las interacciones de tipo complejación y adsorción, pueden eliminar parte de los iones metálicos de la actividad biológica potencial. [16]

En la Tabla 1.1 se muestran los límites permisibles de estos cuatro metales en aguas residuales y de uso público. [18-19]

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles de metales pesados.

| Metal        | NOM-002-SEMARNAT-1996* |                       |                   | NOM-127-SSA1-1994** |
|--------------|------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|
|              | Promedio mensual (ppm) | Promedio diario (ppm) | Instantáneo (ppm) | Concentración (ppm) |
| Cadmio total | 0.500                  | 0.750                 | 1.000             | 0.005               |
| Plomo total  | 1.000                  | 1.500                 | 2.000             | 0.025               |
| Zinc total   | 6.000                  | 9.000                 | 12.00             | 5.000               |
| Cromo total  | No disponible          | No disponible         | No disponible     | 0.050               |

\*Límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano.

\*\*Límites máximos permisibles de contaminantes en el agua para uso y consumo humano.

### 1.3.1 Toxicidad del plomo

El plomo es uno de los llamados “Tres Grandes” en cuanto a toxicidad se refiere, junto con el cadmio y el mercurio. [7, 20]

Una gran proporción del plomo ambiental en muchas partes del mundo proviene de las emisiones de los vehículos y se presenta principalmente en forma inorgánica. [16, 7]

Su toxicidad difiere si está como catión divalente  $Pb^{2+}$  o en forma de moléculas covalentes. No es particularmente tóxico como elemento libre en su forma condensada, sin embargo es peligroso en forma catiónica y también enlazado a cadenas cortas de átomos de carbono, de hecho, es más tóxico en forma organometálica que cuando está presente como simple catión inorgánico. [16]

Las formas que son casi totalmente insolubles pasan a través del cuerpo humano sin hacerle demasiado daño. Las formas más devastadoras son las que causan enfermedad o muerte inmediata, de manera que la terapia no pueda ejercer sus efectos a tiempo, y aquéllas que pasan a través de la membrana protectora del cerebro (la barrera de la sangre cerebral) o de la que protege al feto que se está desarrollando. [16]

En el organismo humano el plomo está inicialmente presente en la sangre, aunque al alcanzar la saturación el exceso entra a los tejidos blandos, incluyendo los órganos, en particular el cerebro. En último término, el plomo se deposita en los huesos, donde reemplaza al calcio puesto que los iones  $Pb^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  son similares en tamaño, por lo que la adsorción de plomo por el organismo aumenta en personas que tienen deficiencia de  $Ca^{2+}$  (o  $Fe^{2+}$ ) y es mucho mayor en niños que en adultos. [16]

Aún así, la toxicidad del plomo es proporcional a la cantidad presente en los tejidos blandos y no en la sangre ni en los huesos, y permanece en el cuerpo humano durante años, acumulándose en el organismo. La disolución del hueso, tal como ocurre en las personas mayores o por enfermedad, da lugar a la removilización del plomo almacenado en éstos de nuevo hacia el flujo sanguíneo. [16]

A niveles altos, el plomo inorgánico ( $Pb^{2+}$ ) es un veneno metabólico general. Bioquímicamente, su mecanismo de acción tóxica proviene de su fuerte afinidad por el azufre. Así, los grupos sulfhidrilo (-SH) que están presentes comúnmente en las enzimas que controlan la velocidad de las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano, se enlazan a los cationes metálicos ingeridos o a las moléculas que contienen los metales y debido a que el enlace resultante metal-azufre afecta a toda la enzima, ésta no puede actuar normalmente y la salud humana queda afectada adversamente, a veces de forma fatal. [16]

### 1.1.2 Toxicidad del cadmio

El cadmio forma parte de los “Tres Grandes” y se encuentra en el mismo subgrupo de la tabla periódica que el zinc y el mercurio, pero es más similar al primero, y al igual que éste, su único ión es la especie  $2+$ . Los compuestos de cadmio con aniones simples, como el cloruro, son sales iónicas en lugar de ser moléculas. [16, 7]

Entre sus aplicaciones se encuentran la electrodeposición, producción de pigmentos, como electrodo en baterías recargables de níquel-cadmio de calculadoras y similares, en la industria cerámica, metalúrgica, minera, fotográfica, impresión de textiles y minado de plomo. [5, 7, 11, 16, 21]

El  $\text{Cd}^{2+}$  es bastante soluble en agua, excepto cuando están presentes iones sulfuro que precipitan el metal como  $\text{CdS}$ . Tanto el  $\text{CdS}$  como el  $\text{CdSe}$  se han utilizado para dar color a los plásticos y el último se usa también en dispositivos fotovoltaicos (como las células fotoeléctricas) y en pantallas de televisión. [16]

La mayor parte del cadmio se produce como subproducto de la fundición del zinc, ya que los dos metales se encuentran habitualmente juntos en la naturaleza, así que suele haber algo de contaminación ambiental por cadmio en áreas vecinas de hornos de fundición de zinc, plomo y cobre. Otra fuente importante de cadmio en la naturaleza es el tratamiento de residuos que lo contienen por incineración, especialmente en plásticos donde se utiliza como pigmento o estabilizante, o al

reciclar el acero chapado con cadmio, ya que es bastante volátil cuando se calienta (su punto de ebullición es de 765°C). [16]

El cadmio es un tóxico agudo y su dosis letal es aproximadamente de un gramo. Es el responsable de la enfermedad "itai-itai" y puede causar también fibrosis pulmonar, hipertensión, nefrotoxicidad, cáncer, etcétera. [11, 16, 21]

Los seres humanos están protegidos contra la exposición crónica al cadmio por la proteína metalotioneína, la cual es rica en azufre y tiene la función de regular el metabolismo del zinc. Puesto que esta proteína tiene muchos grupos sulfhidrilo, puede acomplejar a casi todos los  $\text{Cd}^{2+}$  ingeridos y ser eliminada después en la orina, sin embargo, si la cantidad de cadmio absorbida por el organismo excede la capacidad de complejación de la metalotioneína, el metal es almacenado en el hígado y en los riñones y aunque no se biomagnifica, sí es un tóxico acumulativo, ya que si no se elimina rápidamente, su tiempo de vida en el organismo puede ser de varias décadas. [16]

### 1.1.3 Toxicidad del cromo

El cromo es uno de los principales metales pesados presentes en las aguas de desecho de las industrias de pigmentos, películas y fotografía, galvanometría y eléctrica, limpieza de metales, electrodeposición y minería. [2, 22-23]

El Cr(III) es un nutriente esencial que es responsable (junto con la insulina) de reducir los niveles de glucosa y de disminuir la concentración de lipoproteínas de baja densidad en la sangre y ayuda también en el desarrollo de los músculos, pero una exposición prolongada causa alergias en la piel y cáncer, además, puede oxidarse a especies más tóxicas, como el Cr(VI).[22-25]

#### 1.1.4 Toxicidad del zinc

El zinc es un nutriente esencial, pero puede tener efectos adversos si comienza a acumularse, principalmente en la arena. Es usado en galvanización y electrodeposición y en forma de sales en la industria preservativa de la madera, papel fotográfico, fertilizantes, pigmentos y en la producción de acero y baterías. [5, 9, 14]

Al ser ingerido en grandes cantidades puede generar problemas intestinales, circulatorios, renales, neuronales y ser incluso carcinogénico. [8-9, 14]

Diversos métodos se han utilizado para la remoción de estos metales de las aguas residuales de las industrias, entre los que se encuentran adsorción con carbón activado, precipitación química, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, etc., sin embargo, la principal desventaja que presentan estos métodos es que se vuelven ineficientes a concentraciones menores a 100 ppm de los iones metálicos, por lo que se ha optado por un método de remoción llamado biosorción, el cual se explica más adelante. [40]

## 1.2 Biosorción

La biosorción está basada en el secuestro pasivo de iones (sorbatos) llevado a cabo por materiales biológicos (sorbente), llamados biomasa, que son sustancias químicas complejas cuyos tipos diferentes de grupos activos químicamente pueden mostrar algunas tendencias a enlazar otras sustancias atrayéndolas desde la solución hasta la sustancia sólida de la biomasa. Haciendo esto, la biomasa es enriquecida con las sustancias que atrae y secuestra y los sólidos cargados con adsorbatos son fácilmente aislados de la solución, incluso si es requerido un proceso adicional de separación sólido-líquido. [1, 7, 12-13, 21, 26, 27]

Su analogía más cercana es representada por las resinas de intercambio iónico debido a que frecuentemente se puede ver a un biosorbente como a un intercambiador iónico natural, sin embargo, en muchos casos, debido a la naturaleza compleja de los biomateriales, el mecanismo de biosorción puede ser más complejo que simple y puro intercambio iónico. [7]

Debido a que utiliza biomateriales naturales, renovables o incluso de desechos la biosorción aparece como un proceso económicamente atractivo para la remoción de metales, aún presentes a bajos niveles, de efluentes y soluciones industriales. [7, 26]

### 1.2.1 Factores que afectan la biosorción

Los factores ambientales y fisicoquímicos como el pH de la solución, la fuerza iónica, la temperatura, el tipo de ión metálico y su concentración, la interferencia iónica por otros metales presentes, etc., afectan al proceso de biosorción. [1, 7, 26-27]

#### Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la biosorción depende del calor de adsorción (cambio en la entalpía). Para la adsorción física, el calor de adsorción es menor a cero y la reacción es exotérmica. Para la quimisorción el calor de adsorción es mayor a cero y la reacción es endotérmica. [7]

La biomasa usualmente contiene más de un tipo de sitios para enlazar metales. El efecto de la temperatura en cada tipo de sitio puede contribuir a la remoción global de éstos. [7]

#### Efecto del pH

El valor del pH de la solución es de gran importancia en las biosorciones de cationes y aniones. Sin embargo, el mejor pH para la biosorción de aniones es opuesto que el de cationes. Mientras que la biosorción de cationes es favorecida a pH mayor de 4.5, la de aniones se favorece en un rango de pH de 1.5-4. [7]

Hay tres maneras en que el pH puede influenciar la biosorción de metales: [1, 7, 26]

1. El estado de los sitios activos químicamente puede ser cambiado por el pH de la solución. Cuando los grupos metal enlazantes son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de sitios libres depende del pH.
2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del biosorbente, pueden dañar la estructura del material.
3. La especiación del metal en la solución es dependiente del pH, ya que los metales en soluciones acuosas están hidrolizados cuando el pH es bajo, especialmente los aniones metálicos de alta carga y tamaño pequeño.

#### Efecto de la fuerza iónica

En cuanto al efecto de la fuerza iónica, cuando ésta se incrementa se suprime la biosorción como resultado de la carga electrostática incrementada. También está establecido que su efecto es relevante para la manera en que el metal es enlazado. La biosorción basada en atracción electrostática se ve muy afectada por un incremento en la fuerza iónica. [7]

#### Efecto de la presencia de otros iones

Otros iones biosorbibles en la solución pueden competir con los metales de interés por los sitios de adsorción y entonces el enlace de los iones metálicos primarios disminuye.

Para la biosorción de cationes, los metales ligeros se enlazan menos fuertemente que los iones de metales pesados.

### 1.2.2 Mecanismos de biosorción

El proceso de biosorción se lleva a cabo mediante diversos mecanismos, tales como intercambio iónico, complejación, coordinación, quelación, reacciones de oxidación/reducción, adsorción física o química y microprecipitación, los cuales están basados en interacciones sorbato/sorbente o soluto/solvente, que dependen de algunas combinaciones de fuerzas covalentes, electrostáticas y de van der Waals. [1, 7, 13, 20]

Hay que considerar, sin embargo, que un sitio de enlace puede participar en diferentes mecanismos y debido a la complejidad de los biomateriales usados, es muy posible que algunos sucedan simultáneamente dependiendo del biosorbente y el entorno de la solución. [7, 20, 26]

#### Complejación

La complejación se define como la formación de una especie por la asociación de dos o más especies. Cuando una de las especies es un ión metálico, la entidad resultante es conocida como un complejo metálico. Los complejos mononucleares se forman entre un ión metálico y aniones o ligandos. Como regla general, el átomo metálico ocupa una posición central en un complejo, aunque hay también complejos polinucleares, que contienen más de un átomo metálico central. El grado de complejación depende de los valores de las constantes de equilibrio. [7]

### Coordinación

La coordinación ocurre cuando el átomo metálico central de un complejo está enlazado a sus vecinos inmediatos por enlaces covalentes formados como resultado de aceptar un par de electrones de cada átomo no metálico, llamado átomo coordinante y el enlace formado entre éste y el átomo metálico es un enlace coordinado. [7]

### Quelación

El término ligando ha sido utilizado en dos sentidos diferentes. Algunas veces se aplica al átomo particular en una molécula que indica que la molécula está unida a ese átomo metálico central. Algunos ligandos se unen a un átomo metálico por más de un átomo donante formando un anillo heterocíclico llamado anillo quelado, y la molécula o ión de la cual se formó se conoce como agente quelatante. El proceso de formar un anillo quelado se llama quelación. [7]

### Intercambio iónico

El intercambio iónico es el intercambio de iones por especies atómicas o moleculares que ganan o pierden electrones. Algunos autores consideran como intercambio iónico sólo al intercambio de iones unidos por enlaces electrostáticos, no obstante en biosorción se utiliza este término cuando la carga de los iones tomados iguala la de los liberados (de modo que la neutralidad de carga de la partícula sea mantenida), sin importar si los iones estaban unidos electrostáticamente o por complejación. La biosorción de metales se basa predominantemente en el intercambio iónico. [7]

## Adsorción

La adsorción es un proceso en el que las moléculas se adhieren a superficies sólidas. La definición implica que no hay aspectos mecánicos en la naturaleza del enlace y la atracción puede estar frecuentemente basada en las cargas electrostáticas. La adsorción negativa es la adsorción de especies positivas por sitios negativos de adsorción y viceversa para la adsorción positiva.

El término adsorción implica un fenómeno superficial y puede tener lugar basado en fenómenos físicos (fisisorción) o a través de una variedad de enlaces químicos (quimisorción), además, no involucra la liberación de una cantidad estequiométrica de iones enlazados previamente.

La adsorción física es no específica. Las fuerzas que atraen las moléculas a la superficie sólida son relativamente débiles. La energía de activación para la adsorción física es usualmente no mayor de 1kcal/gmol. Como las fuerzas involucradas son débiles la cantidad de adsorción física disminuye cuando la temperatura aumenta.

La quimisorción es específica e involucra fuerzas mucho más fuertes que en la adsorción física. De hecho, en la quimisorción las moléculas adsorbidas son mantenidas en la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo de las que ocurren entre átomos en las moléculas. [7]

### Microprecipitación

La microprecipitación de los metales resulta cuando se alcanza el límite de solubilidad del sorbato, y puede ocurrir en condiciones locales (sobre o dentro del sorbente), no necesariamente en el lecho de la solución. Estas condiciones pueden ser creadas por desviaciones locales en condiciones físicas como el pH, el potencial redox o la presencia de materiales en el biosorbente mismo. Cuando se estudia la biosorción se debe poner especial atención de no exceder los límites de solubilidad aún localmente porque la consecuencia puede ser que el metal no es removido de la solución por sorción sino precipitación. Por otro lado, la microprecipitación en el proceso de adsorción puede contribuir a la eficiencia global de la remoción de metales donde el metal microprecipitado es retenido por la fase sólida, inmovilizado y separado de la solución. [7]

La microprecipitación no necesariamente involucra un enlace entre la biomasa y el metal, por lo que, al igual que la adsorción, no involucra la liberación de una cantidad estequiométrica de iones enlazados previamente, aunque el proceso puede ser nucleado por un metal inicialmente enlazado a los sitios activos en la biomasa, tomando lugar un proceso de dos etapas, es decir, el enlace a sitios específicos es seguido de la microprecipitación, que no está limitada por el número de sitios de enlace pero puede ocurrir en capas múltiples. [7]

### 1.2.3 Equilibrios de biosorción

El método más apropiado para determinar la capacidad de un biosorbente es la derivación de una isoterma de adsorción completa. Para esto se necesita que el adsorbente esté en contacto con la solución el tiempo “suficiente” en las pruebas de equilibrio, y este tiempo se determina con una cinética de adsorción preliminar donde diferentes tiempos de contacto son examinados para encontrar el equilibrio de adsorción, es decir, hasta que no haya más cambio en ésta. Esto es afectado principalmente por el tamaño de las partículas del adsorbente, su porosidad y el mezclado en el sistema de adsorción, en general, la transferencia de masa en la partícula adsorbente es usualmente el factor controlante. [7]

Una vez determinado el tiempo “suficiente” para alcanzar el equilibrio, la calidad de un biosorbente se determina de acuerdo a cuánto adsorbato puede atraer y retener. Para este propósito se determina una capacidad de adsorción ( $q$ ), correspondiente a la cantidad de adsorbato enlazado (en este caso iones metálicos) por unidad de fase sólida, que puede ser expresada en diferentes unidades según convenga, como mg de metal por gramo de biosorbente seco, mg de metal por litro de biosorbente (pero éstas unidades presentan dificultades cuando el material es poroso), o mmol por gramo o por miliequivalentes de biosorbente. [7]

El proceso de biosorción varía con la temperatura, así que es necesario mantenerla constante todo el tiempo (proceso isotérmico) con lo que se obtienen las isotermas de adsorción, las cuales son gráficas de la capacidad de adsorción ( $q$ ) contra la concentración final en el equilibrio del metal en la solución ( $C_f$ ) que proveen información acerca de la capacidad para remover metales pesados de un biosorbente bajo condiciones determinadas cuando el sistema está en equilibrio, y pueden ser expresadas matemáticamente por diversos modelos. [3-5, 7]

Entre los modelos matemáticos que representan las isotermas de adsorción se encuentra el modelo de Langmuir, que posee una forma hiperbólica (Ecuación 1.1). Este modelo considera la adsorción como un fenómeno químico, donde la constante  $b$  está relacionada con la energía de adsorción de la ecuación de Arrhenius, siendo que mientras mayor sea su valor, la afinidad entre el metal y el biosorbente también lo es. La capacidad de adsorción máxima ( $q_{max}$ ) puede ser interpretada como el número total de sitios que están disponibles para la biosorción, y la capacidad de adsorción ( $q$ ) representa los sitios que están ocupados a la concentración final ( $C_f$ ) del metal. [2, 4-5, 7, 10-12, 20-21, 26-31]

$$q = q_{max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

El modelo de Langmuir no ayuda a elucidar los mecanismos de adsorción, pero provee información acerca de las capacidades de adsorción y refleja el comportamiento del proceso en el equilibrio, asumiendo que el proceso se lleva a cabo en una monocapa. [7]

### 1.3 Biosorbentes

La biosorción utiliza materiales abundantes en la naturaleza o que son desechos de otras operaciones industriales, como bacterias, algas, hongos, levaduras residuales, desechos agroindustriales, entre otros, pero hay dos tipos de fuentes de biomasa que pueden ser consideradas como de bajo costo y buena disponibilidad: [1, 3-4, 7, 27, 29, 32-33]

- Biomasa residual industrial generada como subproducto de los procesos de fermentación a gran escala.
- Biomasa de algas generadas en grandes cantidades en el océano que pueden ser fácilmente recolectadas o cosechadas como material para biosorbentes.

En cuanto a los sitios de enlace de las biomasa, muchos han sido propuestos como contribuyentes en el enlace de metales en la biosorción, incluyendo hidroxilos, carbonilos, carboxilos, sulfhidrilos, tioéteres, sulfonatos, aminos, iminos, amidos, imidazoles, fosfonatos, y fosfodiésteres. Su importancia para la biosorción de un cierto metal por una cierta biomasa depende de factores como:

- Cantidad de sitios en el material biosorbente.
- Accesibilidad de los sitios.
- Estado químico del sitio (disponibilidad).
- Afinidad entre el sitio y el metal (fuerza del enlace).

Para el enlazado covalente de metales incluso un sitio ya ocupado está teóricamente disponible, pero para enlazar metales electrostáticamente un sitio está sólo disponible si está ionizado. [1, 4, 6-7, 11-13, 26]

La mayoría de los sitios de enlace en la biosorción son ácidos. Muchos grupos (hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilos, sulfonatos, fosfonatos) son neutros cuando están protonados y cargados negativamente cuando se desprotonan, así que cuando el pH de la solución excede su pKa esos grupos quedan más disponibles para la atracción de cationes. Los grupos amino, imino, amido e imidazol son, por otro lado, neutros cuando se desprotonan y están cargados positivamente cuando se protonan, por lo tanto, atraen iones cuando el pH disminuye hasta que estén protonados. [7, 23]

La especiación de los metales en la solución y los grupos funcionales en los biosorbentes son relevantes para el mecanismo de enlace. [7]

Las dos biomasas seleccionadas para el presente trabajo fueron levadura residual de un proceso cervecero y el alga parda *Padina sp.* debido, en el caso de la primera, a su gran disponibilidad y a la oportunidad de reutilizar un desecho industrial, y en el segundo caso por la gran cantidad de posibles sitios de enlace presentes en la pared celular del biosorbente, así como para tener la oportunidad de comparar la levadura residual con un alga parda, ya que éstas se considera están entre los mejores biosorbentes de metales pesados que existen. [7]

### 1.3.1 Levaduras

Las levaduras son hongos unicelulares, la mayoría pertenecientes a los Ascomicetos, y normalmente son ovals, esféricas o casi cilíndricas. Prosperan típicamente en hábitats con azúcares, tales como frutos, flores y corteza de los árboles, pero pueden vivir también en simbiosis con animales. [BROCK PAG. 485]

Las levaduras son los microorganismos más importantes y más ampliamente utilizados en la industria. Se cultivan por sus propias células, por sus componentes celulares y por los productos finales que producen durante la fermentación alcohólica. Se utilizan en la fabricación de pan, como fuente de alimento, de vitaminas y de diversos factores de crecimiento, y para la fabricación de bebidas alcohólicas como el vino, la cerveza y los licores. [40]

La levadura residual que viene de procesos cerveceros es abundante, de bajo costo e inocua, por lo que es ideal para su uso como biosorbente en aguas contaminadas con metales pesados. [2]

La pared celular de la levadura es el principal sitio de deposición del metal, y está constituida hasta en un 90% de polisacáridos. [7]

La pared celular de la levadura presenta una estructura compleja cuya composición depende de las condiciones del medio en el que creció y las condiciones de operación del proceso de fermentación, y contiene tres capas internas que le sirven de esqueleto o soporte formadas de quitina, que puede ser

reemplazada en ocasiones con 1,3- $\beta$  glucanos (30-45% de la masa de la pared) no celulósicos estabilizados con enlaces de hidrógeno. [7, 34]

La capa exterior de la pared celular es más amorfa y puede tener mananos, galactanos y glucanos, pero posee principalmente manoproteínas (30-40% de la masa de la pared) que están ligadas a los finales de las moléculas 1,3- $\beta$  glucanos y 1,6- $\beta$  glucanos, éstas son las moléculas de la pared celular más expuestas y pueden formar sitios de adsorción. [7, 34]

Otro importante componente menor es la quitina, que contribuye a la insolubilidad de las fibras. El complejo  $\beta$ 1,3 glucano-quitina es el mayor constituyente de la pared interna. El  $\beta$ 1,6 glucano enlaza los componentes de las paredes interna y externa. [35]

Los grupos fosfato y carboxilo del ácido glucurónico son los responsables de la carga negativa en la pared celular, mientras que los grupos amino del quitosano crean una carga positiva, por lo que se favorece la biosorción por atracción electrostática. [7]

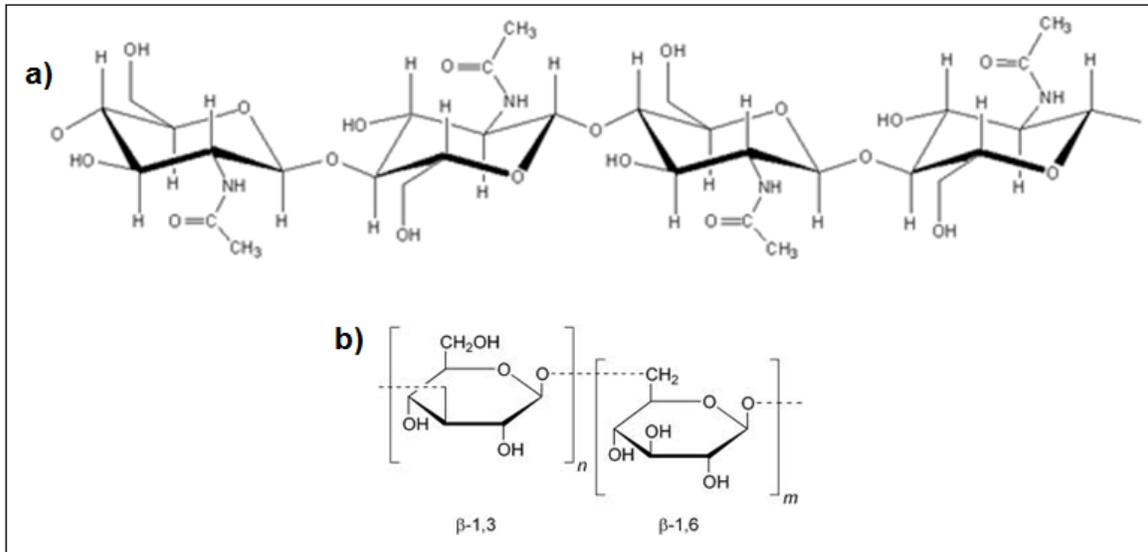


Figura 1.1 Estructura de los principales componentes de la pared celular de las levaduras: a) quitina; b) glucanos.

### 1.3.2 Algas pardas

Los mayores grupos de algas a nivel mundial son las rojas (Rodofita) y pardas (Phaeophyta), de las cuales las segundas predominan en los océanos más fríos.

[7]

Aparte de su gran disponibilidad, hay otras tres principales ventajas del uso como biosorbentes de algas marinas: [6-7, 11]

- Poseen grandes cantidades de biopolímeros que pueden enlazar metales pesados, por lo tanto sus capacidades de remoción son altas comparadas con otros materiales.

- Su biomasa está mucho mejor definida que la de residuos industriales porque las condiciones en el agua de mar son menos variables que en el medio de fermentación.
- Son más grandes y frecuentemente lo suficientemente fuertes y resistentes para no requerir complicados pretratamientos de granulación e inmovilización, siendo aplicadas exitosamente en columnas empacadas de biosorción sin ningún pretratamiento, excepto por el secado (para transportación y almacenamiento).

La biosorción en las algas ha sido principalmente atribuida a la pared celular, donde la atracción electrostática y la complejación juegan un papel importante. [7, 36]

La pared celular típica de las algas pardas consiste de al menos dos capas diferentes: un esqueleto fibroso que le brinda rigidez y una matriz embebida amorfa. El material fibroso más común es la celulosa, que constituye alrededor del 5% del peso seco, mientras que en la matriz de las algas pardas el constituyente dominante es el ácido algínico, y en una menor proporción los polisacáridos sulfatados como fucoidanos. [7, 20, 36]

Las algas pardas, junto con las rojas, contienen las mayores cantidades de matrices amorfas de polisacáridos que son conocidas por sus propiedades para enlazar metales. Por esta razón y porque son las divisiones dominantes en el agua marina son las más prometedoras para propósitos de biosorción. [7, 36]

Los grupos hidroxilos están presentes en todos los polisacáridos pero sólo se encuentran cargados negativamente a  $\text{pH} > 10$ , a  $\text{pH}$  menores los grupos hidroxilo juegan un papel secundario, siendo los principales grupos acídicos responsables de enlazar metales los grupos carboxílicos de los ácidos urónicos (gulurónico, manurónico, glucurónico) y los grupos sulfonatos. [7, 26, 32, 36]

Las proteínas pueden contribuir al enlace de los metales ofreciendo los grupos funcionales de los aminoácidos (hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, amino, imino, amido e imidazol), aunque su contenido en las algas pardas no excede el 30%. [7, 11]

Es posible que en algunos organelos como los fisodes, presentes en la región perinuclear y que contienen fucanos sulfatados, existan moléculas que están involucradas en el proceso de remoción de metales. [37]

Parte de la remoción de los metales pesados es atribuida a las diferentes biomoléculas presentes en la pared celular de las algas, entre las que se encuentran las siguientes:

### Celulosa

La celulosa es un polímero compuesto de unidades de  $\beta$ -1,4-D glucosa que se encuentra presente en las algas marinas, principalmente en la forma fibrosa y en las paredes celulares. Como la celulosa por sí misma contiene grupos hidroxilo

que se cargan sólo a  $\text{pH} > 10$ , a  $\text{pH}$  menores no puede jugar parte en la biosorción, por lo que tiene una remoción de metal muy baja.

En las algas pardas puede constituir del 4-6% del peso seco, pero en su pared celular la fracción másica de celulosa es del 2-20%. [7]

### Ácido algínico

El ácido algínico se encuentra en todas las algas pardas y constituye 10-40% del peso seco. Está tanto en la matriz de la pared celular como en el mucílago o material intercelular, y consiste de ácido  $\beta$ -1,4 D-manurónico y  $\alpha$ -1,4 L-gulurónico, aunque el ácido manurónico se encuentra en su mayoría intercelularmente y en paredes celulares jóvenes. [7, 36]

Partes del polímero están compuestas exclusivamente de residuos de ácido manurónico  $(M)_n$ , otros de residuos de ácido gulurónico  $(G)_n$  y un tercer tipo de construcciones de bloques alternados  $(MG)_n$ . La longitud de cada segmento es 20-30 monómeros, y la longitud total de la cadena puede ser de alrededor de 80 monómeros.

Las sales de ácido algínico con iones monovalentes (metales alcalinos y amonio) son solubles, mientras que las de metales divalentes o polivalentes (excepto  $\text{Mg}^{2+}$ ) y el ácido mismo son insolubles. [7, 36]

En el modelo de la “caja de huevos” los cationes divalentes son enlazados en una configuración de zigzag entre dos cadenas rectas como cañas de ácido gulurónico. La proximidad de los grupos carboxilo de dos cadenas de ácido gulurónico favorece el enlace intermolecular de los cationes.

La selectividad del alginato para intercambiar iones depende del radio de los residuos de los ácidos manurónico y gulurónico, aunque el segundo tiene una mayor selectividad, así que la afinidad de los alginatos con cationes divalentes se incrementa con el contenido de éste. [7, 36]

### Fucoidanos

Los fucoidanos son polisacáridos sulfatados de las algas pardas, que tienen 5-20% de éstos. Las algas de las rocas de los litorales generalmente contienen mayores cantidades que las sublitorales, debido a las propiedades protectoras de los fucoidanos contra la desecación. Los fucoidanos se encuentran tanto en la matriz de la pared celular como en el interior de la célula. [7, 36, 38]

Un fucoidano es un polisacárido sulfatado de éster con bloques de L-fucosa que están predominantemente 1,2 enlazadas con algunos enlaces 1,3 y 1,4. El éster sulfato está mayoritariamente en C4, con 10% del sulfato en C2 y C3. Los ésteres sulfatados constituyen aproximadamente 40% de la masa del polímero y 60% de la mucosa, pero los fucoidanos no son polímeros claramente definidos sino una familia de compuestos, conformada principalmente por residuos de fucosa y

fucosil en diferentes grados de sulfatación y concentraciones traza de manosa, glucosa, y algunas veces galactosa. [7, 37-38]

La habilidad de los fucoidanos para intercambiar iones ya ha sido demostrada. Hay indicaciones de que los enlaces de cationes con los fucoidanos son puramente electrostáticos y que no muestran la selectividad del alginato. [7]

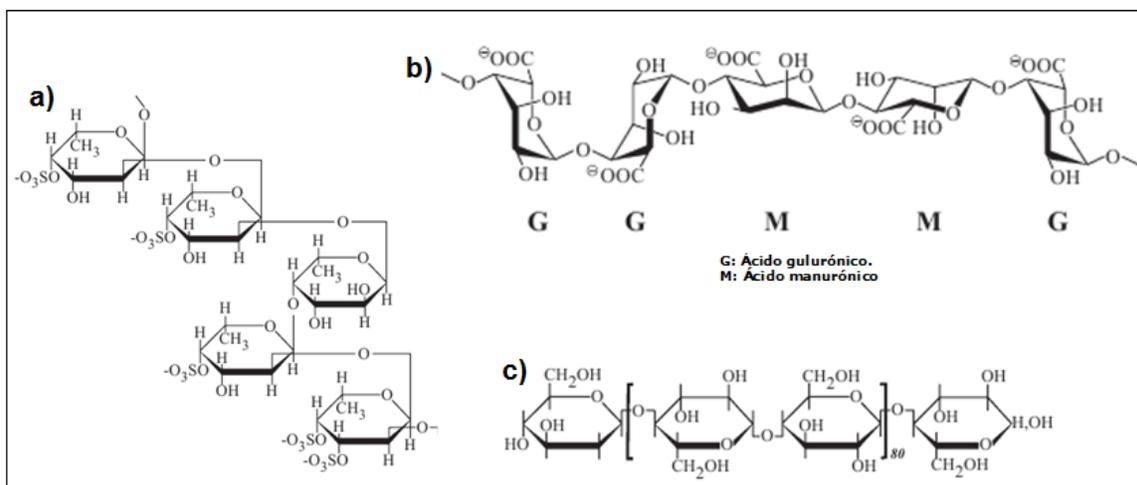


Figura 1.2 Estructura de los principales componentes de la pared celular de las algas pardas: a) fucoidano, b) alginato, c) celulosa. (Davis *et al.*, 2003 [36])

## 2. ANTECEDENTES

En las últimas décadas muchos investigadores han utilizado diversos biosorbentes para remover metales pesados de soluciones acuosas variando las condiciones de operación del proceso, con la finalidad de determinar los factores que más influyen en él, y para encontrar las mejores condiciones de operación de un biosorbente para remover un metal determinado.

En la Tabla 2.1 se resumen algunos de estos estudios relacionados con los metales de interés para el presente trabajo.

Tabla 2.1 Capacidades de adsorción y condiciones de operación de diferentes biomazas para algunos metales pesados.

| Referencia                         | Metal(es)                  | Biosorbente                                    | Condiciones de operación   | $q_{max}$ (mg/g)   | Modelo matemático                             |
|------------------------------------|----------------------------|--|--|--|---|
| Martins <i>et al.</i> , 2004 [5]   | Cd(II)<br>Zn(II)           | <i>Fontinalis antipyretica</i> (moho acuático) | T = 5 a 30°C<br>pH 5<br>$C_o$ = 10 a 100 ppm<br>t = 24 h                                 | Cd(II) <sub>30°C</sub> = 28<br>Zn(II) <sub>30°C</sub> = 14.7   | Langmuir                                      |
| Kim <i>et al.</i> , 2005 [10]      | Pb(II)<br>Cd(II)           | Levadura residual de cerveza                   | T = 35°C<br>pH 2.5 a 6<br>150 rpm<br>$m_{ads}$ = 0.1 g                                   | Pb(II) <sub>pH5</sub> = 94.6<br>Cd(II) <sub>pH5.5</sub> = 14.3 | Langmuir                                      |
| Pavasant <i>et al.</i> , 2006 [27] | Cd(II)<br>Pb(II)<br>Zn(II) | <i>Caulerpa lentillifera</i> (alga verde)      | T = 21°C<br>pH 5<br>t = 1 h<br>150 rpm<br>$m_{ads}$ = 0.5 g                              | Cd(II) = 0.0418**<br>Pb(II) = 0.1386**<br>Zn(II) = 0.0407**    | Langmuir<br>Freundlich                        |
| Lodeiro <i>et al.</i> , 2006 [20]  | Cd(II)<br>Pb(II)           | <i>Cystoseira baccata</i> (alga parda)         | T = 25°C<br>pH 4.5<br>$C_o^{Pb}$ = 10 a 2000 ppm<br>$C_o^{Cd}$ = 10 a 350 ppm<br>t = 4 h | Cd(II) = 0.69*<br>Pb(II) = 0.88*                               | Langmuir<br>Freundlich<br>Langmuir-Freundlich |
| Sheng <i>et al.</i> , 2007 [26]    | Pb(II)<br>Cd(II)           | <i>Sargassum sp.</i> (alga parda)              | T = 22°C<br>pH 3 a 5<br>t = 6 h<br>150 rpm   | Pb(II) <sub>pH5</sub> = 1.16*<br>Cd(II) <sub>pH4</sub> = 0.80* | Langmuir                                      |

|   |                  |  |  |   |  |
|---|------------------|--|--|---|--|
| Zhang <i>et al.</i> ,<br>2007 [29]      | Pb(II)           | <i>Auricularia polytricha</i><br>(macrohongo)  | T = 25 a 35°C<br>pH = 5  | Pb(II) <sub>25°C</sub> = 13.04                                    | Langmuir   |
| Basha <i>et al.</i> ,<br>2008 [3]       | Cd(II)<br>Pb(II) | <i>Lobophora variegata</i><br>(alga parda)   | T = 25°C<br>pH = 5<br>C <sub>o</sub> = 0.5 a 5.5 mmol/L<br>t = 6 h<br>m <sub>ads</sub> = 200 mg                            | No disponible   | Langmuir<br>Freundlich                             |
| Murphy <i>et al.</i> ,<br>2008 [23]     | Cr(III)          | <i>Fucus vesiculosus</i><br><i>Fucus spiralis</i><br>(algas pardas)<br><i>Ulva spp.</i><br><i>Ulva lactuca</i><br>(algas verdes)<br><i>Palmaria palmata</i> ,<br><i>Polysiphonia lanosa</i><br>(algas rojas) | pH 2<br>t = 120 min  | Cr(III) <sub>F. vesiculosus</sub> = 1.21*                         | Langmuir   |
| Hasan <i>et al.</i> ,<br>2008 [21]      | Cd(II)           | <i>Citrobacter koseri</i>  | T = 20 a 40°C<br>pH = 1 a 7<br>C <sub>o</sub> = 20 a 280 ppm<br>t = 2 a 30 h<br>120 rpm<br>m <sub>ads</sub> = 0.02 a 0.3 g | Cd(II) <sub>16h,20°C</sub> = 77.52                                | Langmuir<br>Freundlich                             |
| Southichak <i>et al.</i> ,<br>2009 [31] | Pb(II)           | <i>Phragmites australis</i> (junco)<br>y <i>Sargassum horneri</i><br>(alga parda)  | pH 6<br>t = 6 h<br>m <sub>ads</sub> = 2 g/L  | Pb(II) <sub>junco</sub> = 0.05*<br>Pb(II) <sub>alga</sub> = 0.45* | No disponible                                      |
| Zan <i>et al.</i> ,<br>2009 [12]        | Cd(II)           | <i>Saccharomyces cerevisiae</i><br>(levadura)<br>inmovilizada  | T = 25°C<br>pH = 4<br>C <sub>o</sub> = 20 ppm  | Cd(II) = 138.88   | Langmuir<br>Freundlich                             |
| Huang <i>et al.</i> ,<br>2010 [11]      | Cd(II)           | <i>Hydrilla verticillata</i><br>(planta acuática)  | T = 20°C<br>pH = 1.5 a 7<br>C <sub>o</sub> = 10 a 100 ppm<br>t = 10 a 240 min<br>m <sub>ads</sub> = 100 a 350 mg           | Cd(II) <sub>pH6,120min</sub> = 50                                 | Langmuir<br>Freundlich<br>Dubinin-<br>Radushkevich |

\*Valores reportados en mmol/g.

\*\*Valores reportados en mol/Kg.

En el 2005 Kim *et al.* utilizaron levadura residual de cerveza para la biosorción de Pb(II) y Cd(II) a 35 °C variando el pH de operación, encontrando que el mejor pH de trabajo fue de 5 para el Pb(II) y 5.5 para el Cd(II), y que los datos

experimentales se ajustaban al modelo de Langmuir. Zan *et al.* también emplearon levadura (*Saccgaromyces cerevisiae* inmovilizada) para la remoción de Cd(II), siendo en este caso las condiciones de operación 25°C y pH 4, encontrando que los datos experimentales se ajustaban tanto a Langmuir como a Freundlich.

Sheng *et al.* en el 2007 analizaron el efecto del pH en la biosorción de Pb(II) y Cd(II) por el alga parda *Sargassum sp.*, encontrando que la mayor capacidad de adsorción se obtenía a un pH de 5.

Tabla 2.2 Parámetros termodinámicos de diferentes procesos de biosorción.

| Referencia                          | Metal(es)        | Biosorbente                                       | Temperatura (K) | $\Delta G$ (kJ/mol) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (J/mol K)      |
|-------------------------------------|------------------|---|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------------|
| Hasan <i>et al.</i> ,<br>2008 [21]  | Cd(II)           | <i>Citrobacter koseri</i>                         | 293.15          | -1.503              | -14.233             | 43.313                    |
|                                     |                  |   | 303.15          | -1.152              |                     |                           |
|                                     |                  |   | 313.15          | -0.591              |                     |                           |
| Huang <i>et al.</i> ,<br>2010 [11]  | Cd(II)           | <i>Hydrilla verticillata</i><br>(planta acuática) | 293.15          | -2.94               | -4.99               | -7.00                     |
|                                     |                  |   | 303.15          | -2.98               |                     |                           |
|                                     |                  |   | 313.15          | -2.82               |                     |                           |
|                                     |                  |   | 323.15          | -2.72               |                     |                           |
| Nagpal <i>et al.</i> ,<br>2011 [39] | Pb(II)<br>Cd(II) | <i>Broussonetia papyrifera</i>                    | 277.15          | Pb(II) Cd(II)       | No disponible       | 8.314<br>157.17<br>105.73 |
|                                     |                  |   | 293.15          | -3.70 -6.62         |                     |                           |
|                                     |                  |   | 303.15          | -6.10 -8.39         |                     |                           |
|                                     |                  |   | 308.15          | -8.03 -9.41         |                     |                           |
|                                     |                  |   |                 | -8.40 -9.88         |                     |                           |

\*Valores reportados en kcal/mol.

Se observa que en todos los casos el proceso es espontáneo, lo que está representado con los valores negativos de la energía libre de Gibbs. Además el proceso es exotérmico para la biosorción de Cd(II) y Pb(II) (Nagpal *et al.*, 2011 [39]; Hasan *et al.*, 2008 [21], y Huang *et al.*, 2010 [11]), con las biomasas encontradas, lo que sugiere que para estos iones el proceso predominante de remoción es atracción electrostática.

En el presente estudio se comparó la naturaleza de estos procesos con la adsorción en levadura residual de cerveza y *Padina sp.*, siendo las temperaturas de trabajo 303.15, 308.15, 313.15 y 318.15 K, ya que en la mayoría de los casos reportados en literatura no se presentan los estudios termodinámicos, y en los que sí, las temperaturas de trabajo son menores de 303.15 K.

### **3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS GENERALES**

#### **3.1 Hipótesis**

El proceso de biosorción utilizando una mezcla de levadura residual de cerveza y el alga *Padina sp.* es más eficiente para la adsorción de iones  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  en solución, que el mismo proceso utilizando cada biosorbente de manera individual.

#### **3.2 Objetivos**

##### **3.2.1 Objetivo general**

Comparar el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y el alga *Padina sp.* individualmente y en mezcla.

### 3.2.2 Objetivos particulares

- Determinar la capacidad de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y *Padina sp.* a diferentes temperaturas y concentraciones iniciales de los iones.
- Calcular el cambio en la entalpía del proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y *Padina sp.*
- Obtener el cambio en la entropía del proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y *Padina sp.*
- Determinar el cambio en la energía libre de Gibbs del proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y *Padina sp.*
- Analizar el comportamiento de una mezcla de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza, *Padina sp.* y una mezcla de ambos biosorbentes.
- Caracterizar las biomásas antes y después del proceso de biosorción con FT-IR y SEM.

### 3.3 Metas

- Obtener las isothermas de Langmuir para el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza y *Padina sp.* a diferentes temperaturas y concentraciones iniciales de los iones.
- Realizar gráficas de  $\ln K_e$  contra  $1/T$  para el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Zn^{2+}$  con levadura residual de cerveza *Padina sp.*
- Obtener micrografías y espectros infrarrojo de las biomásas con y sin metales pesados.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### Equipos utilizados

- Balanza analítica AND HR-200
- pHímetro Orión 420A+
- Incubadora con agitación constante Barnstead Max Q5000
- Estufa de secado PRECISION

### Reactivos utilizados

- Nitrato de plomo [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ]
- Nitrato de cadmio tetrahidratado [ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]
- Nitrato de cromo nonahidratado [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]
- Nitrato de zinc hexahidratado [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]
- Hidróxido de sodio [ $\text{NaOH}$ ]
- Ácido nítrico [ $\text{HNO}_3$ ]
- Agua bidestilada [ $\text{H}_2\text{O}$ ]
- Levadura residual de cerveza lavada, seca y molida.
- Alga *Padina sp.* lavada con agua bidestilada, seca y molida.

### Preparación de las soluciones

Se diluyeron las sales nitrato de cada uno de los metales en agua bidestilada para hacer soluciones de 10, 20, 30, 50, 80, 100, 150, 180 y 200 ppm, y después se ajustó su pH a 5 con soluciones de NaOH y  $\text{HNO}_3$  0.1 M.

### Isotermas de adsorción y determinación de parámetros termodinámicos

Se colocaron 150 ml de solución en matraces Erlenmeyer, se agregó 0.15 g de biomasa y se agitó la solución a temperatura constante durante 6 horas. Las temperaturas de trabajo fueron 30, 35, 40 y 45 °C. Al terminar el tiempo de agitación se centrifugó una alícuota de la solución y se analizó el sobrenadante por absorción atómica para determinar la concentración final del metal en la solución.

Se determinó la capacidad de adsorción con la Ecuación 4.1:[1-8, 12-15, 19, 22-23]

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad \text{(Ecuación 4.1)}$$

Donde  $q$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $V$  es el volumen de la solución (L), y  $C_o$  y  $C_f$  son la concentración inicial y final de la solución (mg/L), respectivamente.

Después se utilizó la ecuación de Langmuir (Ecuación 4.2) [1-2, 9-10, 12-15, 17-18, 20-24]:

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad \text{(Ecuación 4.2)}$$

Donde  $q$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $q_{\max}$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g), un valor teórico obtenido de la ecuación de Langmuir,  $C_f$  es la concentración final en la solución (mg/L), y  $b$  es una constante que representa la afinidad del metal con el biosorbente.

Para obtener los parámetros termodinámicos se obtuvo primero una constante de equilibrio utilizando la Ecuación 4.3. [4, 13, 15-18]

$$K_e = \frac{q}{C_f} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Donde  $K_e$  es la constante de equilibrio,  $q$  es la capacidad de adsorción y  $C_f$  es la concentración final del metal en la solución.

Posteriormente los valores de  $K_e$  se sustituyeron en la Ecuación 4.4 para calcular los valores de la energía libre de Gibbs. [4, 6, 13, 15-18]

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 J/molK) y  $T$  es la temperatura (K).

Los cambios de entalpía y entropía se calcularon de la pendiente y la intersección de una gráfica de  $\ln K$  vs.  $1/T$  respectivamente, utilizando la Ecuación 4.5. [4, 6, 13, 15-18]

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

## Caracterización de la biomasa

Se examinó la superficie del alga *Padina sp.* antes y después del proceso de adsorción de los cuatro metales, por medio de SEM-EDX y FT-IR. La levadura residual de cerveza no se analizó por SEM-EDX, ya que su pared celular fue destruida por el proceso de secado del residuo de fermentación, sin embargo sí se analizó por FT-IR.

## Diseño de experimentos

Se realizó un diseño de experimentos para observar el comportamiento de las dos biomazas, y de una mezcla de ambas (relación 1:1), en una mezcla de metales. El diseño de experimentos fue  $2^4$ , siendo los dos niveles las concentraciones de trabajo (50 y 100 ppm) y los cuatro elementos los metales pesados, el diseño se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Diseño de experimentos  $2^4$  para una mezcla de metales.

| Experimento | Concentración* (ppm) |                  |                  |                  |
|-------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|
|             | Pb <sup>2+</sup>     | Cd <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
| 1           | +                    | +                | +                | +                |
| 2           | +                    | -                | -                | -                |
| 3           | -                    | +                | -                | -                |
| 4           | -                    | -                | +                | -                |
| 5           | -                    | -                | -                | +                |
| 6           | +                    | +                | -                | -                |
| 7           | +                    | -                | +                | -                |
| 8           | +                    | -                | -                | +                |
| 9           | -                    | +                | +                | -                |
| 10          | -                    | +                | -                | +                |
| 11          | -                    | -                | +                | +                |
| 12          | -                    | +                | +                | +                |
| 13          | +                    | -                | +                | +                |
| 14          | +                    | +                | -                | +                |
| 15          | +                    | +                | +                | -                |
| 16          | -                    | -                | -                | -                |

\*100 si es "+" y 50 si es "-".

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Equilibrios de adsorción

En la Figura 5.1 se presentan las isothermas de Langmuir para el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza a las diferentes temperaturas de trabajo y en la tabla 5.1 se reportan los valores de  $q_{max}$  obtenidos en los mismos.

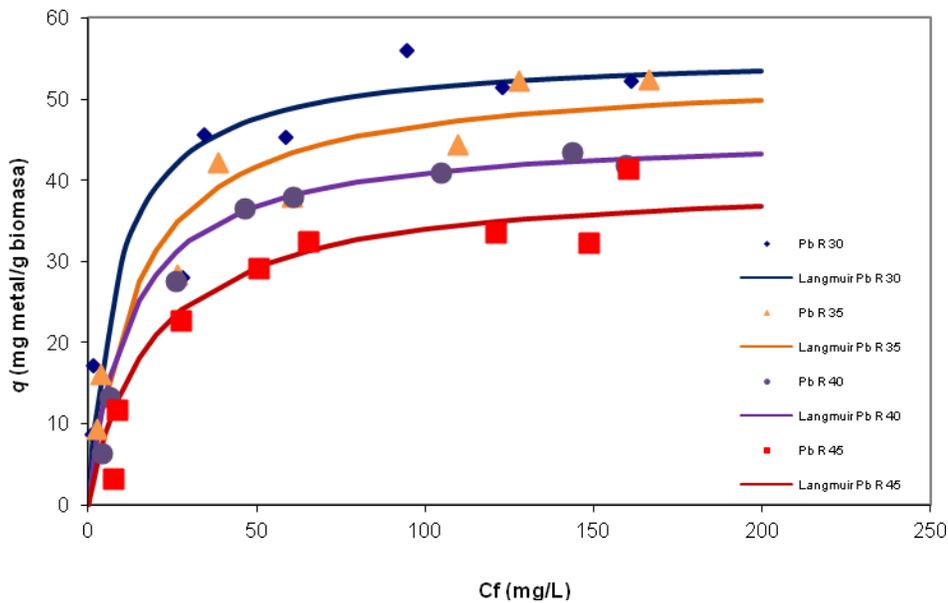


Fig. 5.1 Modelo de Langmuir para los procesos de biosorción de  $Pb^{2+}$ .

Tabla 5.1 Capacidades máximas de adsorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

| T (K)  | $q_{max}$ (mg/g) | $b$    | $R^2$  |
|--------|------------------|--------|--------|
| 303.15 | 55.7876          | 0.1174 | 0.8754 |
| 308.15 | 53.3179          | 0.0714 | 0.9245 |
| 313.15 | 45.9103          | 0.0806 | 0.9504 |
| 318.15 | 40.1226          | 0.0545 | 0.8297 |

En la Figura 5.2 se presentan las isotermas de Freundlich para el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza a las diferentes temperaturas de trabajo y en la tabla 5.2 se reportan los valores las constantes  $K$  y  $n$  obtenidos en los mismos.

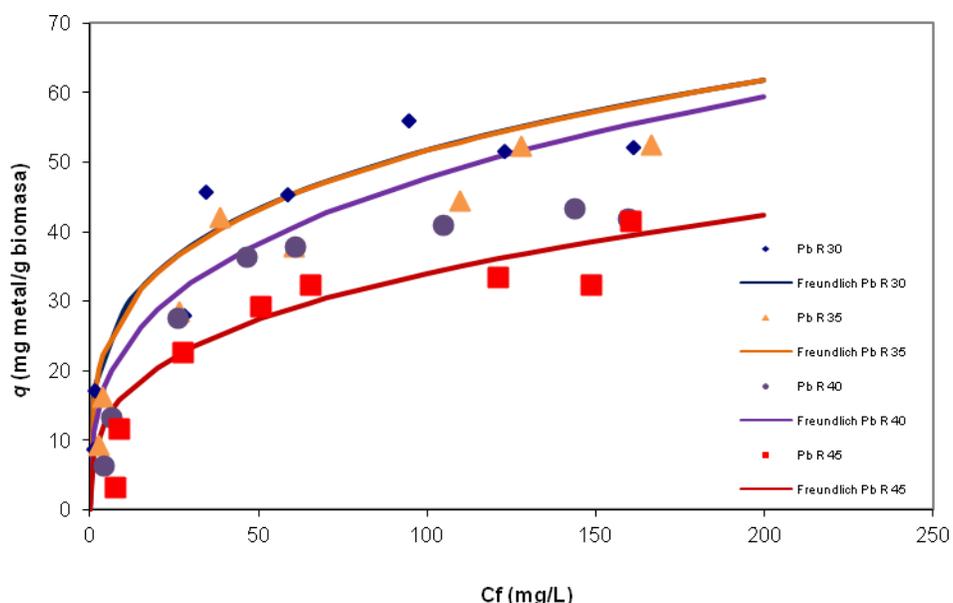


Fig. 5.2 Modelo de Freundlich para los procesos de biosorción de  $Pb^{2+}$ .

Tabla 5.2 Constantes de Freundlich para la biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

| T (K)  | K       | N      | R <sup>2</sup> |
|--------|---------|--------|----------------|
| 303.15 | 15.8182 | 3.8905 | 0.8786         |
| 308.15 | 15.8182 | 3.8905 | 0.7649         |
| 313.15 | 11.1583 | 3.1678 | 0.7055         |
| 318.15 | 7.952   | 3.1678 | 0.6926         |

El modelo de Langmuir se ajustó a los datos experimentales mejor que el de Freundlich, lo que sugiere que el proceso se está llevando a cabo en forma de monocapa sobre la superficie de la biomasa.

Se observa también que la capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que da indicios de que el proceso es de tipo endotérmico.

## 5.2 Caracterización

### 5.2.1 Análisis espectroscópico por FT-IR

Para determinar los principales grupos funcionales de la levadura residual de cerveza y el alga *Padina sp.* involucrados en la biosorción de los metales de interés se llevó a cabo una espectroscopía infrarroja acoplada a transformadas de Fourier.

En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran los espectros infrarrojos de la levadura residual de cerveza y del alga *Padina sp.*, respectivamente, y en las tablas 5.3 y 5.4 se enlistan los grupos funcionales identificados en los espectros para cada una de las biomasas.

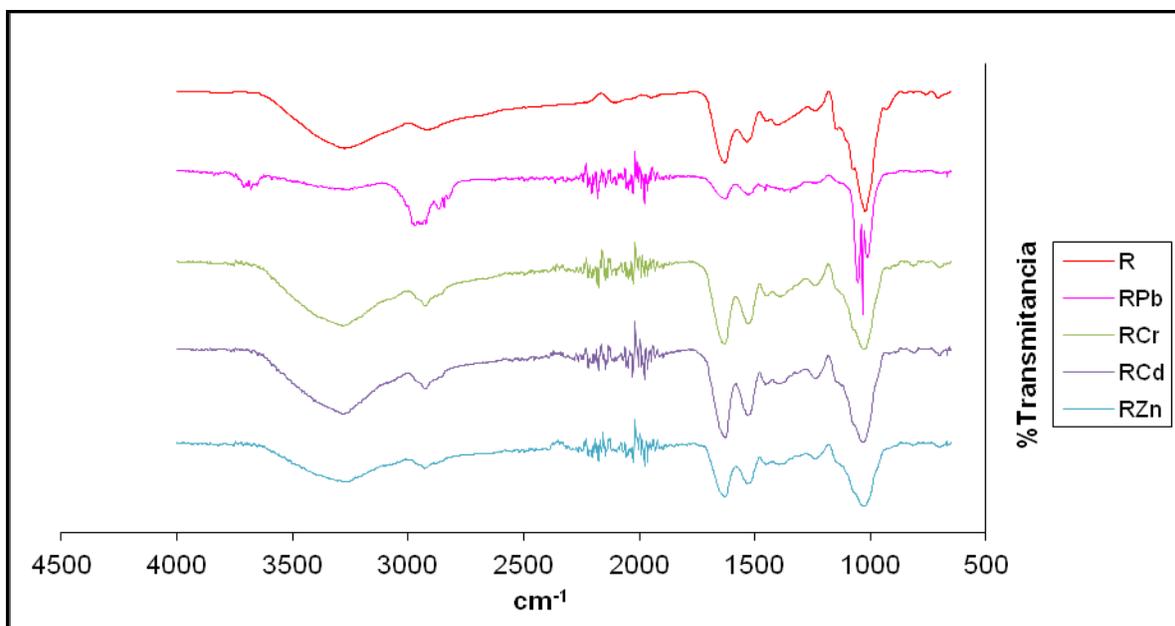


Figura 5.3 Espectro infrarrojo de la levadura residual de cerveza antes y después del proceso de biosorción de cada metal.

Tabla 5.3 Grupos funcionales de la levadura residual de cerveza.

| No. de onda (cm-1) | Grupo funcional          | Comentarios  |
|--------------------|--------------------------|--|
| 3350               | Tensión O-H, tensión N-H | Los O-H se encuentran en la quitina y los glucanos, los N-H en la quitina y proteínas. |
| 2900               | Tensión N-H              | En la quitina y las proteínas.   |
| 1600-1500          | Tensión C=O              | Carbonilos de la quitina.  |
| 1000               | P=O                      | Ácidos nucleicos.  |

Después del proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  se observa que todos los grupos funcionales presentes en la pared de la levadura residual de cerveza se ven afectados de alguna manera, por lo que se puede inferir que el ión metálico interactúa con ellos durante el proceso.

En el caso de la biosorción de  $Cr^{3+}$  y  $Cd^{2+}$ , las bandas de los grupos funcionales no se ven particularmente afectadas.

Después de la biosorción de  $Zn^{2+}$ , se observa una disminución en la intensidad de la banda característica de los grupos O-H y N-H alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que hay una fuerte interacción de estos grupos funcionales con el metal.

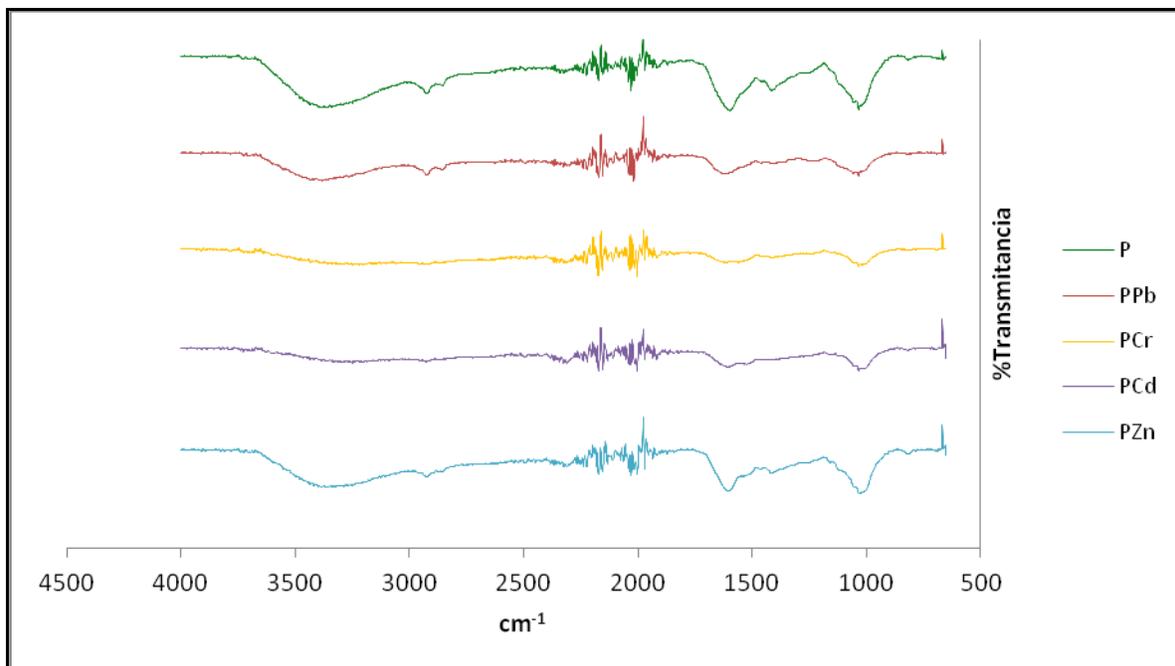


Figura 5.4 Espectro infrarrojo del alga *Padina sp.* antes y después del proceso de biosorción de cada metal.

Tabla 5.4 Grupos funcionales del alga *Padina sp.*.

| No. de onda (cm-1) | Grupo funcional               | Comentarios   |
|--------------------|-------------------------------|---|
| 3305               | Tensión O-H, estiramiento N-H | Los O-H del alginato, la celulosa y fucoidanos, los N-H en proteínas. |
| 1611-1512          | Estiramiento C=O              | Presente en alginato.   |
| 1405               | Estiramiento C-O              | En alginato, celulosa y fucoidanos.                                   |
| 1036               | S=O                           | Fucoidanos y polisacáridos.   |
| 1034               | P=O                           | Ácidos nucleicos.   |

En la Figura 5.3 se observa que los principales grupos funcionales de *Padina sp.* involucrados en el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  son los grupos P=O, S=O y C-O,

en los que se puede notar una disminución en la intensidad de las bandas en la biomasa donde está presente el metal con respecto a la biomasa libre. Resultados similares han sido obtenidos por Lodeiro *et al.* en el 2006 para la remoción de  $Pb^{2+}$  con el alga parda *Cystoseira baccata*.

Por otro lado, todos los grupos funcionales parecen estar involucrados en la biosorción del ión  $Cr^{3+}$ , especialmente los grupos O-H y N-H, cuya banda característica está presente alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Un comportamiento parecido al del  $Cr^{3+}$  se presenta en la biosorción de  $Cd^{2+}$ .

En la biosorción de  $Zn^{2+}$  ningún grupo funcional parece estar particularmente involucrado en el proceso.

### 5.3 Parámetros termodinámicos

En la Figura 5.5 y en la Figura 5.6 se muestra la influencia de la temperatura en el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

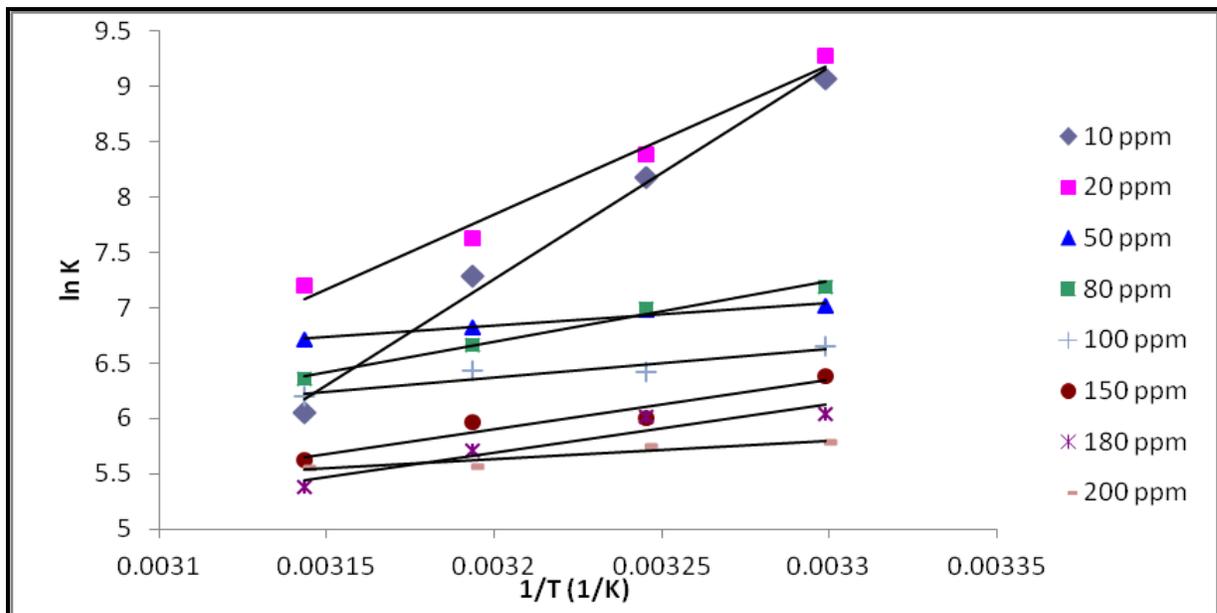


Figura 5.5 Influencia de la temperatura en la biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

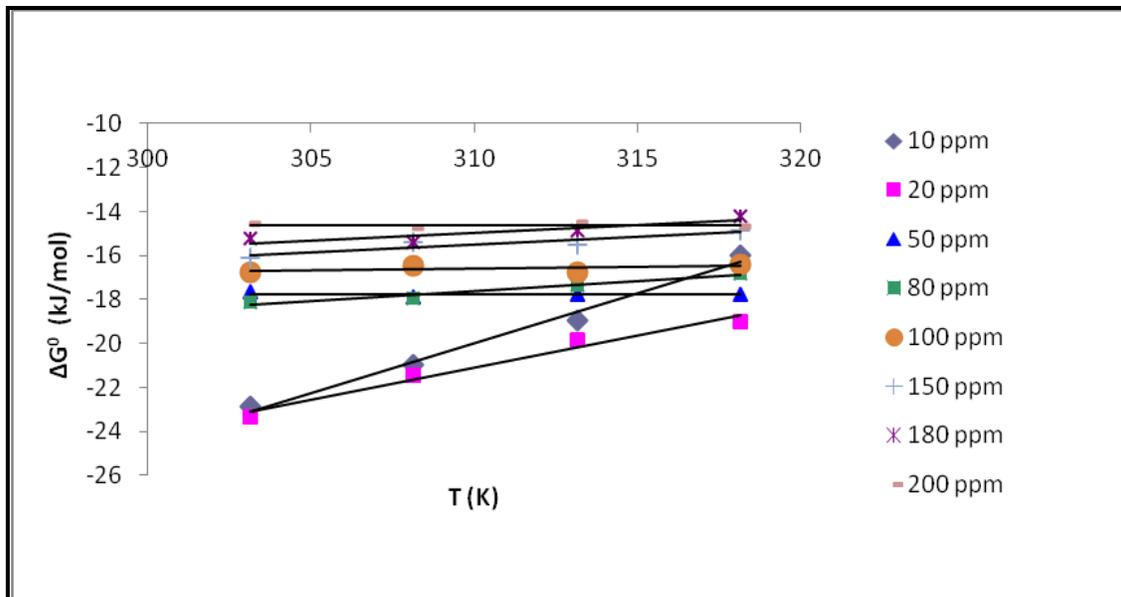


Figura 5.6 Cambio en la energía libre de Gibbs con respecto de la temperatura en la biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

La pendiente de todas las rectas en estas figuras es positiva, lo que indica que el proceso es de naturaleza exotérmica según la Ecuación 4.5. Huang *et al.* [32] obtuvieron este mismo resultado en el 2009 utilizando la planta acuática *Hydrilla verticillata* como biosorbente.

La naturaleza exotérmica del proceso se ve además revelada con los valores negativos del cambio en la entalpía del proceso presentados en la Tabla 5.3. Esta naturaleza sugiere que el proceso se está llevando a cabo mayoritariamente por fisisorción o atracción electrostática, por lo que al aumentar la temperatura la capacidad de adsorción disminuye, ya que aumentan las colisiones entre los átomos y la atracción no puede llevarse a cabo.

En la Tabla 5.5 se muestran además los valores del cambio en la energía libre de Gibbs y del cambio en la entropía, y se observa que en todos los casos el proceso ocurrió de manera espontánea.

Tabla 5.5 Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza.

| Concentración (ppm) | $\Delta G^0$ (kJ/mol) |          |          |          | $\Delta S^0$ (J/mol K) | $\Delta H^0$ (kJ/mol) |
|---------------------|-----------------------|----------|----------|----------|------------------------|-----------------------|
|                     | 303.15 K              | 308.15 K | 313.15 K | 318.15 K |                        |                       |
| 10                  | -22.8580              | -20.9405 | -18.9680 | -16.0066 | -449.2054              | -159.2380             |
| 20                  | -23.3609              | -21.4657 | -19.8536 | -19.0424 | -292.7443              | -111.8732             |
| 50                  | -17.6758              | -17.8774 | -17.7535 | -17.7546 | 2.5142                 | -16.9838              |
| 80                  | -18.1259              | -17.9218 | -17.3462 | -16.8073 | -90.1903               | -45.5682              |
| 100                 | -16.7615              | -16.4356 | -16.7493 | -16.4008 | -15.3476               | -21.3545              |
| 150                 | -16.0843              | -15.3768 | -15.5309 | -14.8693 | -69.8941               | -37.1777              |
| 180                 | -15.2112              | -15.3994 | -14.8617 | -14.2249 | -68.8657               | -36.3172              |
| 200                 | -14.5679              | -14.7372 | -14.4970 | -14.6890 | 2.4393                 | -13.8653              |

Tabla 5.6 Capacidades de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza a diferentes temperaturas.

| Concentración inicial (ppm) | $q_{max}$ (mg/gr) |          |          |          |
|-----------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
|                             | 303.15 K          | 308.15 K | 313.15 K | 318.15 K |
| 10                          | 8.3945            | 6.7997   | 4.772    | 3.1706   |
| 20                          | 14.333            | 13.446   | 13.184   | 12.141   |
| 50                          | 29.411            | 25.895   | 23.452   | 22.389   |
| 80                          | 45.600            | 42.104   | 41.409   | 37.230   |
| 150                         | 55.953            | 44.366   | 41.957   | 34.699   |
| 180                         | 51.470            | 48.029   | 43.323   | 36.872   |

Se observa que la capacidad máxima de biosorción disminuyó al aumentar la temperatura, lo que concuerda con los parámetros termodinámicos.

Los valores negativos del cambio en la energía libre de Gibbs demostraron que el proceso fue espontáneo en todos los casos, y los valores negativos del cambio en

la entropía indican que la distribución del  $Pb^{2+}$  en la fase acuosa es más caótica que la del presente en el biosorbente (Huang *et al.*, 2009 [32]).

Por otro lado, el proceso de biosorción de  $Cr^{3+}$  con levadura residual de cerveza fue endotérmico, como se puede observar en la Figura 5.5 y la Figura 5.6.

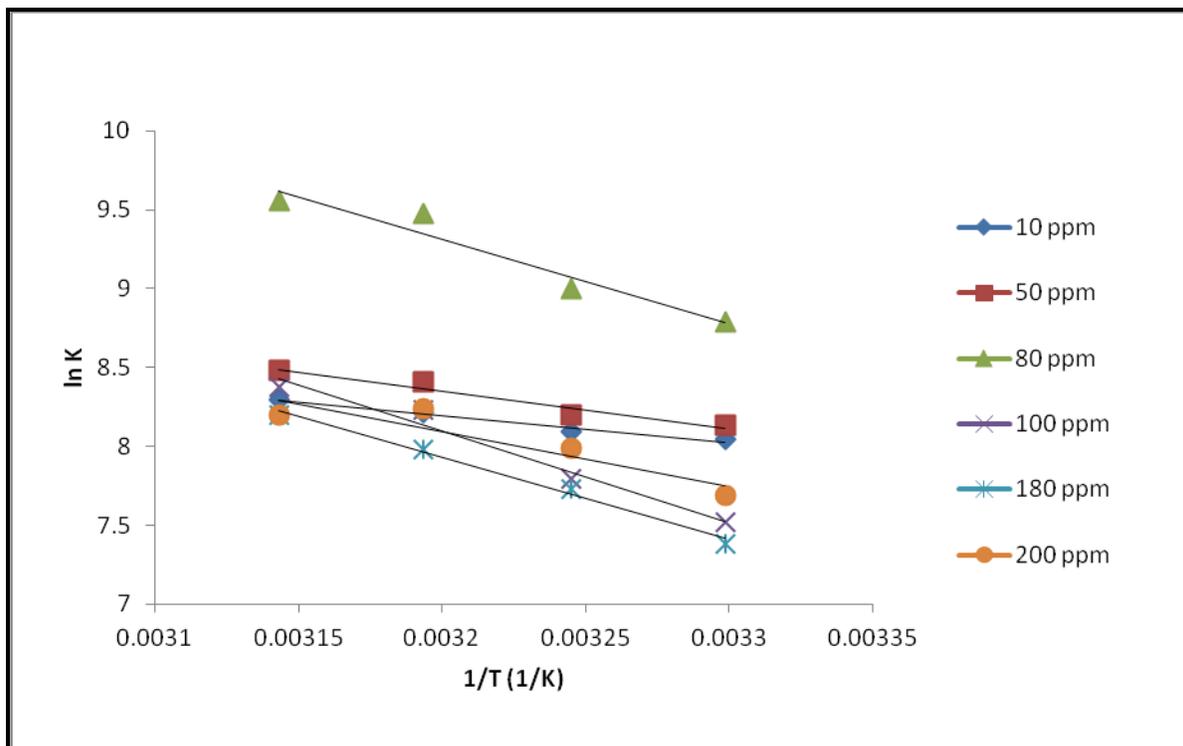


Figura 5.7 Influencia de la temperatura en la biosorción de  $Cr^{3+}$  con levadura residual de cerveza.

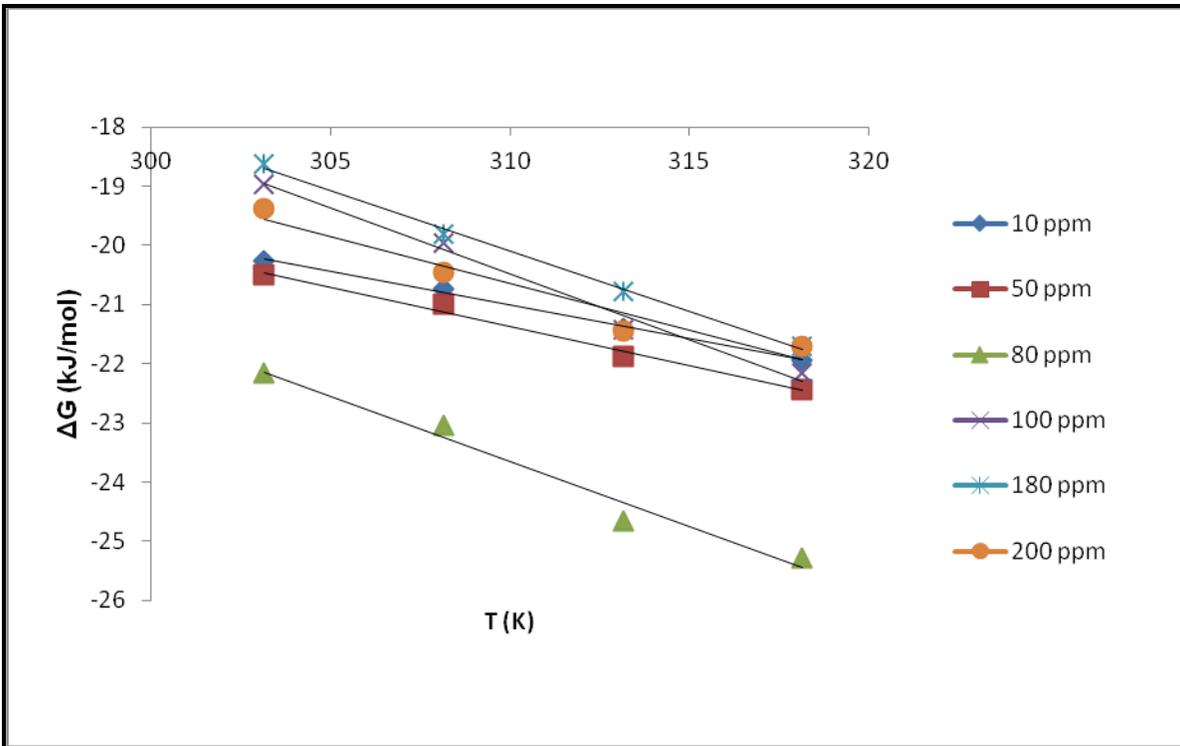


Figura 5.8 Cambio en la energía libre de Gibbs con respecto de la temperatura en la biosorción de  $\text{Cr}^{3+}$  con levadura residual de cerveza.

Al ser las pendientes de las rectas negativas, los valores de  $\Delta H$  son positivos de acuerdo a la Ecuación 4.5. Además, la capacidad de adsorción de  $\text{Cr}^{3+}$  en la levadura residual de cerveza se incrementó conforme se aumentó la temperatura.

Resultados similares se obtuvieron en la investigación realizada por Wu *et al.* en el 2011 [2], en la que se estudió la biosorción de  $\text{Cr(VI)}$  con *Saccharomyces cerevisiae*.

El hecho de que el proceso sea endotérmico indica que se está llevando a cabo principalmente por quimisorción, y no por atracción electrostática como en el caso del  $\text{Pb}^{2+}$ .

El proceso fue de naturaleza espontánea para todas las concentraciones iniciales, y los valores positivos de cambio en la entropía son un reflejo de la afinidad de la levadura residual con el  $\text{Cr}^{3+}$  (Wu *et al.*, 2011 [2]).

Tabla 5.7 Parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de  $\text{Cr}^{3+}$  con levadura residual de cerveza.

| Concentración inicial (ppm) | $\Delta G$ (kJ/mol) |          |          |          | $\Delta S$ (J/mol K) | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|-----------------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------------------|---------------------|
|                             | 303.15 K            | 308.15 K | 313.15 K | 318.15 K |                      |                     |
| 10                          | -20.269             | -20.730  | -21.392  | -21.938  | 113                  | 14.1                |
| 50                          | -20.505             | -20.997  | -21.886  | -22.429  | 133                  | 19.9                |
| 80                          | -22.152             | -23.051  | -24.664  | -25.286  | 221                  | 44.8                |
| 100                         | -18.956             | -19.960  | -21.429  | -22.162  | 222                  | 48.3                |
| 180                         | -18.612             | -19.809  | -20.774  | -21.694  | 205                  | 43.3                |
| 200                         | -19.371             | -20.459  | -21.439  | -21.694  | 160                  | 29.0                |

Tabla 5.8 Capacidades de biosorción de  $\text{Cr}^{3+}$  con levadura residual de cerveza a diferentes temperaturas.

| Concentración inicial (ppm) | $q_{max}$ (mg/gr) |          |          |          |
|-----------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
|                             | 303.15 K          | 308.15 K | 313.15 K | 318.15 K |
| 10                          | 10.748            | 10.876   | 11.187   | 11.363   |
| 50                          | 49.197            | 49.068   | 51.174   | 51.838   |
| 80                          | 80.478            | 82.529   | 86.119   | 86.632   |
| 100                         | 70.831            | 77.242   | 86.216   | 88.780   |
| 180                         | 111.364           | 125.466  | 134.440  | 181.964  |
| 200                         | 158.887           | 172.990  | 183.246  | 181.964  |

## 5 CONCLUSIONES

El modelo de Langmuir se ajustó a los datos experimentales de biosorción de  $Pb^{2+}$  mejor que el modelo de Freundlich, lo que sugiere que el proceso se está llevando a cabo en una monocapa.

Los grupos funcionales de la pared de la levadura residual que intervienen en el proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  son  $-OH$ ,  $N-H$ ,  $C=O$  y  $P=O$ .

El proceso de biosorción de  $Pb^{2+}$  con levadura residual de cerveza resultó exotérmico y espontáneo, lo que sugiere que el principal mecanismo de adsorción es atracción electrostática.

El proceso de biosorción de  $Cr^{3+}$  con levadura residual de cerveza fue espontáneo y endotérmico, lo que indica que se llevó a cabo una quimisorción.

## 6 REFERENCIAS

- [1] Katarzyna Chojnacka; Review article: Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications; *Environment International* 2010; 36, 299-307.
- [2] YunHai Wu, Li Jiang, XianMiao Mi, Bin Li, and ShiXun Feng; Equilibrium, kinetics and thermodynamics study on biosorption of Cr(VI) by fresh biomass of *Saccharomyces cerevisiae*; *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28(3), 895-901.
- [3] Shaik Basha and Bhavanath Jha; Estimation of Isotherm Parameters for Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto Brown Seaweed, *Lobophora variegata*; *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 449-455.
- [4] Shaik Basha, Z. V. P. Murthy, and B. Jha; Sorption of Hg(II) from Aqueous Solutions onto *Carica papaya*: Application of Isotherms; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 980-986.
- [5] Ramiro J.E. Martins, Rosana Pardo, Rui A.R. Boaventura; Cadmium(II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness; *Water Research* 2004, 38, 693-699.
- [6] Shaik Basha, Z.V.P. Murthy, and B. Jha; Removal of Cu(II) and Ni(II) from Industrial Effluents by Brown Seaweed, *Cystoseira indica*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 961, 975.
- [7] Bohumil Volesky; Sorption and Biosorption; Primera edición; Editorial McGill University; Montreal, Canadá, 2003; ISBN: 0-9732983-0-8; pp. 1, 3, 7, 10, 14-15, 17, 29, 35-46, 48, 59-60, 72, 88-89, 91-93, 97-99, 103-106.
- [8] Vishal Mishra, Chandrajit Balomajumder, Vijay Kumar Agarwal; Biosorption of Zn (II) onto the Surface of Non-living Biomasses: A Comparative Study of Adsorbent Particle Size and Removal Capacity of Three Different Biomasses; *Water Air Soil Pollut* 2010, 211:489-500.
- [9] Cristina M. Monteiro, Paula M. L. Castro, F. Xavier Malcasa; Biosorption of zinc ions from aqueous solution by the microalga *Scenedesmus obliquus*; *Environ Chem Lett* 2011, 9:169-176.
- [10] Tae-Young Kim, Sun-Kyu Park, Sung-Yong Cho, Hwan-Beom Kim, Yong Kang, Sang-Done Kim, and Seung-Jai Kim; Adsorption of Heavy Metals by Brewery Biomass; *Korean J. Chem. Eng.* 2005, 22(1), 91-98.
- [11] Ling-zhi Huang, Guang-ming Zeng, Dan-lian Huang, Li-feng Li, Chun-yan Du, Ling Zhang; Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution onto *Hydrilla verticillata*; *Environ Earth Sci* 2010, 60:1683-1691.

- [12] Fengyu Zan, Shouliang Huo, Beidou Xi, Xiulan Zhao; Biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on immobilized *Saccharomyces cerevisiae*; Front. Environ. Sci. Engin. China 2009.
- [13] Vanessa Murphy, Helen Hughes, Peter McLoughlin; Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae; WATER RESEARCH 2007, 41, 731-740.
- [14] Lina Agouborde, Rodrigo Navia; Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes; Journal of Hazardous Materials 2009, 167, 536-544.
- [15] B. Volesky and Z.R. Holan; Review: Biosorption of Heavy Metals; Biotechnol. Prog. 1995, 11, 235-250.
- [16] Baird, Colin; Química ambiental; Segunda edición, Editorial Reverté; España, 2001; ISBN: 84-291-7902-X; pp. 391-394, 415-416, 419-420, 422.
- [17] Liping Deng, Yingying Su, Hua Su, Xinting Wang, Xiaobin Zhu; Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects; Adsorption 2006, 12:267-277.
- [18] Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- [19] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- [20] P. Lodeiro, J. L. Barriada, R. Herrero, M. E. Sastre de Vicente; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies; Environmental Pollution 2006, 142, 264-273.
- [21] S.H. Hasan, B.N. Bhattacharjee, D. Ranjan and M. Talat; Biosorption of Cd (II) from Water Using *Citrobacter koseri*; Biomed 2008, 21, 833-837.
- [22] Yeoung-Sang Yun, Donghee Park, Jong Moon Park, and Bohumil Volesky; Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass; Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 4353-4358.
- [23] V. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin; Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass; Chemosphere 2008, 70, 1128-1134.

- [24] Qian Yao, Hua Zhang, Jun Wu, Liming Shao, Pinjing He; Biosorption of Cr(III) from aqueous solution by freeze-dried activated sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies; *Front. Environ. Sci. Engin. China* 2010, 4(3), 286-294.
- [25] George P. Gallios, Miroslava Vaclavikova; Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study; *Environ Chem Lett* 2008, 6:235-240.
- [26] Ping Xin Sheng, Yen-Peng Ting, J. Paul Chen; Biosorption of Heavy Metal Ions (Pb, Cu, and Cd) from Aqueous Solutions by the Marine Alga *Sargassum sp.* in Single- and Multiple-Metal Systems; *Ind. Eng. Chem.* 2007, 46, 2438-2444.
- [27] Prasert Pavasant, Ronbanchob Apiratikul, Vimongrat Sungkhum, Prateep Suthiparinyanont, Suraphong Wattanachira, Taha F. Marhaba; Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*; *Bioresource Technology* 2006, 97, 2321-2329.
- [28] Gulay Bayramoglu, M. Yakup Arica; Preparation of a Composite Biosorbent Using *Scenedesmus quadricauda* Biomass and Alginate/Polyvinyl Alcohol for Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Studies; *Water Air Soil Pollut* 2011, 221:391-403.y
- [29] Zhang Dan, Gao Jianwei, Gao Tingyan, Ying Yigao, Chen Hong; Biosorption of Cu(II) and Pb(II) by *Auricularia polytricha*; *Wuhan University Journal of Natural Science* 2007, 12, 755-761.
- [30] Xiong Chun-hua, Feng Yu-jie, Yao Cai-ping; Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  on macroporous weak acid adsorbent resin from aqueous solutions: Batch and column studies; *J. Cent. South Univ. Technol.* 2009, 16:0569-0574.
- [31] B. Southichak, K. Nakano, M. Nomura, N. Chiba and O. Nishimura; Differences in adsorption mechanisms of heavy metal by two different plant biomasses: reed and brown seaweed; *Water Science & Technology –WST* 2009.
- [32] Ling-zhi Huang, Guang-ming Zeng, Dan-lian Huang, Li-feng Li, Peng-mian Huang, Chang-bin Xia; Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto *Hydrilla verticillata*; *Biodegradation* 2009, 20:651-660.
- [33] Chen Can, Wang Jianlong; Investigating the interaction mechanism between zinc and *Saccharomyces cerevisiae* using combined SEM-EDX and XAFS; *Appl Microbiol Biotechnol* 2008, 79:293-299.
- [34] Rémi Pradelles, Herve Alexandre, Anne Ortiz-Julien, and David Chassagne; Effects of Yeast Cell-Wall Characteristics on 4-Ethylphenol Sorption Capacity in Model Wine; *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 11854-11861.

[35] Peter N. Lipke and Rafael Ovalle; MINIREVIEW Cell Wall Architecture in Yeast: New Structure and New Challenges; Journal of Bacteriology 1998, 180: 3735-3740.

[36] Thomas A. Davis, Bohumil Volesky, Alfonso Mucci; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae; Water Research 2003, 37, 4311-4330.

[37] Leonardo T. Salgado, Leonardo R. Andrade, and Gilberto M. Amado Filho; Localization of specific monosaccharides in cells of the Brown alga *Padina gymnospora* and the relation to heavy-metal accumulation; Protoplasma 2005, 225: 123-128.

[38] Andrea Désirée Holtkamp, Svenja Kelly, Roland Ulber, Siegmund Lang; Fucoidans and fucoidanases-focus on techniques for molecular structure elucidation and modification of marine polysaccharides; Appl Microbial Biotechnol 2009, 82:1-11.

[39] Uma M. K. Nagpal, Ashok V. Bankar, Namdeo J. Pawar, Balu P. Kapadnis, Smita S. Zinjarde; Equilibrium and Kinetic Studies on Biosorption of Heavy Metals by Leaf Powder of Paper Mulberry (*Broussonetia papyrifera*); Water Air Soil Pollut 2011, 215:177-188.

[40] Michael T. Madigan, Jhon M. Martinko, Jack Parker; Brock. Biología de los microorganismos; Décima edición; Pearson Education; Montreal, Madrid, 2004; ISBN: 84-205-3679-2; pp.