



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA
UNIDAD ACADÉMICA CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD
CARRERA DE INGENIERÍA EN ALIMENTOS

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA EN ALIMENTOS**

T E M A:

**“CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CÁSCARA
DE BANANO MADURO EN POLVO”**

AUTORA:

PAOLA ELIZABETH RIOS ELIZALDE

TUTOR:

DR. HUGO ROMERO BONILLA, Mg. Sc.

MACHALA - EL ORO – ECUADOR

2014

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORÍA

Yo Paola Elizabeth Ríos Elizalde, con cédula de identidad 0705343317, egresado de la Carrera de Ingeniería en Alimentos de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala, responsable del Presente Trabajo de Titulación titulado “CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CASCARA DE BANANO MADURO EN POLVO”, Certifico que la responsabilidad de la investigación, resultados y conclusiones del presente trabajo pertenecen exclusivamente a mi autoría; una vez que ha sido aprobada por mi Tribunal de Sustentación autorizando su presentación. Deslindo a la Universidad Técnica de Machala de cualquier delito de plagio y cedo mis derechos de Autora a la Universidad Técnica de Machala para ella proceda a darle el uso que crea conveniente.

Paola Elizabeth Ríos Elizalde

C.I. 0705343317

AUTORA

CERTIFICACIÓN

El presente Trabajo de Titulación **“CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CASCARA DE BANANO MADURO EN POLVO”**, realizado por la autora Srta. Paola Elizabeth Ríos Elizalde, egresada de la carrera de Ingeniería en Alimentos, ha sido prolijamente dirigido y revisado, por lo tanto autorizo su presentación previa a la obtención del título de Ingeniera en Alimentos.

Dr. Hugo Romero Bonilla, Mg. Sc.

TUTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN

RESPONSABILIDAD

El presente trabajo de Titulación: resultados, conclusiones y recomendaciones son de responsabilidad única y exclusiva de la autora.

Paola Elizabeth Ríos Elizalde

AUTORA

DEDICATORIA

A Dios por derramar sus bendiciones sobre mí y llenarme de su fuerza para vencer todos los obstáculos desde el principio de mi vida.

A mi Mamita Flor Elizalde por todo el esfuerzo y sacrificio para brindarme todo el amor, la comprensión, el apoyo incondicional y la confianza en cada momento de mi vida y sobre todo en mis estudios Universitarios, por ser la amiga y compañera que me ha ayudado a crecer, gracias por la paciencia que has tenido, por tus cuidados, por los regaños que me merecía y me ayudaron a ser mejor cada día.

Gracias Mamita por estar al pendiente durante toda esta etapa de mi vida.

Paola Elizabeth Ríos Elizalde

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser guía espiritual y permitirme culminar ésta etapa de mi vida.

A mis padres Flor Elizalde y Pablo Ríos, quienes me brindaron su ayuda y me guiaron en el transcurso de mi carrera logrando alcanzar un objetivo más en mi vida.

A la Universidad Técnica de Machala y a la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud pilar fundamental del desarrollo personal y profesional. De manera muy especial al Dr. Hugo Romero Bonilla, Tutor de trabajo de Titulación, quién compartió sus conocimientos y me guio en el desarrollo y culminación de mi tesis.

Al Ing. Humberto Ayala, por su amistad y asesoramiento con sugerencias y consejos brindados en el transcurso de la investigación

A mis profesores, gracias por su tiempo, por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional, y a todas las personas que de una u otra manera me ayudaron para lograr mi meta propuesta.

LA AUTORA

ÍNDICE

CESION DE DERECHOS DE AUTORIA	ii
CERTIFICACIÓN	iii
RESPONSABILIDAD	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
RESUMEN	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
PROBLEMA	2
OBJETIVOS.....	2
Objetivo General	2
Objetivos Específicos.....	3
PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN	3
VARIABLES.....	3
Variable Dependiente.....	3
Variables Independientes	3
HIPÓTESIS	3
1. REVISIÓN DE LITERATURA	4
1.1. BIOADSORCIÓN	4
1.1.1. Adsorbato (Fase Líquida que Contiene Metales).....	5
1.1.2. Adsorbente (Cascara de Banano Maduro en Polvo).....	5
1.2. MECANISMOS DE BIOADSORCIÓN.. ..	5

1.2.1.	Intercambio Iónico.....	6
1.2.2.	Adsorción.....	6
1.2.3.	Microprecipitación.....	7
1.3.	GRUPOS FUNCIONALES QUE INTERVIENEN EN LA BIOADSORCIÓN.....	7
1.4.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN.....	7
1.5.	TIPOS DE BIOADSORCIÓN.....	9
1.5.1.	Fisorción.....	9
1.5.1.1.	Características de la Fisorción.....	9
1.5.2.	Quimisorción.....	10
1.5.2.1.	Características de la Quimisorción.....	10
1.5.	LA BIOADSORCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS.....	11
1.5.1.	Ventajas de la Bioadsorción.....	12
1.5.2.	Desventajas de la Bioadsorción.....	12
1.6.	PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN.....	13
1.6.1.	Influencia del pH en la Bioadsorción.....	13
1.6.2.	Tiempo de Equilibrio en la bioadsorción.....	14
1.6.3.	Efecto de la Dosis de Adsorbente en la Bioadsorción.....	14
1.7.	FACTORES QUE AFECTAN A LA BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS.....	14
1.7.1.	Tipo de Material Bioadsorbente.....	15
1.7.2.	Tamaño de Partícula.....	16
1.7.3.	Tipo de Metal.....	16

1.7.4.	pH de la Disolución.....	16
1.7.5.	Fuerza Iónica de la Disolución.....	17
1.7.6.	Presencia de Otros Metales Pesados en la Disolución.....	18
1.7.7.	Presencia de Agentes Complejantes.....	18
1.7.8.	Tiempo de Contacto.....	19
1.7.9.	Temperatura.....	19
1.8.	ISOTERMAS DE BIOADSORCIÓN.....	19
1.8.1.	Clasificación General de las Isotermas.....	20
1.8.1.1.	Isotermas de Adsorción en un Sistema Sólido-Gas.....	21
1.8.1.2.	Isotermas de Adsorción en un Sistema Sólido-Líquido.....	23
1.9.	Cinética de la Bioadsorción.....	31
1.9.1.	Etapas Cinéticas de la Bioadsorción.....	32
1.10.	MODELOS UTILIZADOS PARA EXPERIMENTOS DE BIOADSORCIÓN.....	33
1.10.1.	Modelo de Primer Orden Reversible.....	33
1.10.2.	Modelo de Pseudo Segundo Orden.....	34
1.10.3.	Modelo de Elovich.....	34
1.10.4.	Modelo de Difusión Intraparticular.....	35
1.11.	MATERIAL BIOADSORBENTE.....	35
1.11.1.	Tipos de Material Bioadsorbente.....	36
1.11.2.	Preparación del Material Bioadsorbente.....	37
1.11.2.1.	Descripción del Proceso.....	38
1.12.	CASCARA DE BANANO.....	38
1.12.1.	Generalidades.....	38

1.12.2.	Composición Química de la Cáscara del Banano.....	40
1.13.	METALES PESADOS.....	42
1.13.1.	Importancia del Análisis de los Metales Pesados.....	44
1.13.2.	Retención y Eliminación de Metales Pesados en Aguas Contaminadas.....	45
1.14.	MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS.....	47
1.14.1.	Procesos Físicos.....	47
1.14.2.	Procesos Químicos.....	47
1.14.3.	Procesos Biológicos.....	48
1.15.	ARSÉNICO.....	48
1.15.1.	Biomasa Usada para la Remoción de Arsénico.....	52
1.16.	CUANTIFICACION DE ARSÉNICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	54
1.16.1.	Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS) y de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (HG-AFS).....	55
1.16.2.	Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS).....	55
1.16.3.	Plasma con Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS).....	55
1.17.	MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN.....	56
1.17.1.	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	56
1.17.2.	Oxígeno Disuelto.....	56
1.17.3.	pH.....	57
1.18.	EFFECTOS DEL ARSÉNICO SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE.....	58
1.18.1.	Efectos del Arsenico Sobre la Salud.....	58

1.18.2.	Efectos Ambientales del Arsénico.....	59
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	60
2.1.	LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	60
2.2.	UNIVERSO DE TRABAJO.....	60
2.3.	TIPOS DE MUESTRA.....	60
2.4.	MATERIALES A UTILIZARSE.....	60
2.5.	MÉTODOS.....	61
2.5.1.	Tipo de Investigación.....	61
2.5.2.	Selección de la Muestra.....	61
2.5.3.	Toma de Muestras.....	61
2.5.4.	Preparación de las Muestras.....	61
2.5.5.	Ensayos de Bioadsorción.....	62
2.5.6.	Diseño de la Investigación.....	63
3.	RESULTADOS.....	65
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA (HARINA DE CÁSCARA DE BANANO).....	65
3.2.	DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LA HARINA DE CÁSCARA DE BANANO MADURO, MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO.....	66
3.3.	DETERMINACIÓN DEL pH DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO.....	68
3.4.	DETERMINACIÓN DEL OXÍGENO DISUELTOS DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO.....	69
3.5.	DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO.....	70
3.6.	PORCENTAJE DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO.....	71

3.7.	CINÉTICA DE LA BIOSORCIÓN	72
3.7.1.	Isotermas de Adsorción de Arsénico a Partir de la Harina de Cáscara de Banano Maduro	72
3.8.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO	73
3.9.	DIAGRAMA DE CAJA Y BIGOTES	74
3.10.	PRUEBAS DE HIPÓTESIS	75
4.	CONCLUSIONES	77
5.	RECOMENDACIONES	79
6.	BIBLIOGRAFÍA	80
	ANEXOS	85

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó la biosorción de Arsénico realizado por biomasa de cáscara de banano maduro producto del desecho de la empresa ecuatoriana CONFOCO S.A. El objetivo general fue evaluar la capacidad de biosorción de la harina cáscara de banano maduro (HCBM) para la eliminación de metales pesados y el porcentaje de remoción de dichos metales. Se variaron 2 parámetros: tamaño de partícula de la biomasa (0,400 mm y 841 μm) y cantidad de biomasa absorbente (4, 8, 12 y 16 g/L). El estudio consistió en colocar diferentes concentraciones de HCBM con diferentes tamaños de partícula en soluciones de 50 ppm de Arsénico. Durante el proceso se midió el pH cada 8 horas. El proceso de bioadsorción se lo llevó a cabo en reactores discontinuos agitados, con el objetivo de determinar los factores que influyen en la adsorción de los metales en estudio. Adicionalmente se utilizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes en la HCBM, capaces de enlazar los metales pesados. Los resultados muestran un máximo porcentaje de bioadsorción de $95,5 \% \pm 1,75$ de arsénico. El análisis estadístico nos muestra que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) en la biosorción de arsénico con diferentes concentraciones de biomasa, a mayor concentración de bioadsorbente mayor % de biosorción de arsénico; el pH ligeramente ácido (6.9 y 5.4), favorece la adsorción, ya que el grado de protonación de la superficie aumenta y en consecuencia también aumenta la adsorción de los metales pesados (SELVI K. 2001). Los grupos funcionales que estarían participando en la bioadsorción de los metales pesados estudiados son carboxil, carbonil, sulfidril, fosfato e hidroxil.

Palabras clave: biomasa, biosorción, cáscara banano, arsénico, grupos funcionales.

ABSTRACT

In this study Arsenic biosorption conducted by biomass ripe banana peel waste product of Ecuadorian company Confoco investigated SA The overall objective was to evaluate the ability of biosorption Peel ripe banana flour (HCBM) for removal of heavy metals and the percentage removal of these metals. Particle size of the biomass (0,400 mm and 841 mm) and amount of absorbent biomass (4, 8, 12 and 16 g / L): 2 parameters were varied. The study consisted of placing HCBM different concentrations with different particle sizes in solutions of 50 ppm of arsenic. During the process the pH was measured every 8 hours. The biosorption process took him out in stirred batch reactors, in order to determine the factors that influence the adsorption of the metals studied. Additionally spectroscopy was used for Fourier transform infrared (FTIR) for identifying the functional groups present in HCBM, able to bind the heavy metals. The results show a maximum percentage of biosorption of $95.5\% \pm 1,75$ of arsenic. Statistical analysis shows that there is no significant difference ($p > 0.05$) in the biosorption of arsenic with different concentrations of biomass, the higher the concentration of biosorbent biosorption higher% arsenic; the slightly acid pH (6.9 and 5.4), favors adsorption, as the degree of protonation of the surface increases and consequently also increases the adsorption of heavy metals (SELVI K. 2001). Functional groups which would participate in the biosorption of heavy metals studied are carboxyl, carbonyl, sulfhydryl, phosphate and hydroxyl.

Keywords: biomass, biosorption, banana peel, Arsenic, functional groups.

INTRODUCCIÓN

Nuestro planeta está compuesto por un 97 % de agua salada y solo el 3 % es dulce, de lo cual el 3 % está distribuido en ríos, lagos, acuíferos subterráneos, en la lluvia, pero principalmente se encuentra congelada en los picos de las montañas muy altas y en los polos y solamente el 1 % es agua dulce útil para el consumo humano, este recurso es parte de un ciclo natural continuo, interminable e indispensable para la vida. Sin embargo, se puede contaminar por las actividades humanas y volverse no apta para el consumo humano, animal y riego de cultivos destinados a la alimentación e, incluso, volverse nociva para los seres vivos que la utilizan. La contaminación del agua es un problema que se da en todos los niveles y lugares del mundo, y está muy relacionado con la contaminación del suelo, aire y con el modo en que el hombre utiliza los recursos de la Tierra.

El agua es un recurso natural indispensable para la vida. Constituye una necesidad primordial para la salud, por ello debe considerarse uno de los derechos humanos básicos.

En las sociedades actuales el agua se ha convertido en un bien muy preciado, debido a la escasez, es un sustento de la vida y además el desarrollo económico está supeditado a la disponibilidad de agua.

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación. Pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de residuos: pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc.

La degradación de las aguas viene de antiguo pero ha sido en este siglo cuando se ha extendido este problema a ríos y mares de todo el mundo. Debido a esto, el cuidado del agua se ha convertido en la prioridad de las nuevas generaciones con el objetivo de mantener una calidad de vida adecuada. El consumo de agua en el mundo aumentó seis veces entre 1900 y 1995 más del doble de la tasa de crecimiento de la población y continúa aumentando a medida que incrementa tanto la demanda doméstica como industrial (Kirby, 2004). Unos 2.800,00 millones de personas viven sujetas a algún tipo de falta de agua y se pronostica que para el 2025, dos tercios de la población se verá afectada, de ellos 1.800,00 millones se enfrentarán a una falta drástica (Hurtado, 2007).

PROBLEMA

Nuestro país produce 3,9 millones de toneladas de banano anual, convirtiéndose en el primer exportador y segundo productor de banano en el mundo. La sobreproducción de banano y las estrictas normas de calidad en los mercados internacionales han provocado un excedente de fruta de desecho. Una de las alternativas que se ha buscado para aprovechar este desecho es la producción de puré de banano. Este es un proceso que genera una cantidad considerable de cáscara de banano maduro, la cual se convierte en contaminante ambiental si no es aprovechada causando daño al medio ambiente que en la actualidad es una problemática mundial. En base a la existencia de una cantidad considerable de cascara de banano maduro esta investigación se orienta a aprovechar el desecho y utilizarlo como adsorbente para retener arsénico presente en aguas residuales.

La presencia de los metales pesados en efluentes líquidos industriales y en corrientes naturales se ha convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de la salud pública.

El aumento de la contaminación ambiental como consecuencia de la creciente minería es motivo de preocupación. En este sentido la bioadsorción surge como una alternativa tecnológica para el tratamiento de este tipo de aguas contaminadas, cuando los iones metálicos se encuentran presentes a bajas concentraciones. En el desarrollo de esta investigación se abordará la bioadsorción como alternativa de solución utilizando como precursor un residuo típico regional de bajo costo y de fácil consecución como lo es la cáscara de banano maduro.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la cinética de bioadsorción de arsénico utilizando como adsorbente la cáscara de banano maduro en polvo.

Objetivos Específicos

- Remover arsénico presente en soluciones de concentraciones conocidas, utilizadas como modelo de aguas sintéticas con bajas concentraciones de este metal.
- Determinar la cinética del proceso.
- Determinar los parámetros físicos-químicos del proceso tales como: pH, Oxígeno Disuelto, DQO.

PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

- ¿Cómo se determina la bioadsorción de arsénico usando como adsorbente cascara de banano maduro en polvo?
- ¿Se puede remover arsénico de aguas contaminadas usando cáscara de banano?
- ¿Qué modelo será el adecuado para determinar la velocidad de reacción del proceso?
- ¿Cuál es la cinética de reacción en el proceso de bioadsorción de arsénico?
- ¿Qué parámetros físicos químicos intervienen en el proceso de bioadsorción?

VARIABLES

Variable Dependiente

- % Adsorción de arsénico

VARIABLES Independientes

- Tamaño de partícula (μm)
- Concentración de cáscara de banano en polvo (mg/L).

HIPÓTESIS

Los diferentes tratamientos (tamaño de partícula, concentración de cáscara de banano en polvo) aplicados al proceso de remoción influyen en la bioadsorción de arsénico, siendo uno de ellos el óptimo.

1. REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. BIOADSORCIÓN

La bioadsorción es un proceso de adsorción que consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Existen variables que ejercen influencia en la capacidad de adsorción durante el proceso, entre las que se deben mencionar: la relación adsorbente/disolución, el tamaño de partícula y el pH (Vargas, Cabañas, Gamboa, & Dominguez, 2009).

El proceso de bioadsorción implica una fase sólida -biomasa- (sorbente o adsorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas (adsorbatos) que van a ser retenidas por el sólido. Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido. El uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de metales es más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones. No obstante lo anterior, se deben tener en cuenta los inconvenientes que este proceso conlleva tales como: una rápida saturación del sólido, alta sensibilidad hacia los cambios de pH, y el hecho que el estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, entre otros. (Pinzón & Vera, 2009)

Los primeros intentos en el campo de la bioadsorción se atribuyen a Adams y Holmes (1935) (Pinzón & Vera, 2009) . Estos investigadores describieron la eliminación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por resinas de tanino.

1.1.1. Adsorbato (Fase Líquida que Contiene Metales)

Sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente: el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente por un proceso de adsorción.

1.1.2. Adsorbente (Cascara de Banano Maduro en Polvo)

Un sólido que tiene la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas. Se caracterizan por una alta superficie específica y por su inercia química frente al medio en el que se van a utilizar.

1.2. MECANISMOS DE BIOADSORCIÓN

El mecanismo de la biosorción depende de los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa, de la naturaleza del metal, y de la matriz alrededor de las especies biosorbentes. La temperatura, el pH, la concentración inicial del metal, y la dosis de la biomasa son factores determinantes en la biosorción (Eggs, Salvarezza, Azario, Fernández, & García, 2012).

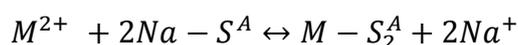
La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que los contaminantes sean capturadas. Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso de la sustancia a ser retenida y del material sorbente. En muchas ocasiones no son fáciles de explicar los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción. El proceso continua hasta que se alcanza el equilibrio (Ramon, 2010).

La unión del metal a la biomasa, atribuida a intercambio iónico/adsorción/complejación/microprecipitación/cristalización en la pared celular, ocurre principalmente por unión física (fuerzas de London y/o de Van der Waals) o por unión química (iónica o covalente) entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, el mecanismo exacto de adsorción no ha sido totalmente establecido hasta el momento.

Debido a la complejidad de los bioadsorbentes, la retención de los metales se produce por la coexistencia de procesos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación (Volesky, 2003).

1.2.1. Intercambio Iónico

El intercambio iónico consiste en la sustitución de iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran en el seno de la disolución. Este intercambio está gobernado por una reacción química reversible y estequiométrica. El equilibrio de intercambio catiónico puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma en el caso de un sólido con iones sodio en su estructura:



Donde M^{2+} representa el catión metálico y S^A representa un centro aniónico monovalente de la estructura del sólido.

1.2.2. Adsorción

La adsorción es la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue entre adsorción física o fisorción, en la que la especie adsorbida mantiene su forma química original y en la que intervienen atracciones de tipo electrostático y fuerzas de van der Waals; y la adsorción de tipo químico o quimisorción, en la que la especie adsorbida cambia de forma química como consecuencia de su interacción con el sólido. En general, en la adsorción física, la velocidad del proceso global está controlada por las etapas de transferencia de materia, ya que la retención es casi instantánea porque únicamente depende de la frecuencia de colisión y de la orientación de las moléculas. En cambio, si la adsorción es de tipo químico, lo cual implica la formación de enlaces, la etapa de la reacción química puede ser lenta y llegar a controlar el proceso (Seader & Henley, 2006)

La adsorción física no es específica y las fuerzas de atracción entre el adsorbato y la superficie del sólido son relativamente débiles. Su energía de activación es menor que en la adsorción química. El aumento de la temperatura afecta negativamente a este tipo de adsorción.

La adsorción química es específica y las fuerzas de atracción son de mayor magnitud que en la adsorción física. Las moléculas adsorbidas químicamente están unidas a la

superficie del adsorbente por fuerzas similares a las que mantienen unidos a los átomos en las moléculas.

1.2.3. Microprecipitación

Consiste en la precipitación del metal sobre la superficie del sólido como consecuencia de un cambio en las condiciones locales como pueden ser los cambios de pH localizados ocasionados por la propia presencia de la superficie del sólido. Si se desea estudiar únicamente el proceso de adsorción, debe controlarse que no se superen los límites de solubilidad de los metales incluso a nivel local, ya que la microprecipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de bioadsorción del material. En cambio, desde el punto de vista de la aplicación industrial de la tecnología de bioadsorción, la aparición de la microprecipitación puede tener un efecto beneficioso al aumentar la eficacia de eliminación, aumentando el rendimiento de la operación.

1.3. GRUPOS FUNCIONALES QUE INTERVIENEN EN LA BIOADSORCIÓN

La bioadsorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los biosorbentes.

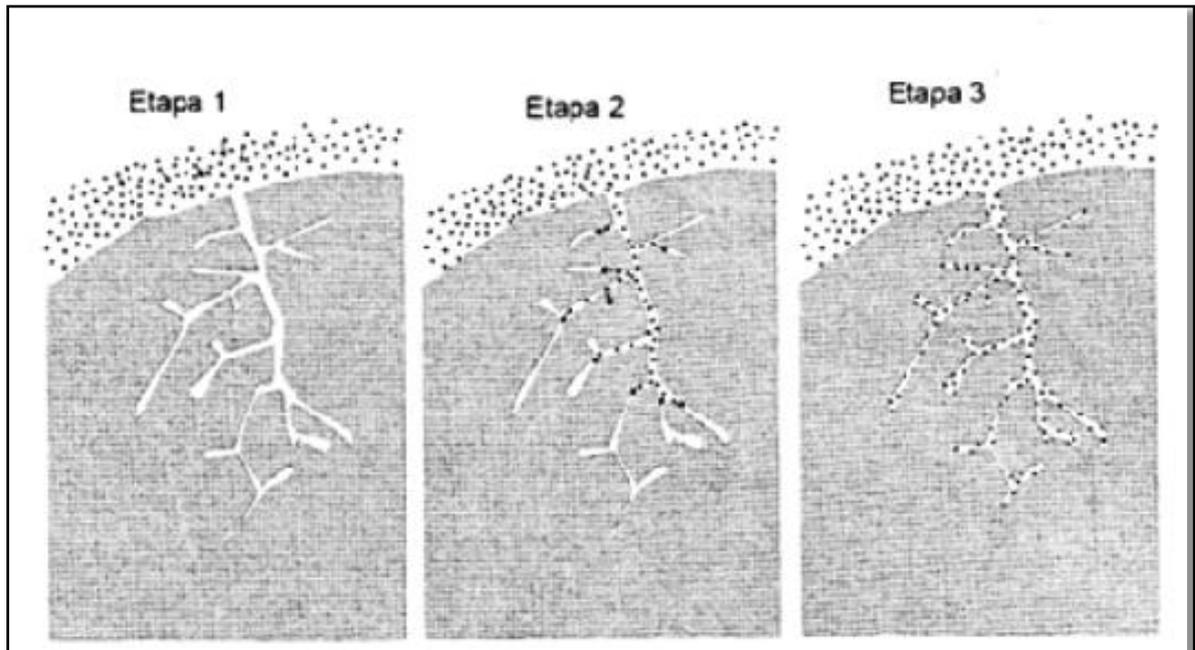
Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos de los carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Tapia N. , 2002).

En la literatura se han encontrado diferentes grupos funcionales presentes en diversos bioadsorbentes, como carboxil, carbonil, sulfidril, fosfato e hidroxil, grupos que pueden contribuir a enlazar el contaminante (CAI Junxiong, 2009).

1.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN.

El proceso de adsorción se da en una serie de etapas sucesivas como se muestra en la figura 1.

Figura 1: Etapas del proceso de adsorción.



Fuente: (Paredes, 2011)

Etapa 1. Difusión externa.

El adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido, para lograrlo, debe vencer la resistencia de una fina capa acumulada alrededor del adsorbente (interface sólido-fluido).

Etapa 2. Difusión interna.

Debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.

Etapa 3. La adsorción del adsorbato.

En esta etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.

1.5. TIPOS DE BIOADSORCIÓN

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos comportamientos límites, denominados fisisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

1.5.1. Fisisorción

Es la adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals. Se conoce como fuerzas de Van der Waals el conjunto de interacciones electrostáticas o el conjunto de fuerzas que se establecen entre moléculas o átomos y que no se pueden considerar ni como enlaces covalente ni como enlace puramente iónico, entre ellos se puede citar las interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo, fuerzas de atracción o de dispersión de London y las fuerzas de repulsión de Van der Waals. La adsorción con estas fuerzas no altera la naturaleza química de la especie adsorbida. Es un fenómeno más general y menos específico. La adsorción de la mayoría de sustancias orgánicas en el agua con carbón activo es de naturaleza física.

La adsorción física, en general, predomina a temperatura baja, y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja, es decir, el adsorbato no está adherido fuertemente al adsorbente como en el caso de la adsorción química donde necesita unas elevadas energías de adsorción debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente. (Driss, 2010)

Las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisisorción (Cruz, 2014)

1.5.1.1. Características de la Fisisorción

1. Es una interacción débil.
2. Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20 - 40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y ΔH°_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.

3. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
4. La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.
5. La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra.

1.5.2. Quimisorción

La quimisorción, o adsorción activa se produce cuando la especie adsorbida sufre una transformación o una modificación debida a las interacciones químicas con el adsorbente, más o menos intensa. La adsorción queda restringida a una monocapa con necesidad de energía de activación mayor que en el caso de la fisisorción, esta energía es necesaria para las modificaciones químicas de la especie absorbida, el orden de los enlaces químicos establecidos debido a que el adsorbente forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La interacción química entre el adsorbente y el adsorbato viene favorecida por una temperatura más elevada, debido a que las reacciones químicas tienen lugar más rápidamente a temperaturas elevadas que a temperaturas más bajas (Driss, 2010).

1.5.2.1. Características de la Quimisorción

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios (Avalos & Chalé, 2006).

Tabla 1: Diferencias entre fisisorción y quimisorción.

FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
Enlaces débiles. Interacciones de van der Waals.	Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos)
Entalpía de adsorción está entre los 10 y 20 kJ/mol.	Entalpía de adsorción se encuentra entre 40 y 400 kJ/mol.
Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible.	Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible.
La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente.	La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos en la superficie.
Se lleva a cabo en una monocapa o en multicapa.	Se realiza la adsorción en una monocapa.
No existen reacciones superficiales tales como de neutralización, descomposición, etc.	Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reconstrucción, etc.)
El adsorbato mantiene su identidad.	El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor.

Fuente: (Paredes, 2011).

1.5. LA BIOADSORCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Un proceso alternativo a los métodos convencionales de depuración de aguas residuales conteniendo metales pesados es la bioadsorción, que hace referencia a un tipo específico de adsorción, en la que la fase sólida se conoce con el nombre de bioadsorbente. Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico que presentan propiedades tanto de adsorbentes como de intercambiadores de iones, y poseen propiedades que les confieren elevadas capacidades de retención de metales, siendo capaces de disminuir su

concentración en la disolución a niveles de ppb ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) (Volesky, 2001). Es una técnica que puede utilizarse para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales complejas con concentraciones bajas de metales.

1.5.1. Ventajas de la Bioadsorción

Las ventajas más importantes de la bioadsorción frente a otros tratamientos son:

1. Se trata de una tecnología de bajo coste, por el reducido coste de los materiales bioadsorbentes, la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
2. Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja, situación, por otro lado, en la que las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
3. Es posible la regeneración de un gran número de bioadsorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
4. Puede permitir la recuperación del metal tras el proceso de regeneración en el que se obtiene una solución concentrada en el compuesto de interés.
5. Frente a la precipitación, la bioadsorción no genera fangos químicos, y el único residuo del proceso es el bioadsorbente agotado tras sucesivos ciclos de bioadsorción/regeneración.
6. Permite la valorización de residuos que se utilizan como bioadsorbentes. Al emplearse materiales residuales de diversa procedencia sin tratamiento previo, y en especial sin carbonización previa, el impacto ambiental se reduce considerablemente frente al de los adsorbentes tradicionales como los carbones activados.

1.5.2. Desventajas de la Bioadsorción

Los inconvenientes más importantes con los que se enfrenta esta tecnología son los siguientes:

1. Las técnicas convencionales están ampliamente extendidas y son muy conocidas en diversos sectores industriales, lo que dificulta enormemente su sustitución.

2. Las interacciones de los metales de la disolución y de los bioadsorbentes con otros compuestos presentes en las aguas residuales pueden ocasionar cambios en las capacidades de retención, disminuyendo la eficacia del proceso. Por ello, es importante caracterizar adecuadamente las aguas residuales a tratar para evitar interacciones indeseables, y programar adecuadamente los ciclos de operación, para conseguir el máximo aprovechamiento del sistema manteniendo las condiciones de calidad requeridas al efluente.
3. La selección de los materiales bioadsorbentes debe realizarse atendiendo a la disponibilidad de los mismos en cantidad y reducido coste para conseguir una aplicación extendida de la bioadsorción a nivel industrial.

1.6. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN

A continuación se mencionan algunos de los factores que influyen notablemente sobre la adsorción.

1.6.1. Influencia del pH en la Bioadsorción

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Kuyucak & Volesky, 2008). Existen tres vías de influencia del pH en la adsorción del metal:

1. El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente, en este caso los microporos del carbón) podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pKa) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.
2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del carbón activo, podría dañar la estructura (carbón mas quitosano), creando pérdidas significativas de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores.

3. La especiación (formación de nuevas especies) del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Schiewer, 2008) .

1.6.2. Tiempo de Equilibrio en la bioadsorción

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y Freundlich han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción; Aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables.

Para la adsorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzarse una meseta, que no es más que aquel tiempo a partir del cual el adsorbente, por más que se mantenga en contacto con la solución, ya no produce más adsorción (Volesky, 1990).

1.6.3. Efecto de la Dosis de Adsorbente en la Bioadsorción

La cantidad de bioadsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se bioadsorbe, es decir a mayor cantidad de bioadsorbente, obtendremos una mayor bioadsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de bioadsorbente y la concentración de metal, para un óptimo resultado de adsorción.

1.7. FACTORES QUE AFECTAN A LA BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS

La bioadsorción permite el uso de gran variedad de materiales de diferente naturaleza físico-química. Como consecuencia, los mecanismos de interacción entre los metales pesados y los bioadsorbentes son muy variados y, en ocasiones, complejos, como se ha comentado anteriormente. Además, las capacidades de eliminación dependen, no solo del tipo de material bioadsorbente y del soluto, sino también de otros factores que se describen a continuación:

1.7.1. Tipo de Material Bioadsorbente

Se han utilizado materiales muy diferentes como bioadsorbentes, tales como: corteza de árbol (Palma, Freer, & Baeza, 2003), turba (Gabaldon, Marzal, & Alvarez-Hornos, 2006; Gupta, Curran, Hasan, & Ghosh, 2009), diferentes tipos de biomasa (Tunali, Cabuk, & Akar, 2006; Beolchini, Pagnanelli, Toro, & Veglio, 2006) residuo de tabaco (Qui & Aldrich, 2008), algas marinas (Vilar, Botelho, Loureiro, & Boaventura, 2008), Posidonia oceanica (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2008), residuo de café y residuo de uva (Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008), lignina (Guo, Zhang, & Shan, 2008), piel de pomelo (Iqbal, Schiewer, & Cameron, 2009) y pectina de remolacha azucarera (Mata, Blázquez, Ballester, González, & Muñoz, 2009).

La composición y reactividad química de la superficie del bioadsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. En ocasiones se utilizan técnicas de inmovilización y encapsulamiento para conformar materiales que no podrían utilizarse en su estado natural por presentar un tamaño de partícula demasiado pequeño o una inadecuada resistencia.

La caracterización de los centros activos del bioadsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de bioadsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la bioadsorción de metales pesados.

En particular, los grupos ácidos como los carboxílicos y fenólicos pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la disolución es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo ácido (pKa). Asimismo, los grupos amino y amida son neutros cuando están desprotonados y cargados positivamente cuando están protonados; por tanto, éstos atraen aniones si el pH de la disolución es bajo. Algunas de las técnicas más habitualmente utilizadas para la identificación de los grupos funcionales y de los mecanismos de interacción involucrados en la bioadsorción son las valoraciones potenciométricas, la

Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IRTF) y la Difracción de Rayos X (DRX).

1.7.2. Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula del bioadsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula (Malkoc & Nuhoglu, 2006).

1.7.3. Tipo de Metal

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución que, a su vez, da lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere.

Algunos autores han relacionado la diferencia de afinidad de algunos sólidos por ciertos metales con la electronegatividad del metal (Allen & Brown, 1995) o con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal (Corapcioglu & Huang, 1987).

1.7.4. pH de la Disolución

El pH es uno de los factores con mayor influencia sobre la bioadsorción de metales pesados. El valor de pH de la disolución determina no solo la especiación de la superficie del material, en particular el grado de protonación de los grupos funcionales, sino también la química en disolución de los metales (hidrólisis, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos, reacciones redox, precipitación), que afectará a la disponibilidad del metal para la bioadsorción.

Es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema de bioadsorción estudiado, en función, tanto del metal como del bioadsorbente y de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar. En la mayoría de trabajos en los que se ha

estudiado el efecto del pH sobre la retención de metales pesados, se ha observado un aumento de la capacidad de adsorción con el aumento del pH. Por lo que respecta a la química de la disolución, este hecho se ha atribuido a una disminución de los efectos competitivos por los centros activos del material entre los protones y el metal. Por otro lado, los valores de pH demasiado elevados pueden ocasionar la precipitación del metal en la disolución, hecho que debe evitarse durante los experimentos de bioadsorción para no sobrestimar la capacidad de adsorción de los materiales estudiados.

Por lo que respecta al sólido, el efecto del pH sobre la eficacia de la bioadsorción se debe a su influencia sobre la disociación de los grupos funcionales de la superficie del adsorbente, que a su vez modifica la carga eléctrica en la superficie (Delgado, Anselmo, & Novais, 1998). Para caracterizar el comportamiento ácido-base del bioadsorbente, se utiliza el valor del pH en el punto de carga cero (pHZPC, zero point charge pH), que corresponde al valor del pH al cual la densidad de carga superficial del adsorbente es 0 (Dzombak & Morel, 1990). En condiciones de pH de la disolución inferior al pHZPC, $\text{pH} < \text{pHZPC}$, la carga total sobre la superficie del adsorbente será positiva, dificultando la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente. Por el contrario, si el pH de la disolución es superior al pHZPC, $\text{pH} > \text{pHZPC}$, la carga de la superficie del adsorbente es negativa.

1.7.5. Fuerza Iónica de la Disolución

La fuerza iónica de una disolución es función de la concentración de todos los iones presentes en ella, y juega un papel muy importante en la distribución de la carga eléctrica en la interfase sólido-líquido. La distribución de iones alrededor de la superficie del sólido puede explicarse con la Teoría de la Doble Capa eléctrica de Gouy-Chapman. Según esta teoría, la interfase sólido-líquido está formada por dos capas: una capa superficial próxima a la superficie del sólido formada por los iones adsorbidos específicamente, y una capa difusa formada por contraiones que se aproximan a la primera para equilibrar el exceso de carga superficial. La atracción electrostática a la que están sometidos estos iones se opone a la tendencia a difundirse en la dirección de disminución de la concentración. La aparición de estas dos fuerzas opuestas, atracción electrostática y difusión, tiene como resultado la formación de la capa de iones alrededor de las partículas. El exceso de iones sobre la superficie del sólido ocasiona la aparición de una diferencia de potencial electrostático entre el sólido y la disolución,

que es máximo sobre la superficie del sólido y disminuye con la distancia a éste. El aumento de la fuerza iónica de la disolución da lugar a una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial electrostático (Chen & Lin, 2001)

El estrechamiento de la doble capa puede permitir una mayor aproximación de los iones metálicos a la superficie del bioadsorbente que promovería la adsorción. Sin embargo, la presencia de muchos iones distintos en la disolución puede ocasionar la formación de complejos metálicos y la aparición de efectos competitivos, que disminuyan la afinidad del metal por el sólido adsorbente

El efecto de la fuerza iónica sobre el potencial electrostático en la interfase, afecta a la afinidad entre el soluto y el adsorbente.

1.7.6. Presencia de Otros Metales Pesados en la Disolución

La capacidad de retención de los bioadsorbentes puede verse afectada por la presencia de otros metales pesados en la disolución, dependiendo de la diferente afinidad entre las especies iónicas de la disolución y los centros activos del material. Esta diferencia puede ocasionar la aparición de efectos competitivos entre las especies de la disolución y, en consecuencia, una variación de la capacidad de retención de los metales, respecto a su capacidad en disoluciones con un único adsorbato.

1.7.7. Presencia de Agentes Complejantes

La importancia de la presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados radica en el hecho de que modifican la especiación de los metales presentes en la disolución, y, en consecuencia, el proceso de bioadsorción se ve afectado notablemente. Este factor no ha sido ampliamente estudiado y el número de trabajos al respecto es reducido.

Cabe destacar la importancia de este factor en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que existen numerosas industrias que emplean agentes complejantes en su proceso productivo, como las pertenecientes al sector de tratamiento de superficies metálicas.

1.7.8. Tiempo de Contacto

La reacción de bioadsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Sanchis, 2010).

1.7.9. Temperatura

La temperatura a la cual el proceso de bioadsorción tiene lugar influye tanto en la velocidad de bioadsorción como en el grado en que la bioadsorción se produce. La dependencia de la constante de equilibrio aparente de adsorción (K_c) con la temperatura, puede describirse termodinámicamente mediante la ecuación que se describe a continuación (Van Ness & Abbott, 1997)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Donde ΔS^0 representa el cambio de entropía ($J, mol^{-1}, ^\circ C^{-1}$), ΔH^0 el calor de adsorción o cambio de entalpía (J, mol^{-1}), T la temperatura ($^\circ C$) y R la constante universal de los gases ideales ($J, mol^{-1}, ^\circ C^{-1}$). En los casos en que la adsorción es exotérmica, el calor de reacción es negativo ($\Delta H^0 < 0$) y por tanto está favorecida a bajas temperaturas. En cambio, si la adsorción es endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), se ve favorecida a elevadas temperaturas (Volesky, 2003).

1.8. ISOTERMAS DE BIOADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente (q) versus la concentración o presión en equilibrio de su precursor en el fluido, manteniendo constante las otras variables involucradas (pH, masa del adsorbente, tiempo de contacto, entre otras). Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante.

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma nos ayuda también a determinar el área superficial del adsorbente, el volumen de poros y la distribución de estos por tamaño. Así también, proporciona información relevante sobre la magnitud del calor de adsorción y la adsorividad del gas o vapor sobre el adsorbente.

Los datos de adsorción pueden ser representados por varios modelos matemático, los mismos vinculan la concentración de electrolito que es adsorbido sobre la superficie mineral con la concentración de equilibrio de la solución que se pone en contacto con las partículas. Entre estos modelos, los más importantes son los de Langmuir, Freundlich, Lineal, Temkin, Elovich, Brunauer-Emmet- Teller (BET) y Dubinin.

Estos modelos son conocidos como isothermas debido a que los experimentos de caracterización se realizan a temperatura constante. De todas las isothermas de adsorción, la físicamente más realista es la de Langmuir ya que es la única que captura el hecho de que la capacidad de adsorción del medio es finita (Carro, 2009)

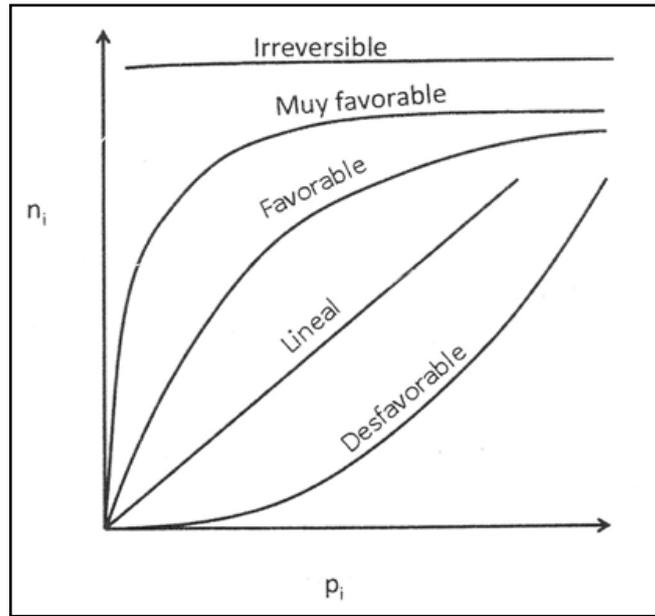
1.8.1. Clasificación General de las Isothermas

Se clasifican en desfavorables y favorables según sean convexas hacia arriba o cóncavas hacia abajo, respectivamente (Paredes, 2011). En la figura 2, se muestran dichas isothermas en donde n_i es la cantidad de adsorbato y p_i es la presión del adsorbato.

En un lugar intermedio de clasificación, se encuentra la isoterma lineal, la cual representa que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración o presión del precursor en el fluido.

La adsorción irreversible es muy favorable. En este tipo de adsorción, al aumentar la concentración en el fluido, la cantidad retenida permanece constante.

Figura 2: Isotermas de adsorción

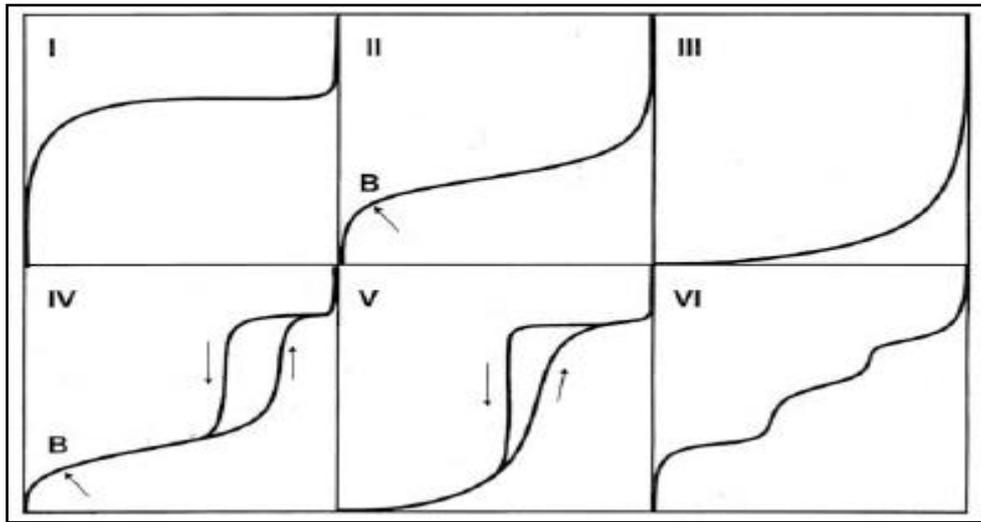


Fuente: (Paredes, 2011).

1.8.1.1. Isotermas de Adsorción en un Sistema Sólido-Gas

En un sistema sólido-gas, la isoterma a una temperatura dada relaciona la cantidad adsorbida (n_{ad}) en el material adsorbente a distintas presiones relativas (P/P_0). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos, los cuales se muestran en la figura 3.

Figura 3: Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.



Fuente: (Paredes, 2011)

Tipo I: es conocida como la isoterma de Langmuir. En la zona de presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente con la presión hasta alcanzar una meseta (esta zona es cóncava hacia el eje de las presiones relativas)

La cantidad adsorbida alcanza un valor límite a medida de que la presión relativa se acerca a la unidad. Esta isoterma es característica de sistemas microporosos en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. En estos sistemas, los poros se llenan con el adsorbato y la adsorción se detiene cuando los microporos están llenos.

Tipo II: se pueden diferenciar tres zonas. La primera (a presiones relativas bajas) es cóncava hacia el eje de las presiones relativas. La segunda, expresa que la cantidad adsorbida aumenta casi linealmente con la presión relativa. Por último, en la tercera, la cantidad adsorbida aumenta drásticamente cuando las presiones relativas tienden a la unidad.

En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida de que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa.

A la presión relativa de uno, en que la presión de trabajo es la presión de saturación o vapor del gas, se lleva a cabo la condensación sobre la superficie.

Esta isoterma es frecuente en los sólidos meso y macroporosos, ya que en estos no hay impedimento de formación de una multicapa a presiones relativas altas. El punto B indica la presión relativa a la cual se formó la monocapa.

Tipo III: es representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato adsorbente son muy débiles, y no se puede definir el punto B. Para observar una adsorción de manera apreciable, se requiere aumentar la presión relativa hasta cierto valor.

Tipo IV: la zona inicial de esta isoterma se parece al Tipo II, y es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia al llenado y vaciado de los poros por dos rutas diferentes: adsorción y desorción. Esto se debe a la no coincidencia de las velocidades de adsorción y desorción en un determinado rango de presiones relativas.

Tipo V: a presiones relativas bajas, la curva es convexa hacia el eje de las presiones y evidencia una débil interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo, mientras va aumentando la presión relativa, la afinidad adsorbato-adsorbente se incrementa. También presenta ciclo de histéresis.

Tipo VI: se la asocia a una adsorción capa por capa sobre superficies uniformes (llamada isoterma escalonada). Es posible observar este tipo de isoterma en sistemas en los que se produce un cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a cierto valor de presión relativa.

1.8.1.2. Isotermas de Adsorción en un Sistema Sólido-Líquido

La adsorción en un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente (ya que muchos contaminantes se encuentran en solución), pero a su vez es más complejo que en un

sistema sólido-gas. Esto se debe a que el solvente podría participar en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) compitiendo con el o los solutos por ocupar los centros activos del adsorbente.

Las isothermas de adsorción en el sistema sólido-líquido se obtienen relacionando la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) versus la concentración del soluto en el equilibrio (C_e)

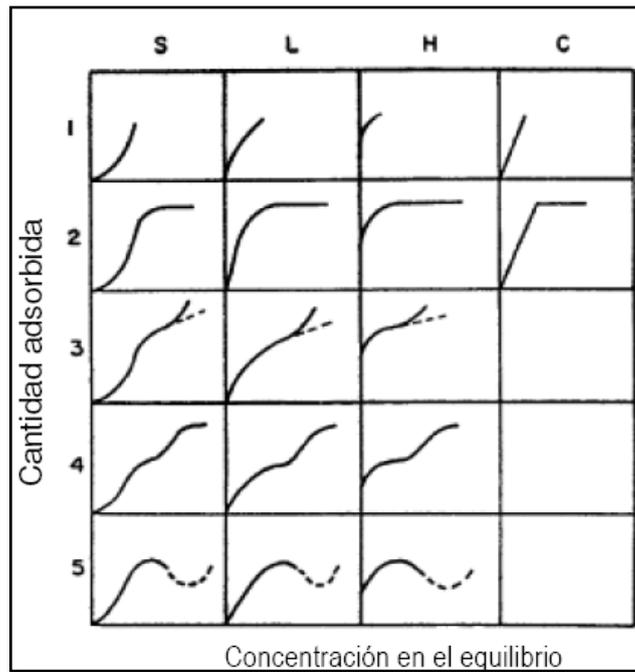
La clasificación de isothermas más usada para los sistemas sólido-líquidos es la de Giles y Smith (Paredes, 2011), en la que se propone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por el comportamiento inicial de la isoterma.

La del tipo S es convexa y la del tipo L es cóncava en relación al eje de concentración del soluto en la solución, asemejándose a las del tipo III y I, de la clasificación de la IUPAC.

La del tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción del adsorbato a bajas concentraciones, mientras que la del tipo C presenta un comportamiento lineal para bajas concentraciones, característica de un sistema no competitivo.

Así también, para mostrar las diferencias que se encuentran a altas concentraciones de soluto, se divide a las isothermas en los subgrupos 1, 2, 3, 4 y 5.

Figura 4: Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido



Fuente: (Paredes, 2011)

Para describir las isothermas de equilibrio para un solo componente existen muchos modelos de isothermas. Entre los más usados para un sistema sólido-líquido están el de Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, entre otras.

a) **Isoterma de Freundlich**

Está basado en la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; es decir, los sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbato-adsorbente se encuentran agrupados en pequeñas áreas, sugiriendo que los sitios de enlace no son equivalentes.

Se caracteriza por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde:

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

K_F es la medida de la capacidad del adsorbente ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

n indica la intensidad de la adsorción.

Los parámetros K_F y n son determinados al graficar $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$

$$\ln q_e = \ln K_F (1/n) \ln(C_e)$$

Ecuación atribuida a Freundlich (1906), pero que según Mantell (1951) fue previamente establecida por Boedecker y van Bemmelen, es un modelo clásico para describir la adsorción heterogénea. Es un modelo empírico con dos parámetros ajustables que no indica una capacidad de eliminación finita.

La isoterma de Freundlich se usa habitualmente para formular ecuaciones cinéticas para la reacción de síntesis de amoníaco sobre catalizador de hierro (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

b) Isoterma de Langmuir

Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato (Lazo, Navarro, Sun-Kou, & Llanos, 2008).

Es el modelo no lineal más ampliamente utilizado para representar la adsorción homogénea es el modelo de Langmuir. La ecuación de Langmuir (1918) se desarrolló inicialmente para la adsorción sobre gases y su uso está restringido alas isothermas de Tipo I (Figura 2.3). Las suposiciones del modelo son:

1. El proceso de adsorción tiene lugar sobre una superficie homogénea.
2. Se forma una monocapa de adsorbato cuando se alcanza la saturación.
3. La energía de adsorción es constante.
4. las moléculas adsorbidas permanecen inmóviles.

Es válido para la adsorción sobre una superficie con un número finito de sitios idénticos, los cuales se consideran que están homogéneamente distribuidos sobre la superficie del adsorbente.

Se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + b C_e}$$

Donde: q_m y b son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1}).

Existen numerosos ejemplos en la bibliografía de aplicaciones de este modelo en estudios de bioadsorción. De hecho, más del 50% de las publicaciones referenciadas en la base de datos científica Web of Science with Conference Proceedings que incluyen modelación de la bioadsorción, utilizan el modelo de Langmuir.

La ecuación precedente puede ser linealizada como se muestra a continuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \frac{1}{b q_m} .$$

Donde b y q_m son calculados al graficar $\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ vs C_e

c) **Isoterma de Temkin**

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se debe a las heterogeneidades de la superficie como la de los bordes de los planos de crecimiento del cristal (Paredes, 2011).

Se expresa como:

$$q_e = RT/b \ln(K_T C_e)$$

Y su forma linealizada es la siguiente:

$$q_e = RT/b \ln(K_T) + RT/b \ln C_e$$

Donde:

R es la constante de los gases ideales (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T es la temperatura absoluta (K)

b es la variación de la energía de adsorción (kJ mol⁻¹)

K_T es la constante de equilibrio de Temkin (L g⁻¹)

El isoterma de Temkin representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el modelo de Langmuir. Las isotermas de Freundlich y de Temkin tienen dos parámetros ajustables, mientras que la isoterma de Langmuir tiene solo uno. Por ello las dos primeras pueden ajustarse con éxito a numerosos sistemas. Sin embargo, se ha podido demostrar que las isotermas de Freundlich, Temkin, y otras que responden a situaciones de no idealidad tienen en la isoterma de Langmuir una forma límite. También se ha visto que la utilización de las isotermas anteriores en diversos modelos cinéticos conduce a interpretaciones similares de los datos experimentales de velocidad de reacción a los ofrecidos por la isoterma clásica. Estos hechos justifican el uso amplio de la isoterma de Langmuir en catálisis por sólidos, aun sabiendo las posibles desviaciones respecto al comportamiento ideal de algunas superficies catalíticas (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

d) Isoterma de Elovich

Describe una adsorción química sobre el adsorbente. Se asume que los sitios de adsorción aumentan con la quimisorción (Paredes, 2011).

Se expresa por la siguiente relación:

$$q_e/q_m = K_E C_e e^{(-q_e/q_m)}$$

Donde:

K_E es la constante de equilibrio de Elovich (L mg⁻¹)

q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

q_m es la máxima capacidad de adsorción

La forma linealizada es la siguiente:

$$\ln(q_e/C_e) = \ln(K_E q_m) - (q_e/q_m)$$

e) **Isoterma de Brunauer-Emmet- Teller (BET)**

El modelo BET es el modelo más conocido para la representación de la adsorción multicapa sobre una superficie homogénea. Es una extensión del modelo de Langmuir a la adsorción en multicapa y asume que la superficie es homogénea y no porosa y que las moléculas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas de soluto en la disolución. El modelo original fue desarrollado por Brunauer y col. (1938) para representar la adsorción de gases, y su forma adaptada para la adsorción en fase líquida es la siguiente (Ebadi, Mohammadzadeh, & Khudiev, 2009)

$$q_e = q_B \frac{K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 + K_L C_e + K_S C_e)}$$

Donde q_B es la cantidad máxima de metal adsorbida en la primera monocapa de adsorción (mg,g^{-1}) y K_S es la constante de equilibrio de la adsorción en la primera capa relacionada con la energía de interacción del adsorbato con la superficie ($\text{dm}^3, \text{mg}^{-1}$). Estos parámetros son equivalentes a los parámetros q_{max} y b del modelo de Langmuir; K_L es la constante de equilibrio de adsorción en las capas superiores ($\text{dm}^3, \text{mg}^{-1}$).

f) **Isoterma de Redlich-Peterson**

Existe en la bibliografía algunos modelos que combinan aspectos de los modelos de Langmuir y Freundlich, uno de los cuales es el modelo de Redlich-Peterson. La ecuación original desarrollada por Redlich y Peterson (1959) para la adsorción de gases puede ser expresada de la siguiente forma para la adsorción de líquidos (Ho, Huang, & Huang, 2002)

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^\mu)}$$

El modelo Redlich-Peterson consta de tres parámetros: K_{RP} ($\text{dm}^3, \text{g}^{-1}$), a_{RP} ($\text{dm}^3, \text{mg}^{-1}$) y μ (adimensional). En general, la utilización de modelos con tres parámetros no supone un importante avance en lo que a un mejor ajuste se refiere. Su utilización es únicamente recomendable en aquellos casos en los que alguno de los modelos anteriores no es capaz de reproducir los datos experimentales.

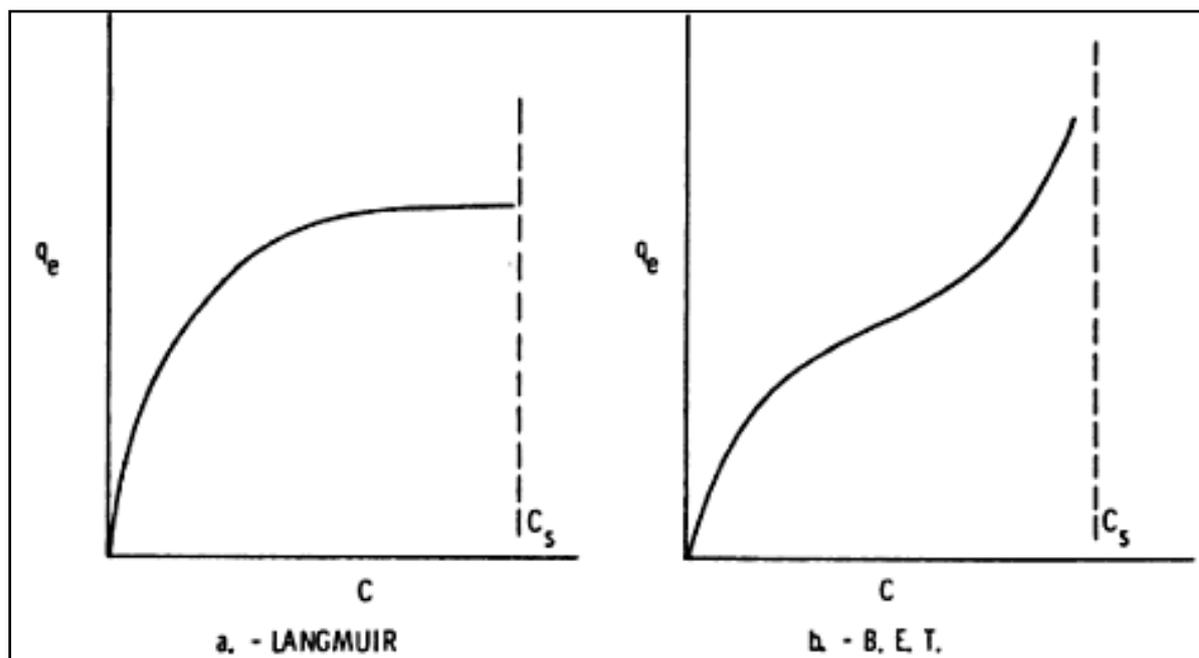
El modelo de adsorción de Langmuir es válido para la adsorción de capa-simple, mientras que los modelos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) representa isothermas que reflejan la adsorción aparente de multicapa. Ambas ecuaciones están limitadas por la suposición de una distribución uniforme de energías de adsorción sobre la superficie. Gráficamente la isoterma de Langmuir tiene la forma indicada por figura 5a y la isoterma BET más corriente, viene representada por la figura 5b; en ambas gráficas la concentración de saturación del soluto en solución, a una temperatura determinada, viene representada por C. la isoterma de BET, que es la que se aplica más generalmente, se reduce al modelo de Langmuir cuando el límite de adsorción es una monocapa.

Las isothermas de Langmuir y BET pueden deducirse a partir de consideración cinéticas o termodinámicas de adsorción (WEBER, 2003).

La deducción termodinámica es algo más sofisticada, aunque menos intuitiva, que el tratamiento cinético, ya que se hacen menos suposiciones (ej. la igualdad de las velocidades de reacción en ambos sentidos según el mecanismo propuesto).

El tratamiento de Langmuir se basa en las suposiciones de que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante, y que no existe transmigración de adsorbato en el plano de superficie. El modelo de BET supone que se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie y que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa. En el modelo de BET se supone además que una capa determinada no necesita completarse para que se inicien las capas siguientes; por tanto, la condición de equilibrio implicaría varios tipos de superficies en el sentido de números de capas moleculares en cada recinto superficial.

Figura 5: isotermas típicas para los modelos de adsorción de Langmuir y BET



Fuente: (WEBER, 2003)

1.9. Cinética de la Bioadsorción

El estudio cinético permite determinar la velocidad de la adsorción del adsorbato por el adsorbente y debe proporcionar una idea sobre el mecanismo de la adsorción; según (Driss, 2010), la etapa en que se forma un enlace entre el adsorbente y el adsorbato es muy rápida cuando se trata de una adsorción física; en este caso la velocidad de la adsorción viene controlada por la difusión previa. Si la adsorción está acompañada por una reacción química, la adsorción es más lenta debido a que la reacción química es más lenta que la etapa de difusión. Además esta reacción controlara la velocidad de eliminación del adsorbato. La cinética de bioadsorción, también es necesario para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño del sistema adecuado de tratamiento del efluente.

La cinética del proceso de bioadsorción permite determinar el tiempo que necesita el proceso de biosorción para alcanzar el equilibrio y velocidad del procedimiento. (Tapia, Muñoz, Torres, & Yaraango, 2003)

Además, describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite

predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso. En general, la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas por bioadsorción depende de los mecanismos químicos que involucran las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con la pared celular del biosorbente. Por lo tanto la cinética de la bioadsorción indica la evolución de cada una de las etapas a través de las cuales ésta se lleva a cabo y cuál de ellas es la que controla el proceso (reacción química, difusión y/o transferencia de masa) (Pinzón & Vera, 2009).

1.9.1. Etapas Cinéticas de la Bioadsorción

La adsorción corresponde a la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida. Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas (Valencia, 2007)

1. Transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión o convección.
2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (K_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa.
3. Difusión del soluto en el adsorbente, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, D_p , caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, D_s , es específico de esta etapa).
4. Finalmente la adsorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-sorbente, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física (fisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostáticas), cuyos efectos son reversibles, y la adsorción química (quimisorción) que se basa en las fuerzas de

naturaleza covalente, cuyos efectos son casi siempre irreversibles. La existencia de tales enlaces supone la presencia de sitios activos. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisisorción parece ser el mecanismo preponderante.

1.10. MODELOS UTILIZADOS PARA EXPERIMENTOS DE BIOADSORCIÓN

Existen varios modelos citados en la literatura que describen el proceso de adsorción y que tienen limitaciones a la hora de su aplicación dependiendo de distintos factores y condiciones experimentales. En lo que sigue se van a abordar tres modelos matemáticos citados en la bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales obtenidos y la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan cada modelo.

Estos modelos son la ecuación de pseudo primer orden, la de pseudo segundo orden y la de Elovich y *Difusión Intraparticular*.

1.10.1. Modelo de Primer Orden Reversible

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)$$

Donde q_t (mmol/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo t .

q_e (mmol/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y

k_1 (min^{-1}) es la constante cinética de primer orden.

Integrando la ecuación anterior y aplicando como condiciones de contorno a $t=0$, $q_t=0$ y a $t=t$ $q_t=q_t$:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t})$$

1.10.2. Modelo de Pseudo Segundo Orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2$$

Integrando la ecuación anterior y manteniendo constantes las condiciones de contorno descritas para el modelo anterior, se tiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Donde k_2 es la constante cinética de Pseudo-segundo orden (g/mmol.min) y $h=k_2*q_e^2$ siendo h (mmol/g.min) la velocidad inicial de adsorción.

1.10.3. Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente.

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha * e^{-\beta * q_t}$$

Donde α (mmol.g⁻¹.min⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (mmol.g⁻¹).

Integrando la ecuación y manteniendo constantes las condiciones de contorno descritas para el Modelo de Primer Orden Reversible, se tiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln t$$

1.10.4. Modelo de Difusión Intraparticular

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea (Pinzón & Vera, 2009)

Weber y Morris (1963) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular.

Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intraparticular viene dada por:

$$q_t = k * \sqrt{t} \qquad \text{Ecuación 15}$$

Donde k ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intraparticular. Esta ecuación ha sido utilizada por diferentes investigadores, para determinar si la difusión intraparticular es la etapa controlante de la dinámica de bioadsorción de iones metálicos. (Pinzón & Vera, 2009)

1.11. MATERIAL BIOADSORBENTE

Los bioadsorbentes son materiales naturales disponibles en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo. (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013)

Las paredes celulares de los materiales bioadsorbentes contienen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de estos. Entre los grupos funcionales presentes se pueden mencionar los grupos amino, carboxílico, hidroxílico, fosfato y tiol que difieren en su afinidad y especificidad respecto a la susceptibilidad para unirse a los diferentes iones metálicos. (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013)

Las investigaciones sobre biosorción en estos últimos años han enfocado la atención sobre el aprovechamiento de los materiales residuales y los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas en una industria para usarlos como adsorbentes modificados o sin modificación, como los subproductos sólidos del olivo (Driss, 2010).

1.11.1. Tipos de Material Bioadsorbente

Debido al bajo coste y a la eficacia del empleo de materiales naturales, son muchas las investigaciones que han trabajado con biomásas naturales o residuales como bioadsorbentes de distintos metales (Driss, 2010). Así tenemos biomateriales marinos, concretamente las algas (Kuyucak, 1989), (Hao, 1994), (Leusch, 1995), bacterias (Remacle, 1982), (Urrutia, 1993), (Sag, 1995), (Singleton, 1996), (Thomas, 1996), hongos y levaduras (Roux, 1990), (Fourest, 1992), (Gardea, 1996a), quitosán (Jaanson, 1996), (Verbych, 2005), sustancias húmicas (Gardea, 1996), lodos (Solari, 1996), (Hammami, 2003) y plantas acuáticas (Keskinan, 2004), (Ahluwalia, 2007).

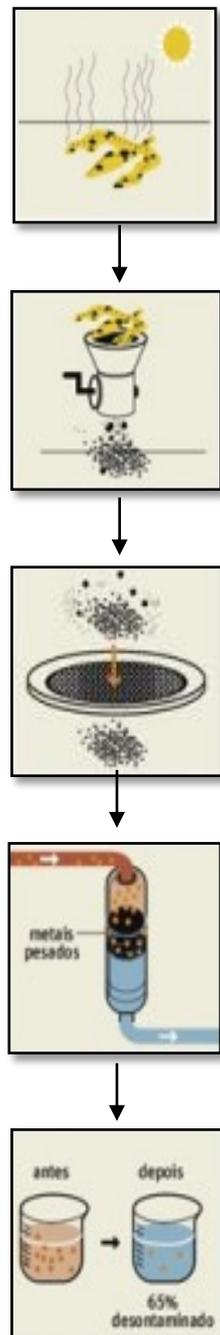
Algunos de los sólidos que han sido empleados como material bioadsorbente son: cortezas y hojas de coníferas, cáscaras de arroz, nuez, cacahuete, cáscara de naranja, cáscara de plátano, cáscaras de toronja, algas, hongos, nopal, huesos de aceituna, etc. (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013).

Con el propósito de encontrar mejores biosorbentes, se han investigado diferentes tipos de biomateriales (Liñan, Garza, Chavez, Montalvo, García, & García González, 2010), residuos agroindustriales tales como desechos de té y café (Orhan y Buyukgungor, 1993; Prabhakaran, 2009), cáscara de nuez (Cimino, 2000; Dakiky, 2002; Demirbas, 2003), cáscara de cacahuete (Johnson, 2002; Hashem, 2005), cáscara de almendra (Dakiky, 2002), cáscara de plátano y cáscara de naranja (Annadurai, 2002), cascarilla de arroz (Nurul, 2006), fibras de lana (Balkose y Baltacioglu, 1992), hojas de

cactus (Dakiky, 2002), mazorca de maíz modificada (Vaughan, 2002), bagazo de caña (Mata, 2009), pencas de nopal (Miretzky, 2007), entre otros.

1.11.2. Preparación del Material Bioadsorbente

Figura 5: Proceso de Retención de Metales Pesados Utilizando Cáscara de Banano maduro en polvo como material bioadsorbente



Fuente: Civantos, 2011.

1.11.2.1. Descripción del Proceso

Secado: las cáscaras de plátano se colocan en bandejas y se secan al sol durante seis días.

Molienda: una vez secas las cascara de banano se muelen en un molino de bolas para obtener un polvo fino.

Tamizado: se pasa el material molido por un tamiz especial con tres tipos de mallas para asegurar que las partículas son uniformes.

Retención: El resultado es un polvo fino que se añade al agua contaminada en una proporción de 5 mg de polvo de plátano por cada 100 ml de agua contaminada.

Análisis: En el laboratorio, la tasa de descontaminación que han conseguido es de por lo menos el 65% y con una sola vez que el agua se pasó por el proceso. Es decir, si se pudiera pasar esta agua varias veces más sería posible purificar el agua casi por completo. Los investigadores utilizaron uranio para las pruebas, pero afirman que el método también es eficaz con otros metales utilizados ampliamente en la industria como el cadmio, el plomo o el níquel.

Según la doctora en Química Milena Boniolo, quien realizó el descubrimiento, como parte de su tesis doctoral, sólo en el Gran Sao Paulo se tiran a la basura cerca de cuatro toneladas de cáscaras de plátano a la semana. Y eso es sólo en los restaurantes. Conociendo que este producto tiene un alto potencial como descontaminante, sería muy sencillo convencer tanto a las empresas de alimentos como a los restaurantes para que donaran sus sobras de plátanos. La cáscara de plátano, además de ser un residuo barato y altamente disponible, cuenta en su composición con hidroxila y carboxila de pectina, que son elementos capaces de absorber no sólo metales pesados sino también compuestos orgánicos. (Castro, y otros, 2009).

1.12. CASCARA DE BANANO

1.12.1. Generalidades

Además de todas las propiedades nutritivas y medicinales que el banano posee; se ha descubierto que puede resultar útil para diversas actividades, como son la alimentación

animal, fabricación de plásticos, purificación del agua, entre otros, esto se debe a la composición de la cáscara.

El nombre de plátano, banano, cambur o guineo agrupa un gran número de plantas herbáceas del género *Musa*, tantos híbridos obtenidos horticulturalmente a partir de las especies silvestres del género *Musa acuminata*, *Musa balbisiana*, *Musa sapientum*.

Clasificado originalmente por Carlos Linneo como *Musa paradisíaca* en 1753, la especie tipo del género *Musa*. Dentro de esta familia se incluyen los plátanos comestibles crudos *Musa cavendishii* y los plátanos para cocer *Musa paradisíaca*.

El banano tiene su origen en Asia meridional, siendo conocido en el Mediterráneo desde el año 650 D.C. La especie llegó a Canarias en el siglo XV y desde allí fue llevado a América en el año 1516. Su cultivo se ha extendido a muchas regiones de Centroamérica y Sudamérica, así como de África subtropical; constituyendo la base de la alimentación de muchas regiones tropicales. El banano es el cuarto cultivo de frutas más importante del mundo.

El fruto tarda entre 80 y 180 días en desarrollarse por completo. En total puede producir unos 300 a 400 frutos por espiga, pesando más de 50 kg.

La cáscara del fruto es rica en taninos, y se usa en el tratamiento del cuero. Carbonizada se usa como tintura oscura, o por su alto contenido en potasio en la producción de detergentes. Los efectos medicinales documentados son varios. Las flores se utilizan en emplastos para las úlceras cutáneas, y en decocción para la disentería y la bronquitis; cocidas se usan como alimento nutritivo para diabéticos. La savia, fuertemente astringente, se aplica tópicamente en picaduras de insecto, en hemorroides, y se toma como febrífugo, antidiarreico y antihemorrágico. También es antidisentérica la ceniza obtenida de quemar las cáscaras y hojas. Las raíces cocidas se consumen para los trastornos digestivos e intestinales. La pulpa y las cáscaras de los plátanos maduros contienen principios activos efectivos contra microbacterias y hongos; se aplican a veces para tratar una micosis común en la planta de tomate *Solanum lycopersicum*.

El fruto es rico en dopamina, de efecto vasoconstrictor, y serotonina, que regula la secreción gástrica y estimula la acción intestinal.

La cáscara de banano transforma alrededor del 90% de su almidón a azúcares aproximadamente 12 días después de su cosecha; un contenido de hasta 14,6 de azúcares en base seca ha sido encontrado. El contenido de fibra en la cáscara es de 13% en base seca: Los principales componentes de la cáscara son: celulosa (25%), hemicelulosa (15%) y lignina (60%), (Alvarado & Gomez, 2013).

1.12.2. Composición Química de la Cáscara del Banano.

La cáscara de banano transforma alrededor del 90% de su almidón a azúcares b aproximadamente 12 días después de su cosecha; un contenido de hasta 14,6 de azúcares en base seca ha sido encontrado. El contenido de fibra en la cáscara es de 13% en base seca: Los principales componentes de la cáscara son: celulosa (25%), hemicelulosa (15%) y lignina (60%).

La cáscara de banano tiene una propiedad de adsorción. La cáscara molida tiene la capacidad para extraer iones de metales pesados del agua y de los parámetros que intervienen en este proceso. La absorción de la cáscara de plátano se debe en gran parte a la lignina que son polímeros insolubles, presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina, (Alvarado & Gomez, 2013).

Tabla 2: Característica Química de la Cáscara de Banano

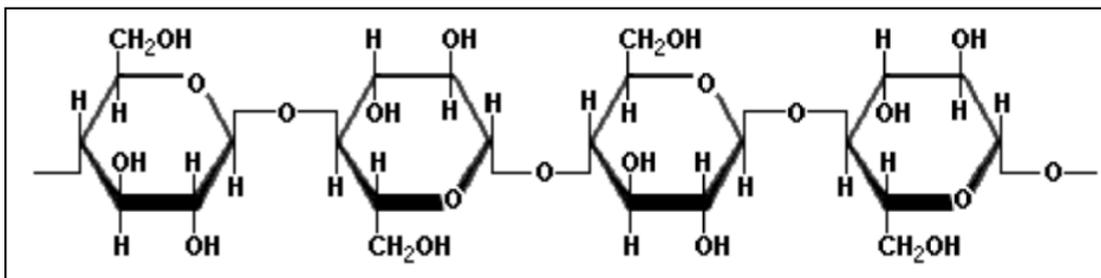
CÁSCARA DE BANANO	
COMPONENTES	(% base seca)
Almidón	39,89
Humedad	89,1
Hemicelulosa	14,8
Celulosa	13,2
Lignina	14
Magnesio	0,16
Calcio	0,26
Cenizas	11,37

Fuente: Laboratorio de Microbiología. (UNC) (Monsalve J. Medina V. Ruiz, 2006.)

Celulosa

La celulosa es un polímero con cadenas largas sin ramificaciones de β - D-Glucosa y se distingue del almidón por tener grupos $-CH_2OH$ alternando por arriba y por debajo del plano de la molécula. La ausencia de cadenas laterales permite a las moléculas de celulosa acercarse unas a otras para formar estructuras rígidas.

Figura 2. 2. Fórmula química de la celulosa

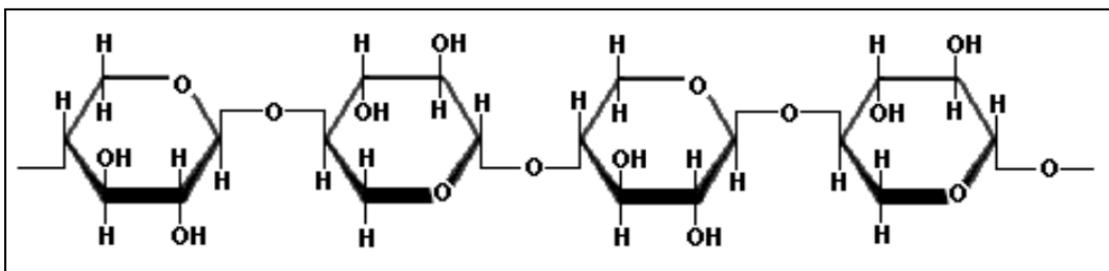


Fuente: (Méndez, 2008)

Hemicelulosa

Las hemicelulosas son polisacáridos que, excluyendo la celulosa, constituyen las paredes celulares de las plantas y se pueden extraer con soluciones alcalinas diluidas. Las hemicelulosas forman aproximadamente una tercera parte de los carbohidratos en las partes maderosas de las plantas. La estructura química de las hemicelulosas consiste de cadenas largas con una gran variedad de pentosas, hexosas, y sus correspondientes ácidos úronicos.

Figura 2.3. Fórmula química de la hemicelulosa

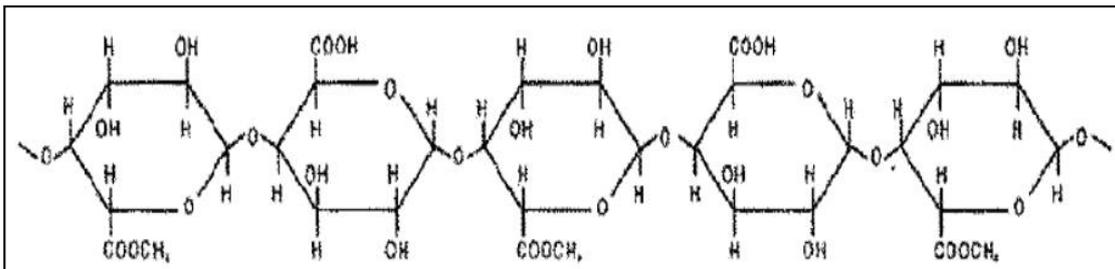


Fuente: (Tapia N. , 2003.)

Pectina

Las pectinas son una mezcla de polímeros ácidos y neutros muy ramificados. Constituyen el 30 % del peso seco de la pared celular primaria de células vegetales. Determinan la porosidad de la pared, y por tanto el grado de disponibilidad de los sustratos de las enzimas implicadas en las modificaciones de la misma. Las pectinas también proporcionan superficies cargadas que regulan el pH y el balance iónico.

Figura 2 .4. Fórmula química de la pectina



Fuente: (Tapia N. , 2003.)

1.13. METALES PESADOS

Los metales se definen en base a sus propiedades físicas en el estado sólido como son: alta reflectividad, alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, propiedades mecánicas como fuerza y ductilidad. Otra definición más práctica, desde el punto de vista de la toxicidad, se basa en sus propiedades cuando están en solución: “metal es un elemento que bajo condiciones biológicas puede reaccionar perdiendo uno o más electrones para formar un catión” (Reyes, Alvarado, Antuna, Garcia, Gonzalez, & Vasquez, 2012).

En general, distintas definiciones han sido establecidas para los metales pesados basándose en la densidad (gravedad específica), peso atómico (relativo a la masa atómica), número atómico y toxicidad (Agouborde, 2008).

Los metaloides poseen propiedades físicas semejantes a las de los metales y no metales, éstos son el arsénico, germanio, antimonio, selenio y telurio. Los compuestos metálicos y metaloides se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.

La definición rigurosa de metal pesado todavía no es establecida por los científicos y es tema de discusión y polémica. Una de sus definiciones se basa en la gravedad específica: “metal pesado es aquel metal con gravedad específica $> 5 \text{ g/cm}^3$ ”, sin embargo esta definición no es útil respecto al estudio de los efectos toxicológicos que algunos metales tienen sobre el ambiente y los seres vivos, así que otra definición de metal pesado que se ha adoptado es “grupo de metales o metaloides asociados con contaminación y toxicidad potencial” (Reyes, Alvarado, Antuna, Garcia, Gonzalez, & Vasquez, 2012).

Los metales pesados ejercen efectos biológicos que pueden ser beneficiosos o perjudiciales para los distintos organismos. No son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos, causando numerosas enfermedades y trastornos, razón por la cual han sido catalogados como una clase emergente de cancerígenos humanos (Agouborde, 2008).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre; sin embargo cuando se liberan en el ambiente por las actividades de los humanos pueden llegar a convertirse en contaminantes en el aire, agua, otros ambientes acuáticos y suelo.

Las fuentes antropogénicas más importantes son la extracción de minerales, desde hace 10,000 años el hombre comenzó la minería, fundición y manufactura de metales utilizados para producir utensilios, herramientas, armas y ornamentos. En las prácticas agrícolas, el uso de químicos para combatir plagas y fertilizar el suelo aportan grandes cantidades de metales pesados como son cobre, cadmio, mercurio, cromo, arsénico, entre otros. Otras actividades son la fabricación de plásticos, recubrimientos anticorrosivos, alimentos, manufactura de plaguicidas, baterías, soldaduras, pigmentos, producción de acero, curtidoras de piel, entre otras.

La presencia de algunos metales y/o metaloides en el agua puede ocurrir de forma natural por dilución de minerales y erosión, principalmente, tal es el caso del arsénico el cual se distribuye ampliamente en diversas regiones en países como Bangladesh, Bengal, La India, Irak y Tailandia; en América Latina se ha reportado presencia de arsénico en los países de Argentina, Chile, México, El Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia (Castro M. , 2006).

Los metales se encuentran en todos los organismos vivos y juegan diferentes roles. Pueden ser elementos estructurales, estabilizadores de estructuras biológicas, componentes de mecanismos de control y activadores de los sistemas redox. Por ello algunos metales son elementos esenciales y su deficiencia afecta a las funciones biológicas. Sin embargo cuando éstos se presentan en exceso pueden llegar a ser tóxicos. Algunos metales no tienen una función esencial conocida, contrario a esto muestran manifestaciones toxicas a exposiciones moderadas.

Los metales interactúan en sitios importantes como son los grupos SH de los sistemas enzimáticos.

De acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), los metales tóxicos son: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo. La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) considera entre sus sustancias más peligrosas al plomo, mercurio, arsénico y cadmio.

Los efectos carcinogénicos de los metales pesados y metaloides también han sido estudiados ampliamente. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica las sustancias de acuerdo a su condición carcinogénica. En el grupo 1 (Carcinógeno Humano) se encuentran los compuestos del cromo (VI), arsénico orgánico e inorgánico, cadmio, fierro (durante exposición ocupacional) y níquel; en el grupo 2A (Probable Carcinógeno Humano) se enlista el plomo inorgánico y sus compuestos (IARC, 2012).

Los efectos que estos elementos tienen sobre la salud del ser humano dependen de la naturaleza del compuesto, la ruta de exposición, la dosis de exposición y el tiempo de exposición. Las vías de exposición pueden ser por la inhalación de humos o aire contaminado, ingesta de alimentos y/o agua contaminada, consumo de medicamentos, o por contacto directo con la piel. Actualmente una de las más importantes rutas de exposición es la ingesta de agua debido a la contaminación de acuíferos.

1.13.1. Importancia del Análisis de los Metales Pesados

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras

geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permitirían saber, de no haber existido la actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Unos de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen litogénico o geoquímico a partir de los minerales que por causas de erosión, lluvias, etc. son arrastradas al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debida la actividad humana. La minería, los procesos industriales, los residuos domésticos son fuente importante de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo especialmente. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos (Castro M. , 2009).

1.13.2. Retención y Eliminación de Metales Pesados en Aguas Contaminadas.

Los avances tecnológicos para el abatimiento de la contaminación por metales tóxicos consisten en el uso selectivo y en el mejoramiento de estos procesos naturales para el tratamiento de residuos particulares. Los procesos por los cuales los organismos

interactúan con los metales tóxicos son muy diversos. Sin embargo, existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos líquidos que contienen metales tóxicos: la bioadsorción; la precipitación extracelular y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas, derivadas de células microbianas. Estos procesos no son excluyentes y pueden involucrar fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Las tecnologías que utilizan estos procesos se encuentran actualmente en uso para controlar la contaminación de diversas fuentes, incluyendo las actividades de fundición y de minería. Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales que incluyen: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. El uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo.

Los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación. Los microorganismos y sus productos pueden ser bioacumuladores muy eficientes de metales solubles y particulados, especialmente a partir de concentraciones externas diluidas, por esto las tecnologías basadas en los microorganismos ofrecen una alternativa o ayudan a las técnicas convencionales para la eliminación/recuperación de metales.

Muchos metales pesados son esenciales para el crecimiento y el metabolismo microbiano en bajas concentraciones, Cu, Zn, Mn, mientras que a otros no se les conoce función biológica, Au, Ag, Pb, Cd. Una característica de estos metales y de elementos relacionados es que pueden ser altamente tóxicos para las células vivas. Por lo tanto, si se considera el uso de células vivas para un sistema de eliminación de metales, la toxicidad puede conducir a un envenenamiento e inactivación. El uso de biomasa muerta o productos derivados de ella elimina el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos, sino también por condiciones adversas de operación, además del componente económico de mantenimiento incluyendo el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales como el transporte, la formación de

complejos extracelulares y la precipitación. De manera adicional, la tolerancia y resistencia a los metales pesados son propiedades que están muy distribuidas en los microorganismos de todos los grupos. (Cañizares., 2000).

1.14. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Las principales técnicas de eliminación de iones metálicos de las aguas residuales son la precipitación química, la oxidación-reducción, el intercambio iónico, los tratamientos electroquímicos, los procesos de membrana, la extracción con disolventes, la adsorción sobre carbón activado y la bioadsorción.

1.14.1. Procesos Físicos

Son métodos de tratamiento en los cuales predomina la aplicación de fuerzas físicas, son conocidos como unidades de operación física. Estos métodos evolucionaron por observaciones directas del hombre en la naturaleza, fueron los primeros en ser usados para el tratamiento de aguas residuales. Estos métodos son típicamente tamizado, mezclado, floculación, sedimentación, flotación, filtración y transferencia de gas. Su propósito principal es remover del agua residual, aquellos contaminantes que flotarán o sedimentarán. Este tratamiento removerá típicamente el 60% de los sólidos suspendidos, el 35% de la DBO₅, material inmisible (aceite, espuma). Los contaminantes solubles no son removidos.

1.14.2. Procesos Químicos

Son métodos de tratamiento en los cuales la remoción o conversión de contaminantes se lleva a cabo mediante la adición de químicos o mediante otras operaciones químicas, son conocidos como unidades de proceso químicos. Los ejemplos más comunes son precipitación, absorción y desinfección. En la remoción de metales pesados: se pueden eliminar usando las siguientes técnicas

1. Precipitación con cal para elevar el pH a 11.
2. Resinas de intercambio catiónico.
3. Electrodíálisis o electrodiálisis: Osmosis o Intercambio iónico.

4. Cementación: es hacer reaccionar un ión metálico con un metal fácilmente oxidable.

1.14.3. Procesos Biológicos

Son métodos de tratamiento en los cuales la remoción de contaminantes se lleva a cabo mediante actividad biológica, son conocidos como unidades de procesos biológicos. El tratamiento biológico se usa principalmente para remover las sustancias orgánicas biodegradables (coloidales o disueltas) en el agua residual (básicamente las sustancias son convertidas en gases que pueden escapar a la atmósfera y en tejido celular biológico que puede ser removido mediante sedimentación). Su propósito es remover DBO₅ soluble que escapa del proceso primario y provee una remoción adicional de los sólidos suspendidos. Este tratamiento provee las mismas reacciones biológicas que pudieran ocurrir en un cuerpo de agua receptor si éste tuviera una capacidad adecuada de asimilar el agua residual. Este tratamiento está diseñado para acelerar estos procesos naturales de modo que la descomposición de los contaminantes orgánicos degradables puede ser alcanzada en periodos cortos de tiempo. Aunque el tratamiento secundario remueve el 85% de la DBO₅ y sólidos suspendidos, este tratamiento no remueve cantidades significantes de nitrógeno, fósforo o metales pesados y no remueve completamente las bacterias patogénicas y los virus.

Condiciones mínimas para tener un eficiente tratamiento secundario

1. Abundante disponibilidad de organismos vivos o biomasa.
2. Disponibilidad de abundante oxígeno.
3. Condiciones de pH y temperatura óptimas.
4. Una superficie o un espacio para el contacto entre los líquidos residuales y los microorganismos. (ambientaling, 2010)

1.15. ARSÉNICO

El arsénico (del latín *arsenicum*, y éste del griego ἀρσενικόν) es un elemento natural que forma un 0,00005% de la corteza terrestre. Se encuentra ampliamente distribuido en ella con una concentración media de 1,5 y 2 (mg/kg), se ubica en el 20° lugar en abundancia en relación con otros elementos (Carro, 2009).

El arsénico es un elemento perteneciente al grupo V-A de la tabla periódica, de número atómico 33 y peso atómico 74,92. Se presenta en estado sólido principalmente en forma de sulfuros. Por su posición en dicho grupo, muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales (metaloide), aunque por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes. (Moreno J. E., 2010)

El arsénico (As) está en la naturaleza en distintas formas; muy pocas veces se lo encuentra en forma sólida, y se lo puede hallar en plantas y animales en su forma orgánica que es la menos tóxica. La mayoría de las veces, el arsénico se combina con el oxígeno, cloro y azufre para formar compuestos inorgánicos de arsénico que son más tóxicos. (Espíndola, Naranjo, & Koch, 2010)

El arsénico, dependiendo de la forma en la que se encuentre, puede tardar varios años en degradarse y su presencia en el agua se da en forma de arsénico pentavalente [As (V)] y arsénico trivalente [As (III)] principalmente. La concentración establecida en Ecuador por el INEN es de 10 µg/L. (Espíndola, Naranjo, & Koch, 2010)

El arsénico es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública. Los esfuerzos de la Organización por reducir la exposición al arsénico incluyen el establecimiento de valores guía, el examen de los datos científicos disponibles y la formulación de recomendaciones para la gestión de los riesgos. La OMS ha definido un valor guía para el arsénico en sus Guías para la calidad del agua potable cuya finalidad es servir en el mundo entero de base para las tareas de reglamentación y normalización en esta esfera. En estos momentos, el límite recomendado para la concentración de arsénico en el agua potable es de 10 µg/l, aunque este valor de referencia se considera provisional dadas las dificultades de medición y las dificultades prácticas relacionadas con la eliminación del arsénico del agua de bebida. Cuando hay problemas para respetar el valor guía, los Estados Miembros pueden establecer límites más elevados teniendo en cuenta las circunstancias locales, los recursos disponibles y los riesgos asociados a fuentes con bajos niveles de arsénico contaminadas microbiológicamente, (OMS, 2012). La reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial (Mejía, Velenzuela, Aguayo, & Meza, 2009)

Existen tres alótropos o modificaciones polimórficas del arsénico. La forma “a”, cubica de color amarillo, se obtiene por condensación, del vapor a muy bajas temperaturas. La “b”, polimórfica negra, es isoestructural con el fósforo negro. Ambas revierten a la forma más estable, la “l”, gris o metálica, del arsénico romboédrico, al calentarlas o por exposición a la luz. La forma metálica es un conductor térmico eléctrico moderado, quebradizo y de baja ductilidad (Valencia, 2007).

Tabla 3: Propiedades químicas del arsénico

Símbolo	As
Clasificación	Elementos nitrogenoides. Grupo 15° metaloide
Número atómico	33
Números de	-3,0,+3,+5
Oxidación	
Isotopos	1 Isótopo natural ^{75}As 32 inestables cuya vida media oscila entre 0.09579 seg (^{66}As) y 80.3 días (^{73}As)

Fuente: (Valencia, 2007)

La siguiente tabla se presenta las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de arsénico más comunes.

Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos de arsénico

COMPUESTO	FORMULA	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	DENSIDAD (g/cm ³)	SOLUBILIDAD EN EL AGUA (g/L)
Arsénico	As	613	---	5,73 a 14 °C	insoluble
Trióxido de Arsénico	As ₂ O ₃	312,3	465	3,74	37 a 20 °C
Pentóxido de Arsénico	As ₂ O ₅	315	---	4,32	1500 a 16°C
Sulfuro de Arsénico	As ₂ S ₃	300*	300*	3,43	5x10 ⁻⁴
Ácido Arsénico	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	200	---	---	829 a 22 °C
Arsenato de Plomo	PbHAsO ₄	720	---	5,79	poco soluble
Arsenato de Potasio	KH ₂ AsO ₄	288	---	287	Potasio 190 a 16 °C
Arsenito de Potasio	KH ₂ AsO ₃	---	---	---	Soluble

* se descompone

Fuente: (Valencia, 2007)

Diversas técnicas han sido desarrolladas para remover el Arsénico del agua, tales como, adsorción, intercambio aniónico, ósmosis inversa y procesos de coagulación.

La naturaleza química del arsénico es el criterio más importante en la selección de un método de remoción. Existe aún la necesidad de desarrollar un sistema efectivo, de bajo costo y fácil de usar que pueda ser aplicado por pequeñas empresas y poblaciones rurales de escasos recursos económicos.

El método de eliminación por adsorción representa una tecnología innovadora, atractiva y de bajo costo para el problema de remoción de arsénico. Se caracteriza por el uso de intercambiadores naturales y sintéticos, cuyas estructuras poliméricas están saturadas de

diversos adsorbentes, para aumentar la eficiencia. El tratamiento de aguas por adsorción incluye procesos simultáneos de adsorción y filtración (Renteria, Almanza, Torres, Cortes, & Escobedo, 2010).

1.15.1. Biomosas Usadas para la Remoción de Arsénico.

Se han realizado investigaciones para evaluar y seleccionar un adsorbente apropiado para la remoción de arsénico; actualmente se tienen disponibles distintos tipos de adsorbentes tales como: carbón de kimberlita, carbón de madera, cáscara de plátano, cenizas de carbón, hoja de té, setas, aserrín, cáscara de arroz, arena, carbón activado, bauxita, hematita, laterita, arena cubierta de óxido de hierro, alumina activada, CalSiCo y óxido férrico granular. Estos adsorbentes han sido estudiados como diferentes alternativas de remoción de arsénico y fueron comparados en base al porcentaje de arsénico removido tanto para arsenito (As III) y arsenato (AsV) con la alumina activada como referencia, con un tiempo de contacto de 6 horas. (Valencia, 2007)

El uso de la adsorción selectiva de arsénico, utilizando materiales biológicos, óxidos minerales, carbón activado o resinas poliméricas ha tenido un crecimiento acelerado. La utilización de carbón se lo hace desde hace mucho tiempo atrás en la historia. El carboncillo era utilizado para la filtración de agua de bebida por los ancianos hindúes en la India, y la comida carbonizada era un adsorbente médico y un agente purificante en Egipto 1500 A.C (Espíndola, Naranjo, & Koch, 2010)

En este sentido Mejía, et al, 2009 han desarrollado una metodología para pretratar una zeolita natural (chabazita) con óxido de magnesio para remover arsénico (As+5) en agua de consumo humano. Donde propusieron un tratamiento con óxido de magnesio por considerarse un adsorbente eficiente para remoción de metales en agua. Los resultados experimentales muestran un ajuste de la mejor forma de la isoterma de Freundlich, obteniéndose una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g.

Se han descrito varios métodos para la remoción de arsénico pero estos tratamientos convencionales emplean materiales no renovables y los residuos formados no son biodegradables. En un trabajo propuesto por Iliná, et al, 2009, se demostró que los materiales obtenidos a partir de la cáscara y fibra de la cáscara de maracuyá, de acuerdo a la técnica propuesta, pueden ser considerados como biosorbentes para los iones de

arsenito y arsenato. Estos materiales permitieron una remoción eficiente del arsénico de aguas provenientes de la región Lagunera, Coahuila, México, así como de las aguas artificiales que contienen As (III) o As (V), sin la necesidad de los tratamientos adicionales. Se demostró una mayor capacidad de biosorción del arsénico en los materiales enriquecidos con Fe (III) que en las matrices químicamente no modificadas. Se evaluaron también diferentes características del proceso de biosorción/desorción de este metaloide mediante estimación de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua, prueba de lixiviación, así como las condiciones apropiadas para su aplicación (temperatura, pH, el efecto de la presencia de diferentes iones).

Tabla 5: Porcentaje de remoción de diferentes adsorbentes

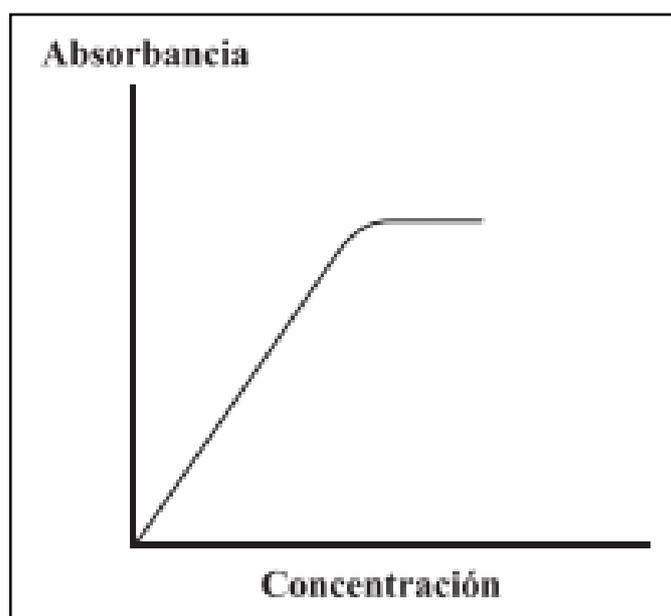
ADSORBENTE	DOSIS (g/L)	% de Remoción	
		Arsenito (AsIII)	Arsenato (AsV)
Carbón de kimberlita	10	25	40
Carbón de madera	10	19	37
Cáscara de plátano	10	12	18
Cenizas de carbón	10	20	28
Hoja de té	10	25	42
Seta	10	22	35
Aserrín	10	28	36
Cáscara de arroz	10	5	12
Arena	10	15	22
Carbón activado	10	50	65
Bauxita	10	58	80
Hematita	10	40	60
TiO ₂ en polvo	10	---	85
Laterita	10	45	70
Arena cubierta con óxido de hierro	10	72	90
Alumina activada	10	90	96
CaSiCo	2	90	98
Oxido férrico granular	5	92	99

Fuente: (Valencia, 2007)

1.16. CUANTIFICACION DE ARSÉNICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica mide la cantidad de luz que es absorbida por los átomos del analito a la longitud de onda resonante.

Figura 6: Gráfico de variación de la absorbancia en función de la concentración de analito.



Fuente: LITTER, 2009

Las técnicas que destacan para la cuantificación de arsénico, son: la Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HG-AAS), la Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS) y Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS), ya que permiten hacer la determinación a nivel de trazas, por ello son las metodologías indicadas en las normas oficiales para la cuantificación de arsénico. Sin embargo, dichas técnicas no permiten realizar especiación de las muestras de arsénico (López, 2013), asimismo consumen tiempo, son costosas, requieren personal altamente capacitado para el manejo de equipos sofisticados y por ende transporte de la muestra al laboratorio (no permite análisis in-situ).

1.16.1. Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS) y de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (HG-AFS)

La absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS) es el método más popular para la detección de arsénico inorgánico, utiliza borohidruro de sodio (NaBH_4) o borohidruro de potasio (KBH_4) como agentes reductores para la conversión total a arsina (AsH_3). La inclusión de la generación de hidruros incrementa la sensibilidad y reduce las interferencias (metales de transición); sin embargo los mismos metales de transición funcionan como tal porque reaccionan con el agente reductor formando un precipitado que trae como consecuencia la descompensación de la evolución de hidruros (López, 2013). Karthikeyan et al., 1999 indicó que el límite de detección alcanzado es de $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ para HG-AAS y Yin et al., 2002 indicó que el límite de detección alcanzado es de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ para HG-AFS.

Cabe señalar que en el momento de la detección no se alcanza ni el equilibrio físico ni químico. Las características del pico dependen de la hidrodinámica del sistema. Al trabajar en condiciones óptimas, la altura y el área de los picos son proporcionales a la concentración y se usan para la determinación de la misma en la solución problema al compararlas con las de los patrones (Litter, Armienta, & Farias, 2009).

1.16.2. Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS)

La GF-AAS es la técnica más confiable para la determinación de arsénico y está basada en la absorción de átomos libres producidos por la muestra depositada en un pequeño tubo de grafito el cual se somete a altas temperaturas por medio de una resistencia eléctrica; sin embargo, se requiere de pre-concentración con el objetivo de incrementar la sensibilidad. La pérdida de arsénico durante la atomización se previene modificando la muestra con sales de níquel y paladio (López, 2013), de tal manera que el límite de detección reportado por MARAWI et al., 1954 se encuentra en el orden de $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$.

1.16.3. Plasma con Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS)

El ICP usa el plasma para ionizar todas las formas de arsénico, se usa en conjunto con MS para la eliminación de pretratamientos. Es una técnica extensamente aplicada a la detección de arsénico. La interferencia principal es la presencia de cloruros en la

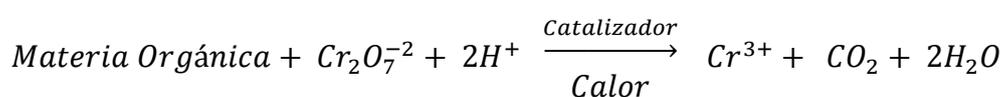
muestra, ya que se forma cloruro de argón ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) en el plasma, el cual tiene la misma masa que el arsénico (^{75}As). ICP-MS es una de las principales técnicas empleadas en la determinación de arsénico, debido a su alta sensibilidad y selectividad, ya que puede determinar niveles traza de arsénico y realizar la determinación simultáneamente con Bi, Sb y Hg (Litter, Armienta, & Farias, 2009). El límite de detección reportado por Feng et al., 1998 alcanza el $0.012 \mu\text{g L}^{-1}$.

1.17. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN

1.17.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se emplea para medir el contenido de materia orgánica de las aguas. Es la cantidad de oxígeno consumido por la oxidación química de sustancias orgánicas e inorgánicas contenidas en el agua analizada. Normalmente se utiliza un agente químico fuertemente oxidante, como el dicromato de potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en medio ácido durante 2 horas de digestión. Se expresa en $\text{mg O}_2/\text{l}$. (Caza, 2009). Para la oxidación de ciertos compuestos orgánicos resistentes se requiere la ayuda de un catalizador como el sulfato de plata (Romero J. , 2002) . Compuestos inorgánicos que interfieren con el ensayo, como los cloruros pueden causar resultados erróneos de DQO. La interferencia de mercurio se elimina agregando sulfato mercúrico para formar HgCl_2 (Romero J. , 2004).

La reacción principal puede representarse de la manera siguiente:



La DQO es útil como parámetro de concentración orgánica en aguas residuales industriales o municipales tóxicas a la vida biológica y se puede realizar en solo tres horas (Romero J. , 2004).

1.17.2. Oxígeno Disuelto

Gas de baja solubilidad en el agua, requerido para la vida acuática aerobia. La solubilidad del oxígeno atmosférico en el agua dulce oscila entre 7 mg/L a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y $14,6 \text{ mg/L}$ a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ para presión de una atmósfera. La baja disponibilidad de oxígeno disuelto (OD) limita la capacidad autopurificadora de los cuerpos de agua y hace necesario el

tratamiento de las aguas residuales para su disposición en ríos y embalses, La concentración de saturación de OD es función de la temperatura, de la presión atmosférica y de la salinidad del agua.

La determinación de OD es el fundamento del cálculo de la DBO y de la valoración de las condiciones de aerobividad de un agua. En general, todo proceso aerobio requiere una concentración de OD mayor de 0,5 mg/L. El suministro de oxígeno y las concentraciones de OD en tratamientos biológicos aerobios y aguas receptoras de aguas residuales son aspectos de mayor importancia en el diseño, operación y evaluación de plantas de tratamiento de aguas residuales. La cantidad de oxígeno que se transfiere al agua residual, en un tanque de aireación de un proceso de lodos activados, debe ser suficiente para satisfacer la demanda microbiana existente en el sistema de tratamiento y mantener un residual de OD generalmente del orden de 2 mg/L. En aguas naturales, para evitar efectos perjudiciales sobre la vida acuática se recomienda emplear concentraciones mayores de 4 mg/L (Romero J. , 2004).

1.17.3. pH

Medida de la concentración de ion hidrógeno en el agua, expresada como el logaritmo negativo de la concentración molar del ion hidrógeno. Aguas residuales en concentraciones adversas del ion hidrógeno son difíciles de tratar biológicamente, alteran la biota de las fuentes receptoras y eventualmente son fatales para los microorganismos. Aguas con pH menor de seis, en tratamiento biológico favorecen el crecimiento de hongos sobre las bacterias. A pH bajo el poder bactericida del cloro es mayor, porque predomina el HOCl; a pH alto la forma predominante del nitrógeno amoniacal es la forma gaseosa no iónica (NH₃), la cual es toxica, pero también removible mediante arrastre con aire, especialmente a pH de 10,5 a 11,5. El valor de pH adecuado para diferentes procesos de tratamiento y para la existencia de la mayoría de la vida biológica puede ser muy restrictivo y crítico, pero generalmente es de 6,5 a 8,5.

Para descarga de efluentes de tratamiento secundario se estipula un pH de 6,0 a 9,0; para procesos biológicos de nitrificación se recomiendan valores de pH de 7,2 a 9,0 y para desnitrificación de 6,5 a 7,5 ((Romero J. , 2004)

1.18. EFECTOS DEL ARSÉNICO SOBRE LA SALUD Y EL AMBIENTE

El arsénico, tanto en su forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico a la salud humana que persiste en el ambiente como resultado de contaminación natural y antrópica; la exposición crónica a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas a la salud (Mejía, Velenzuela, Aguayo, & Meza, 2009).

La contaminación del agua por arsénico destaca por presentar una importante trascendencia ambiental, sin embargo, unos de los aspectos más importantes se refiere especialmente a los efectos que puede acarrear sobre la salud (Sánchez, 2010).

El arsénico existe tanto en forma orgánica como inorgánica. Los compuestos de arsénico inorgánico (como los que se encuentran en el agua) son extremadamente tóxicos, en tanto que los compuestos de arsénico orgánico (como los que se encuentran en pescados y mariscos) son menos perjudiciales para la salud.

1.18.1. Efectos del Arsenico Sobre la Salud

La exposición crónica a través de la ingestión de agua contaminada con arsénico ocasiona lesiones cutáneas características tales como alteraciones de la pigmentación, hiperqueratosis palmoplantar e hiperqueratosis papular. Algunos estudios indican que el arsénico inorgánico se asocia con cáncer de piel y de órganos internos cuando es ingerido, además de enfermedades neurológicas y cardiovasculares.

Efectos agudos: Los síntomas inmediatos de intoxicación aguda por arsénico incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea. Seguidamente, aparecen otros efectos, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte.

Efectos a largo plazo: Los primeros síntomas de la exposición prolongada a altos niveles de arsénico inorgánico (por ejemplo, a través del consumo de agua y alimentos contaminados) se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas y durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis). Estos efectos se producen tras una exposición mínima de aproximadamente cinco años y pueden ser precursores de cáncer de piel.

Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado el arsénico y los compuestos de arsénico como cancerígenos para los seres humanos; el arsénico presente en el agua de bebida también ha sido incluido en esa categoría por el CIIC, (Flanagan, Johnston, & Zheng, 2012).

Entre los demás efectos perjudiciales para la salud que se pueden asociar a la ingesta prolongada de arsénico destacan los que siguen: problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades cardiovasculares.

1.18.2. Efectos Ambientales del Arsénico

El intervalo de arsénico en el suelo varía de 0,2 a 40 g kg⁻¹ y en el aire de las zonas urbanas la concentración es aproximadamente de 0,02 µg m⁻³ de aire. La exposición vía consumo de agua es la mayoritaria a escala global. En aguas continentales la concentración suele estar por debajo de 1 µg L⁻¹, mientras en el agua marina la media de la concentración de As está en torno a 1,5 µg L⁻¹ (Moreno J. E., 2010).

Las principales actividades humanas fuentes de As son la minería, la siderurgia, la agricultura, la silvicultura, las plantas de tratamiento de combustibles fósiles, los desechos urbanos y la ganadería (Moreno J. E., 2010). La mayor exposición al arsénico es debida al agua superficial contaminada de origen antropogénico o geológico.

Las actividades antropogénicas han alterado significativamente el ciclo natural del arsénico y con ello la concentración de este en el medio ambiente, la cual ha ido aumentando. El arsénico ha contaminado el suelo, ya que se ha usado en un gran número de compuestos en la agricultura como agentes antiparasitarios y herbicidas, también ha tenido impacto la presencia de subproductos de la minería, y la fundición de metales, procesamiento y quema de combustibles fósiles, que traen como consecuencia que se deposite arsénico gradualmente en el suelo, contaminando las aguas subterráneas (López, 2013).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo investigativo, se realizó en el Laboratorio de Tecnología Farmacéutica I de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala, ubicada en las siguientes coordenadas geográficas: 3°16'00"S 79°58'00"O, con una altitud de 4 m.s.n.m., temperatura promedio de 25°C y una humedad relativa de 82,4 %.

2.2. UNIVERSO DE TRABAJO

Las cáscaras de banano maduro utilizadas para la elaboración del bioadsorbente (harina de cáscara de banano) fueron recolectadas de la empresa CONFOCO S.A, en donde se la desecha luego que la pulpa de esta fruta es utilizada para la elaboración de puré, flakes y deshidratado de banano.

2.3. TIPOS DE MUESTRA

Se tomarán 4kg de muestra del turno de la mañana durante los días lunes, miércoles y viernes, dando un total de 12kg de cascara de banano maduro que se necesita para el experimento.

2.4. MATERIALES A UTILIZARSE

- Balanza analítica 0,001 g
- Medidor de pH/iones
- Medido de OD
- Mufla.
- Agitador magnético
- El espectrofotómetro de adsorción atómica.
- Tamizador tipo Shaker
- Matraces aforados de 25 - 50 - 100 - 500 -1000 mL.
- Vasos precipitado 100 mL.
- Embudos de vidrio
- Matraces Erlenmeyer de 50 mL
- Papel filtro Whatman 40

- Pipetas parciales y totales de 1 - 5 - 10 - 20 ml
- Soporte de embudo

2.5.METODOS

2.5.1. Tipo de Investigación

La investigación será un trabajo descriptivo - experimental.

2.5.2. Selección de la Muestra

Se seleccionaran las cascaras de banano maduro que no estén en estado de descomposición.

2.5.3. Toma de Muestras

Se realizará una preparación previa, con el fin de eliminar las cáscaras que presenten características de pronta descomposición, partes del tallo, impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de bioadsorción.

2.5.4. Preparación de las Muestras

El material bioadsorbente, será recolectado en cantidad suficiente, para luego ser sometido a través de lo que se describe a continuación, lo que permitirá la adecuación y el tratamiento de la biomasa residual, que posteriormente será caracterizada.

Se seleccionará la biomasa que presente mejor estado para evitar su pronta descomposición y garantizar una operación de secado con material en condiciones adecuadas.

Se tomará una muestra de 42 kilogramos de cáscara de banano. Las cáscaras serán cortadas en pequeños trozos de aproximadamente 1 cm, de forma manual, esto con el fin de facilitar su manipulación en las posteriores etapas.

Se procederá a lavar la cáscara de banano maduro con abundante agua destilada a una temperatura de 50°C y agitación magnética durante 30 min, con el fin de eliminar impurezas y compuestos solubles tales como: taninos, látex, azúcar- reductoras y residuos de pulpa.

La molienda se la realizará en un molino con agujeros de 0,500 mm, con la adición de agua para facilitar el bombeo a través del sistema.

Una vez molida la cáscara de banano, se someterá a un proceso de secado, utilizando un secador de túnel, a una temperatura de 90°C durante 12 horas hasta obtener un peso constante del material bioadsorbente.

Para reducir el tamaño del material, se usará un molino de cuchillas, marca Black & Decker durante 20 min hasta obtener partículas pequeñas de biomasa. La clasificación se llevará a cabo en una tamizadora tipo Shaker mediante una serie de tamices, los cuales presentarán los siguientes tamaños: 0,841 mm, 0,400 mm, 0,250 mm, correspondiendo a mallas # 20, 35 y 57, según Norma ASTM (American Society for Testing and Materials), respectivamente.

Aplicando este método de procesamiento se obtendrá 6,5 kilogramos de cáscara de banano maduro en polvo, este equivale a un 15 % del peso seco.

2.5.5. Ensayos de Bioadsorción

El procedimiento para llevar a cabo los experimentos de adsorción se realizó mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente. El sólido adsorbente se pesó e introdujo en un Beaker o vaso de precipitado, que previamente contenía la disolución de arsénico a la concentración de 50 ppm de iones de arsénico. La mezcla se puso en contacto mediante agitación magnética, durante un tiempo de una hora.

Luego del tiempo de adsorción, se determinará la concentración del metal presente en la fase líquida mediante absorción atómica, a través de un balance de masa, se puede deducir la concentración de cromo y plomo retenida por la biomasa; utilizando para ello la expresión matemática indicada mediante la ecuación (Garces & Coavas, 2012):

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{C_0V_0 - C_fV_f}{m}$$

Dónde:

C₀ = concentración inicial de arsénico en la disolución (mg/L).

Cf=concentración final de arsénico en la disolución (mg/L)

V0= volumen inicial de disolución (L)

Vf= volumen final de disolución (L)

m= masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos (g).

2.5.6. Diseño de la Investigación

Se aplicó un diseño factorial 4 x 2 en el cual el factor A (Concentración de biomasa) tiene cuatro niveles y el factor B (tamaño de partícula) tiene dos niveles dando como resultados 8 experimentos.

Tabla 6: Diseño factorial del experimento

Factor A (Concentración de Biomasa)	Factor B (Tamaño de Partícula)	
	B₁ = 0,400 mm	B₂ = 0,250 mm
A ₁ = 4 g/L	A ₁ *B ₁	A ₁ *B ₂
A ₂ = 8 g/L	A ₂ *B ₁	A ₂ *B ₂
A ₃ = 12 g/L	A ₃ *B ₁	A ₃ *B ₂
A ₄ = 16 g/L	A ₄ *B ₁	A ₂ *B ₂

Fuente: Ríos, 2014.

Tratamientos Resultantes

A: Concentración de 4 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm

B: Concentración de 4 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm

C: Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm

D: Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm

E: Concentración de 12 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm

F: Concentración de 12 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm

G: Concentración de 16 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 μm

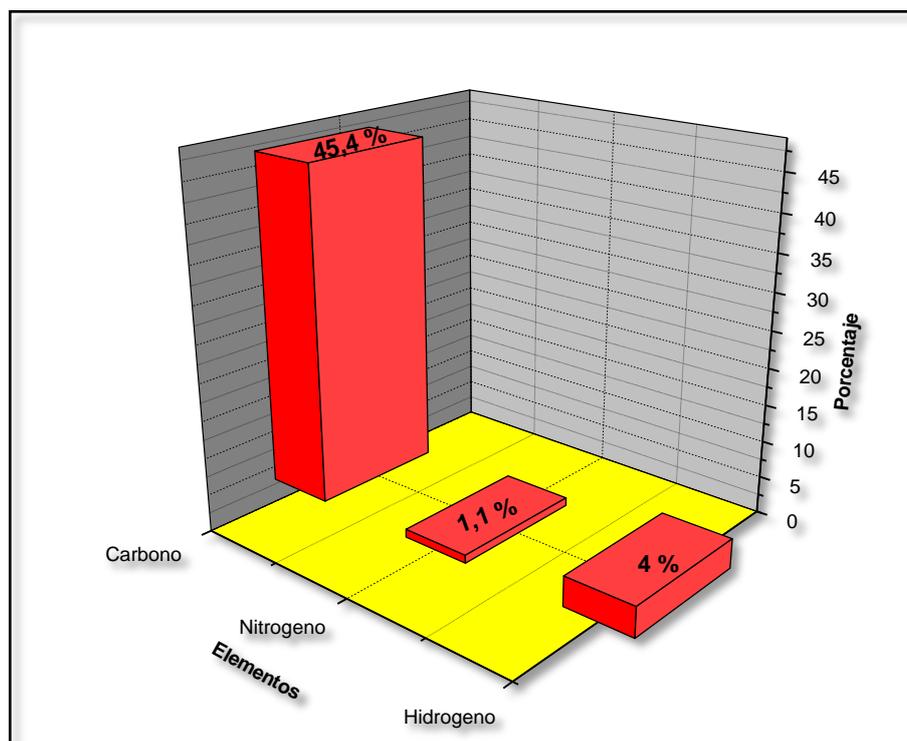
H: Concentración de 16 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA (HARINA DE CÁSCARA DE BANANO)

Los resultados obtenidos del análisis elemental de la harina de cascara de banano maduro, para el C, H y N se registran a continuación en la figura 7, donde podemos observar que el elemento mayoritario presente en la cáscara de banano es el carbono con un 45,4 %, seguido por el hidrogeno en un 4 % y el nitrógeno en un 1,1 %. Por el contrario las Cenizas representan el 1,26 % de la biomasa estudiada.

Figura 7: Análisis elemental de la harina de cáscara de banano maduro



Fuente: Ríos, 2014.

La adsorción de arsénico por parte de la biomasa residual, se verá favorecida por el alto porcentaje de carbono presente en la cascara de banano; de igual forma el porcentaje de hidrogeno, nitrógeno y cenizas que contiene la biomasa utilizada se encuentra dentro del rango reportado.

3.2.DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LA HARINA DE CÁSCARA DE BANANO MADURO, MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales responsables de la adsorción de metales pesados (Arsénico) en la harina de cáscara de banano maduro, se procedió al análisis FTIR del material. La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FITR), se puede aplicar para la identificación de grupos funcionales superficiales orgánicos, lo que es importante para conocer de manera general la estructura química del biosorbente. Esta técnica puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos presentes en un sólido. En la literatura se han encontrado diferentes grupos funcionales presentes en diversos biosorbentes, como carboxil, carbonil, sulfidril, fosfato e hidroxil, grupos que pueden contribuir a enlazar el contaminante (CAI Junxiong, 2009).

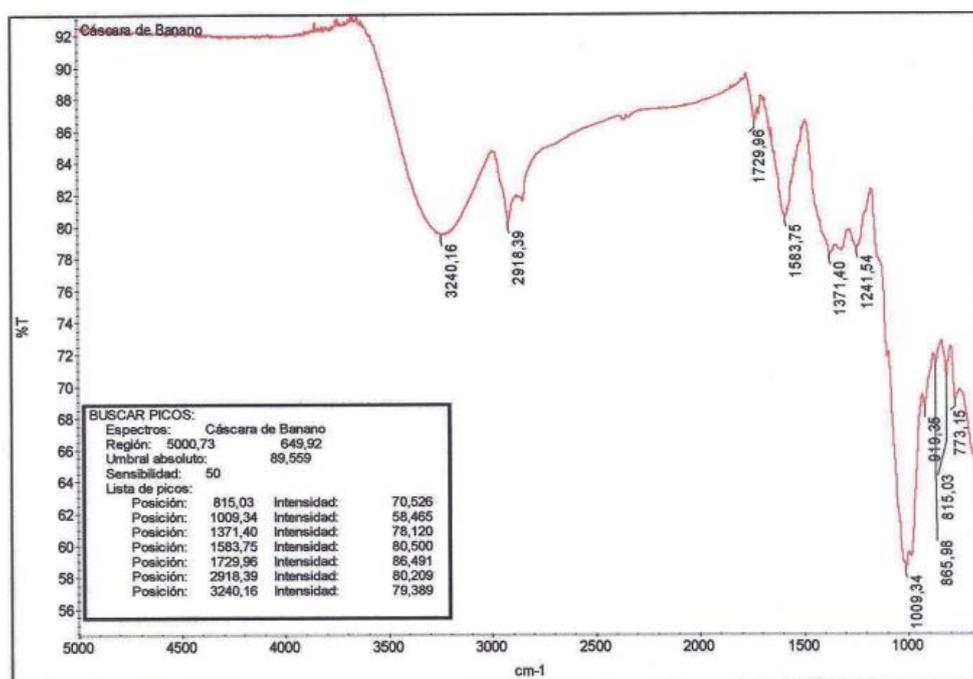
Tabla 7: Análisis de grupos funcionales en la harina de cáscara de banano

Grupo funcional	Número de Onda cm^{-1}
Alquilo	2850 - 3000
	1340 - 1470
OH ⁻	2500 - 3500
	1050 - 1300
Carbonilo	1690 - 1760
Fosfatos inorgánicos	2600 - 3450
	1100 - 1000

Fuente: Castro, 2014.

A continuación en la figura 8, se muestra los espectros de infrarrojo para la harina de cáscara de banano maduro (FTIR) aquí podemos ver los espectros se muestra unos picos muy anchos, lo cual indica la compleja naturaleza del material adsorbente.

Figura 8: Espectrofotometría de infrarrojo de la cáscara de banano maduro usada para el proceso de adsorción de Arsénico.



Fuente: Castro, 2014.

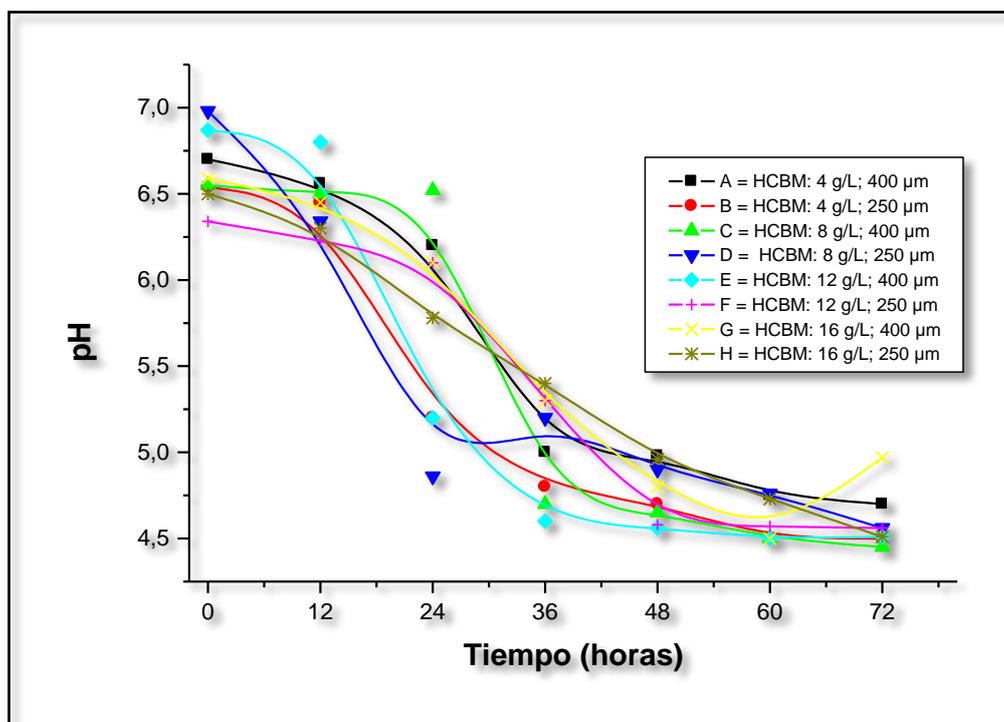
En la figura 8 se aprecia ver el ancho e intenso pico a 3240,16 cm⁻¹, mostrado en el espectro de la cáscara de banano maduro, esto es un indicativo del estiramiento de grupos hidroxilo. (3500-2500 cm⁻¹) vibraciones de celulosa, pectina, agua absorbida, hemicelulosa y lignina. El pico observado a 2918,39 cm⁻¹ se puede atribuir a las vibraciones C-H de estiramiento metilo, metileno y grupos metoxi. Los picos alrededor de 1729,96 cm⁻¹ en el espectro de la harina de la cáscara de banano maduro corresponden al estiramiento carbonilo C=O lo que indica la vibración de los grupos carboxilo de pectina, hemicelulosa y lignina en la biomasa estudiada. El pico alrededor de 1636,17 cm⁻¹, el cual se produce por el estiramiento de C=C, como consecuencia posiblemente de la presencia de benceno o aromático anillos en lignina. El pico de alrededor de 1583,75 cm⁻¹ podría deberse a la presencia de (C-H) alifáticos y aromáticos, grupos en el plano de deformación, vibraciones de metilo, metileno y grupos metoxi y la intensa banda que comprende desde los 1371,40 cm⁻¹ hasta 1009,34 cm⁻¹ corresponde al grupo C-O de alcoholes y ácidos carboxílicos.

3.3.DETERMINACIÓN DEL pH DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO

Se evaluó el efecto del pH sobre el proceso de bioadsorción de arsénico. En este ensayo se utilizó la harina de cáscara de banano disuelta en agua sintética la cual contenía 50 ppm de arsénico, seleccionada por sus propiedades de mayor bioadsorción.

En la figura 9 nos muestra el comportamiento del pH durante el proceso de bioadsorción, en todos los tratamientos(A, B, C, D, E, F, G, H e I) el pH desciende y de esta forma se incrementa la concentración de protones, condición favorable para la captación de arsénico (Rao et al., 1992). La adsorción de arsénico, por parte del material bioadsorbente, el valor de pH óptimo para la bioadsorción de metales pesados está en el rango de 5,5 – 8,0 (Shibi, 2007).

Figura 9: Comportamiento del pH de los 8 tratamientos durante el tiempo de bioadsorción.



Fuente: Ríos, 2014.

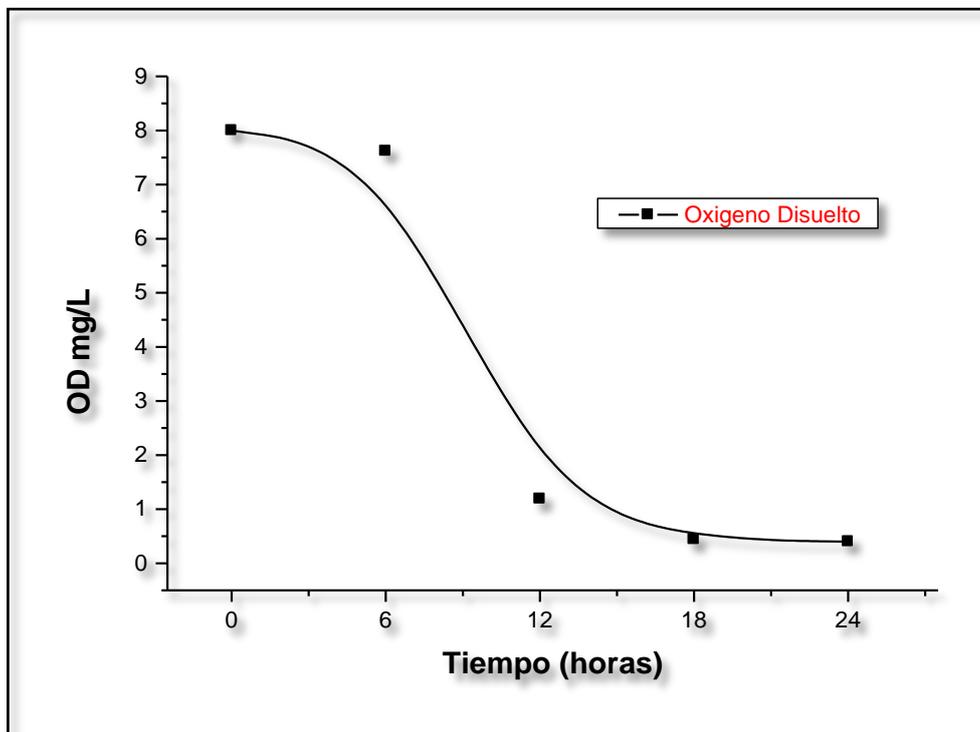
El pH de la mezcla agua sintética con arsénico en concentraciones de 50 ppm y harina de cáscara de banano maduro (HCBM), desciende en los 8 tratamientos estudiados tal

es el caso del tratamiento A (6,54 – 4,55), B (6,51 – 4,52), C (6,51 – 4,5), D (6,90 – 4,5), E (6,57 – 4,52), F (6,35 – 4,51), G (6,51 – 4,58), H (6,5 – 4,51), lo cual evidencia que a valores más bajos de pH, aumenta el porcentaje de remoción de los bioadsorbente; sin embargo, estas biomasa al ser sometidas a un medio muy acido, corren el riesgo de deteriorarse, por lo cual no se podría pensar en una reutilización de la biomasa.

3.4.DETERMINACIÓN DEL OXIGENO DISUELTO DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO

Los niveles bajos de Oxígeno Disuelto se encontraron en áreas donde el material orgánico (biomasa) está en descomposición y por lo tanto, disminuyen la concentración de oxígeno del agua sintética.

Figura 10: Comportamiento del Oxígeno Disuelto del tratamiento D durante el tiempo de bioadsorción



Fuente: Ríos, 2014.

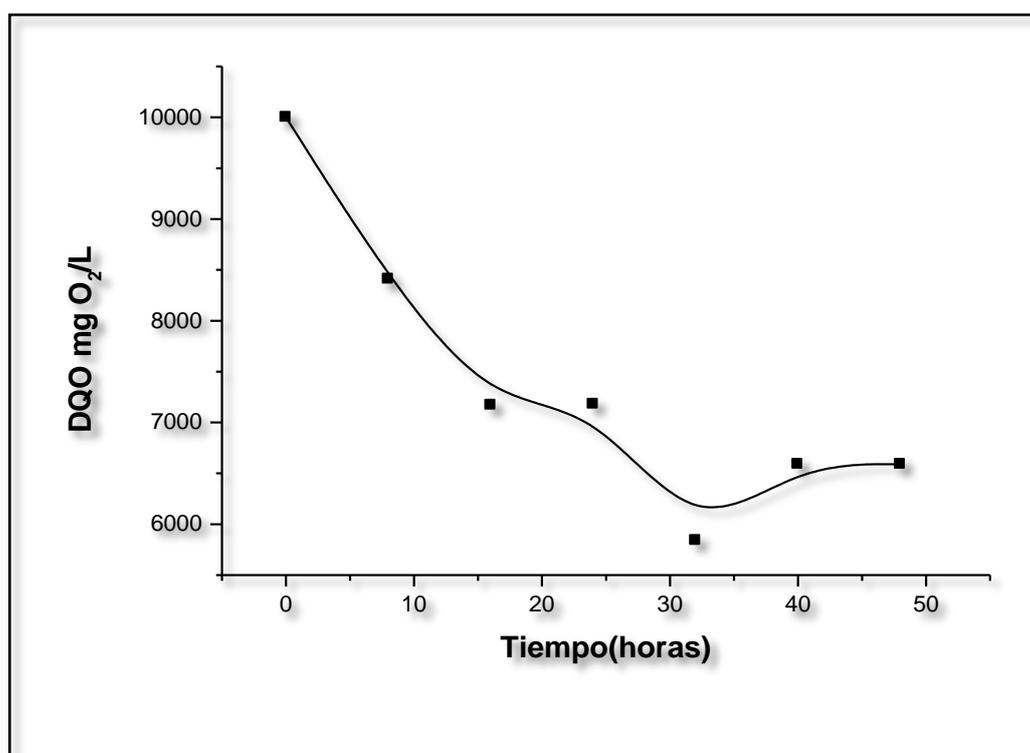
Como podemos ver en la figura 10 el oxígeno disuelto decrece a niveles cercanos a cero, lo cual nos indica que al iniciar el proceso de bioadsorción, comienza a disminuir la concentración de oxígeno disuelto, este decremento del oxígeno disuelto favorece al

proceso, ya que se ha observado podría secuestrar los e^- , formando ion superóxido y compitiendo con el arsénico con un resultado negativo para la reducción de estos metales (Siemon, 2000).

3.5.DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO DURANTE EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO

Para estimar si la presencia de materiales orgánicos o crecimiento de microorganismos en el agua residual sintética, se evaluó la DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$). El ensayo se realizó con las muestras en donde se incorporó de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm en 1 litro de agua sintética, por un lapso de tiempo de 48 horas de acuerdo a la norma NMX AA-030-SCFI-2001 (SECOFI, 2001).

Figura 11: Comportamiento de la demanda química de oxígeno durante el proceso de bioadsorción del tratamiento D



Fuente: Ríos, 2014.

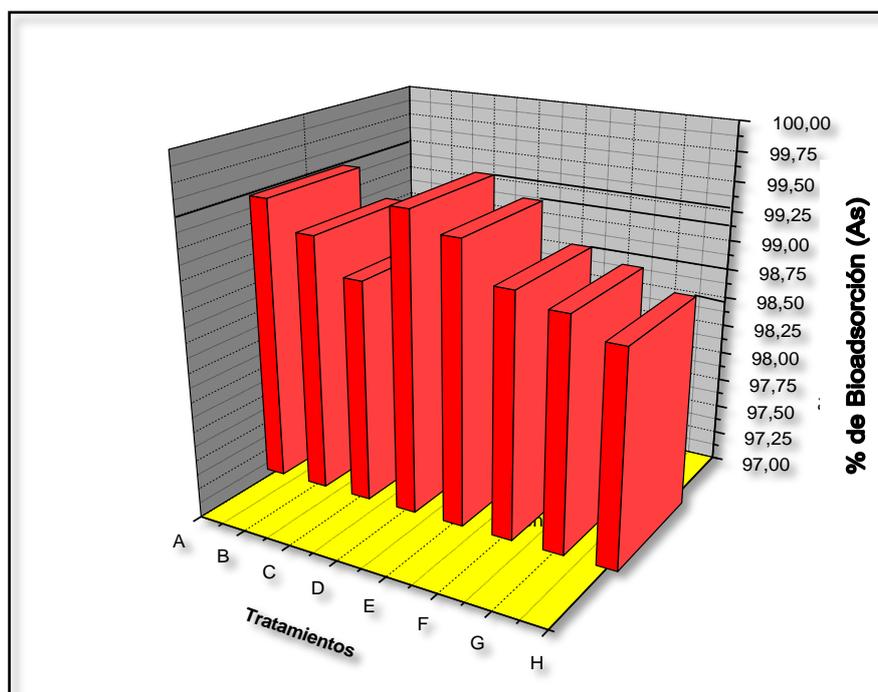
Como podemos apreciar en la figura 11 existe una reducción progresiva de la materia orgánica (HCBM) de 10000 mg/L hasta 6590 mg/L , reduciéndose en 3410 mg/L al cabo de 48 horas que duró el proceso de bioadsorción de arsénico.

3.6.PORCENTAJE DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO

En la Figura 12, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la masa de la Harina de cáscara de banano maduro con respecto al volumen de fase acuosa. Se observa que en todos los casos la cantidad de metal adsorbido aumenta rápidamente al aumentar la relación sólido/líquido hasta una relación de 16 g/L. El tratamiento que alcanzó el mayor porcentaje fue el D con un 99,77 % (Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm) y el que retuvo menor porcentaje fue el tratamiento H (Concentración de 16 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm) con un 99,44 %.

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción.

Figura 12: Bioadsorción de Arsénico por la harina de Cáscara de Banano maduro.



Fuente: Ríos, 2014.

3.7.CINÉTICA DE LA BIOSORCIÓN

Los modelos cinéticos aplicados al tratamiento D (Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 μm) el cual alcanzo el mayor porcentaje de adsorción (99,77) nos permitió dar una explicación al fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico, el modelo cinético más utilizado para este tipo de proceso según la bibliografía consultada es el modelo de Langmuir.

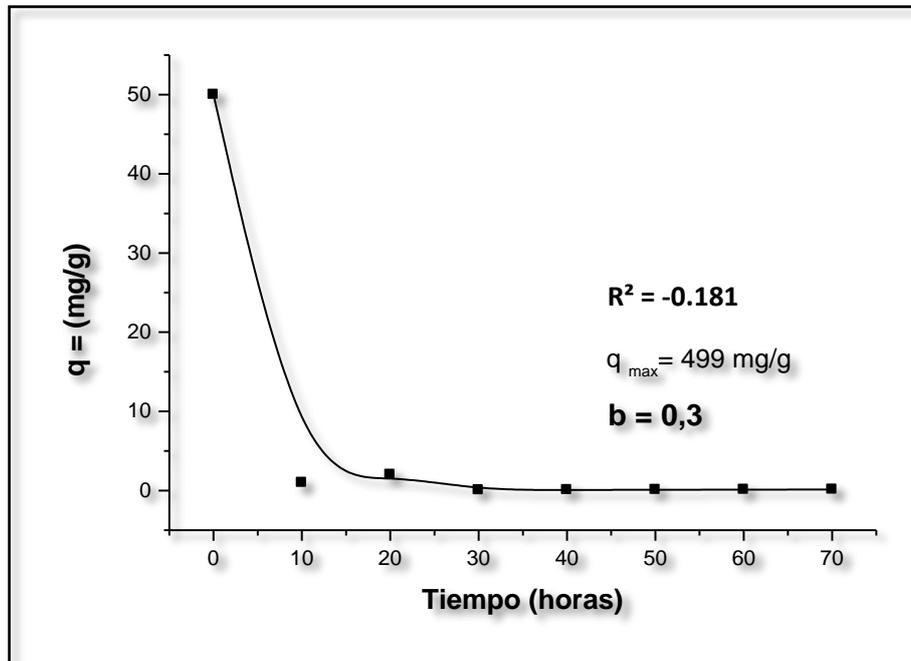
Las técnicas matemáticas utilizadas fueron de ajuste no lineal realizadas en la herramienta Microsoft Excel y Origin 50.

3.7.1. Isotermas de Adsorción de Arsénico a Partir de la Harina de Cáscara de Banano Maduro.

Con el objeto de comprobar si el proceso de adsorción de iones de arsénico sobre la harina de cascara de banano maduro, cumple con la expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible, la cual se basa en la hipótesis de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, se realizó el ajuste no lineal de los datos experimentales a este modelo.

El modelo de Langmuir supone una mono-capa de adsorción con una distribución homogénea de sitios de adsorción y energías de adsorción sin interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Figura 13: Ajuste al modelo matemático de la Isoterma de Langmuir, para harina de cáscara de banano maduro.



Fuente: Ríos, 2014.

En la figura 13 se presenta el ajuste lineal de la Isoterma de Langmuir para los datos obtenidos del proceso de adsorción de Harina de cáscara de banano maduro en el tratamiento D.

3.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO

El análisis de la varianza (ANOVA) fue el método para comparar dos o más medias, muy ligado al diseño de experimentos y de esta manera, es la base del análisis multivariante y una de las formas de optimización de procesos (Abraira, 1996).

Tabla 8: Análisis de varianza de la bioadsorción de Arsénico (As) en los 8 tratamientos estudiados

Fuente	Media	Varianza	N
A: Concentración de 4 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm	99,72	0,016	3
B: Concentración de 4 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm	99,60	0,019	3
C: Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm	99,49	0,037	3
D: Concentración de 8 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm	99,77	0,016	3
E: Concentración de 12 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm	99,68	0,013	3
F: Concentración de 12 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm	99,55	0,029	3
G: Concentración de 16 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 400 µm	99,52	0,039	3
H: Concentración de 16 g/L de HCBM, Tamaño de partícula de 250 µm	99,44	0,039	3
<hr/>			
F = 1,51996			
<i>p = 0,23011</i>			
<hr/>			

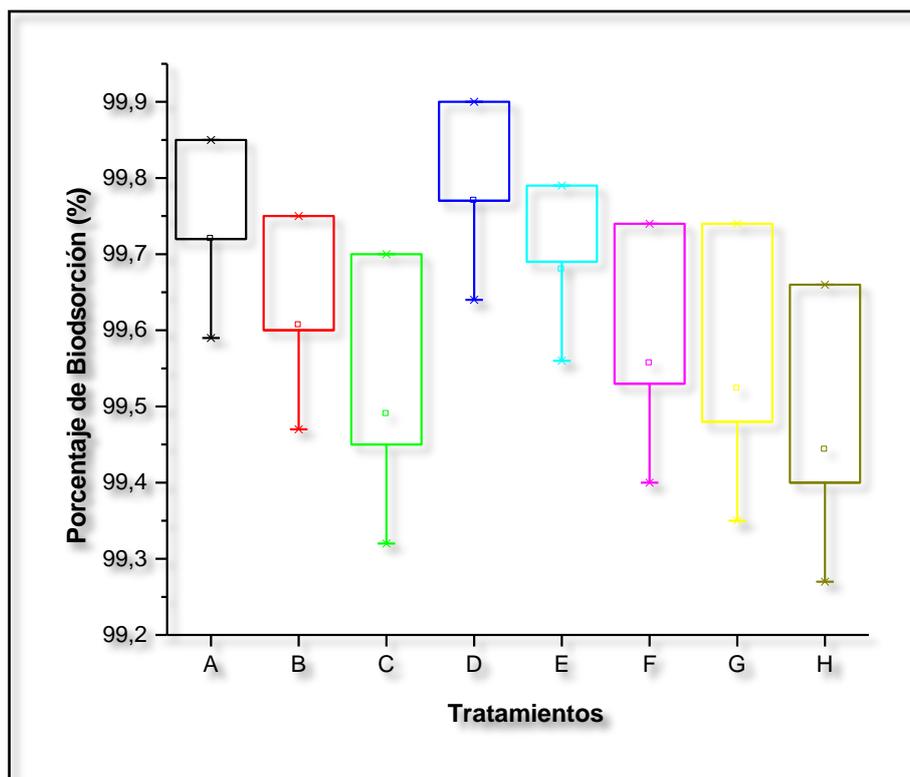
Fuente: Ríos, 2014

Como podemos apreciar en la tabla 8 no existe diferencia significativa ($p > 0,05$) entre los 8 tratamientos estudiados, en todos los tratamientos se alcanzó porcentajes de retención superiores 99,44 %, siendo el con mayor % de retención el tratamiento D (99,77 %).

3.9. DIAGRAMA DE CAJA Y BIGOTES

El diagrama ubica a escala sobre un segmento que tiene como extremos los valores mínimo y máximo de la variable. Las líneas que sobresalen de la caja se llaman bigotes. Estos bigotes tienen un límite de prolongación, de modo que cualquier dato o caso que no se encuentre dentro de este rango es marcado e identificado individualmente.

Figura 14: Diagrama de caja y bigote de los ocho tratamientos estudiados



Fuente: Ríos, 2014.

La figura 14 muestra los 4 diagramas de caja y bigotes, uno para cada tratamiento del proceso de bioadsorción. La parte rectangular de la trama se extiende desde el cuartil inferior al cuartil superior, que cubre la mitad de cada centro muestra. Las líneas centrales dentro de cada cuadro muestran la ubicación de las medianas de formulaciones. Los bigotes se extienden desde la caja a los valores mínimos y máximos en cada formulación.

3.10. PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Tamaño de la muestra = 24

Computarizada estadístico chi-cuadrado = 92,0

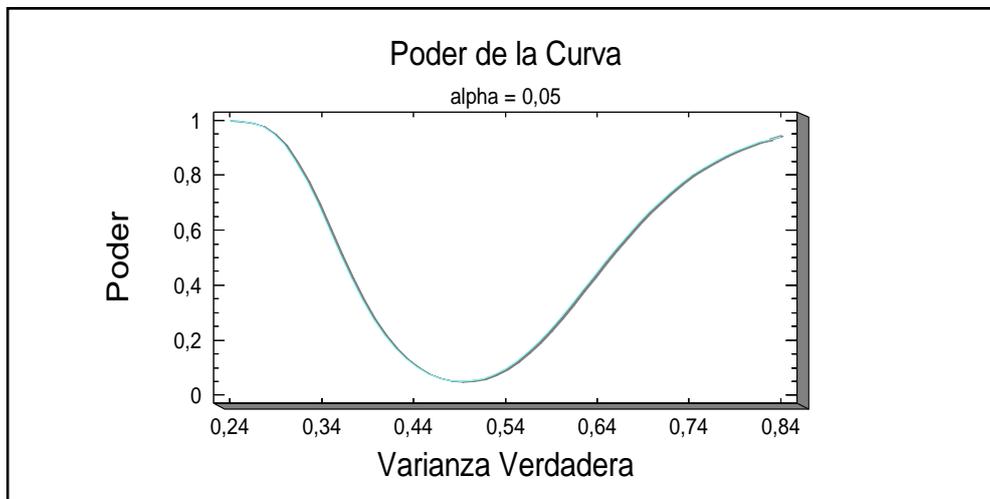
P-Value = 6,54749E-10

Dada una muestra de 24 observaciones con una desviación estándar de 1,0, la estadística de chi-cuadrado calculado es igual a 92,0. Dado que el valor P para la prueba es inferior a 0,05, la hipótesis nula es rechazada en el Nivel de confianza del 95,0%. En conclusión se acepta la hipótesis alternativa.

- ✓ Los diferentes tratamientos (tamaño de partícula, concentración de cáscara de banano en polvo) aplicados al proceso de remoción influyen en la bioadsorción de arsénico, siendo uno de ellos el óptimo.

A continuación en la figura 15 se muestra el poder de la curva para la prueba de hipótesis.

Figura 15: Poder de la curva de la prueba de hipótesis



Fuente: Ríos, 2014.

Este gráfico muestra la potencia de la prueba de hipótesis realizado al proceso de biadsorción. La potencia se define como la probabilidad de que la prueba estadística realizado habrían rechazado la hipótesis nula como una función de la verdadera sigma población.

4. CONCLUSIONES

El presente estudio demostró que el HCBM-COOH preparado de la cáscara de banano maduro en polvo proveniente de los frutos destinados a la deshidratación de la pulpa en la empresa CONFOCO. S.A., una biomasa de desecho de la agroindustria, puede ser utilizado como un bioadsorbente para la eliminación de los metales pesados (As) en soluciones acuosas. Se encontró que el rango de pH de 6,9 – 5,4 fue eficaz para la eliminación de hasta un 99,4 % Arsénico.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos para los diferentes modelos seleccionados, indican que el modelo de Langmuir, es el modelos matemáticos que mejor describe la cinética de la bioadsorción de Arsénico a partir de cáscara de banano maduro en polvo, con lo cual se comprobó, que el proceso de adsorción está controlado por reacción química como se encuentra referenciado en la bibliografía consultada (Kadirvelu, 2000).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, se comprobó que la harina de cáscara de banano maduro en polvo (HCBM) presentan un gran potencial para la remoción de Arsénico debido a los grupos funcionales (hidroxilos, carboxilos y alquilo) presente en su estructura molecular, este tipo de biomasa se puede considerar como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con contenido de iones de arsénico ya que la presencia de estos grupos funcionales como carboxil, carbonil, sulfidril, fosfato e hidroxil, grupos que pueden contribuir a enlazar los contaminantes el contaminante (CAI Junxiong, 2009).

Los grupos carboxilos fueron los principales sitios de reacción responsables de la unión de los metales con el HCBM-COOH. Los datos de equilibrio se ajustaron bien con una ecuación de isoterma Langmuir, confirmando la capacidad de sorción de unicapa de los metales en el HCBM-COOH. Los estudios de bioadsorción por Bach muestran que la HCBM-COOH puede ser utilizada para remover metales pesados de soluciones acuosas y aguas residuales industriales.

La relación de gramos de biomasa por litro de solución es un factor muy importante en el proceso de bioadsorción, ya que esta variable es la que limita la cantidad máxima de iones de Arsénico que la cáscara de banano maduro en polvo puede adsorber, por lo

cual, a mayor relación g/L mayor porcentaje de adsorción, dicho sea de paso, es necesario encontrar una relación donde se obtenga un equilibrio entre la cantidad de biomasa gastada y el porcentaje de adsorción obtenido; de acuerdo con los resultados arrojados en esta investigación, se encontró que con la relación de 8 g/L se obtuvo los mayores porcentajes de bioadsorción, los cuales fueron de 99.77 % de Arsénico, respectivamente.

En lo referente a los parámetros físicoquímicos del proceso, el oxígeno disuelto decrece a niveles cercanos a cero, lo cual nos indica que al iniciar la experimentación, comienza a disminuir la concentración de oxígeno disuelto lo que a su vez favorece bioadsorción del metal pesado.

Adicionalmente se pudo establecer que existe una reducción progresiva de la materia orgánica (HCBM) reflejada en la DQO de 10000 mg/L hasta 6590 mg/L, reduciéndose en 3410 mg/L al cabo de 48 horas.

Por último, de acuerdo a los resultados obtenidos del análisis de varianza (ANOVA), efectuado para determinar la significancia estadística del efecto de los parámetros estudiados, se concluye que, al aumentar la concentración de biomasa, aumenta la capacidad de bioadsorción de Arsénico y el tamaño de partícula no influye significativamente en el porcentaje de remoción.

5. RECOMENDACIONES

Mediante la experiencia adquirida en la presente investigación se recomienda, se siga en la optimización del proceso de bioadsorción para llegar a obtener porcentajes de adsorción de metales pesados cercanos al 100%.

Se recomienda que en la elaboración de la harina de cáscara de banano maduro en polvo en el secado no se aplique temperaturas superiores a 80 °C, ya que se desnaturalizan los grupos funcionales (carboxil, carbonil, sulfidril, fosfato e hidroxil), los cuales poseen propiedades bioadsorbentes de Arsénico.

Se recomienda para futuras investigaciones trabajar con tamaños de partícula inferiores a 1mm, ya que de esta forma facilita la recuperación de la biomasa.

El pH para obtener un mayor porcentaje de bioadsorción se debe trabajar con un pH menor a 3,5, para lo cual se podría utilizar ácidos orgánicos para modificar el pH de las biomásas utilizadas en la bioadsorción de metales pesado.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Abraira, V. P. (1996). Métodos Multivariantes en Bioestadística.
2. Agouborde, M. L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. universidad de la frontera, Temuco - Chile.
3. Allen, S. J., & Brown, P. A. (1995). Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption onto lignite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62, 17-24.
4. Alvarado, C. A., & Gomez, D. D. (OCTUBRE de 2013). Estudio preliminar de la retención de plomo en agua a partir de cascaras de musa sapientum (banano) utilizadas como filtro. Obtenido de <http://ri.ues.edu.sv/5104/1/TESIS%20COMPLETA.pdf>
5. ambientaling. (2010). <http://ambientaling.files.wordpress.com>.
6. Avalos, R. L., & Chalé, L. F. (2006 de Octubre de 2006). Adsorción de moléculas en superficies. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de la Materia Condensada, MÉXICO.
7. B, V. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the. *Hidrometallurgy* 59, 206–213.
8. Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., & Veglio, F. (2006). Ionic strength effect on copper biosorption by *Sphaerotilus natans*: equilibrium study and dynamic modelling in membrane reactor. *Water Res* 40, 144-152.
9. CAI Junxiong, C. L. (2009). Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, Págs. 534–538.
10. Cañizares., R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, Págs 42:131-143.
11. Cardona, G. A., Cabañas, V. D., & Zepeda, P. A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados Pb(II) Y Zn(II).
12. Carro, P. M. (2009). Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación. córdova.
13. Castro, M. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud. *International Congress: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, México.
14. Castro, M. (2009). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud Pública. *International Congress: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*. México .
15. Castro, R., Caetano, L. e., Ferreira, G., Padilha, P., Saeki, M., Zara, L., y otros. (2009). Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*
16. Caza, V. C. (2009). Reducción de la Demanda Química de Oxígeno del agua de formación del terminal petrolero de balao mediante la utilización de bacterias para evitar contaminación ambiental. Quito.

17. Chen, J. P., & Lin, M. (2001). Equilibrium and kinetic of metal on ion adsorption onto a commercial h-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Res.*35, 2385-2394.
18. Corapcioglu, M. O., & Huang, C. P. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Res.* 9, 1031-1044.
19. Cruz, J. (2014). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. Universidad de Valencia, Química Física.
20. Delgado, A., Anselmo, A. M., & Novais, J. M. (1998). Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum* . *Water Environ. Res.* 70, 370-375.
21. Driss, A. S. (JULIO de 2010). Aprovechamiento de hueso de aceituna, biosorción de iones metálicos. (UNIVERSIDAD DE GRANADA, Ed.) Obtenido de <http://hera.ugr.es/tesisugr/18935916.pdf>
22. Dzombak, D. A., & Morel, F. M. (1990). Surface complexation modelling. Hydrous Ferric oxide. Wiley-Interscience Publication.
23. Ebadi, A., Mohammadzadeh, J., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15, 65-73.
24. Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., & García, M. d. (2012). adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 141-151.
25. Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., & Villaescusa, I. (2008). Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *J. Hazard. Mater.* 152, 476-485.
26. Espíndola, A., Naranjo, B., & Koch, A. (2010). Remoción de arsénico de un medio líquido a nivel de laboratorio mediante la utilización de un consorcio y una cepa axénica de cianobacterias en suspensión aisladas a partir de las hojas de *Polylepis* pautada de bosques nativos del páramo de Papallacta. Obtenido de <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>
27. Gabaldon, C., Marzal, P., & Alvarez-Hornos, F. (2006). Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*81, 1107-1112.
28. Garces, J. L., & Coavas, R. S. (2012). evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr(VI) en aguas residuales. Programa de Ingeniería Química - Universidad de Cartagena, Pág. 52.
29. Gupta, B. S., Curran, M., Hasan, S., & Ghosh, T. K. (2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *J. Environ Manage* 90, 954-960.
30. Guo, X., Zhang, S., & Shan. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.*151, 134-142.
31. Ho, Y. S., Huang, C., & Huang, H. W. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ion on tree fern. *Process Biochem.*37, 1421-1430.

32. Hurtado, J. (2007). Obtenido de <http://animalesyplantasdeperu.blogspot.com/2007/03/escasez-de-agua-en-latinoamerica.html>
33. IARC. (2012). Agents Classified by the IARC Monographs. Obtenido de <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>
34. ILINÁ, A., MARTÍNEZ, J., SEGURA, P., VILLAREAL, J., & GREGORIO, K. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuya. Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, DE BIOTECNOLOGÍA, MÉXICO.
35. Iqbal, M., Schiewer, S., & Cameron, R. (2009). Mechanistic elucidation and evaluation of biosorption of metal ions by grapefruit peel using FTIR spectroscopy, kinetics, and isotherms modeling, cations displacement and EDC analysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol* 84, 1516-1526.
36. Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*. Barcelona, España: Universidad de Barcelona.
37. Kadirvelu, K. F.-B. (2000). Removal of Pb (II), Cu (II) and Ni (II)-by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 16., Págs. 8404-8409.
38. Kirby, A. (2004). Escasez de agua: ¿se avecina una crisis? Obtenido de http://news.bbc.co.uk/1/hi/spanish/science/newsid_4052000/4052657.stm
39. Kuyucak, N., & Volesky, B. (2008). Accumulation of cobalt by marine alga.
40. Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Soc Quím Perú*, 3-19.
41. Liñan, A., Garza, T. M., Chavez, K., Montalvo, T., García, N., & García González, M. (AGOSTO de 2010). Biosorción de plomo, rojo congo y azul de metileno con las biomásas *Opuntia leptocaulis*, residuos de malta y agave. *Revista Salud Pública y Nutrición*.
42. Litter, Armienta, & Farias. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación del arsénico en aguas y suelos. (m. litter, m. armienta, & s. fariás, edits.) Argentina: cyted.
43. López, V. E. (2013). Cuantificación del arsénico (iii) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo - México.
44. Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2006). Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of the factory: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* B135, 328-336.
45. Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. (2009). Sugarbeet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.* 150, 289-301.
46. Mejía, F., Velenzuela, J., Aguayo, S., & Meza, D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de manganeso. Instituto de Ingeniería, Universidad de Baja California, Mexicali, Baja California, México.

47. Méndez, K. (2008). Adsorción del cromo (VI) usando citrus sinensis como biomasa residual. *Biotechnology and Bioengineering*. 67 , Pág 1045-1054.
48. Monsalve J. Medina V. Ruiz, A. (2006.). Producción de etanol a partir de la cáscara de banano y almidón de yuca. Pág . 21-27.
49. Moreno, J. E. (2010). Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías. Madrid.
50. Ncibi, M. C., Mahjoub, B., & Seffen, M. (2008). Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica*(L) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresour. Technol.*99, 5582-5589.
51. OMS. (Diciembre de 2012). Arsénico. Obtenido de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
52. Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Res.*37, 4974-4980.
53. Paredes, D. A. (2011). Estudio de la adsorción de compuestos aromático mediante carbón activado prepado a partir de la cáscara de castaña. Lima.
54. Pinzón, B. M., & Vera, V. L. (DICIEMBRE de 2009). Modelamiento cinético de bioadsorción cr (iii) usando cáscara de naranja. Obtenido de <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=49612068033>
55. Qui, B. C., & Aldrich, C. (2008). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresour. Technol.* 99, 5595-5601.
56. Ramon, R. J. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. universidad nacional de colombia, Bogota.
57. Renteria, V., Almanza, J., Torres, J., Cortes, D., & Escobedo, J. (Agosto de 2010). Eliminación de arsénico (v) utilizando aluminato de calcio: equilibrio, cinética y estudios termodinámicos. *IBEROMET XI*.
58. Reyes, M., Alvarado, A., Antuna, D., Garcia, A., Gonzalez, L., & Vasquez, E. (20 de NOVIEMBRE de 2012). Metales Pesados: Importancia y Análisis. Obtenido de <http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/8815/AN%C3%81LISIS%20DE%20ARS%C3%89NICO%20Y%20METALES%20PESADOS%20EN%20E%20L%20AGUA%202.pdf?sequence=1>
59. Romero, J. (2002). *Calidad del Agua*. 410.
60. Romero, J. (2004). *Tratamiento de aguas residuales teoría y principios de diseño*. 1248.
61. Sánchez, R. E. (26 de Noviembre de 2010). Efectos del arsénico sobre la salud y el ambiente. Obtenido de <http://muchomasquesimpleagua.blogspot.com/2010/11/efectos-del-arsenico-sobre-la-salud-y.html>
62. Sanchis, M. I. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Universidad de València.
63. Schiewer, S. (2008). *Multi-metal ion exchange in biosorption*. Canadá.
64. Seader, J. D., & Henley, E. J. (2006). *Separation process principles (Vol. Segunda Edición)*. (J. Welter, P. McFadden, T. Kulesa, & J. Wiley, Edits.) New Jersey.

65. SECOFI. (2001). Análisis de agua. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba (cancela a la NMX-AA 030-1981). Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
66. Shibi, T. A. (2007). Preparación de un intercambiador de cationes que contiene grupos carboxilo a partir del tallo de banano y su utilización como agente quelante. *InfoMusa* - Vol. 16 No. 1-2, Pág. 8.
67. Siemon, D. B. (2000). *Oxid. Technol.* Prensa.
68. Tapia, N. (2002). Adsorción y Biosorción, mecanismo y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción.
69. Tapia, N. (2003.). Biosorbente de Pb (II) por cáscara de naranja, *citrus sinensis*, modificada. *Rev química*, vol 5 N°2., Pag 48-53,.
70. Tunali, S., Cabuk, A., & Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil.
71. Valencia, T. E. (2007). Proceso de remoción de arsénico (v) en soluciones acuosas utilizando tio₂, como material sorbente. Morelia, Michoacán.
72. Van Ness, H. C., & Abbott, M. (1997). *Thermodynamics*. (R. H. Perry, D. W. Green, & McGraw-Hill, Edits.) *Perry's Chemical Engineers Handbook*.
73. Vargas, R. M., Cabañas, V. D., Gamboa, M. M., & Dominguez, B. K. (2009). Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial lanasol navy ce en aguas residuales de la industria textil. Yucatán.
74. Vilar, V. J., Botelho, C. M., Loureiro, J. M., & Boaventura, R. (2008). Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. *Bioresour. Technol.* 99, 5830-5838.
75. Volesky, B. (1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. Florida (USA).
76. Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. 206–213.
77. Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption.
78. WEBER, W. J. (2003). Control de la calidad del agua. procesos fisicoquímicos. Barcelona: Reverté S.A.

ANEXOS

Anexo 1: Pesado de la Harina de cáscara de banano



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 2: Adición de agua sintética a la biomasa (HCBM)



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 3: Montaje de los 8 experimentos de bioadsorción de Arsénico



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 4: Medición del pH de los 8 experimentos de bioadsorción de Arsénico



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 4: Medición del Oxígeno Disuelto (mg/L) de los 8 experimentos de bioadsorción de Arsénico



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 5: Filtrado de la del agua sintética después del proceso de bioadsorción



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 6: Toma de muestra para la determinación de Arsénico en el espectrofotómetro de absorción atómica



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 7: Espectrofotómetro de absorción atómica de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de La Salud



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 8: Digestión acida de las muestras de agua sintética para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 9: Digestión de las muestras en el termoreactor



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 10: Medición de la Demanda Química de Oxígeno ($\text{mg O}_2/\text{L}$)



Fuente: Ríos, 2014.

Anexo 11: Resultados de análisis de arsénico mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica



LAB-METALOR

Laboratorio Metalúrgico Oscar Reyes
Ing. Químico

Cell. 099-4457753 (claro)
0983405725 (movi)

INFORME DE VALORES METALURGICOS

Lugar:	Portovelo, sector El Pache a 150 metros de la Gasolinera Pioneros T.A.C.	
Fecha:	Sábado, 02 de Agosto de 2014	08.33
Solicitado Por:	Srta. Paola Rios.	
Empresa Minera:	Universidad Técnica de Machala	

REPORTE LAB-METALOR

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA	(As) Gr / M ³
MUESTRA # 01 (Cód. A)	0,28
MUESTRA # 02 (Cód. B)	0,40
MUESTRA # 03 (Cód. C)	0,55
MUESTRA # 04 (Cód. D)	0,23
MUESTRA # 05 (Cód. E)	0,31



MUESTRA # 05 (Cód. F)	0,47
MUESTRA # 05 (Cód. G)	0,52
MUESTRA # 05 (Cód. H)	0,60




Ing. Quím. Oscar Reyes
LABORATORISTA

DIPLOMA SUP. 1011-12-743664
ING. QUÍMICO 1011-10-979261
LAB-METALOR

Fuente: Lab Metalor, 2014.

Anexo 12: Resultados de análisis de arsénico mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica



LAB-METALOR

Laboratorio Metalúrgico Oscar Reyes
Ing. Químico

Cell. 0994457753 (claro)
0983405725 (movi)

INFORME DE VALORES METALURGICOS

Lugar:	Portovelo, Sector el Pache a 150 metros de la Gasolinera "Pioneros TAC" en la vía Pache - Portovelo.	
Fecha:	Lunes 01 de Septiembre de 2014	Inf. No.
Solicitado Por:	Srta. Paola Ríos Elizalde	853
Empresa Minera:	Universidad Técnica de Machala Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud	

REPORTE LAB-METALOR

Descripción de Muestra	As (ppm)
Muestra No. 01 (Sol. 1)	0,78
Muestra No. 02 (Sol. 1,1)	0,76
Muestra No. 03 (Sol. 2)	0,54
Muestra No. 04 (Sol. 2,1)	0,55
Muestra No. 05 (Sol. 3)	0,41
Muestra No. 06 (Sol. 3,1)	0,43
Muestra No. 07 (Sol. 4)	0,31
Muestra No. 08 (Sol. 4,1)	0,3
Muestra No. 09 (Sol. 5)	0,001
Muestra No. 10 (Sol. 5,1)	0,001
Muestra No. 11 (Sol. 6)	0,05
Muestra No. 12 (Sol. 6,1)	0,05
Muestra No. 13 (Sol. 7)	0,07
Muestra No. 14 (Sol. 7,1)	0,07
Muestra No. 15 (Patrón de Análisis)	1000



Ing. OSCAR REYES
LABORATORISTA



DIPLOMA SUP 1011-10-743464
ING. QUIMICO 1011-10-879261
LAB-METALOR

Fuente: Lab Metalor, 2014.