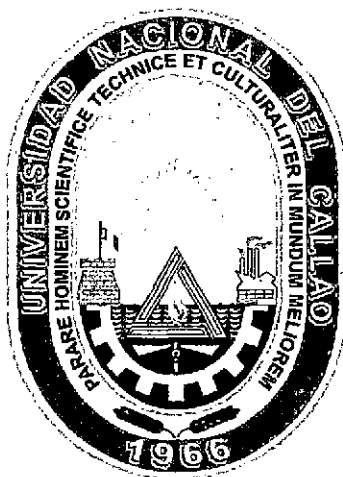


4  
660.2  
H89

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“BIOSORCIÓN DEL Cr (III) y Pb (II) MEDIANTE ALGA  
MARINA COCHAYUYO PRE-TRATADO  
(*CHONDRACANTHUS CHAMISSO*) EN RESIDUOS  
LÍQUIDOS”**

**TESIS**  
**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**PRESENTADO POR**  
**HUILLCAHUA RAMÍREZ MARIBEL**

**ASESOR**  
**Mg. ANCIETA DEXTRE CARLOS ALEJANDRO**

**CALLAO - PERÚ**  
**2010**

## PRÓLOGO DEL JURADO

La presente tesis fue sustentada por la Bachiller Huilicahua Ramirez Maribel, ante el JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS conformado por los siguientes Docentes Ordinarios:

- |                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| Ing. SAENZ ORREGO GLORIA HAYDEE       | : Presidente |
| Ing. LEON ROMANI CIRIA ZENAIDA        | : Secretaria |
| Ing. AVELINO CARHUARICRA CARMEN GILDA | : Vocal      |
| Ing. ANCIETA DEXTRE CARLOS ALEJANDRO  | : Asesor     |

tal como está asentado en el Libro de Actas de Sustentación de Tesis N° 02, Folio N° 38 Acta N° 221, de fecha VEINTICUATRO DE NOVIEMBRE DE 2010, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047-92-CU de fecha 18 de junio de 1992 Y el Manual de Procedimientos Académicos aprobado por Resolución N° 1248-2005-CU de fecha 05 de diciembre de 2005, y sus modificatorias aprobadas por Resoluciones N°s 324-2006-R y 988-2007-R, de fechas 06 de abril de 2006 y 17 de setiembre de 2007, respectivamente.

Dedico esta tesis a mis padres,  
hermano y mi hermosa sobrina  
Támara Belén.

## AGRADECIMENTOS

A Dios, por la oportunidad de estudiar, graduarme y estar en el selecto grupo de personas tituladas por tesis. Pero por encima de todo, por la salud física y mental para saber aprovechar todas las buenas oportunidades que la vida gentilmente ofrece.

A la Ing. Ana Siccha que acompañó mi camino en esta investigación, me presentó al *Chondracanthus Chamissoi*, despertando en mí el interés por esta nueva alternativa de control ambiental, orientó y ayudó a crecer en todo este tiempo. ¡Muchas gracias por creer en mí y en el trabajo!

Al Biólogo Jeny Barboza, que orientó mi camino, alentó, corrigió y apoyó incondicionalmente durante todo este camino de investigación. ¡Muchas Gracias por su paciencia y dedicación!

Al Ing. Carlos Ancieta, por su orientación, ayuda en la obtención de algunos reactivos para la investigación y corrección de la tesis.

Al Ing. José Cáceres, por permitirme iniciar mis primeros ensayos en el laboratorio de Química del Centro Experimental Tecnológico de la Unac (CET).

Al Ing. Wimper Montero, Sras. Pilar y Mary por el apoyo brindado durante las gestiones para la presentación de la tesis

Al Ing. Roberto Ávila y al Ing. Hugo Ávalos, por compartir sus conocimientos, por estimular siempre la investigación y sobre todo por su amistad.

Al Sr. Linch y al Sr. Walter, por su apoyo con el uso del laboratorio de Ambiental, y el uso de los equipos del CET respectivamente. Gracias

A Cimm Perú, por brindarme la oportunidad de hacer mis primeras prácticas, y ayudarme con las evaluaciones de los datos de la tesis.

A mis mayores y mejores orientadores en la vida, mi mamá Bertha Ramírez y mi papá Martín Huillcahua, por el amor incondicional, por el apoyo cuando me sentí perdida y por encima de todo por la formación de mi carácter. Ustedes iluminan mi camino. Muchas gracias. Los amo

A mi querido Hermano Juan Carlos Huillcahua, su fuerza, alegría, cariño y amistad son indispensables. Muchas gracias

A Rossy Huarachi y Gisella Ruck, mis amigas, gracias por el estímulo y cariño siempre que lo necesité, por el apoyo incondicional, saben a lo que me refiero. ¡Muchas gracias!

A Lili Estrada, Isabel Boado, Isabel Vega y Gladys Daza, grandes amigas, ejemplos de fuerza, garra y humanidad. Gracias por el estímulo y apoyo durante este proceso de investigación.

A Eyllin Tacsá, Luís Arturo Mansilla, Maribel Iparraguirre, Edinson Flores, Sheila Maylin por la amistad brindada, las alegrías y los consejos, los intercambios de experiencia, las largas charlas productivas y el apoyo para seguir.

A Erick, Yerem, Juan Pablo, Luís Ángel, Vanessa, Verónica y Edith muchas gracias por el compañerismo, por ser parte de los 5 mejores años de mi vida en la facultad de Ingeniería química y sobre todo por enseñarme el valor de la amistad.

A Maritza Saturno, José Miguel Flores, Edgar González y Gian Carlos Gómez, por su amistad incondicional, por la fuerza y el apoyo durante todo este tiempo.

A Don Pedro y doña Bertha, por ser como mis segundos padres, por los consejos y llamadas de atención, siempre serán un motor importante en mi vida.

A todas las personas que directa o indirectamente participaron y participan en mi formación profesional. Gracias

## INDICE

	<b>Pág.</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	06
<b>LISTA DE CUADROS</b>	08
<b>PROLOGO</b>	10
<b>RESUMEN</b>	11
<b>ABSTRACT</b>	12
<b>I.- PLANTEAMIENTO DE ESTUDIO</b>	13
1.1 Presentación del problema	13
1.2 Enunciado del problema	13
1.3 Objetivos de la Investigación	14
1.4 Justificación de la Investigación	15
1.5 Hipótesis	16
<b>II.- MARCO TEÓRICO</b>	17
2.1 Antecedentes de la investigación	17
2.2 Problemática de los metales pesados	18
2.2.1 Definición de metal pesado	18
2.2.2 Toxicidad y aplicación de algunos metales pesados	20
a. Cromo	22
b. Plomo	23
2.2.3 Legislación aplicable a los metales pesados	24
2.3 Métodos de remoción de metal	26
2.3.1 Métodos convencionales	26
a. Precipitación química	26
b. Intercambio iónico	26
2.3.2 Métodos alternativos	28
2.4 Proceso de biosorción	28
2.4.1 Mecanismo de captación	32
a. Adsorción física	36

b.	Intercambio iónico	37
c.	Complejación	38
d.	Microprecipitación	39
2.4.2	Potenciales biosorbentes	39
a.	Algas	41
b.	Otros adsorbentes	41
2.4.3.	Efecto de las principales variables involucradas en el proceso de biosorción	42
a.	Influencia del pre-tratamiento del biosorbente	42
b.	Influencia de pH	43
c.	Tiempo de equilibrio	45
d.	Influencia de la temperatura	46
e.	Presencia de otros iones	46
f.	Influencia de la fuerza iónica	47
2.5	Adsorción	47
2.5.1	Mecanismos en la literatura	48
a.	Efectos de hidratación	48
b.	Ligación iónica	49
c.	Ligación Covalente	49
d.	Hidrólisis de los metales	49
2.5.2	Cinética de adsorción	50
2.5.3	Isotermas de adsorción	51
a.	Modelo de la Isoterma de Langmuir	53
b.	Modelo de la Isoterma de Frenlich	55
2.6	<i>Chondracanthus Chamissoi</i> como biosorbente potencial	55
2.6.1.	Estructura y composición del <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	57
a.	Taxonomía	57
b.	Composición química del alga	58
2.6.2	Diferenciación de las fases morfológicas	59
2.6.3	Carragenanos	62

<b>III.- MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS</b>	<b>68</b>
3.1 Acondicionamiento del biosorbente	68
3.1.1 Colección de muestras (método de West y Calumpong)	68
3.1.2 Selección del material biológico según fase de vida	68
3.1.3 Tamaño de partícula	68
3.1.4 Tratamiento químico de la biomasa	69
3.2 Definición de tratamiento químico, fase de vida y tamaño de óptimo	71
3.3 Pruebas de equilibrio	71
3.3.1 pH	72
3.3.2 Cantidad de biomasa	72
3.3.3 Tiempo de equilibrio	73
3.3.4 Concentración inicial del metal	73
3.3.5 Biosorción en residuos líquidos industriales de textil y curtiembre	74
3.4 Evaluación de las Isotermas de Bioadsorción	74
<b>IV.- RESULTADOS</b>	<b>76</b>
4.1 Acondicionamiento del biosorbente	76
4.2 Definición de tratamiento químico, fase de vida y tamaño óptimo	78
4.3 Pruebas de equilibrio	80
4.3.1 pH	80
4.3.2 Cantidad de biomasa	81
4.3.3 Perfil de tiempo para la biosorción de metales	81
4.3.4 Concentración inicial del metal	84
4.3.5 Biosorción en residuos líquidos industriales de textil y curtiembre	85
4.4 Isotermas de Biosorción	86
<b>V.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>88</b>
5.1 Característica de la muestra	88
5.2 Tratamiento químico y físico de la biomasa	88
5.3 Pruebas de equilibrio	90
5.4 Isotermas de Biosorción	94



<b>VI.- CONCLUSIONES</b>	<b>96</b>
<b>VII.- RECOMENDACIONES</b>	<b>98</b>
<b>VII.- REFERENCIALES</b>	<b>99</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>115</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>139</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1- Esquema de proceso de biosorción	31
FIGURA 2.2- Adsorción de moléculas en la superficie del adsorbente	34
FIGURA 2.3-Mecanismo de biosorción: Clasificación de acuerdo con la dependencia del metabolismo celular	35
FIGURA 2.4- Mecanismo de biosorción: Clasificación de acuerdo con el sitio donde el metal es removido	36
FIGURA 2.5- Representación de algunas isotermas	52
FIGURA 2.6- Cochayuyo <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	56
FIGURA 2.7- Fase gametofítica femenina del <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	59
FIGURA 2.8- Fase gametofítica masculino del <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	60
FIGURA 2.9- Fase esporofítica del <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	61
FIGURA 2.10- Procedimiento para preparar el reactivo acetal - resorcinol	61
FIGURA 2.11- Estructura básica repetitiva del carragenano (Unidad D- alternantes)	62
FIGURA 2.12- Estructura química del carragenano mostrando las diferencias en el grado de sulfatación (a) k-Carragenano (b) λ-Carragenano	64
FIGURA 2.13.- Modificación de los carragenanos con tratamiento alcalino	65
FIGURA 2.14.- Formación del gel en los carragenanos	66
FIGURA 3.1- Diseño experimental para el tratamiento químico del <i>Chondracanthus Chamissoi</i> para la biosorción de Cr (III) y Pb (II)	70
FIGURA 4.1- Vista microscópica de la fase gametofítica y esporofítica	76
FIGURA 4.2- Vista macroscópica de la fase esporofítica y gametofítica	76
FIGURA 4.3- Clasificación de fase de acuerdo al método del resorcinol	77
FIGURA 4.4- Algas expuestas al sol	77
FIGURA 4.5- Adsorción del Pb (II) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	78
FIGURA 4.6- Adsorción del Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	79
FIGURA 4.7- Efecto de pH en la adsorción del Pb (II) y Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	80
FIGURA 4.8- Cantidad de biomasa en la adsorción del Pb (II) y Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	81
FIGURA 4.9- Perfil de tiempo para la biosorción del Pb (II) y Cr (III)	82
FIGURA 4.10- Aplicación de los resultados cinéticos al modelo de 1er orden para la	

captación de Pb (II) y Cr (III) usando <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	83
FIGURA 4.11- Aplicación de los resultados cinéticos al modelo de segundo orden para la captación de Pb (II) y Cr (III) usando <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	84
FIGURA 4.12- Efecto de la concentración del metal en la adsorción de los iones Pb (II) y Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	85
FIGURA 4.13- Aplicación de la ecuación de Freundlich para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	86
FIGURA 4.14- Aplicación de la ecuación de Langmuir para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	86
FIGURA A.1- Recolección de la muestra y clasificación	120
FIGURA A.2- Reconocimiento de las fases macroscópicamente	121
FIGURA A.3- Reconocimiento de las fases microscópicamente	122
FIGURA A.4- Confirmación de las fases con el método de Resorcinol – Acetal e inicio del secado	123
FIGURA A.5- Secado de las algas	124
FIGURA A.6- Pesado de las algas secas	125
FIGURA A.7- Molienda de las algas	126
FIGURA A.8- Segunda trituración de las algas	127
FIGURA A.9- Pesado y tamizado del alga molida	128
FIGURA A.10- Tratamiento del alga	129
FIGURA A.11- Filtración y secado de las algas tratadas	130
FIGURA A.12- Pruebas de biosorción	131
FIGURA A.13 Pruebas de biosorción – parte final	132
FIGURA a.1- Diagrama de especificación de las especies del Cr (III) en una solución de 20 mg/L en función del pH (Smith <i>et. al</i> 1996)	139
FIGURA a.2- Diagrama de especificación de las especies del Pb (II) en una solución de 20 mg/L en función del pH (Smith <i>et. al</i> 1996)	139

## LISTA DE CUADROS

CUADRO 2.1- Definiciones de metales pesados, clasificación según los distintas propiedades consideradas	19
CUADRO 2.2- Clasificación de la peligrosidad de los metales	21
CUADRO 2.3- Sectores industriales con mayor presencia de iones metálicos en los efluentes	22
CUADRO 2.4- Límites máximos aceptables de algunos metales en agua según EPA y CEPES	25
CUADRO 2.5- Límites máximos aceptables para descargas al sistema de alcantarillado	25
CUADRO 2.6- Ventajas y desventajas de los métodos tradicionales de tratamientos de efluentes que tienen metales pesados	27
CUADRO 2.7- Comparación entre biosorción y bioacumulación	
CUADRO 2.8- Principales grupos ionizables en polímeros biológicos susceptibles de participar en la unión con metales pesados.	33
CUADRO 2.9- Biosorción de Pb (II) y Cr (III) por diversas biomاسas	40
CUADRO 2.10- Parámetros característicos de fuerza de ligación de los metales	50
CUADRO 2.11- Ubicación Taxonómica	57
CUADRO 2.12- Clasificación de de los carragenanos de acuerdo a la modificación de la estructura de la unidad B	63
CUADRO 2.13 - Solubilidad de la capacidad de gelificación de diferentes carragenanos	67
CUADRO 3.1- Valores de pH evaluados para la biosorción de Cr (III) y Pb (II)	72
CUADRO 3.2- Cantidad de biomasa evaluada para la biosorción de Cr (III) y Pb (II)	73
CUADRO 3.3- Niveles de tiempo evaluados para la biosorción de Cr (III) y Pb (II) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	73
CUADRO 3.4- Niveles de concentración de metal usados en la biosorción de Cr (III) y Pb (II) por <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	74
CUADRO 4.1- Parámetros cinéticos para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) en <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	83
CUADRO 4.2- Adsorción de Pb (II) y Cr (III) evaluados en solución sintética y residuos líquidos industriales	85
CUADRO 4.3- Constantes de adsorción estimadas con los modelos de la isoterma de Langmuir y Freundlich en la biosorción de Pb (II) y Cr (III) usando <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	87

CUADRO A.1- Datos experimentales de la adsorción de Cr (III) con alga sin tratar	115
CUADRO A.2- Datos experimentales de la adsorción de Pb (II) con alga sin tratar	115
CUADRO A.3- Datos experimentales de la adsorción de Pb (II) con alga tratada	115
CUADRO A.4- Datos experimentales de la adsorción de Cr (III) con alga tratada	116
CUADRO A.5- Datos experimentales de la determinación de pH –Pb (II)	116
CUADRO A.6- Datos experimentales de la determinación de pH – Cr (III)	117
CUADRO A.7- Datos experimentales de la determinación de cantidad de biomasa para la biosorción de Pb (II)	117
CUADRO A.8- Datos experimentales de la determinación de cantidad de biomasa para la biosorción de Cr (III)	117
CUADRO A.9- Datos experimentales de la determinación del tiempo de equilibrio para la biosorción de Pb (II)	118
CUADRO A.10- Datos experimentales de la determinación del tiempo de equilibrio para la biosorción Cr (III)	118
CUADRO A.11- Datos experimentales de la determinación de concentración inicial en la biosorción de Cr (III)	118
CUADRO A.12- Datos experimentales de la determinación de concentración inicial en la biosorción de Pb (II)	119
CUADRO a.1- Límites máximos aceptables para el descargo de aguas residuales al sistema de alcantarillado	140
CUADRO a.2- Límites máximos de metales para Ley de Aguas.	141

## PROLOGO

¿Alguna vez ha visto especies acuáticas muertas? o ¿Ha visto alguna persona muerta por consumir agua contaminada con metales pesados?

Yo, sí. En los medios de comunicación escrita y televisiva, en zonas donde la industria textil, minera, y metal-mecánica arrojan metales pesados en su forma iónica a ríos y mares, por eso no es raro decir que hoy en día nuestro país, reclama medidas urgentes que ayuden a disminuir el alto nivel de contaminación por metales pesados, tanto en suelo, agua y aire, pero ¿Cómo hacemos para evitarlo o al menos disminuirlo?

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho. Una alternativa que se presenta actualmente, es el uso de la biotecnología, que abarca dos grandes áreas la biosorción y la bioacumulación, donde la primera usa biomasa no viviente y la segunda biomasa viviente. Por ende la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por ser viable y económicamente factible. Es una tecnología limpia en la eliminación de metales tóxicos de aguas residuales.

Dentro de los biosorbentes podemos encontrar a las algas marinas, que se desarrollan naturalmente, en grandes cantidades, yaciendo en las orillas de las playas y son consideradas material de desecho, ellas están constituidas con centros activos, es decir grupos funcionales capaces de captar cationes metálicos pesados.

Las algas rojas presentan diferentes capacidades de adsorción. Es por ello la importancia de identificar la capacidad de adsorción del *Chondracanthus Chamissoi* sobre el Cr (III) y Pb (II) y la respuesta que ella pueda dar en su uso alternativo de remoción para disminuir contaminantes de aguas por metales pesados

## RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de los estudios realizados para determinar la capacidad de adsorción de los iones Cr (III) y Pb (II) por cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus Chamissoi*) en residuos líquidos.

Se realizaron cinéticas de biosorción en proceso batch, donde se observó que la mejor captación de Cr (III) y Pb (II) se dio con la biomasa tratada con CaCl<sub>2</sub> en fase esporofítica y con un tamaño de partícula T<sub>2</sub> (mayor a 75 µm) y T<sub>1</sub> (menor a 75 µm) respectivamente para cada metal.

Se logró optimizar el proceso para la captación de Cr (III) y Pb (II) por el Cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) a pH 6, con una masa de 0,01 g de biosorbente, a condiciones ambientales, en un tiempo de 130 minutos. La captación del Pb (II) se vio favorecida a bajas concentraciones iniciales del metal, mientras que la remoción del Cr (III) se favoreció a altas concentraciones iniciales del metal.

Los datos experimentales de la captación de Cr (III) se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich y la captación del Pb (II) al modelo de Freundlich y Langmuir, alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 357,14 mg·g<sup>-1</sup> para Pb (II) y 833,33 mg·g<sup>-1</sup> para Cr (III).

De los resultados, el cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) estudiado es un biosorbente potencial para su aplicación en la eliminación de Cr (III) y Pb (II) en las aguas residuales con una capacidad de adsorción de 411,28 mg·g<sup>-1</sup> y 263,67 mg·g<sup>-1</sup> respectivamente

## ABSTRACT

This work presents the results of studies realized to determine the adsorption capacity of ions Cr (III) and Pb (II) by pre-treated Cochayuyo (*Chondracanthus chamissoi*) in liquid residues.

Biosorption kinetics were performed in batch process, where it was observed that the best uptake of Cr (III) and Pb (II) occurred with the treated biomass with CaCl<sub>2</sub>, in sporophytic phase and with a size of particle T2 (greater to 75 µm) and T1 (smaller to 75 µm) respectively for each metal.

It was possible to optimize the uptake of Cr (III) and Pb (II) by the Cochayuyo (*Chondracanthus chamissoi*) at pH 6, with a mass of 0.01 g of biosorbent, environmental conditions, in a time of 130 minutes. The uptake of Pb (II) was favored at low initial concentrations of metal, while the removal of Cr (III) was favored at high initial concentrations of metal.

The experimental data of the uptake of Cr (III) adjusted better to Freundlich isotherm and the uptake for Pb (II) to the model of Freundlich and Langmuir, reaching a maximum adsorption capacity of 357,14 mg.g<sup>-1</sup> for Pb (II) and 833,33 mg.g<sup>-1</sup> and Cr (III).

From the results, the cochayuyo (*Chondracanthus chamissoi*) biosorbent studied is a potential for application in the removal of Cr (III) and Pb (II) in wastewater with an adsorption capacity of 411,28 mg.g<sup>-1</sup> and 263,67 mg.g<sup>-1</sup> respectively.



## **I.- PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO**

### **1.1 Presentación del problema**

Diversos metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de industrias metal – mecánica y metalurgia entre otras sin ningún control ambiental, sobrepasando los valores máximos permisibles dadas por la legislación peruana Ley General de Aguas (DL.17752) y legislaciones internacionales. Esto ha motivado a organizaciones de control ambientales establecer normas de descarga cada vez más estrictas.

Las actividades industriales para cumplir con estas normas, se han visto en la necesidad de tratar los residuos líquidos antes de descargarlos al medio ambiente e incluso cuando éstos son recirculados dentro de un proceso, debido a que la carga contaminante genera una serie de interferencia en los procesos industriales.

En los últimos años la biosorción ha surgido como una solución ante la contaminación por metales pesados lo que significa utilizar plantas para limpiar aguas y suelos contaminados. Basándose en la capacidad de adsorción de compuestos catiónicos por matrices de origen biológico, siendo una alternativa de tratamiento de efluentes líquidos contaminados de bajo costo y presenta la ventaja de ser una práctica ambiental favorable.

Así el propósito de esta investigación, es la utilización del alga Cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus Chamissoi*) como una alternativa para el control del nivel de metales pesados Cr (III) y Pb (II), en los residuos líquidos.

### **1.2 Enunciado del problema**

#### **Problema General**

¿Será el uso de Cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus Chamissoi*) una alternativa, para el control del nivel de Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos?

### **Sub-Problemas:**

- a. ¿Cuál es la fase de vida y el tamaño óptimo que debe tener la muestra del cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) que permita un área efectiva de adsorción de Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos?
- b. ¿Cuál debe ser el tratamiento que debe tener el cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) para las pruebas de biosorción?
- c. ¿Cuáles deben ser las condiciones para las pruebas de biosorción, tales como pH, tiempo, cantidad de biomasa, concentración inicial del metal para obtener la mayor capacidad de adsorción de Cr (III) y Pb (II) que debe tener el Cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*)?
- d. ¿Cómo se debe evaluar los resultados obtenidos para establecer el comportamiento mediante una isoterma de adsorción Freundlich o Langmuir?

### **1.3 Objetivo de la Investigación**

#### **Objetivo General**

Identificar la capacidad de adsorción de Cr (III) y Pb (II) que tiene el Cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus Chamissoi*) en los residuos líquidos.

#### **Objetivos Específicos:**

- a. Seleccionar la fase de vida y el tamaño óptimo del cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) que permita un área efectiva de adsorción de Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos.
- b. Establecer el tratamiento que debe tener el cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) para las pruebas de biosorción.

- c. Definir las condiciones iniciales para las pruebas de biosorción, tales como pH, tiempo, cantidad de biomasa, concentración inicial del metal para obtener la mayor capacidad de adsorción de Cr (III) y Pb (II) que debe tener el Cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*).
- d. Evaluar los resultados obtenidos, estableciendo el comportamiento mediante una isoterma de adsorción Frenlich o Langmuir.

#### **1.4 Justificación de la Investigación**

El presente trabajo se justifica en:

- a. El Cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) como otros tipos de biomasa, crecen de forma natural en los zócalos continentales de mares y océanos. Las costas peruanas por lo general se encuentran cubiertas de estas algas marinas, que yacen en las orillas, sin ningún uso beneficioso. Por el contrario dando un mal aspecto, convirtiéndose con el tiempo en material de desecho que dan mal olor, constituyendo así un gasto adicional a las municipalidades. Por ello se propone el uso de esta biomasa, sabiendo todos las ventajas que ofrece para eliminar los metales pesados de los residuos líquidos.
- b. Las algas (*Chondracanthus Chamissoi*) – Cochayuyos pre-tratados, serán una alternativa de control, que harán descender el nivel de Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos para un proceso de tratamiento rentable económicamente, efectivo y de gran rendimiento comparado con otros métodos de eliminación.
- c. Si bien es cierto que algunos metales pesados son esenciales para el crecimiento como el Na, Mg, Ca, Cu, Pb, Zn entre otros, pero también se ha reportado que tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas, es por eso el abatimiento de la contaminación por metales pesados tóxicos.

## 1.5 Hipótesis de partida

### Hipótesis general

El uso de cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus Chamissoi*) es una alternativa para el control de nivel de Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos porque tienen una alta capacidad de adsorción de estos metales pesados.

### Hipótesis Específicas:

- a. El tamaño óptimo del cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*), para la biosorción del Pb (II) y Cr (III) en residuos líquidos, es de partículas muy pequeñas para obtener una buena área de adsorción, como < 75um y la fase de vida seleccionada es la fase gametofítica por su gran capacidad de adsorción.
- b. El alga debe ser tratada con una solución básica de cloruro, modificando así su estructura para darle mayor capacidad de adsorción.
- c. Las condiciones iniciales para las pruebas de biosorción de Cr (III) y Pb (II) son a pH ácido, tiempo entre 48 - 72 horas, temperatura ambiente, cantidad de biomasa de 1 g, concentración inicial de metal de 10 mg/L.
- d. Los resultados se evaluarán usando métodos estadísticos y la siguiente

ecuación 
$$q = Vx \frac{(C_o - C_{eq})}{m}$$

## II.- MARCO TEÓRICO

### 2.1 Antecedentes de la Investigación

Los escasos trabajos realizados sobre el alga roja *Chondracanthus chamissoi* coinciden en calificarla como una especie promisoría. Por esta razón, es imperante continuar con trabajos tendientes a evaluar su biología, química y ecología a fin de entender la dinámica de poblaciones de este recurso que proporcione la información necesaria para su eventual manejo como alternativa de control de medio ambiente, específicamente en descontaminar aguas y suelos de metales pesados.

En la Biblioteca de la facultad de ingeniería química de la Universidad Nacional del Callao no se encontró investigación alguna sobre: "**Biosorción del Cr (III) Y Pb (II) mediante Cochayuyo pre-tratado (Chondracanthus Chamissoi) en residuos líquidos**", solo se encontraron 2 tesis relacionadas que pasaré a citar:

- ARIAS, Sara (2007) "Análisis de metales en concentrados de Plomo por Espectrofotometría de Absorción Atómica". Tesis para optar el título de Ing. Químico. UNAC
- LÓPEZ, Tomás (1982) "Determinación de metales pesados (Cu, Fe, Pd, Cd) en agua y sedimento marino por espectrofotómetro". Tesis para optar el título de Ing. Químico. UNAC

Y un informe de prácticas Pre-profesionales:

- CARRASCO, Catherine (2006) "Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica". Empresa: Environmental Quality Analytical Service S.A. Informe para optar el título de Ing. Químico. UNAC

En la Universidad mayor de San Marcos encontré la siguiente tesis:

- RIOFRIO, O (2003) "Efecto de la variabilidad térmica sobre la biología vegetativa y reproductiva de *Chondracanthus Chamissoi* (Agardh) Kutzing

(Rhodophyta) en la bahía de Ancón. Perú. Tesis para optar el título de Biólogo. UNMSM.

En la biblioteca del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET) se encontró un trabajo realizado con el *Chondracanthus Chamissoi*.

- ARAUJO, E (2000) "Tratamiento de relaves de minería aurífera artesanal con *Gigartina Chamissoi*, para la eliminación del mercurio". Tesis para optar el título de Maestro en Ciencias, mención en Gestión Ambiental. UNT.

En este trabajo se evalúa la adsorción del mercurio con el *Gigartina Chamissoi* en los relaves de las industrias mineras artesanales, afirmando que la adsorción con la biomasa tratada se ve favorecida en un 18,26% con respecto a la biomasa sin tratar.

## **2.2 Problemática de los metales pesados**

### **2.2.1 Definición de metal pesado**

El término "metal pesado" no se encuentra bien definido. Es decir que hasta el presente, no se dispone de una definición oficial generalmente aceptado, ni de un listado de esos elementos, ni de una referencia clara y exacta de las propiedades o caracteres de los metales pesados que provengan de alguna sociedad científica u organismo referente de alto nivel, como podría ser, por ejemplo, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada). No obstante, en las últimas décadas, se han empleado diversos criterios o pautas para definir los metales pesados, aunque las definiciones usadas hasta ahora no resultan claras, específicas o completas. "Entre las principales propiedades consideradas para ello, se encuentran la densidad, el peso atómico y el número atómico" (Duffus, 2001: 799). Con el objeto de facilitar su comparación, en el cuadro 2.1 se muestran algunas definiciones, clasificadas según las distintas propiedades consideradas, observándose que algunas no coinciden entre sí.

Cuadro 2.1 Definiciones de metales pesados clasificados según las distintas propiedades consideradas.

Propiedad	Definición	Referencia
<b>Densidad</b>	Metales con densidad mayor que 4 g/ cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Van Nostrand International Encyclopedia of Chemical Science (1964)</li> <li>• Grant and Hackh's Chemical Dictionary (1987)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 4,5 g/ cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Streit (1994)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 5 g/ cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 3rd New International Dictionary (1976)</li> <li>• Concise Encyclopedia of Biochemistry (1983)</li> <li>• The Random House Dictionary of the English Language (1987)</li> <li>• McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (1989)</li> <li>• Lozet y Mathie (1991)</li> <li>• Academic Press Dictionary of Science and Technology (1992)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 6 g/ cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thornton (1995)</li> <li>• Davies (1987)</li> </ul>
	Metales con densidad mayor que 7 g/ cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bjerrum (1936)</li> </ul>
<b>Peso Atómico</b>	Metales con elevado peso atómico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• The Environment: A Dictionary of the World Around Us (1976)</li> <li>• Oxford Dictionary of Science (1999)</li> </ul>
	Metales con peso atómico mayor que el sodio (23)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concise Chemical and Technical Dictionary (1986)</li> </ul>
	Metales con peso atómico mayor que el sodio (23), que forman jabones con ácidos grasos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hawley's Condensed Chemical Dictionary (1993)</li> </ul>
	Metales con peso atómico relativamente alto, tales como cadmio, estaño, mercurio y plomo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kemp (1998)</li> <li>• Hunt (1999)</li> </ul>
	Metales con peso atómico elevado, que pueden dañar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimentaria, tales como cadmio, mercurio y plomo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Longman Dictionary of Environmental Science (1998)</li> </ul>

<b>Número Atómico</b>	Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio (35) • Venugopal y Luckey (1975)
	Cualquier elemento con número atómico entre 21 y 92 • Lyman (1995)
	Cualquier metal con un número atómico mayor que 20 • Phipps (1981) • Collins Dictionary of Biology (1988)

Fuente: Martín (1998)

En general la expresión “metales pesados” se usa cuando hay una connotación de toxicidad. “Entre los metales que suelen citarse como metales pesados se encuentran el plomo, cadmio, cromo, mercurio, arsénico, zinc, cobre, hierro y níquel”. (Ansari *et. al* 2004:19). Los metales pesados constituyen un grupo aproximado de 40 elementos.

### 2.2.2 Toxicidad y aplicación de algunos metales pesados

Como muchos de estos metales son comprobadamente tóxicos, se tornan usuales identificar cualquier metal tóxico, independientemente de su densidad relativa, como metal pesado. A diferencia de la mayoría de los productos orgánicos que pueden ser metabolizados por los tejidos por degradación metabólica, los metales pesados, una vez absorbidos, persisten en los tejidos por un largo tiempo.

En el cuerpo humano los metales pesados están siempre presentes en diversas etapas del metabolismo celular, así como en muchos otros seres vivos.

Los metales pesados se encuentran divididos en dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes: Son los requeridos en cantidades pequeñas por plantas y animales, siendo necesarios para que los organismos completen el ciclo de vida. En este grupo se encuentran As, B, Co, Cr, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- Metales pesados sin una determinada función biológica: Que en cantidades elevadas en el organismo producen enfermedades, son tóxicos y presentan



la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

Los metales pesados tienen la tendencia a acumularse en los ecosistemas a través de su fácil asimilación en la cadena alimenticia de los seres vivos. Generalmente son depositados en los suelos y en las aguas en la forma solubizada, asociados como elementos orgánicos en la forma de complejos órgano – metálico, y la forma de coloides y suspensiones, como precipitados.

Cuando las concentraciones de estos metales pesados son lanzados al medio ambiente por innumerables procesos industriales es mayor que los niveles determinados por la legislación ambiental, iniciando así un proceso de degradación de los recursos naturales, teniendo por consecuencia serios peligros al bienestar de los seres vivos en general y la salud humana.

Existen varias consideraciones para determinar el grado de interés en remover el metal de un efluente. Hay metales clasificados como peligrosos para el medio ambiente y también aquellos con riesgo de agotamiento de sus reservas, ello implica un probable incremento.

La creciente demanda por metales pesados tiene resultados en las exploraciones de nuevos depósitos, en cuanto, algunas especies metálicas son extraídas y otras especies presentan menor importancia económica y no son recuperadas y son liberadas al medio ambiente.

Cuadro 2.2 Clasificación de la peligrosidad de los metales

Prioridad	Riesgo Ambiental	Agotamiento de reservas	Combinación de los factores anteriores
<b>Alta</b>	Cd, Pb, Hg, Cr	Cd, Pb, Hg, Zn	Cd, Pb, Hg, Cr, Zn
<b>Media</b>	Cu, Ni, Co	Co, Cu, Ni	Co, Cu, Fe
<b>Baja</b>	Al, Fe	Fe	Al, Fe

Fuente: Volesky (2001: 205)

Los metales asociados con áreas de desenvolvimiento industrial incluyen: “arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio”. (Volesky, 2001:2).

Cuadro 2.3 Sectores industriales con mayor presencia de iones metálicos en los efluentes

Industria	Metal
Operaciones de minería	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operaciones de electrodeposición	Cr, Ni, Cd, Zn
Procesamiento de metal	Cu, Zn, Mn
Generación de energía	Cu, Cd, Mn, Zn
Industria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operaciones especiales	Hg, Au y metales preciosos

Fuente: Volesky (2001)

#### a. Cromo

El cromo es un metal pesado con aplicaciones en una gran diversidad de industrias. Ello es utilizado en curtiembres, transformando la piel en cuero, en galvanía, debido a que es inoxidable es usado en el recubrimiento de superficies metálicas, permitiendo una cobertura duradera, mayor resistencia a la corrosión, en metalurgia en la producción de aceros especiales y acero inoxidable, en la industria de refractarios como materia prima, confección de tejidos resistentes a la temperatura.

Además de eso, sus sales son ligeramente aplicadas “en la industria química, en la fabricación de pigmentos para tintes y colorantes, fabricación de vidrios, de explosivos, preservación de madera”. (Moore *et. al*, 1984:607)

En tanto en la naturaleza es encontrado generalmente en la forma de mineral cromita. Los estados más comunes son trivalentes y hexavalentes, raramente encontrados en aguas naturales, pero presentes en el suelo, en el aire

y en algunos sedimentos y sistemas biológicos, siendo un oligoelemento esencial para el hombre.

Galvão y Corey (1987:5) afirman:

El cromo puede presentarse en forma iónica con valencia +2, +3, +6. De estas, las más importantes en cuanto a sus efectos sobre la salud humana, son la trivalente (+3) y la hexavalente (+6). La forma trivalente es una forma esencial para el metabolismo humano, el cromo hexavalente es tóxico.

La toxicidad del cromo en los animales varía con la especie, el estado de oxidación y el pH. Encima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  del cromo total, es tóxico a los peces de agua dulce. En el hombre puede causar la disminución de la expectativa de vida de la población, cuando su concentración en los tejidos se eleva. No es fácilmente adsorbido por el sistema digestivo.

El cromo hexavalente es irritante y corrosivo para las mucosas, pudiendo ser adsorbido por ingestión, por la piel o por inhalación, los dicromatos y los cromatos también son tóxicos. El ácido crómico, con especies como  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^-$  alcalinas provocan ulceraciones nasales, cutáneas y dermatitis. Se dice también que es un potente sensibilizador de la piel, pudiendo causar perforación del tabique nasal, cáncer de pulmón y complicaciones respiratorias.

Muchos metales pesados son fisiológicamente esenciales para las plantas y animales, de este modo contribuyen en la salud humana y en la productividad agrícola, pero muchos de también son altamente tóxicos siendo capaces de provocar severas pérdidas en los organismos vivos. Una de las principales propiedades de los metales tóxicos es que no son biodegradables y permanecen durante mucho tiempo en el entorno, circulando y acumulándose en el medio y en los seres vivos, siendo por eso necesario evitar su incorporación a través de efluentes contaminados.

## **b. Plomo**

El plomo y sus compuestos son mundialmente utilizados en muchos sectores debido a sus propiedades físicas y químicas. Entre la infinidad de aplicaciones se destacan las siguientes: Protección contra la corrosión, tintas y pigmentos,

aleaciones, fabricación de baterías eléctricas, municiones, etc. Concentraciones de plomo en efluentes de manufactura de baterías, drenaje ácido de minas y plantas de producción de acero están en el rango de 0,5 a 25 mg·L<sup>-1</sup>.

Las actividades anteriores, son fuentes de contaminación por plomo. Estas pueden ocurrir por vía directa, durante la fabricación y utilización de productos a base de plomo, o indirecta por el contacto con agua, aire o alimentos contaminados a través de lanzamientos de contaminantes al medio ambiente.

“En ciertas actividades profesionales existe también la posibilidad de contaminación por plomo” (Batalha *et. al*, 1977:4). Aunque las características acumulativas del plomo y sus efectos tóxicos en el organismo son conocidas, aún no fue exactamente determinada la cantidad diaria del metal que una persona puede tolerar sin presentar cualquier modificación en su salud. Debido a la poca información respecto a la remoción del plomo en los procesos de tratamiento de agua convencionales, se recomienda que los niveles del metal no deban exceder a 0,5mg·L<sup>-1</sup> en las fuentes para abastecimiento público. (Ley General de aguas). La organización mundial de salud (OMS) permite un nivel de 0,1 mg·L<sup>-1</sup> el contenido de plomo, afirmando que en muchos países el agua consumida a lo largo de muchos años con este valor no provocó ningún efecto adverso en la población.

### **2.2.3 Legislación aplicativa a los metales pesados**

Los científicos, las instituciones internacionales y los gobiernos están preocupados con los efectos negativos de las actividades industriales en el planeta. “Es por eso que la imposición de estrictas reglamentos ambientales aumenta las demandas por nuevas tecnologías en la remoción de metales pesados” (Gaballah y Kilbertus, 1998:249).

No es de hoy, que existe la contaminación del medio ambiente y el conflicto entre interese económicos y protección ambiental, pero fue a mediados del siglo XX que las consecuencias de las actividades contaminantes comienen a producir evidencias. Evitar la contaminación es técnicamente fácil, pero no siempre barato.

Las industrias deben construir estaciones de tratamiento de efluentes que reducen sus niveles de contaminación a los límites permisibles por ley.

En el cuadro 2.4 son presentados los límites máximos aceptables para algunos metales en aguas potables, según EPA (Environmental Protection Agency) y aguas de ríos según la legislación peruana Ley General de Aguas (DL.17752). (Valores de otros metales en el Cuadro a.1 anexo)

Cuadro 2.4 Límites máximos aceptables de algunos metales en agua según EPA y CEPES

Elemento	EPA (mg L <sup>-1</sup> )	LEY DE AGUAS (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Arsénico</b>	0	0,1
<b>Cromo</b>	0,01	0,05
<b>Cadmio</b>	0,005	0,01
<b>Plomo</b>	0	0,1
<b>Zinc</b>	0,5	5

Fuente: EPA & CEPES<sup>1</sup>

Y para la descarga de aguas al sistema de alcantarillado los límites (Valores de otros metales en el cuadro a.1 Anexos) permisibles dado por la Ley de Aguas (DL. 17752) se muestra en el cuadro 2.5

Cuadro 2.5 Límites máximos aceptables para descargas al sistema de alcantarillado

Elemento	LEY DE AGUAS (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Arsénico</b>	0,5
<b>Cromo</b>	10
<b>Cadmio</b>	0,2
<b>Plomo</b>	0,5
<b>Zinc</b>	5

Fuente: MINISTERIO DE VIVIENDA, CONSTRUCCION Y SANEAMIENTO

<sup>1</sup>CENTRO PERUANO DE ESTUDIOS SOCIALES (Ley General de Aguas – N° 17752)

## **2.3 Métodos de remoción de metales pesados**

Actualmente reglamentos más exigentes han hecho una revisión de los procesos de manufactura y sistemas de tratamiento de efluentes para determinar la mejor manera de alcanzar los actuales límites establecidos por los organismos ambientales.

En general, el tratamiento de los efluentes contaminados con metales pesados es realizado usualmente por medio de procesos físico-químicos, tales como precipitación, coagulación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción, pero estos procesos poseen alto costo, baja eficiencia y pueden generar otros productos que necesiten de depósito o tratamiento

Citaré algunas de las consideraciones de los métodos convencionales empleados en el tratamiento de efluentes con metales pesados.

### **2.3.1. Métodos convencionales**

#### **a. Precipitación Química**

Iones disueltos pueden ser químicamente precipitados como hidróxidos para ser removidos por sedimentación o filtración. “Consiste en añadir ciertos productos químicos al agua residual para conseguir que estos alteren el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión y se produzca una eliminación por sedimentación” (Sans, 1989: 101). La presencia de los iones complejos tales como fosfatos, tartratos, ácido etildiamino tetra acético (EDTA) y amonio en el efluente pueden producir efectos adversos en la eficiencia de remoción del metal, esta técnica requiere un espacio relativamente grande para el clarificador. Produce un lodo típicamente húmedo y voluminoso y generalmente necesita de filtro final para pulir, en caso sean necesarios bajos niveles residuos de metales.

#### **b. Intercambio Iónico**

Este método es usado en el tratamiento continuo de efluentes de grandes volúmenes y baja concentración de metal. Requiere un mínimo espacio físico y

puede ser fácilmente adicionado como una etapa intermedia del proceso. “El intercambio iónico es un fenómeno que se produce al poner en contacto un sólido iónico (intercambiador) y una mezcla líquida conteniendo iones de solución (electrolito)”. (Rodríguez, 1995: 20). La aplicación del intercambio iónico es muy cara debido al costo de las resinas comerciales.

Otros procesos menos frecuentes actualmente son la osmosis inversa, la electro dialices y la adsorción con carbón activado, donde la disposición final de los contaminantes también puede ser una problema de estas técnicas. El elevado costo de los procesos mencionados o la producción de nuevos contaminantes han incentivado al desarrollo de nuevas tecnologías que promueven una alta eficiencia de remoción a un menor costo.

Cuadro 2.6 Ventajas y desventajas de los métodos tradicionales de tratamiento de efluentes que tienen metales pesados

<b>Método</b>	<b>Desventaja</b>	<b>Ventaja</b>
<b>Precipitación Química</b>	Para concentraciones altas Separación Difícil No es muy efectiva	Simple Bajo costo
<b>Oxidación y reducción biológica</b>	Para sistemas biológicos, el rango de conversión es lento y sensible al clima	Mineralización
<b>Oxidación y reducción química</b>	Requiere agentes químicos	Mineralización
<b>Tratamiento electroquímica</b>	Para altas concentraciones Costo elevado	Posibilita la recuperación de los metales
<b>Osmosis Inversa</b>	Altas presiones Costo elevado	Efluente Puro (Para reciclaje)
<b>Intercambio Iónico</b>	Sensible a la presencia de partículas Resinas de costo elevado	Efectivo Posible recuperación de metal
<b>Adsorción</b>	No es efectivo para algunos metales	Solventes convencionales
<b>Evaporación</b>	Requiere fuente de energía Costo Elevado	Obtención de efluente puro

Fuente: Huamán (2005)

### **2.3.2. Métodos alternativos**

El uso de sistemas biológicos para tratamiento de aguas contaminadas con metales tóxicos puede ser una alternativa con gran potencial para los tratamientos químicos. Las células vivas como muertas pueden ser utilizadas para este fin. El uso de células vivas envuelve no solo el problema de toxicidad del metal al microorganismo, sino también a la acción de otros contaminantes tóxicos presentes en el efluente como hidrocarbonatos, pesticidas, cianatos y nitratos. El uso de las células inactivas presentan más ventaja, debido a no estar sujeta a la toxicidad del metal, no es necesario abastecerlas de nutrientes y pueden ser fácilmente inmovilizados en una matriz inerte, como portándose como una resina de intercambio iónico y la remoción de metales envuelve procesos convencionales de contacto sólido- líquido de separación.

Las biomásas de mayor interés son las que resultan como residuos de las fermentaciones de otros procesos industriales y las encontradas en la naturaleza en abundancia, que son económicamente atractivas por su fácil obtención.

“La biosorción no es la solución para todos los problemas, pero puede ser utilizado como un paso adicional, un tratamiento secundario o limpieza final de los residuos” (Brauckmann, 1990:134). Puede aún ser empleada como un pre-tratamiento, cuando elementos interfieren y en bajas concentraciones, necesitan de remoción selectiva. Tal vez la biosorción represente una alternativa a los métodos convencionales, de remoción y recuperación de metales de efluentes líquidos

### **2.4 Proceso de biosorción**

El término “biosorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que tienen ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación



describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo.

**Barkay y Schaefer (2001: 320) definieron:**

La biosorción es la separación pasiva de metales y metaloides por interacciones con material biológico vivo o muerto y es, hasta ahora, el acercamiento más práctico y ampliamente usado para la biorremediación de metales. Implica mecanismos físico-químicos por la que las especies metálicas son sorbidas y/o acomplejadas en biomasa o productos microbianos.

**Eccles (1999: 463) define:**

Los procesos de biosorción, son esencialmente, pseudo-procesos de intercambio iónico, en los cuales los iones metálicos son intercambiados hacia componentes de carga opuesta a la biomasa o una resina, en general, depende del pH del líquido y de las características del metal.

**Tomasini y Escárcega (1998:74) definieron:**

La biosorción se lleva a cabo en diferentes partes de la célula, principalmente en la pared celular y puede ser procesos como intercambio iónico, formación de complejos, quelación, adsorción y microprecipitación inorgánica. Usando masa que puede estar inactiva o no viable, es decir que no se puede reproducir

**Kratochvil y Volesky (1998: 292) definieron:**

La biosorción es un proceso que envuelve una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (Solvente normalmente agua conteniendo la especie disuelta a ser adsorbida – sorbato, por ejemplo, iones metálicos, siendo la retención selectiva de iones metálicos de soluciones acuosas por materiales sólidos d origen natural (microorganismos, sub productos industriales o residuos orgánicos))

Se ha diversificado en los último años la utilización de la biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismo para la acumulación de metales. En el cuadro 2.7 se presenta las principales características de la biosorción y bioacumulación, términos que a veces son utilizados erróneamente de forma indistinta.

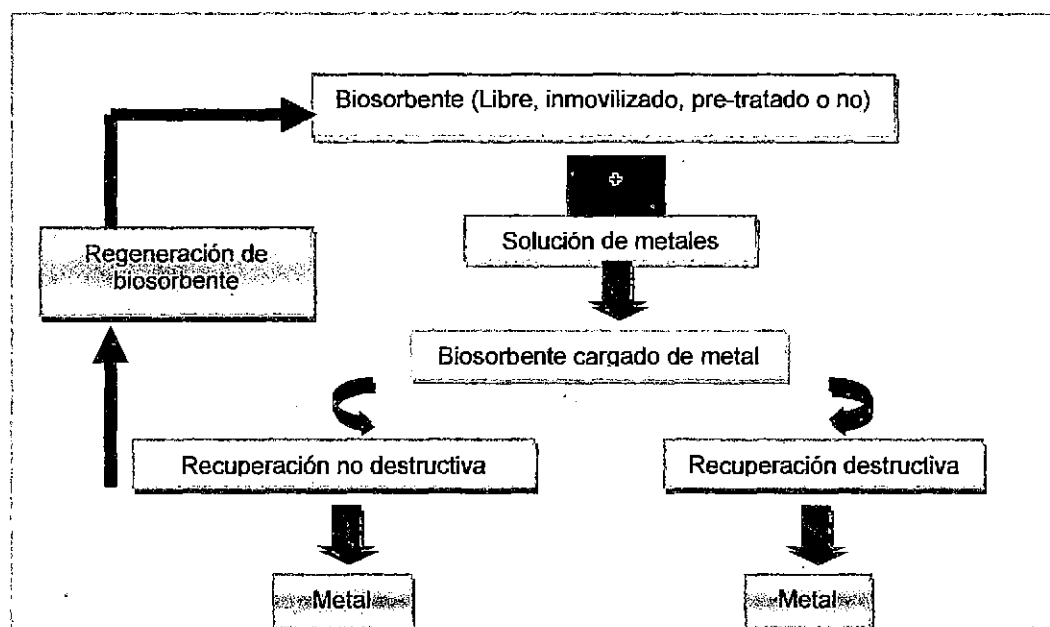
Cuadro 2.7 Comparación entre biosorción y bioacumulación

Biosorción	Bioacumulación
<b>Ventajas</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Independiente del crecimiento (biomasa muerta) no sujeta a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes, ni de productos metabólicos.</li> <li>2. Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.</li> <li>3. La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad o inactividad térmica.</li> <li>4. Es rápida y eficiente en la eliminación de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador-adsorbente de iones.</li> <li>5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema de auto-restablece debido al crecimiento.</li> <li>2. Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea.</li> <li>3. La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos, se pueden utilizar sistemas multienzimáticos.</li> <li>4. Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética, debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación.</li> <li>5. Se puede emplear dos o más organismos de una manera sinérgica.</li> </ol>
<b>Desventajas</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rápida saturación: Cuando los sitios de interacción con el metal están ocupados, es necesario regenerar el biosorbente antes de utilizarse nuevamente.</li> <li>2. El secuestro por adsorción es sensible al pH.</li> <li>3. Las especies organometálicos no son susceptibles de degradación.</li> <li>4. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo para dar formas menos solubles.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. La toxicidad; solo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones, sin embargo se han utilizado cepas resistentes a los metales.</li> <li>2. Es necesario alimentar los flujos, bajo condiciones fisiológicamente permisibles.</li> <li>3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento.</li> <li>4. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación.</li> </ol>

Fuente: Martín (2008)

El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece el equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólidas y líquidas. La figura 2.1 esquematiza el proceso descrito

Figura 2.1 Esquema del proceso de biosorción



Fuente: Martín (2008)

Estas ventajas han servido como incentivo para el desarrollo de procesos de biosorción en gran escala para la disminución de contaminación por metales pesados. Los procesos de biosorción son generalmente rápidos y conforme a trabajos encontrados en la literatura, son viables para la extracción de los iones metálicos de grandes volúmenes de agua y puede ser selectiva, además de evitar la adición de reactivos caros.

La tecnología de biosorción, operando tal vez como parte de un sistema de tratamiento integrado, es viable para una gran variedad de residuos con bajas

concentraciones de metales pesados. Si el precio de los materiales para la biosorción se mantiene suficientemente bajo, eso puede representar una alternativa útil con un gran número de ventajas.

El desafío para el campo de la biosorción es, identificar los mecanismos de retención de los metales por la biomasa inactiva. Varios biosorbentes han sido estudiados, muchas evidencias han sido recolectadas, identificando el intercambio iónico como el principal mecanismo de biosorción de metales.

#### **2.4.1 Mecanismo de captación**

Para el mejor entendimiento del mecanismo involucrado en la ligación del metal a la biomasa es necesario el conocimiento alrededor de los sitios de ligación en la biomasa. La habilidad de las algas para captar metales está asociada a sus componentes. Los principales componentes de las células son: agua, sales inorgánicas y elementos minerales, proteínas, polisacáridos, fucanoides, alginatos, etc.). El agua es el más abundante componente en la célula y constituye alrededor del 90% del peso total de la célula. "Por otro lado la pared celular de las algas puede bioadsorber metales reversiblemente y actuar de una forma similar a como lo hacen las resinas de intercambio iónico" (Huamán, 2005:87).

Los compuestos orgánicos presentes en los microorganismos contienen diferentes grupos funcionales tales como carboxilo, carbonilo, hidroxilo, amino, fosfato. "Los diferentes grupos funcionales tienen una alta afinidad a los metales pesados, pudiendo formar complejos con ellos". (Delgado *et al*, 1998:372). "Los principales grupos presentes en las células de las algas rojas además de los grupos OH<sup>-</sup> son los grupos sulfatos". (Usov,1998: 304). Es decir el más abundante polímero encontrado en esta división es la galactana sulfatada (agaranas y carragenanas). La habilidad quelante de los polisacáridos fue relacionado al contenido de grupos carboxilos e hidroxilos. "Los grupos carboxilos, sulfatos y fosfatos son referenciados como participantes activos en la captación de metales junto con los grupos hidroxilos". (Tobin,1981: 822).

La remoción de las especies metálicas por biosorción no está basada en un único mecanismo. Este proceso está constituido por varios mecanismos que tienen lugar en el sistema al mismo tiempo los cuales difieren cuantitativamente y cualitativamente de acuerdo con las especies usadas, el origen de la biomasa y su procesamiento. El cuadro 2.8 muestra los diferentes grupos funcionales involucrados en la biosorción de metales pesados.

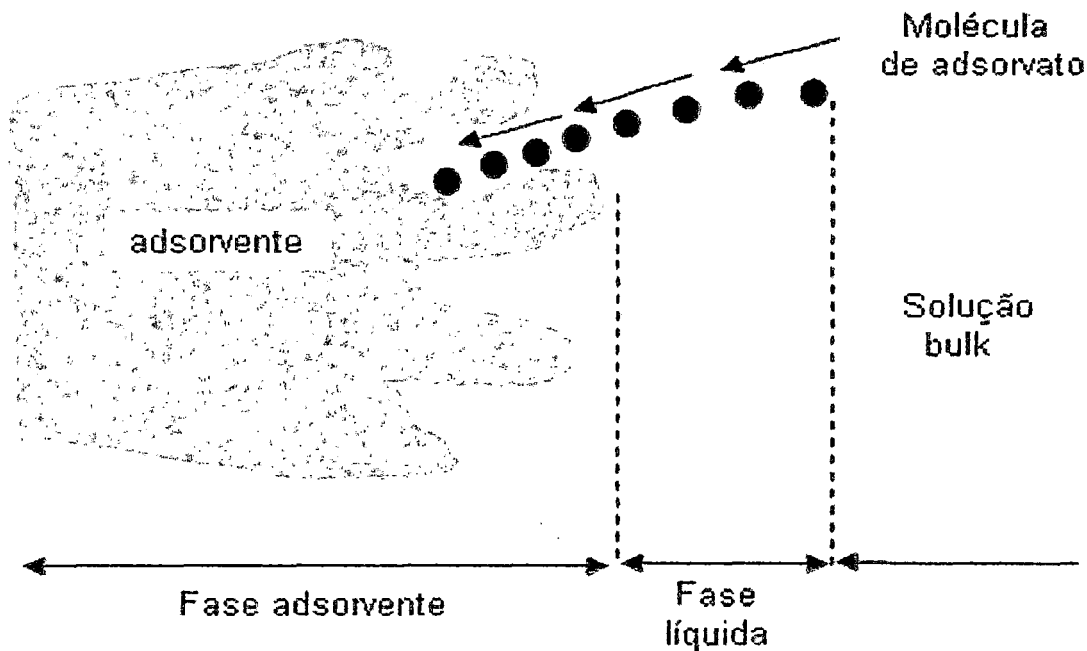
Cuadro 2.8 Principales grupos ionizables en polímeros biológicos susceptibles de participar en la unión con metales pesados.

Grupo Químico	Formula estructural	pK <sub>a</sub>	Atomo ligante	Clasificación	Localización
Hidroxilo	R-OH	9,5 -13	O	Fuerte	Polisacáridos, ácidos urónicos, aminoácidos
Carbonilo	>C=O	---	O	Fuerte	Péptidos
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	1,4 -4,7	O	Fuerte	Ácido urónico, aminoácidos
Sulfhídrido	R-SH	8,3 -10,8		Débil	Aminoácidos
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{S}=\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	1,3	O	Fuerte	Polisacárido sulfatados
Amina	R-NH <sub>2</sub>	8 - 11	N	Intermedio	Quitosano, aminoácidos
Amina Secundaria	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	13	N	Intermedio	Peptidoglicano
Amida	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	---	N	Intermedio	Aminoácidos
Fosfanato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	0,9 - 2,1 6,1 - 6,8	O	Fuerte	Fosfolípidos
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	O	Fuerte	Polisacáridos, diéster, lipopolisacáridos

Fuente: Volesky (2003)

Inicialmente los iones metálicos se difunden *do bulk* de la solución a la superficie de la pared celular donde ellos se unen a los sitios activos constituidos por la presencia de varios grupos químicos funcionales.

Figura 2.2 Adsorción de moléculas en la superficie del adsorbente



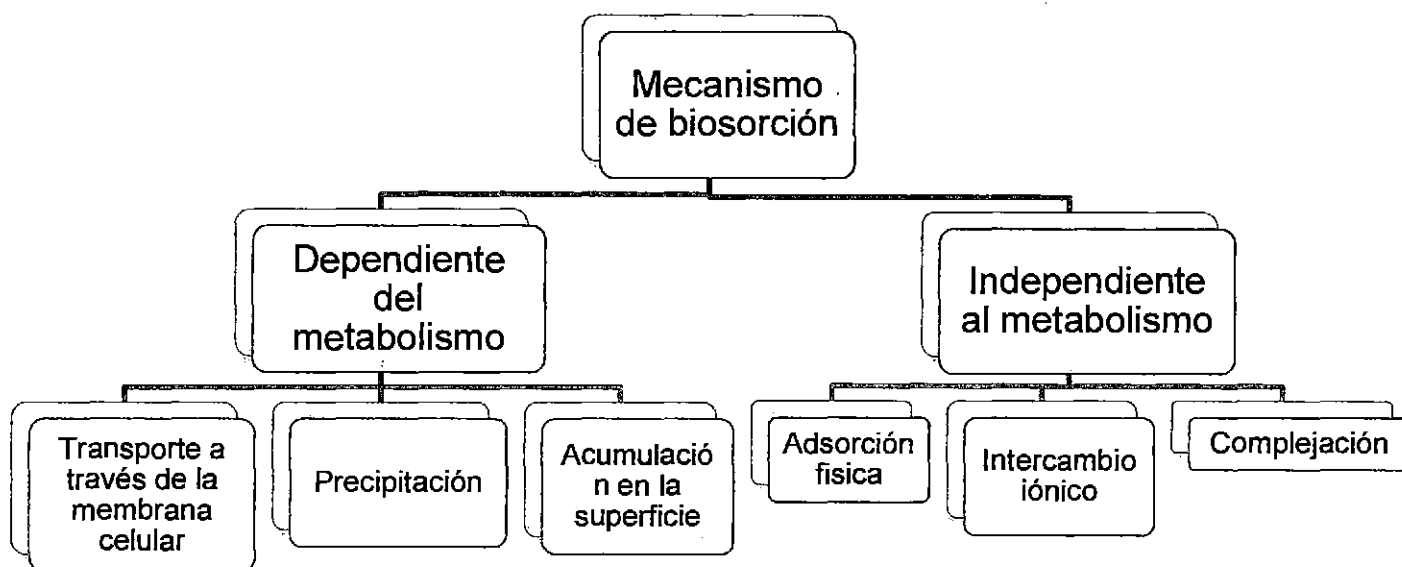
Fuente: Martín (2008)

Mediante un modelo especulativo se hizo una comparación para determinar los grupos químicos responsables de la ligación para las algas rojas, el modelo fue propuesto por Kloareg y Quatrano, 1988. "El grupo sulfato puede ser considerado el ligando responsable del bulk en la adsorción del metal". (Crist *et al.*, 1991:245). Los carragenanos, agares en la división Rodophytas, donde se encuentran las galactanas sulfatadas en el C2<sup>2</sup>, C4 ó C6 (disulfato éster en C2 y C6 identificando al  $\lambda$ -Carragenano) con diferentes proporciones de (1→3) y (1→4) D,L ligados galactosídicamente.

<sup>2</sup> C2 = Carbono 2, similar significado para C4 y C6

“El mecanismo de biosorción se clasifica según la independencia del metabolismo celular (dependiente o independiente) y de acuerdo con la remoción del metal de la solución”. (Veglio y Beolchini, 1997: 100). En ambos casos los mecanismos pueden ocurrir simultáneamente con otros mecanismos de biosorción.

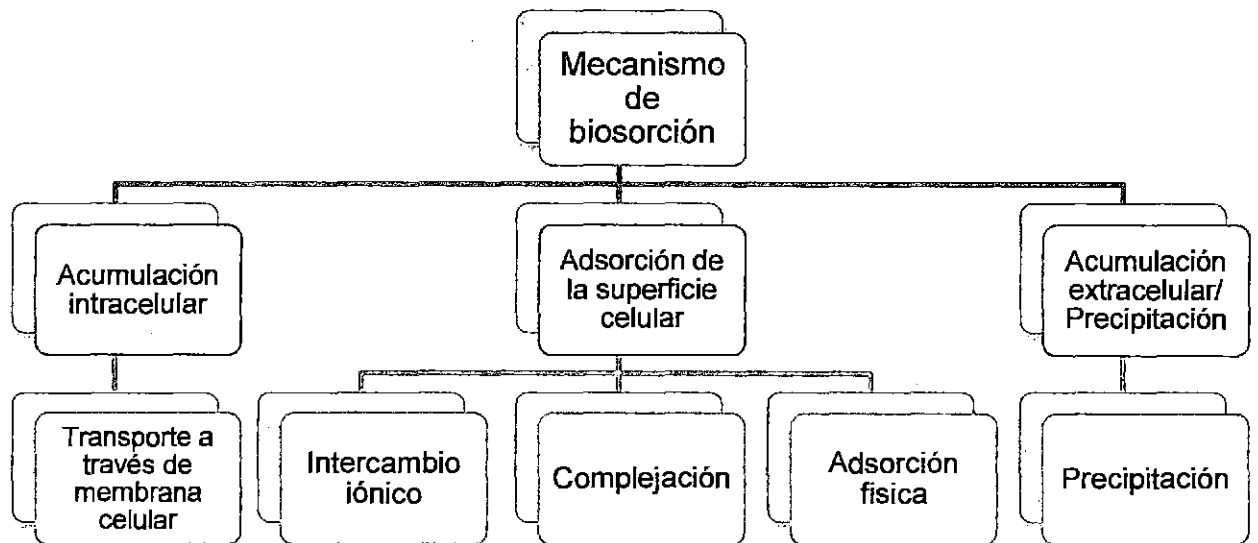
Figura 2.3 Mecanismo de biosorción: Clasificación de acuerdo con la dependencia del metabolismo



Fuente: Veglio y Beolchini (1997)

El mecanismo de biosorción dependiente del metabolismo celular presenta como desventaja una demora en la respuesta por requerir cierto tiempo de reacción del metal con el microorganismo. El mecanismo de biosorción independiente del metabolismo celular es una interacción fisicoquímica entre el metal y los grupos funcionales de la superficie.

Figura 2.4 Mecanismo de biosorción: Clasificación de acuerdo con el sitio donde el metal es removido.



Fuente: Veglio y Beolchini (1997)

La biosorción de los metales sigue mecanismos complejos, principalmente intercambio iónico, formación de complejos, adsorción de fuerza físicas y microprecipitación, como resultado de la gradiente de concentración y difusión a través de la pared celular y membranas.

#### a. Adsorción física

En esta categoría se incluyen los fenómenos asociados con la presencia de fuerzas de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son relativamente débiles. Como por ejemplo, se conoce que la biosorción de uranio, cadmio, cobre, zinc y cobalto en biomasa muerta de determinadas algas, hongos y levaduras podría llevarse a cabo a través de las interacciones electrostáticas entre el metal y la superficie celular.

Así mismo se estudió “la retirada de los metales pesados por cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de las cáscaras poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5,8-6,0)” (Marshall y



Chanmpagne, 1993: 1979). Estos grupos se consideran muy aptos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas.

Dependiendo de la presencia de determinados grupos funcionales en la superficie, se establece el comportamiento total de la carga. Se tiene verificado que la presencia de polisacáridos determina un comportamiento más aniónico debido a los grupos fosfatos. "La presencia de nitrógeno de las proteínas y aminas confiere un comportamiento más catiónico en la superficie" (Mozes, 1991: 383).

## **b. Intercambio iónico**

En el contexto de este trabajo, el termino intercambio iónico se refiere a la unión de un soluto (usualmente: catión metálico) al sitio activo, lo cual es previamente ocupado por otro catión. El segundo ión es liberado dentro de la solución por la ligación del primer ión.

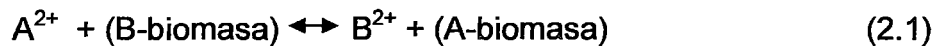
El intercambio iónico generalmente ocurre en todas las dimensiones del sólido polimérico. En el intercambio iónico, compuestos con carga positivas (cationes) o negativas (aniones) presentes en la fase fluida, mueven iones no semejantes con el mismo tipo de carga que inicialmente se encontraban en la fase sólida. El intercambio iónico contiene permanentemente pares iónicos.

Aunque no todos los biosorbentes potenciales aplicables han sido sistemáticamente examinados, muchas evidencias han llevado a la identificación del intercambio iónico como el principal mecanismo de biosorción de metales. Esta hipótesis fue formulada a partir de estudios que revelaron una disminución de la biosorción de cationes metálicos a la medida que el pH disminuyó de 6 a 2,5. Como muchos metales precipitan a valores mayores de 5,5. Inicialmente se consideró que para valores altos de pH los metales podrían acumularse dentro de las células y en capilaridades de la pared celular por un mecanismo combinado de sorción-microprecipitación. Sin embargo, experimentos realizados sin ajuste de pH revelaron que la sorción de metales pesados en biomasa tratada con ácido

causó una disminución del pH de la solución. A partir de estos resultados la hipótesis de intercambio iónico entre protones y metales pesados fue formulada.

Se afirma que “en las algas los grupos responsables del intercambio iónico para la biosorción son: carboxilos del ácido urónico (algas pardas) y los sulfatos de los carragenanos (algas rojas)”. (Holan & Volesky, 1993:820)

La reacción de intercambio puede ser descrita de la siguiente manera:



En el caso de la adsorción con algas marinas,  $A^{+2}$  sería el metal por remover de la solución y  $B^{+2}$  sería el metal sorbido por el alga.

El alginato es la sal del ácido algínico, contiene  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  pueden ser intercambiados con los iones metálicos, y se le considera el principal componente que interviene en la extracción de metales. El fucoidán es un polisacárido que contiene grupos sulfato y juega un papel secundario en la extracción, excepto a pH bajos en los que predominan los mecanismo de complejación e interacción electrostática. Los grupos hidroxilos también están presentes en todos los polisacáridos pero son menos abundantes y su afinidad con los metales también es menor.

### c. Complejación

“La complejación<sup>3</sup> tiene un papel importante en la interacción metal-ligante” (Westall, 1987: 50). Un complejo también referido para un compuesto de coordinación, es una molécula poli atómica la cual consiste de uno o más átomos centrales (usualmente cationes metálicos) rodeados por ligandos que son adjuntados a este. Los complejos pueden ser neutros, positivamente o negativamente cargados.

---

<sup>3</sup>Reacción donde los reactivos se unen formando complejos coloreados

El número de átomos de coordinación (no ligando) el cual está directamente adjuntado al átomo central es llamado de número de coordinación y puede ser mayor que la valencia del átomo central (los números comunes de coordinación son: 4 y 6). Si un ligando se adjunta al átomo central a través de dos o más átomos de coordinación, entonces el complejo es llamado quelato.

#### **d. Microprecipitación**

La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Junto con la deposición del material eléctricamente neutro en la superficie de la biomasa no necesariamente involucran una ligación entre la biomasa y la capa depositada. La microprecipitación puede, sin embargo, ser facilitada por la ligación inicial de los iones metálicos a los sitios activos de la biomasa, el cual sirve como sitio de nucleación para la precipitación adicional. Este proceso no está limitado a una sola capa (saturación de los sitios) las células pueden acumular varias veces su peso seco en metal.

Dependiendo del tipo de proteínas, grupos aminos, ácidos orgánicos y polisacáridos que la célula posee en su pared celular, o microorganismos van a presentar diferentes características que contienen carga eléctrica positiva o negativa a la superficie del microorganismo. Esta característica va depender de la especie y de las condiciones de la biomasa.

La presencia de polielectrólitos así como las variaciones de pH permiten la activación de los grupos funcionales presentes en las paredes de los microorganismos. Esto conduce a una mayor o menor adherencia al metal.

#### **2.4.2 Potenciales biosorbentes**

La capacidad de una biomasa de recuperar metales de los efluentes depende de sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Existen muchos materiales biológicos que remueven metales pesados, "pero solamente aquellos con capacidad suficientemente alta y selectividad de ligar metales son convenientes para un proceso de biosorción en gran escala". (Kratochvil y

Volesky, 1998:293). Dentro de los hongos, bacterias y algas. Muchos biosorbentes han sido estudiados para evaluar sus capacidades de remover metales sobre varias condiciones.

Los biosorbentes pueden ser clasificados según su origen, la biomasa microbiana que engloba las algas, bacterias, hongos y levaduras o residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas.

Algunos biosorbentes fueron seleccionados de la literatura por su capacidad de captar iones de los metales pesados Pb y Cr que fueron objetos de estudio en el presente trabajo. Los datos se encuentran reunidos en el cuadro 2.9.

Cuadro 2.9 Biosorción de Pb y Cr por diversas biomásas

Metal	Biosorbente	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	Referencia
Pb	<i>Fucus Vesiculosos</i>	220 – 370	Holan & Volesky, 1994
	<i>Ascophyllum Nodosum</i>	270 – 360	Holan & Volesky, 1994
	<i>Sargassum natans</i>	220 – 270	Holan & Volesky, 1994
	<i>Codium vermilara</i>	62,16	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Spirogyra insignis</i>	51,80	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Asparagopsis armata</i>	64,33	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Chondrus crispi</i>	203,05	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Fucus espirales</i>	178,19	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Ascophyllum Nodosum</i>	203,05	Romera <i>et al.</i> 2007
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	8,96	Rodríguez <i>et al.</i> 2008
Cr	<i>Sargassum sp.</i>	68,94	Sala <i>et al.</i> 2002
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <sup>4</sup>	4,7	Rodríguez <i>et al.</i> 2008
	<i>Turfa</i>	20,3	Ma y Tobin, 2004
	<i>Bacillus sphaericus</i>	6,9	Tuzen <i>et al.</i> , 2007
	<i>Pamelina tiliaceae</i>	52,1	Dogan <i>et al.</i> , 2007

Fuente: Volesky (1990)

<sup>4</sup>Levadura residual del proceso de fermentación de cerveza

## **a. Algas**

Las algas constituyen una importante fuente de biosorbentes de metales pesados, debido a las propiedades de intercambio iónico asociadas a su contenido en polisacáridos. Los polisacáridos son el constituyente estructural de la pared celular de las algas junto con las fibras de celulosa, su función es proporcionar fuerza y flexibilidad a la pared celular.

Estudios recientes han establecido que existe una relación directa entre la capacidad de sorción del alga y su contenido en polisacáridos. Existen varios polisacáridos presentes en las algas pero los más comunes con el alginato y el fucoidán.

Aunque las algas y alginatos han mostrado una gran capacidad de sorción, presentan el problema de su escasa consistencia, lo que limita su uso efectivo en columna. De cara a mejorar su estabilidad y propiedades mecánicas suele realizarse una reticulación o entrecruzado, pero este tratamiento reduce ligeramente las propiedades sorbentes del alga." También puede realizarse un pre-tratamiento del alga con objeto de mejorar la afinidad para algún metal pesado específico" (Figueira y Volesky, 1997: 345).

## **b. Otros sorbentes**

Otros materiales han sido estudiados de forma menos intensiva como sorbentes de bajo costo. Entre ellos diversos residuos agrícolas como raíces de plantas de té, residuos de manzana, residuos de olivar, cáscara de arroz, pulpa de azúcar de remolacha y fibra de enebro, residuos de los tallos de las uvas, además de numerosas especies de bacterias y hongos, presentaron una interesante revisión que recoge una amplia variedad de biosorbentes potenciales de bajo costo y alta disponibilidad.

Los grupos funcionales normalmente asociados a los residuos agrícolas-forestales incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxilos, fenólicos, etc. Estos grupos presentan capacidad para secuestrar/acumular los metales

pesados por sustitución de los hidrogeniones por iones metálicos en solución o por donación de un par de electrones de manera que forman complejos metálicos.

### **2.4.3 Efecto de las principales variables involucradas en el proceso de biosorción**

Como la biosorción es una reacción físico/química entre iones metálicos cargados positivamente o negativamente y grupos aniónicas o catiónicos de la superficie celular respectivamente, se espera que la captación metálica por el biosorbente sea fuertemente influenciada por las condiciones experimentales, tales como pH y temperatura, que afectan la especialización del metal y grupos activos.

Además de eso, es posible que los grupos receptivos del biosorbente sean específicos a ciertos metales. "La presencia de ciertas enzimas en la membrana celular de los microorganismos puede llevar también a la precipitación de metales tóxicos". (Muraleedharan, 1991: 380)

#### **a. Influencia del pre-tratamiento del biosorbente**

En muchos casos son necesarios ciertos tratamientos previos del biosorbente como la molienda, y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del mismo. En otras ocasiones, una etapa de carbonización o de oxidación puede proporcionar biosorbentes con mayor capacidad de biosorción.

En general se distinguen dos tratamientos: físicos (molienda, tamizado y lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico. En el tratamiento químico, es necesaria una etapa de lavado posterior del biosorbente para eliminar los restos del reactivo químico empleado.

Uno de los métodos usados para el acondicionamiento del alga es el método de West y Calumpong, que permite trasladar las algas rojas (*Chondracanthus Chamissoi*) en estado óptimo hacia el laboratorio, éste método también fue empleado en el transporte de alga verde *Rhizoclonium Riparium*,

efectuado por Montoya y Peña, (2008) para utilizarlas como indicadoras ambientales, dando resultados adecuados

La presencia o ausencia de determinados grupos superficiales afecta a las interacciones del biosorbente con los metales pesados o con otros compuestos. Así, se puede aumentar el carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno.

Otros estudios revelan que la biomasa tratada pretratada con soluciones de calcio y sodio, liberan cationes de esos metales en la solución a medida que retienen zinc y plomo, y que las cantidades de metales retenidos y liberados eran aproximadamente igual. "Por tanto, metales pesados son biosorbidos de las soluciones acuosas predominantemente por intercambio iónico con los contra-iones presentes en la biomasa". (Kratovichil & Volesky, 1998: 299).

Rivera y Tapia (2002:76) afirman:

El tratamiento del alga marina seca y tritura con una solución 0,2 M de  $\text{CaCl}_2$ , permite que los polisacáridos que forman el alga se unan y formen mallas estructurales. La formación de mallas dentro del material da estabilidad mecánica a la biomasa y conduce a una drástica disminución del de la solubilidad de los polisacáridos.

Biomasa natural como las algas, musgos, hongos o bacterias son inactivadas y usualmente tratadas, lavándolas con ácidos y/o bases antes del secado final y la granulometría. Algunos tipos de biomasa han sido inmovilizados en una matriz polimérica sintética sobre un soporte de material inorgánico como la Silica.

## **b. Influencia de pH**

Una de las variables más importantes que afectan el proceso de biosorción es el valor del pH de la solución. Así, mientras que la "biosorción de cationes suele estar favorecida por valores de pH superiores a 4,5" (Schiewer y Volesky,

1996: 2923). “La adsorción de aniones prefiere valores bajos de pH entre 1,5 y 4” (Martín, 2008: 208). “Para valores menores de pH los sitios activos de la biomasa están protonados y consiguientemente ocurre la competición entre los protones y los iones metálicos por los sitios de sorción”. (Tobin, 1981: 822). Para valores suficientemente bajos de pH, casi todos los sitios activos son protonados y es posible una completa desorción de los iones metálicos ligados.

Se considera que existen tres vías de influencia del pH, en la biosorción del metal:

### **1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor de pH**

Esta faceta es muy importante tenerla en cuenta, ya que el pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienen a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente.

En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente ( $pH_{PZC}$ ), que es el pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero, se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente, por el contrario, si el  $pH < pH_{PZC}$  se obtendrá una superficie cargada negativamente. Así pues las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para absorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán adsorber aniones.



## **2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del adsorbente, podría dañar la estructura del material.**

En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores.

## **3. La especiación del metal en solución depende del pH**

Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño. También hay que considerar que para valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y esto puede competir con los iones de metal por unirse al material.

### **c. Tiempo de equilibrio**

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo a la cinética de biosorción de metales pesado, es fundamentalmente ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso.

Horsfakk y Abia (2003) han observado que el mecanismo de eliminación del metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos:

1. Migración de los iones del metal desde la solución a la superficie del sorbente.
2. Difusión a través de la capa superficial de la biomasa
3. Fijación del grupo activo
4. Difusión intra-partículas hacia el interior de la biomasa

Por tanto para cada sistema metal-sorbente se establecen unos equilibrios específicos y el tiempo de biosorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de esta relación. Para altas concentraciones de metal la difusión intrapartículas es el mecanismo predominante, en cambio para bajas concentraciones el mecanismo principal es la fijación superficial.

En general, la mayoría de los investigadores señalan que el proceso de biosorción es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal de la solución, viendo todo esto, parece sugerir que probablemente “la unión de los iones metálicos con los sitios activos del biosorbente tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula”. (Mashitah *et al.* 1999: 444)

#### **d. Influencia de la temperatura**

La biosorción no es necesariamente una reacción exotérmica como lo son otras reacciones de adsorción física. El rango de temperatura está situada entre 10° C y 70°C y está en función del tipo de biosorbente utilizado. Los estudios realizados han demostrado que en el rango de 5°C a 35°C la temperatura ejerce poco efecto sobre la biosorción.

“Se puede trabajar a temperatura ambiente, no teniendo la necesidad de proporcionar energía para aumentar la remoción, reforzando la ventaja de ser un proceso de bajo costo”. (Hayashi, 2001:198).

#### **e. Presencia de otros iones**

Otros iones en la solución pueden competir con el ion metálico de interés por los sitios de adsorción. La captación de estos iones metálicos es, en tanto, disminuida. La cantidad inhibida depende de la fuerza iónica de la ligación de los iones en la biomasa.

Los efectos combinados de la retención de dos o más metales por los biosorbentes también dependen del número de metales que compiten por los sitios activos de ligaciones, de asociación de los iones metálicos y del nivel de concentración del metal. Por lo tanto los efectos de la combinación de metales en la biosorción pueden ser totalmente complejos.

#### **f. Influencia de la fuerza iónica**

El medio en que se encuentra la disolución metálica es un factor importante a considerar porque la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la separación del metal. La influencia de la fuerza iónica sobre la biosorción fue establecida hasta que Shiewer y Volesky (1997) estudiaron sistemáticamente dicho efecto sobre la biosorción de cationes tales como Zn, Cd, Cu y Na. El incremento en la fuerza iónica hace descender la biosorción debido al incremento de la carga electrostática.

“Un cambio en la fuerza iónica (es decir, de la concentración del electrolito de la disolución) tiene influencia sobre la adsorción al menos de dos formas”.(Niu y Volesky, 2003: 7),

- a. Afectando la actividad de los iones del electrolito.
- b. Afectando la competencia de las iones del electrolito y de los aniones adsorbente por los sitios disponibles para la adsorción.

También se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica en la biosorción de cationes metálicos, observándose que la presencia de  $\text{Na}^+$  en las disoluciones de cationes metálicos provoca una disminución de la extracción a causa de la competencia del sodio y del metal por interaccionar con los huecos activos del material sorbente

## **2.5 Adsorción**

La adsorción es un proceso de separación en que componentes de una fase líquida son transferidos para la superficie de un adsorbente sólido.

Usualmente las partículas pequeñas de sólido adsorbentes son colocadas en un lecho fijo y el líquido es pasado continuamente a través del lecho hasta que el sólido esté saturado.

La adsorción es una operación de transferencia de masa del tipo sólido-líquido al cual la habilidad de ciertos sólidos en concentrar en su superficie determina sustancias existentes en soluciones líquidas o gaseosas, lo que permite separarlas de los componentes de esas soluciones. Una vez que los componentes adsorbidos, "se concentran sobre la superficie externa, cuanto mayor sea esta superficie externa por unidad de masa sólida, tanto más favorable será la adsorción". (Ruthven, 1984:124).

La retención de compuestos en una superficie sólida puede ser dividida, en primera instancia, las fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido originado por una falta de compensación de atracciones, o ligaciones de los átomos superficiales. Si consideramos un átomo o un ion en el centro de un sólido cristalino, es razonable suponer que está siendo sometido por las fuerzas.

### **2.5.1 Mecanismos en la literatura**

"La quelación fue el principal mecanismo en la ligación de los iones cúpricos para membranas de quitosano" (Huamán, 2005: 60). "La sorción química es la responsable de la adsorción de metales pesados" (Volesky, 1990: 23). "El intercambio iónico tiene un rol importante en la biosorción de metales pesados en algas pardas" (Crist *et al.*, 1993: 104). "La biosorción de metales pesados en caña de azúcar se debe al intercambio iónico y mecanismos de quelación". (Reddad, 2002: 2069)

#### **a. Efectos de hidratación**

"La ligación electrostática de los iones metálicos está asociada a un cambio en la orientación de las moléculas del agua" (Buffle, 1988: 345). Si las moléculas del agua no son ligadas fuertemente al ion metálico, el cambio en el estado de

hidratación puede ocurrir más fácilmente. El radio efectivo es mayor que el radio iónico de cristal.

**b. Ligación Iónica**

Grupos negativamente cargados pueden atraer cationes metálicos. Para mayor densidad de carga de ambos biosorbentes ión metálico más fuerte es la interacción. Efectos electrostáticos pueden convertirse en el factor dominante si un campo eléctrico fuerte está presente, tal que iones de mayor densidad de carga son ligados fuertemente. Dados que los cationes contienen sus moléculas de agua hidratadas en solución acuosa, el radio hidratado de solución es más característico para la atracción electrostática. “La selectividad aumenta, incrementando la carga y disminuyendo el radio iónico”.(Marcus y Kertes, 1969: 287)

**c. Ligación Covalente**

En la ligación covalente está involucrado la compartición de electrones. “Cuanto más similar sean las electronegatividades del ión metálico y del átomo del ligante, mayor será el carácter covalente de la unión” (Dean y Langes, 1985: 134). La selectividad o fuerza de unión aumenta con el incremento del grado polar del ión.

**d. Hidrólisis de los metales**

“La selectividad de los metales al ser adsorbidos aumenta, para los metales que son más hábiles para formar hidroxos complejos”. (Alloway, 1990:67). Por consiguientes los valores de pK (constante de equilibrio) de la reacción  $Me^{2+} + H_2O = Me(OH)^+ + H^+$  determina el comportamiento de adsorción de los diferentes metales. La selectividad incrementa con la disminución de los valores de pK. “A menores valores de pK pueden disminuir el grado de solvatación de los iones metálicos” (Reddad, 2002: 2068), siendo así habilitados para aproximarse mejor a la superficie sólida y exhibiendo significativa adsorción.

En general, se puede concluir que la fuerza iónica de la ligación incrementa con:

- Incrementando el radio iónico y disminuyendo la carga, si la ligación es débil y ampliamente debido al efecto de hidratación.
- Disminuyendo el radio hidratado e incrementando la carga, si la unión es intermedariamente fuerte y debido a los efectos electrostáticos.
- Disminuyendo la diferencia de electronegatividad, si la unión es fuerte y covalente.

#### 2.10 Parámetros característicos de fuerza de ligación de los metales

Metal	Radio Iónico	Radio de Hidratación	pK	Electronegatividad
Pb	1,19	4,01	7,7	1,8
Cr	0,64	4,61	8,2	1,6

Fuente: Medina (2007)

#### 2.5.2 Cinética de adsorción

La forma de la ecuación del tipo de proceso de biosorción puede ser definida ya sea basado en el volumen de la solución o en unidades de masa del biosorbente.

$$r = \frac{1}{v} \frac{dM}{dt} = \frac{dC}{dt}$$

O:

$$r = \frac{1}{m} \frac{dM}{dt} = \frac{dq}{dt}$$

Algunos de los modelos simplificados usados para describir la etapa fisicoquímica de la adsorción son las ecuación de primer orden – Ecuación 2.1 y de segundo orden – Ecuación 2.2 donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes cinéticas de

1<sup>er</sup> orden y 2<sup>do</sup> orden respectivamente, “ $q_t$  y  $q_e$  son las ecuaciones de ión metálico adsorbidos en un tiempo  $t$  cualquiera y en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )”. (Ho y Mckay, 2000: 820)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 q_e - q_t \quad (2.2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

La integración de las ecuaciones 2.1 y 2.2 utilizando las condiciones iniciales  $q_t=0$  en  $t=0$  y  $q_t=q_t$  en  $t=t$ , conduce las ecuaciones 2.3 y 2.4 respectivamente

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

### 2.5.3 Isotermas de adsorción

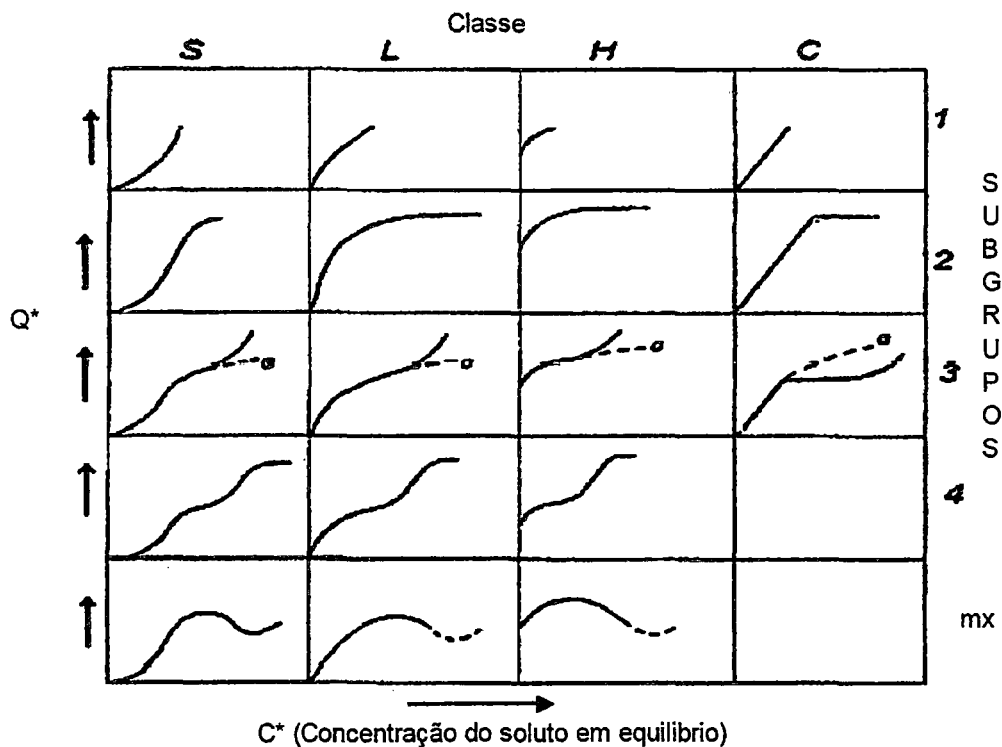
Para describir la distribución del soluto en la fase sólida y la fase líquida para la condición de equilibrio, es necesario expresar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente  $q_e$  en función de la concentración residual de equilibrio  $C_e$  del soluto remanente en la solución. La expresión de esta relación es llamada isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción es la relación equilibrio entre la fase fluida y la concentración de las partículas absorbentes a una dada temperatura. Algunas características,” tales como la naturaleza del sólido (sitios activos y distribución de poros) y la naturaleza del adsorbato (dipolares, forma y tamaño molecular) son determinados en el equilibrio”. (Ruthven, 1984: 345).

“Las isothermas de solutos orgánicos se dividieron en cuatro clases principales de acuerdo con la naturaleza inicial de la curva” (Oscik, 1982: 235), que describe la isoterma y las variaciones de cada clase fueron divididas en subgrupos de acuerdo con la configuración final de esas curvas. La figura 2.5 presenta un sistema para la clasificación de las isothermas.

Algunas isothermas con curvatura descendente con referidas como favorables, y alguna curvatura con curvatura ascendente sin referidas como desfavorables. Estos términos correctamente implican que la adsorción frecuentemente será usada para capturar pequeñas cantidades de soluto de soluciones diluidas. Como un resultado, una isoterma favorable será especialmente efectiva en soluciones diluidas, por lo tanto una isoterma altamente desfavorable será particularmente altamente desfavorable será particularmente ineficiente sobre otras opciones.

Figura 2.5 Representación de algunas isothermas



Fuente: Oscik (1982)



Los investigadores numeran cuatro principales clases de isothermas como: S y L: Isothermas de Langmuir; H: alta afinidad; C: Constante de partición. Fue verificado que las curvas del tipo L2, ocurren mayoritariamente en la mayoría de los casos en que se trabaje con soluciones diluidas.

Las isothermas del tipo S aparecen cuando tres condiciones son satisfechas, siendo ellas:

- e. La molécula del soluto es “mono-funcional”<sup>5</sup>
- f. Existe una moderada interacción causando un empaquetamiento vertical de las moléculas en la superficie del sólido.
- g. Hay competición de las moléculas del solvente o de otras moléculas adsorbidas por los sitios del adsorbente.

Las isothermas de tipo L muestran que cuando mas sitios de sólido son prendidos mayor es la biosorción. Varios modelos matemáticos han sido desarrollados para representar cuantitativamente la relación entre el grado de absorción y la concentración residual de soluto. Los modelos más ampliamente utilizados son los modelos de isoterma de Langmuir y de Freundlich.

#### **a. Modelo de la Isotherma de Langmuir**

Este modelo prevé una representación mecánica simple del proceso de adsorción y le da una expresión matemática relativamente simple. El modelo de Langmuir fue originalmente derivado de la adsorción de gas en carbón activado con las siguientes suposiciones: (1) la superficie contiene un número determinado de sitios activos de adsorción, (2) todas las especies adsorbidas interactúan solamente con un sitio y no entre sí, (3) la adsorción es limitada a una monocapa, (4) la energía de adsorción de todos los sitios es idéntica e independiente de la presencia de especies adsorbidas en las proximidades de los sitios, y (5) la adsorción es reversible.

---

<sup>5</sup>Moléculas que son razonablemente hidrofóbicas

El modelo de Langmuir obedece a la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{max}bC_e}{(1+bC_e)} \quad (2.6)$$

Donde:  $q_{max}$  es la máxima cantidad de los iones del metal por unidad de peso de biomasa para formar una monocapa en la superficie (mg/g),  $b$  es la constante relativa a la afinidad de los lugares en la superficie con los iones del metal en L/mg y  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio.

El término  $q_{max}$  representa supuestamente el número fijo de sitios en la superficie del adsorbente, y este debe ser constante y es determinado por la naturaleza del sorbente. En la biosorción de metales pesados, inicialmente la captación incrementa en forma lineal incrementando la concentración del equilibrio. La captación es eventualmente limitada al número fijo de sitios activos. Este fenómeno es bien descrito por la isoterma de Langmuir.

La ecuación 2.5 muestra que para bajos valores de  $C_e$ , el término  $bC_e$  en el denominador será relativamente pequeño comparado a la unidad, y el soluto adsorbido será linealmente dependiente del  $C_e$ . Bajo estas condiciones, la ecuación 2.5 puede ser reducida a una forma lineal:

$$q = q_{max}bC_e \quad (2.7)$$

Para altas concentraciones de equilibrio, el término  $bC_e$  en el denominador de la ecuación será relativamente grande comparado con la unidad, y los sitios activos del adsorbente están casi saturados. En este caso,  $q$  se aproxima a  $q_{max}$ .

Para facilitar el ajuste del modelo a los datos experimentales y sus parámetros de evaluación, la ecuación 2.6 puede ser transformado en la expresión de la forma lineal.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.8)$$

“El modelo de Langmuir ha sido exitosamente usado para describir el equilibrio de la biosorción” (Say, 2001:68). Buenos sorbentes serán aquellos que poseen un alto valor de  $q_{\max}$  y un inclinada isoterma de biosorción inicial (es decir, bajo valor de  $b$ ). Tal sorbente tendría un buen perfil frente a las concentraciones bien bajas de las especies en solución.

#### **b. Modelo de la Isoterma de Freundlich**

El modelo de Freundlich, a su vez, considera que la biosorción se da en superficies heterogéneas, conforme a la ecuación:

$$q = KC_e^{1/n} \quad (2.9)$$

Donde:  $K$  es un indicador de la capacidad de adsorción (L/g),  $n$  representa la intensidad de adsorción (adimensional) y  $C_e$  representa la concentración del soluto en equilibrio (mg/L)

Para facilitar el ajuste del modelo a los datos experimentales y sus parámetros de evaluación, la ecuación 2.8 puede ser transformada en una expresión de forma lineal

$$\ln q = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (2.10)$$

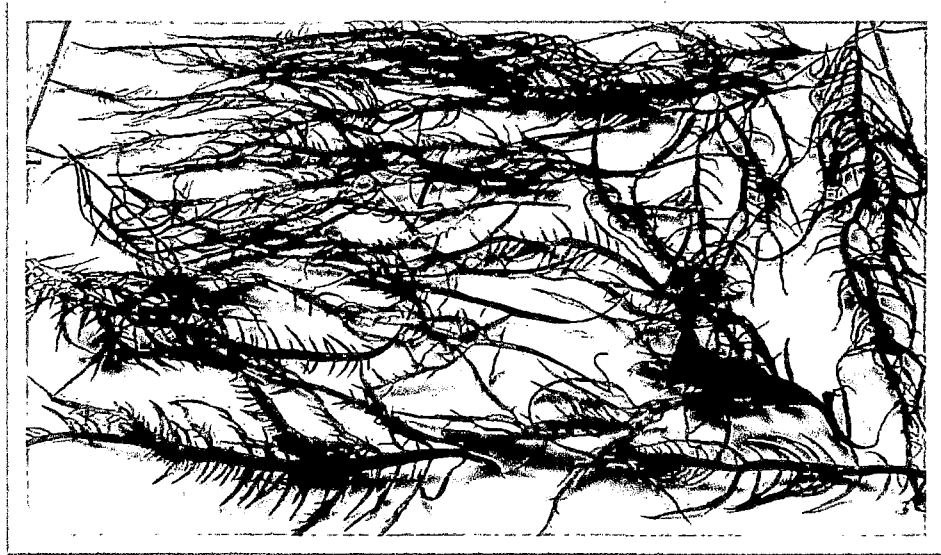
Las isotermas son caracterizadas por algunos valores que representan las propiedades de la superficie y la afinidad del sorbente por la biomasa, siendo utilizada para acreditar la capacidad de adsorción de la biomasa.

### **2.6 *Chondracanthus Chamissoi* como biosorbente potencial**

El “*Chondracanthus chamissoi*” llamado cochayuyo, chicoria de mar, yuyo o mococho es un alga roja de la familia de las gigartináceas que habita las costas

frías de Chile y Perú, esto es, la costa pacífica de América del Sur bañada por la corriente de Humboldt.

Figura 2.6 Cochayuyo *Chondracanthus Chamissoi*



Carbajal y Galán (2005:1) afirma:

El "cochayuyo" *Chondracanthus chamissoi* es una especie endémica de la costa templada del Pacífico Sur, que se distribuye desde Paita, Perú (5°04' S, 81°05' W), hasta Chiloé, Chile (42°40' S, 73°55' W), y habita en las zonas rocosas del intermareal y submareal ; es considerada una de las algas rojas más abundantes de la costa peruana, y ha sido utilizada como parte de la dieta alimenticia desde la época pre-inca por los pobladores de las zonas costeras y andinas, consumiéndose mayormente al estado fresco.

Sagrado (2008:1) afirma:

Una de las algas de importancia comercial es el cochayuyo, cuyo nombre científico es *Chondracanthus Chamissoi* que pertenece a la familia de las Rodophytas o algas rojas, esta especie se cosecha para el consumo humano y para exportarla como materia prima para la producción de carragenanos.

Alcanza un tamaño de 50 cm, muestra una coloración café- rojiza y con frecuencia se observa sobre su superficie una gran cantidad de protuberancias, similares a quistes, que corresponden a estructuras productoras de esporas, llamadas cistocarpos. Esta alga crece adherida sobre rocas y conchas, por medio de un pequeño disco de fijación. Suele vivir agrupada sobre fondos pedregosos, formando praderas a profundidades entre 3 m y 6 m, como en la Bahía de Paracas.

Esta alga presenta dos fases: fase gametofítica y esporofítica, ambas fases se encuentran presentes al mismo tiempo, *Chondracanthus Chamissoi* presenta una dominancia de la fase esporofítica y un marcado crecimiento estacional con respecto a la talla y abundancia. Ambas fases presentan estructuras reproductivas durante todo el año, sin guardar una relación definida entre la presencia de estas estructuras y el tamaño de la planta.

El área de distribución de *Chondracanthus Chamissoi* abarca las localidades de Callao, Barranco, Isla San Lorenzo, Talara, Chimbote, Paracas, Ancón, San Bartolo, Pucusana, Pisco, Bahía Independencia e Islas Chincha. En 1986, Acleto incluye en esta relación, al departamento de La Libertad.

Carbajal y Galán (2005:1) señalan:

Como área de distribución de *Chondracanthus Chamissoi* a Perú y Chile, en una revisión bastante extensa de las algas marinas de la costa de Sudamérica y en 1997, la señalan como una especie endémica de Perú y Chile que se distribuye desde Piura (Perú) hasta Chiloé (Chile).

### 2.6.1. Estructura y composición del *Chondracanthus Chamissoi*

#### a. Taxonomía

Cuadro 2.11 Ubicación taxonómica

Ubicación taxonómica	
Phylum	Rhodophyta
Clase	Florideophyceae
Orden	Gigartinales
Familia	Gigartinaceae
Género	Chondracanthus
Especie	<i>Chondracanthus Chamissoi</i>

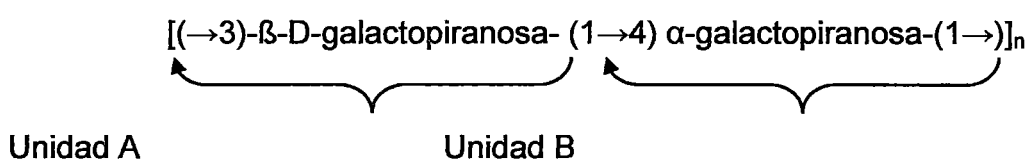
Fuente: Carbajal (2005)

## b. Composición química del alga

El agar y el carragenano son polisacáridos presentes en la pared celular de algas rojas (Rhodophyta). Ambos están constituidos por unidades repetitivas de galactosa y galactosa anhidra, diferenciándose solamente en la configuración que adopta esta última, si está en posición L- corresponde al agar, si se presenta en posición D-, corresponde al carragenano."Estructura que se conoce con el nombre de galactanas sulfatas, y que viene hacer el principal componente de la matriz intracelular" (Usov; 1998:305)

Las galactanas sulfatadas de las algas marinas rojas, son polímeros lineales constituidos por unidades de  $\beta$ -galactopiranosas sustituidas glucosídicamente en la posición 3 (Unidad A) y  $\alpha$ -galactopiranosas sustituidas glucosídicamente a través de la posición 4 (Unidad B). La unidad A siempre pertenece a la serie estereoquímica D y "la estereoquímica de la unidad B es la base para la clasificación general de las galactanas, siendo clasificadas como agaranas (Serie L) o carragenanos (Serie D)" (Painter; 1983:224).

De este modo forman un arreglo alternando entre las unidades A y B



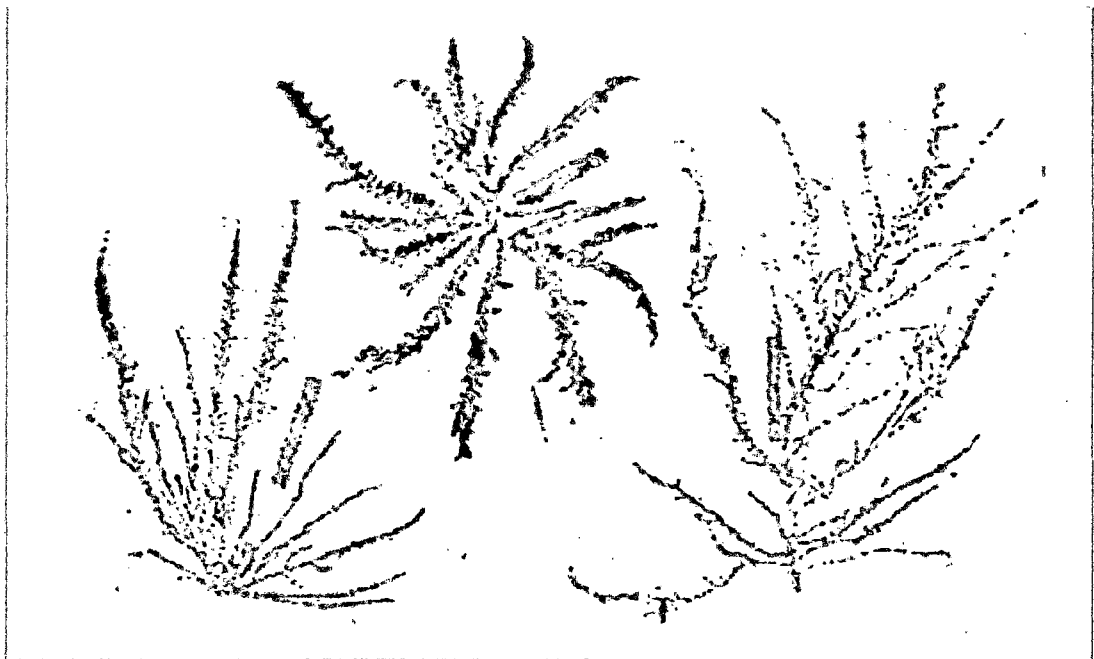
Una característica estructural particular de los polisacáridos sintetizados por las algas rojas es la presencia de la unidad B total o parcialmente ciclizada en la forma de 3,6-anhidrogalactosa. "Las galactanas sulfatas que presentan este anhidro azúcar en su estructura, pueden presentar propiedades gelificantes o viscosantes". (Renn; 1997:13). Y son denominadas ficocoloides o hidocoloides por la elevada capacidad que presentan en formar geles en medio acuoso.

### 2.6.2. Diferenciación de las fases morfológicas

Las plantas sexuales femeninas, cistocárpicas (gametofíticas) y masculinas así como las asexuales o esporofíticas, son morfológicamente semejantes y al mismo tiempo fáciles de ser diferenciados, aún mostrando tamaño y coloración diferente. Figuras 2.7 a 2.9

Las plantas gametofíticas femeninas son diferenciados macroscópicamente como ejemplares grandes o pequeños, de coloración igualmente variada, por la presencia de los cistocarpos, globosos, prominentes y localizados más o menos en forma apretada en los márgenes del eje principal o de las ramas secundarias y en menor cantidad sobre la superficie de los talos.

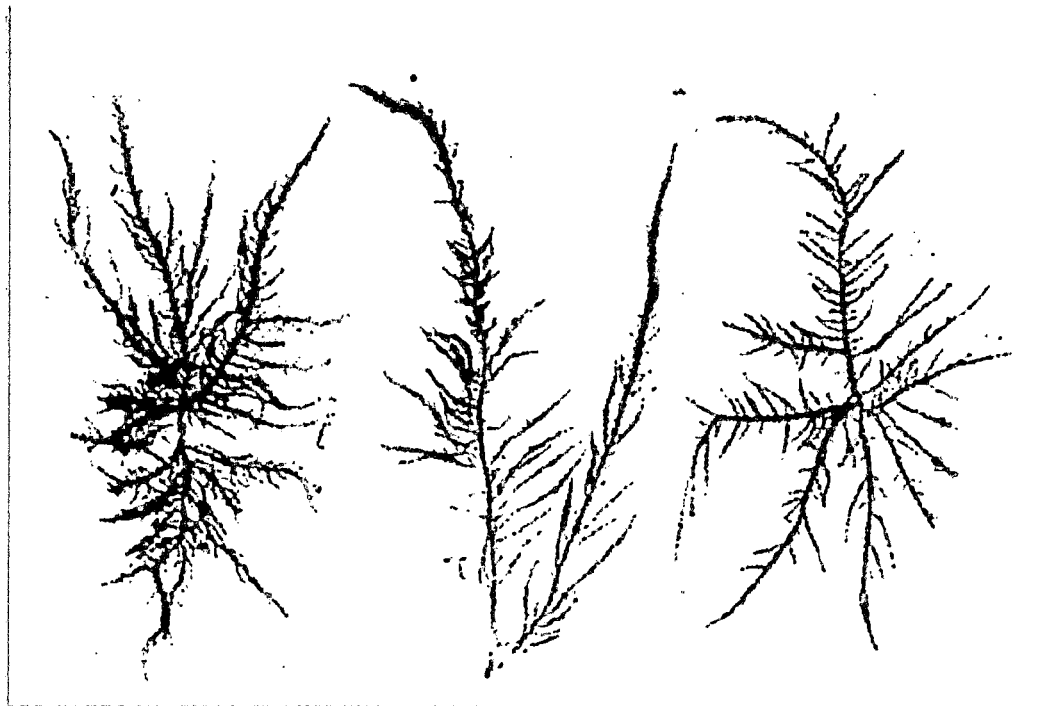
Figura 2.7 Fase gametofítica femenina del *Chondracanthus Chamissoi*



Fuente: Acleto (1986)

Las plantas masculinas son igualmente pequeñas o grandes, tienen como carácter morfológico diferencial con respecto a las plantas femeninas y esporofíticas, al presentar los extremos del eje principal y de las ramas notoriamente puntiagudas y libres de ramificación hasta cierta distancia.

Figura 2.8 Fase gametofítica masculino del *Chondracanthus Chamissoi*

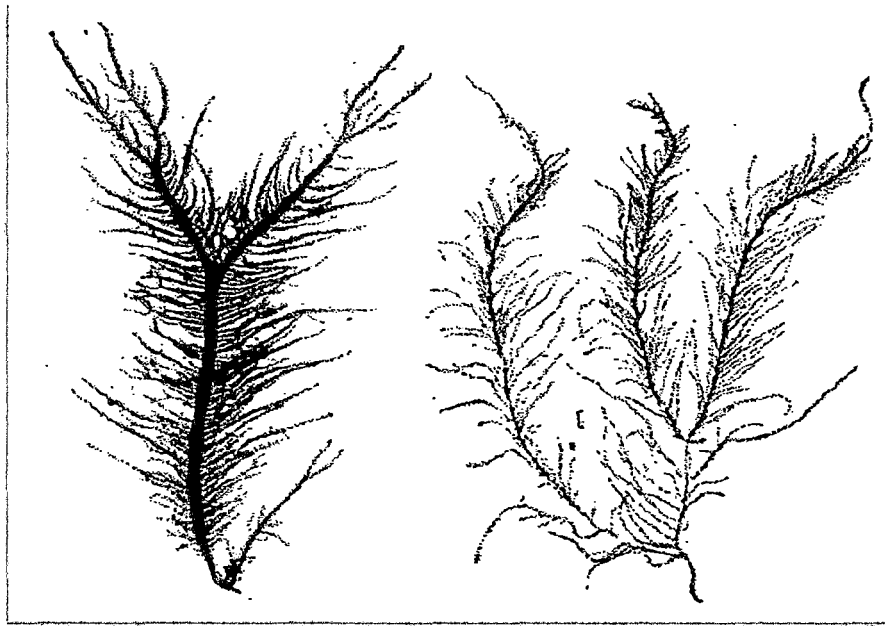


Fuente: Acleto (1986)

Las plantas esporofíticas se diferencian de las sexuales sólo por la presencia de los soros tetrasporangiales, visibles como almohadillas de color marrón rojizo, localizadas en los bordes superiores del eje principal y de las ramas, o en la base axilas de las ramitas cortas presentes en toda la longitud de la planta. En algunos casos, se ha observado, que los ejemplares esporofíticas muestran las ramas hinchadas irregularmente, semejante a las plantas gametofíticas, en éstos los soros tetrasporangiales se reconocen con cierta dificultad y con mayor claridad en los bordes de las ramas cortas.



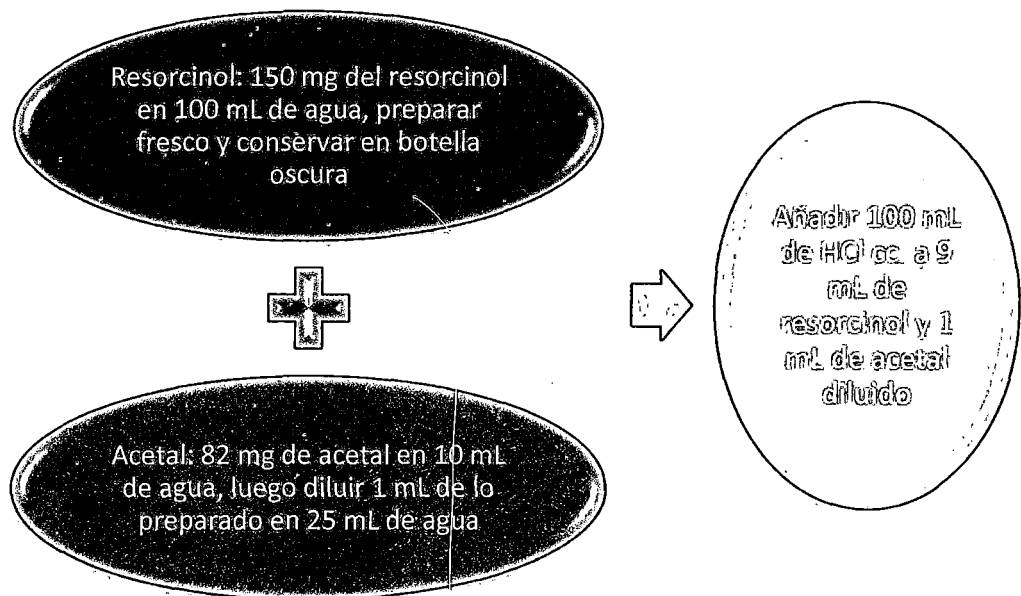
Figura 2.9 Fase esporofítica del *Chondracanthus Chamissoi*



Fuente: Acleto (1986)

Para la conformación de la identificación de las fases, se utiliza el método Acetal-Resorcínol:

Figura 2.10 Procedimiento para preparar el reactivo Acetal-Resorcínol



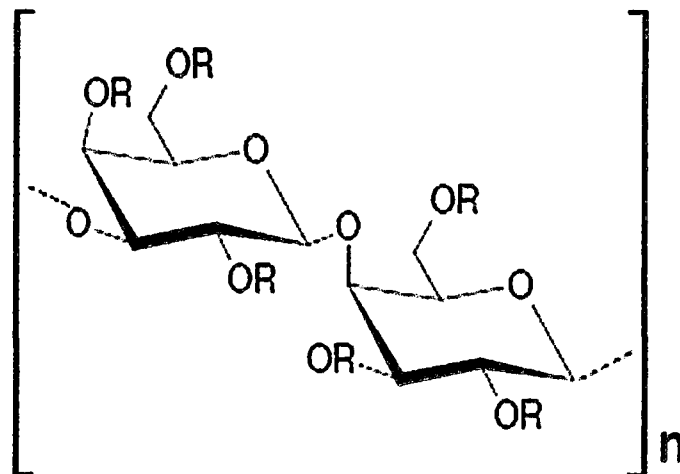
Fuente: Handbook of Phycological (1979)

### 2.6.3. Carragenanos

Las carragenanos son conocidos desde el siglo XVIII cuando eran utilizadas por la población de Carrageen (Ciudad de Irlanda), como agentes espesantes y gelificantes en alimentos caseros. Estos polisacáridos normalmente presentan más grupos sulfatos que las agaranas, y la capacidad de formar gel depende, de la interacción de determinados cationes, especialmente  $K^+$  /  $Ca^{2+}$  y la presencia de las unidades 3,6-anhidrogalactosa.

Básicamente, los carragenanos presentan una estructura lineal repetitiva de unidad A ( $\beta$ -D-galactopiranososa) y unidad B ( $\alpha$ -galactopiranososa) figura 2.11

Figura 2.11 Estructura básica repetitiva del carragenano (Unidad D-alternantes)



Fuente: De Souza (2006)

Los carragenanos son agrupados en cuatro familias de acuerdo con la posición de los grupos sulfato en la unidad  $\beta$ -D-galactopiranososa, siendo nominados con letras del alfabeto griego.

- I. Familia Kappa (k): Grupos sulfatados en C-4
- II. Familia Lambda (λ): Grupos sulfatados en C-2
- III. Familia Omega (ω): Grupos sulfatados en C-6
- IV. Familia Beta (β): No posee grupos sulfatados en la unidad A

“En la fase gametofítico se encuentra el carragenano tipo kappa, iota, mu y nu mientras que en la fase esporofítico el tipo lambda y theta”. (Falshaw y Furneaux, 2001:175). Todos los tipos de carragenanos (galactanas sulfatados) polisacáridos, presentan estructuras diferentes y un alto nivel de interés comercial e industrial debido a las propiedades físico-químicos que presentan.

Riofrio (2002:16) afirma:

Los carragenanos son una familia de poligalactanos estructuralmente similares pero con diferencias en el grado de sulfatación presentes en la pared celular de algas rojas. Además, existen una amplia gama de aplicaciones que le han permitido reemplazar al agar, incluso al utilizado en medios bacteriológicos

En cuadro 2.12 se muestra la clasificación de los carragenanos. En la familia Kappa están presentes las carragenanos con mayor valor económico, las gelificantes Kappa y iota y las no gelificantes lambda. La diferencia en la capacidad de gelificación de los carragenanos fue un proceso de separación de las mismas.

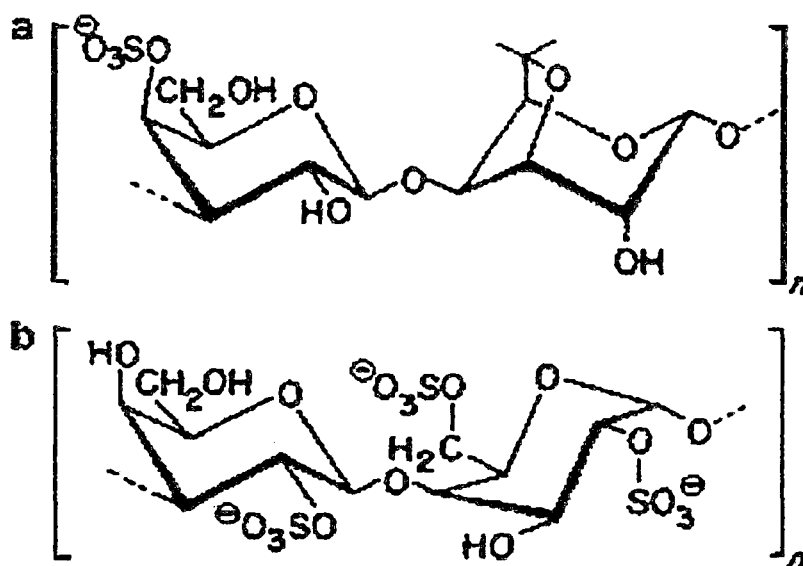
Cuadro 2.12 Clasificación de los carragenanos de acuerdo a la modificación de la estructura de la unidad

Familia	$(\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Galp} - (1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-Galp} - (1\rightarrow)$ (Unidad A) (Unidad B)	Nomenclatura de KNUTSEN et al. (1994)
<b>KAPPA</b>		
<b>κ (kappa)</b>	4-sulfato – 3,6-anidrogalactosa	G4S – DA
<b>ι (iota)</b>	4-sulfato – 3,6-anidrogalactosa 2-sulfato	G4S – DA2S
<b>μ (mu)</b>	4-sulfato – 6-sulfato	G4S – D6S
<b>ν (nu)</b>	4-sulfato–2,6-dissulfato	G4S – D2,6S

LAMBDA		
$\lambda$ (lambda)	2-sulfato – 2,6-dissulfato	G2S – D2,6S
$\xi$ (xi)	2-sulfato – 2-sulfato	G2S – D2S
$\pi$ (pi)	2-sulfato; 4,6-O-(1'-carboxietilideno) – 2-sulfato	GP,2S – D2S
$\theta$ (theta) <sup>6</sup>	2-sulfato – 3,6-anidrogalactosa 2-sulfato*	G2S – DA2S
OMEGA		
$\omega$ (omega)	6-sulfato – 3,6-anidrogalactosa	G6S – DA
$\psi$ (psi)	6-sulfato – 6-sulfato	G6S – D6S
BETA		
$\beta$ (beta)	No-sulfatada – 3,6-anidrogalactose	G – DA
$\alpha$ (alpha)	No sulfatada – 3,6-anidrogalactose 2-sulfato	G – DA2S
$\gamma$ (gamma)	No sulfatada – 6-sulfato	G – D6S
$\delta$ (delta)	No sulfatada – 2,6-disulfato	G – D2,6S

Fuente: De Souza (2006).

Figura 2.12 Estructura química del carragenano mostrando las diferencias en el grado de sulfatación. (a) *k*-carragenano. (b)  $\lambda$ -carragenano.

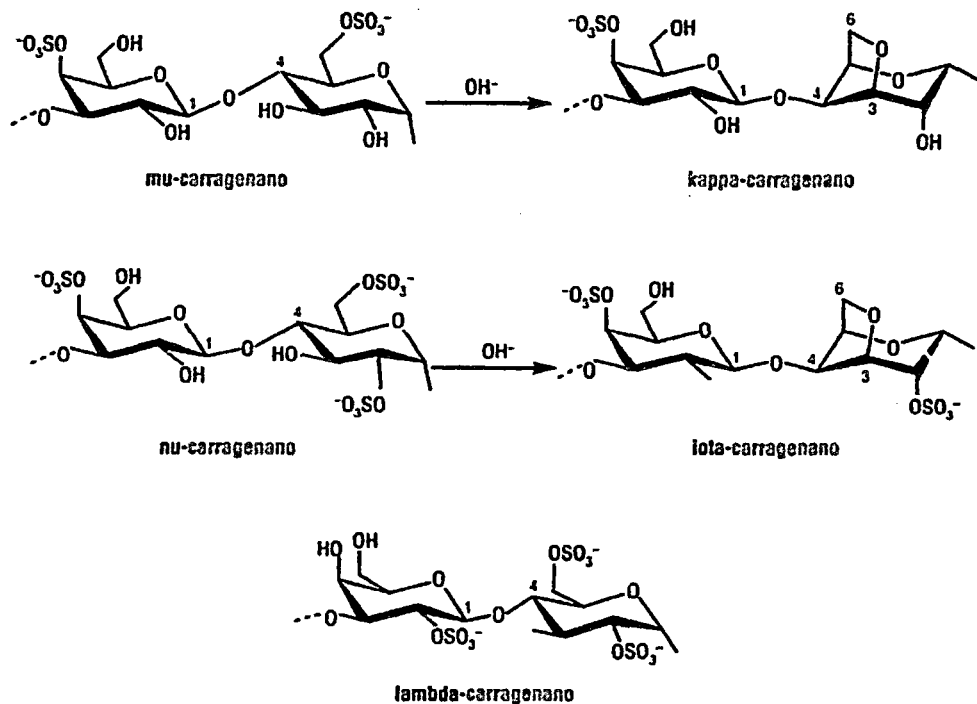


Fuente: De Souza 2006

<sup>6</sup>No es biosintetizado naturalmente por el tratamiento alcalino de  $\lambda$ -carragenano

las algas, para su obtención es necesario el

Figura 2.13 Modificación de los carragenanos con tratamiento alcalino.



Fuente: Bravo (2003)

La habilidad de estos polisacáridos en formar geles y soluciones viscosas está directamente relacionado con su conformación estructural, ya que tiene una relación directa con la presencia de la unidad 3,6-anhidrogalactosa (3,6 AG), según Usov *et al.* 1984. La presencia de esta unidad, ayudó mediante el método del Resorcinol-Acetal confirmar cada fase del alga roja (*Chondracanthus Chamissoi*), esta metodología utiliza la propiedad presentada por 3,6 AG de formar 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) en medio fuertemente ácido, “después de la hidrólisis. El HMF interactúa con diferentes agentes fenólicos en reacciones que promueven coloración”. (Yaphe, 1965:20)

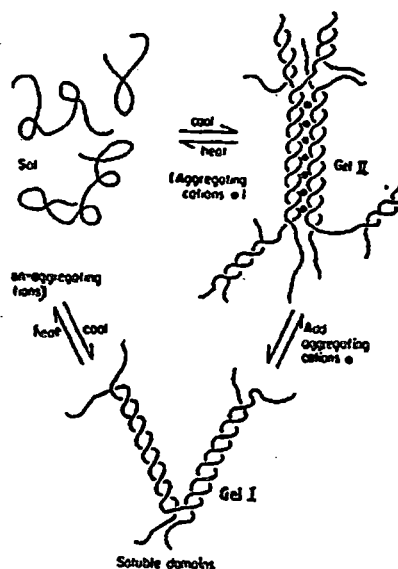
Como se observa en el figura 2.13, la familia Kappa, presenta la unidad 3,6 AG en el *kappa-carragenano* y *iota-carragenano*, mientras que la familia lambda presenta dicha unidad solo en *theta carragenano* y no en *Lambda carragenano*.

“La unidad de 3,6 AG es formado naturalmente en la alga a través de la enzima sulfhidrolasa, a partir de las unidades precursoras de galactosa 6-sulfato”. (De Souza, 2006:54).

Mu y Nu carragenano son los precursores bioquímicos del Kappa y Iota carragenano, mientras que el Lambda es el precursor del Theta carragenano. Se sabe también que las unidades de 3,6-anhidrogalactosa pueden ser obtenidas a partir de las mismas unidades precursoras, a través de una técnica denominada tratamiento alcalino, donde en virtud a la catálisis básica el grupo sulfatado es liberado en un proceso de eliminación, seguido por la formación de un anillo 3,6-anhidro, mediante “la pérdida de una molécula de agua, característicamente denominada reacción nucleofílica bimolecular (Sn2) llamada también reacción de ciclización”. (Ciancia *et al.*, 1993: 96).

Una de las más notables características de los carragenanos gelificantes está en su pronunciada sensibilidad al ambiente iónico que se refleja en casi todas sus propiedades gelificantes. “No solamente las cantidades o las valencias de los iones, también la identidad de los iones presentes puede ser importante”. (Piculell *et al.*, 1987:300). En general, la adición de una sal aumenta la estabilidad de las hélices ordenadas y promueve la gelificación. (Figura 2.14)

Fig. 2.14 Formación del gel en los carragenanos



Fuente: De Souza (2006)

La estabilidad de la formación del gel, relata el efecto muy fuerte de iones divalentes como el  $\text{Ca}^{++}$ , en tanto, la sensibilidad a la presencia de los iones monovalentes específicos también fue identificada de manera similar. En cuadro 2.13 se muestra la solubilidad y capacidad de gelificación de los carragenanos con diferentes sales.

Cuadro 2.13 Solubilidad y capacidad de gelificación de diferentes carragenanos

Tipo	Sales	Solubilidad en agua	Tipo de gel	Estabilidad/ Congelamiento/ Descongelamiento
Kappa( $\kappa$ )	Sodio( $\text{Na}^+$ )	Soluble fría y caliente	Quebradizo	Ninguna
	Calcio( $\text{Ca}^{++}$ )	Soluble encima de 60 °C	Quebradizo	Ninguna
	Potasio( $\text{K}^+$ )	Soluble encima de 60 °C	Gel más fuerte, quebradizo	Ninguna
Iota( $\iota$ )	Sodio( $\text{Na}^+$ )	Soluble fría y caliente	Elástico y cohesivo	Estable
	Calcio( $\text{Ca}^{++}$ )	Dispersión abajo de 60 °C	Gel más fuerte, elástico, cohesivo	Estable
	Potasio( $\text{K}^+$ )	Soluble encima de 60 °C	Elástico, cohesivo	Estable
Lambda( $\lambda$ )	Todos	Soluble encima de 60 °C	No Gelifica	Ninguna

Fuente: De Souza (2006)

### **III.- MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS**

#### **3.1 Acondicionamiento del biosorbente**

##### **3.1.1 Colección de muestras (Método de West y Calumpang)**

Este método se empleó para la recolección de las algas en el mar de Ancón, en el mes de noviembre, aproximadamente 5 kilos. Las muestras se lavaron con agua desmineralizada, se expusieron al sol por un tiempo de 48 horas y se envolvieron en toallas de papel humedecido con agua desmineralizada, empacándolas en bolsas de polietileno y colocándolas en un cooler para transportarlas al Instituto del Mar del Perú (IMARPE)

##### **3.1.2 Selección del material biológico según fase de vida**

Las algas colectadas fueron seleccionadas según su fase de vida en el laboratorio de Biodiversidad de IMARPE por sus características macroscópicas, con la ayuda de la bióloga Patricia Carbajal. Con el método de Resorcinol - Acetal se confirmaron las fases identificadas.

##### **3.1.3 Tamaño de partícula**

Una vez identificadas las fases presentes en la biomasa se procedió a secarlas, colocándolas en la estufa, a temperatura de 45 °C, durante 5 días hasta peso constante. Posteriormente se molieron en un molino de martillos y se tamizó en malla de 1 mm de porosidad, utilizándose en el trabajo las partículas menores a 1 mm de diámetro. En el segundo proceso de tamizado se utilizó una malla de 75  $\mu\text{m}$  de porosidad para obtener dos tamaños de partículas:  $T_1$  partículas menores a 75  $\mu\text{m}$  ( $d < 75 \mu\text{m}$ ) y  $T_2$  partículas mayores a 75  $\mu\text{m}$  ( $d > 75 \mu\text{m}$ ).



### 3.1.4 Tratamiento químico de la biomasa

Con el fin de determinar la mayor capacidad de adsorción de las algas, éstas fueron tratadas con iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  (tratamientos por separado), tratamiento salino que modifica la respuesta nativa de los Carragenatos, para mejorar la adsorción<sup>7</sup>

Para el tratamiento con  $\text{NaCl}$  se utilizó una solución de 0,1 M y en el caso del  $\text{CaCl}_2$  la solución fue de 0,2 M. En ambos casos el volumen de la solución fue de 100 ml y la masa de alga de 5 g.

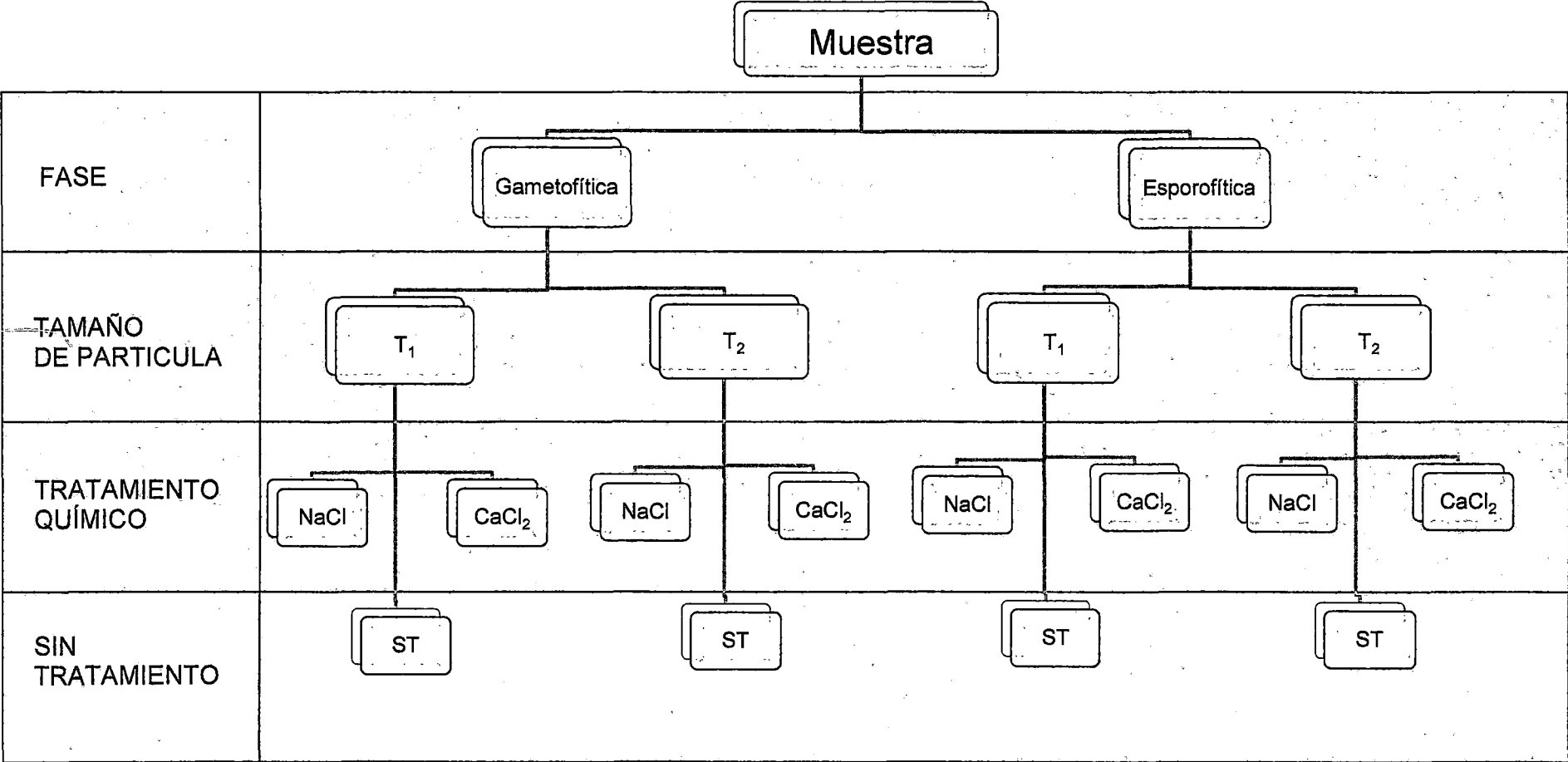
Cada grupo algal clasificado por fase y tamaño fue sometido a la acción de los agentes químicos antes descritos; obteniéndose ocho tratamientos de prueba para cada metal y cuatro pruebas sin tratamiento de biomasa también para cada metal, como se explica en la figura 3.1.

La acción de los agentes químicos sobre las partículas de alga fue mantenida durante 24 horas a  $250 \text{ min}^{-1}$  a temperatura ambiente. Se dejó decantar cada tratamiento, luego se filtró con papel filtro N° 37 N (Rizado y con una porosidad  $> 20 \mu\text{m}$ , filtración rápida) marca Munktell. La biomasa de cada tratamiento fue secada a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas hasta peso constante, conservándose luego en bolsas de polietileno hasta ser utilizadas en las pruebas de biosorción.

---

<sup>7</sup>Mediante la formación de malla dentro del material, dando estabilidad mecánica a la biomasa

Fig. 3.1 Diseño experimental para el tratamiento químico del *Chondracanthus Chamissoi* para la biosorción de Cr (III) y Pb (II)



### **3.2 Definición de tratamiento químico, fase de vida y tamaño óptimo**

La biomasa tratada de cada fase y cada tamaño fue sometida a pruebas de biosorción, con el objetivo de definir el tratamiento químico, fase de vida y tamaño óptimo. De acuerdo a la figura 3.1. Se realizaron los experimentos para la adsorción de Pb (II) y Cr (III) por separado, colocando 0,0202 g de biomasa tratada, en un beaker con 100 ml de solución de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de metal correspondiente. Cada solución se ajustó a pH 4 con ácido nítrico 0,1 M y/o Hidróxido de sodio 0,1 M; controlado por un pH-metro.

Los ensayos se mantuvieron en agitación constante a  $250 \text{ min}^{-1}$  durante 24 horas. Posteriormente se filtró y se analizó la solución remanente por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) para determinar la concentración de los metales correspondientes.

Paralelamente a la biosorción de Cr (III) y Pb (II) con biomasa tratada, se realizó pruebas de biosorción de los mismos metales con biomasa sin tratar bajo las mismas condiciones dadas en los ensayos anteriores, con el objetivo de comparar los resultados y definir los parámetros evaluados.

### **3.3 Pruebas de Equilibrio**

La biomasa con mejor resultado para la definición de tratamiento químico, fase de vida y tamaño óptimo fue usada en las pruebas de equilibrio. Los factores que intervienen en la capacidad de adsorción del biosorbente fueron determinados en proceso batch. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado a temperatura ambiente  $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y con agitación a  $250 \text{ min}^{-1}$ . Las pruebas de equilibrio permitieron identificar las condiciones óptimas de pH, cantidad de biomasa, tiempo de contacto y concentración inicial de metal para una mayor capacidad de adsorción.

De la solución stock de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de iones Cromo (III) y de iones Plomo (II) se prepararon por dilución, soluciones de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cromo (III) y plomo (II)

con agua desionizada. El pH fue ajustado a los valores deseados con ácido nítrico 0,1 M y/o Hidróxido de sodio 0,1 M, controlado por un pH-metro.

### 3.3.1pH

Para determinar el valor de pH óptimo para la biosorción de los iones Cr (III) y Pb (II) por *Chondracanthus Chamissoi* se evaluaron los valores de pH que se presentan en la tabla 3.1.

Cuadro 3.1 Valores de pH evaluados para biosorción de Cr (III) y Pb (II)

Parámetro	Valores
pH	2;3;4;5;6;7;8

Se preparó un volumen de 100 ml de solución metálica de iones Cromo (III) y Plomo (II) de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ajustándose los valores de pH con soluciones de NaOH 0,1M y/o  $\text{HNO}_3$  0,1 M. Posteriormente se adicionó 0,02 g de biomasa seleccionada (sección 3.2), manteniéndose en contacto por 24 horas.

Después de alcanzar el equilibrio la biomasa de cada ensayo fue filtrada y la solución remanente fue acidificada con HCl 0.1 M para su preservación y posterior análisis de concentración de metal Cr (III) y Pb (II) por el método de absorción atómica.

Con el fin de reducir el efecto de lectura se utilizaron blancos conteniendo agua y biomasa.

### 3.3.2 Cantidad de biomasa

Se estudió la cantidad de biomasa que se necesita para obtener la máxima capacidad de adsorción de los iones metálicos Cr (III) y Pb (II). Los niveles de biomasa considerados fueron los que presenta en la tabla 3.2 y el valor de PH usado correspondió al obtenido en el ensayo previo (3.3.1).

Cuadro 3.2 Cantidad de biomasa evaluada para la biosorción de Cr (III) y Pb (II)

Parámetro	Valores
Cantidad biomasa (g)	0,01; 0,02; 0,05; 0,1

Luego de alcanzar el equilibrio se procedió según lo descrito en la sección anterior (3.3.1).

### 3.3.3 Tiempo de equilibrio

El tiempo de contacto entre la biomasa y la solución conteniendo la especie metálica fue estudiado a fin de conocer el tiempo de residencia necesaria para la máxima biosorción de los metales por *Chondracanthus Chamissoi*. Para ello se tomó una alícuota de 12 ml de solución, cada intervalo de tiempo presentado en el cuadro 3.3,

Cuadro 3.3 Niveles de tiempo evaluados para la biosorción de Cr (III) y Pb (II) por *Chondracanthus Chamissoi*

Parámetro	Valores
Tiempo (min)	10, 20, 75, 130, 220, 300, 1260

En el desarrollo de este experimento se consideró el nivel de pH y la cantidad de biomasa óptima determinadas en las secciones anteriores, con un volumen de solución 150 ml. Luego de alcanzar el equilibrio se procedió según lo descrito en la sección 3.3.1.

### 3.3.4 Concentración inicial del metal

Para determinar la mejor capacidad de adsorción de los iones Cr (III) y Pb (II) por la biomasa *Chondracanthus Chamissoi*, se evaluó también la concentración inicial del metal a diferentes rangos presentados en el cuadro 3.4.

Cuadro 3.4 Niveles de Concentración de metal usados en la biosorción de Cr (III) y Pb (II) por el *Chondracanthus Chamissoi*

Parámetro	Valores
Concentración Inicial metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	10, 20, 50, 100, 200, 300

En esta parte del trabajo se consideraron también el nivel de pH, cantidad de biomasa y tiempo óptimo determinadas en las secciones anteriores. Procediendo luego según lo descrito en la sección 3.3.1

Los resultados obtenidos aquí fueron empleados para la construcción de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

### **3.3.5 Biosorción en residuos líquidos industriales de textil y curtiembre**

Finalmente se corrieron dos muestras de residuos líquidos industriales. De una industria textil para el caso de plomo y de una curtiembre para el Cromo.

Se tomó lectura de las concentraciones iniciales de los iones en mención de cada solución, y se trabajó con los valores óptimos de los parámetros estudiados en el presente trabajo.

### **3.4 Evaluación de las isothermas de biosorción**

Las isothermas de adsorción fueron evaluadas con los datos experimentales obtenidos en el ítem 3.3.4, mediante métodos estadísticos de regresión lineal para la isoterma de Langmuir y Freundlich, ecuación 2.8 y 2.10 respectivamente.

El valor de las concentraciones residuales de las especies metálicas de Cr (III) y Pb (II) obtenidas en los experimentos fue determinado por el equipo de absorción atómica y por el equipo de ICP, por el laboratorio de Medio Ambiente de CIMM PERÚ S.A.

La capacidad de captación por la biomasa tratada de *Chondracanthus Chamissoi* para las correspondientes condiciones de equilibrio fueron determinados usando la ecuación 3.1 de balance de masa.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3.1)$$

Donde:

$q_e$  : Cantidad de ion metálico captado por la biomasa ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en el equilibrio

$C_0$  : Concentración inicial del ión metálico ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentración del ión metálico final o en el equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$V$  : Volumen de la solución del ión metálico (l)

$M$  : Masa de biosorbente (g)

Ver fotos de todo el proceso en apéndices.

#### IV.- RESULTADOS

##### 4.1 Acondicionamiento del biosorbente

De las algas clasificadas de manera visual se obtuvo el 58% en fase esporofítica y el 42% en fase gametofítica, por sus características macroscópicas, se notó que la fase esporofítica presenta estructuras abultadas a manera de gránulos y la fase gametofítica unos filamentos largos, como se observa en la fig. 4.1 (Vista microscópica) y en la figura 4.2. (Vista macroscópica)

Figura. 4.1 Vista microscópica de la fase gametofítica y esporofítica

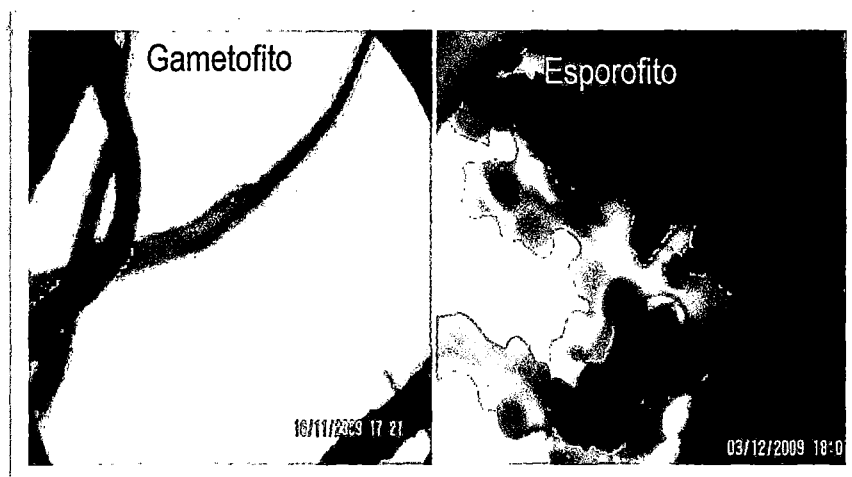


Figura. 4.2. Vista macroscópica de la fase esporofítica y gametofítica





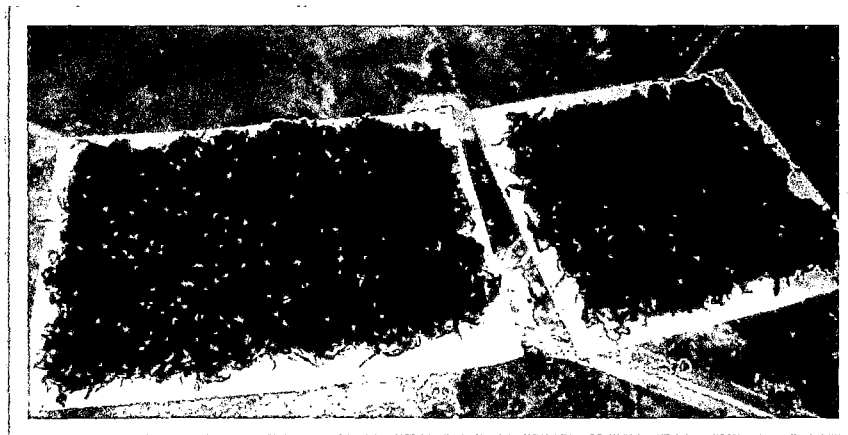
El método del Resorcinol<sup>8</sup> confirmó la clasificación de las fases de vida, dando para la fase gametofítica un matiz rojo oscuro y a la fase esporofítica un matiz rosado, como se puede ver en la figura 4.4

Figura 4.3 Clasificación de fase de acuerdo al método del Resorcinol



El porcentaje de humedad para el *Chondracanthus Chamissoi* obtenido en ambas fases, fue de 85%

Figura 4.4 Algas expuestas al sol

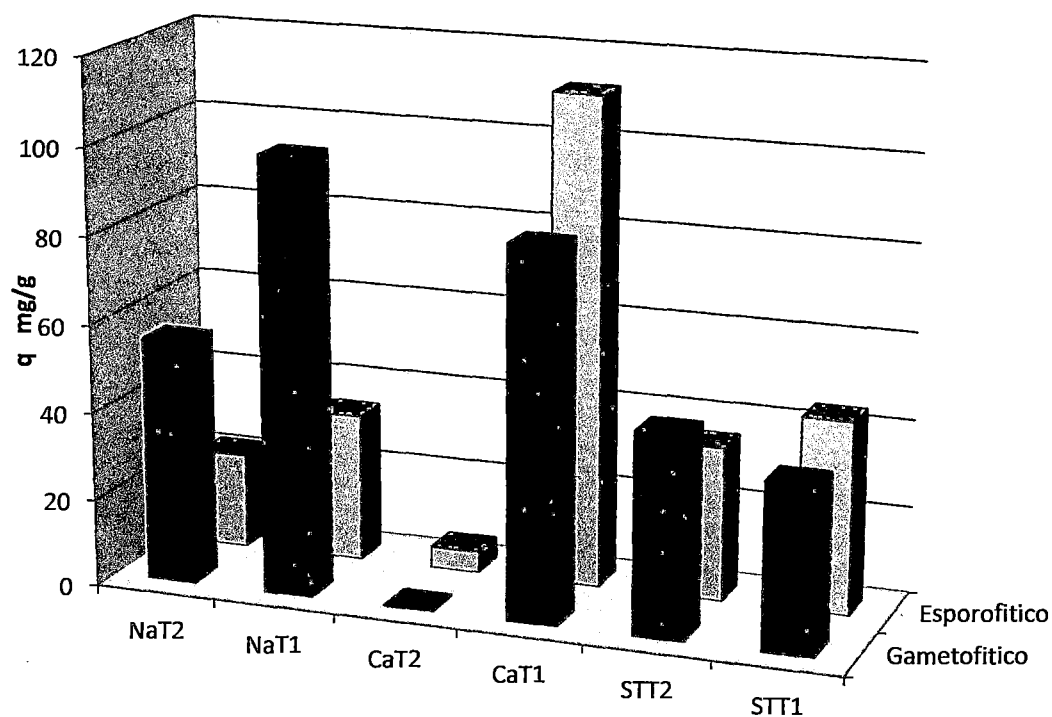


<sup>8</sup>Identifica la presencia de la Unidad 3,6 anhidrogallactosa dando una coloración roja

## 4.2 Definición de tratamiento químico, fase de vida y tamaño óptimo

Como se aprecia en la figura 4.5. El tratamiento que mejor resultado dio para la adsorción de Pb (II) por *Chondracanthus Chamissoi* fue el de la biomasa tratada con cloruro de calcio, la fase de vida corresponde a la fase esporofítica y tamaño de partícula T<sub>1</sub>(menor a 75 µm).

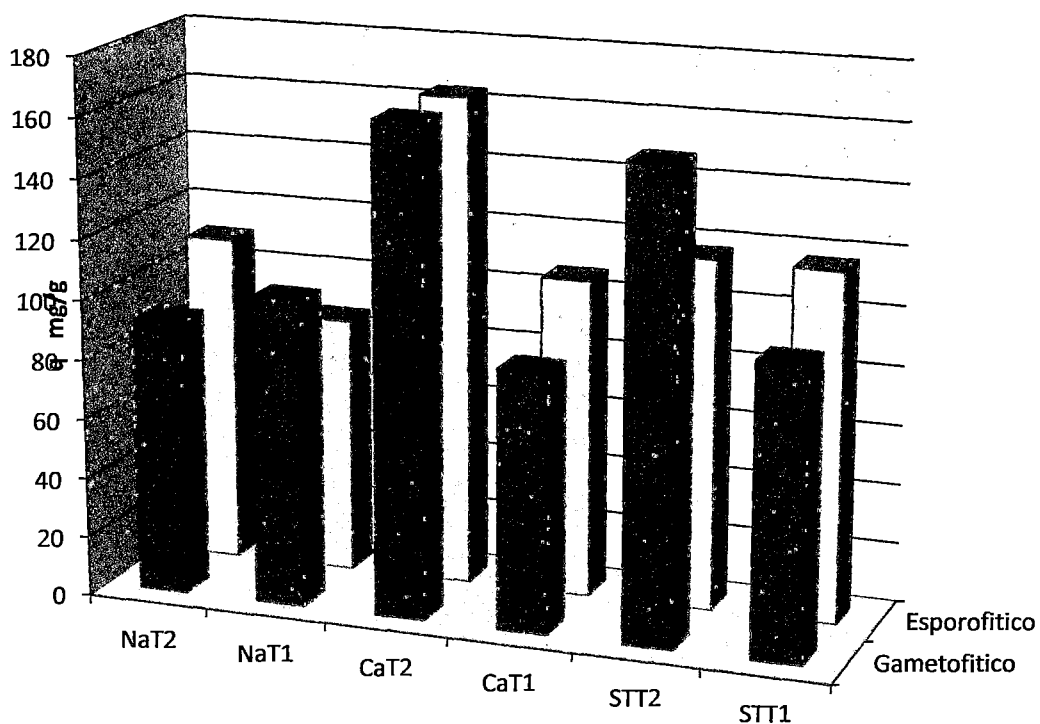
Figura 4.5 Adsorción de Pb (II) por *Chondracanthus Chamissoi* (Concentración de biomasa 0,2 g.L<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub>= 100mg.L<sup>-1</sup>; pH 4; Tiempo 24 horas). Los datos experimentales para el grafico se muestran en los cuadros A.2 y A.3 apéndice



	NaT2	NaT1	CaT2	CaT1	STT2	STT1
Gametofítico	55.88613861	99.33663366	0.311881188	84.31683168	46.02475248	38.07389163
Esporofítico	21.7970297	33.92079208	4.836633663	111.7227723	35.30769231	44.10891089

En la biosorción del Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi*, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción con la biomasa tratada por cloruro de calcio, fase de vida esporofítica y tamaño de partícula T<sub>2</sub>(mayor a 75 μm), resultado que se puede apreciar en la figura 4.6

Figura 4.6 Adsorción de Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi* (Concentración de biomasa 0,2 g.L<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub>= 100mg.L<sup>-1</sup>). Los datos experimentales para el grafico se muestran en los cuadros A.1 y A.4 apéndice.



	NaT2	NaT1	CaT2	CaT1	STT2	STT1
Gametofitico	92.1893204	102.884422	163.825243	86.8446602	156.613527	97.3054187
Esporofitico	110.291262	85.8932039	164.043689	106.694175	117.400966	116.903382

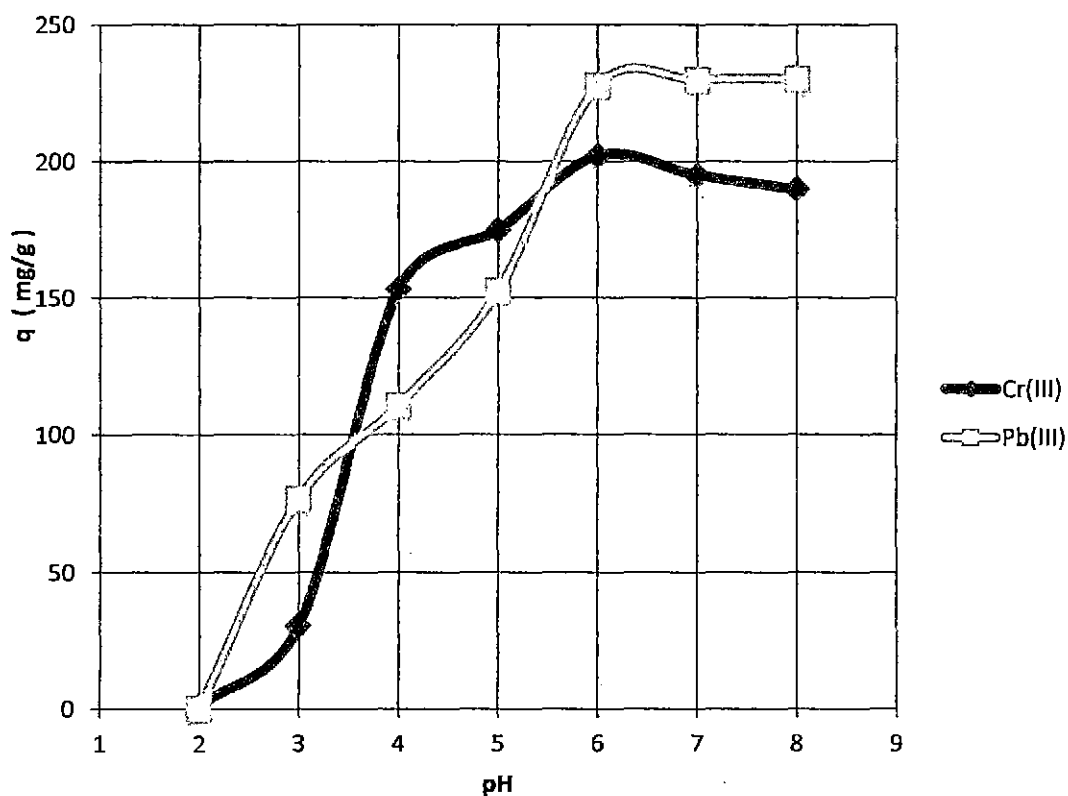
### 4.3 Pruebas de Equilibrio

#### 4.3.1 pH

Del rango de pH evaluado, según el cuadro 3.1. Se observó que los mejores resultados ocurren a pH 6 para el Pb (II) y Cr (III), donde cerca del 43% y 39% de las especies metálicas fueron removidas respectivamente en el proceso. Dando una capacidad de adsorción para el Pb (II) de  $227,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $202,20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para el Cr (III).

La Fig. 4.7 muestra el efecto del pH evaluado para ambos metales.

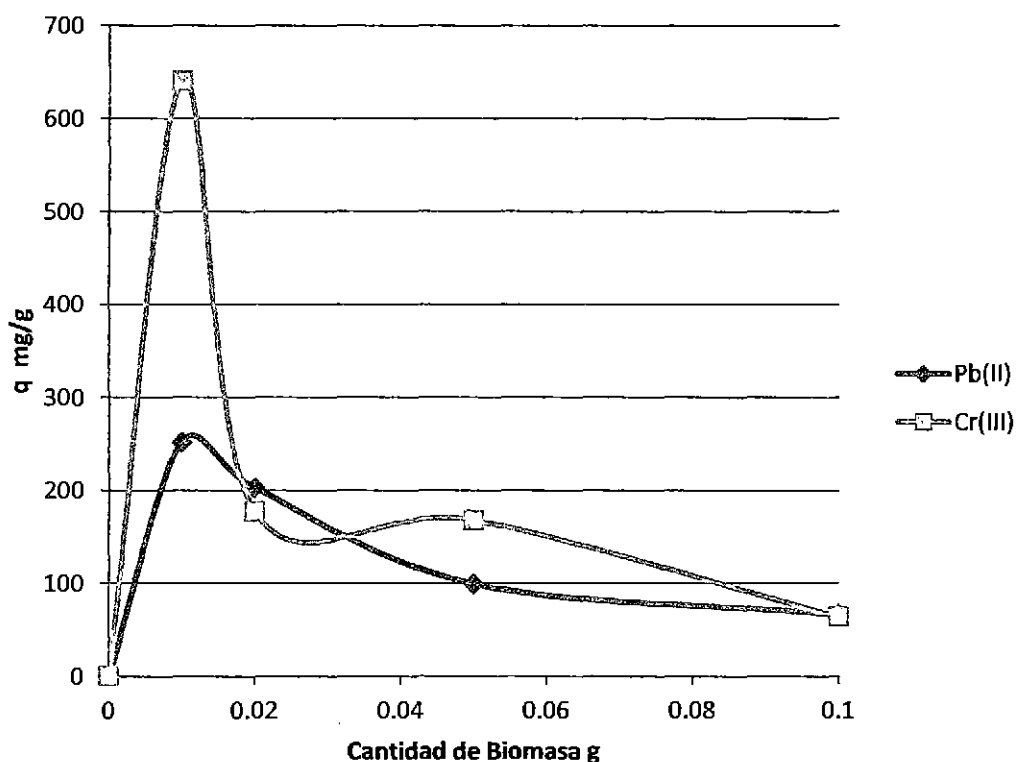
Figura 4.7 Efecto de pH en la adsorción de Pb (II) y Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi* (Concentración inicial de metal  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentración de biomasa  $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $250 \text{ min}^{-1}$ , tiempo 24 horas). Los datos experimentales para el grafico se muestran en los cuadros A.5 y A.6 apéndice



### 4.3.2 Cantidad de biomasa

El efecto de la cantidad de biomasa en la adsorción de iones Pb (II) y Cr (III) se muestra en la figura 4.8. Donde se observó que para ambos iones la biomasa óptima con la cual se obtuvo mayor capacidad de adsorción para ambas especies fue de 0,01 g.

Figura 4.8 Cantidad de biomasa para la adsorción de Pb (II) y Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi* ( $C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 6 ambas especies,  $250 \text{ min}^{-1}$ , tiempo 24 horas). Los datos experimentales para el grafico se muestran en los cuadros A.7 y A.8 apéndice

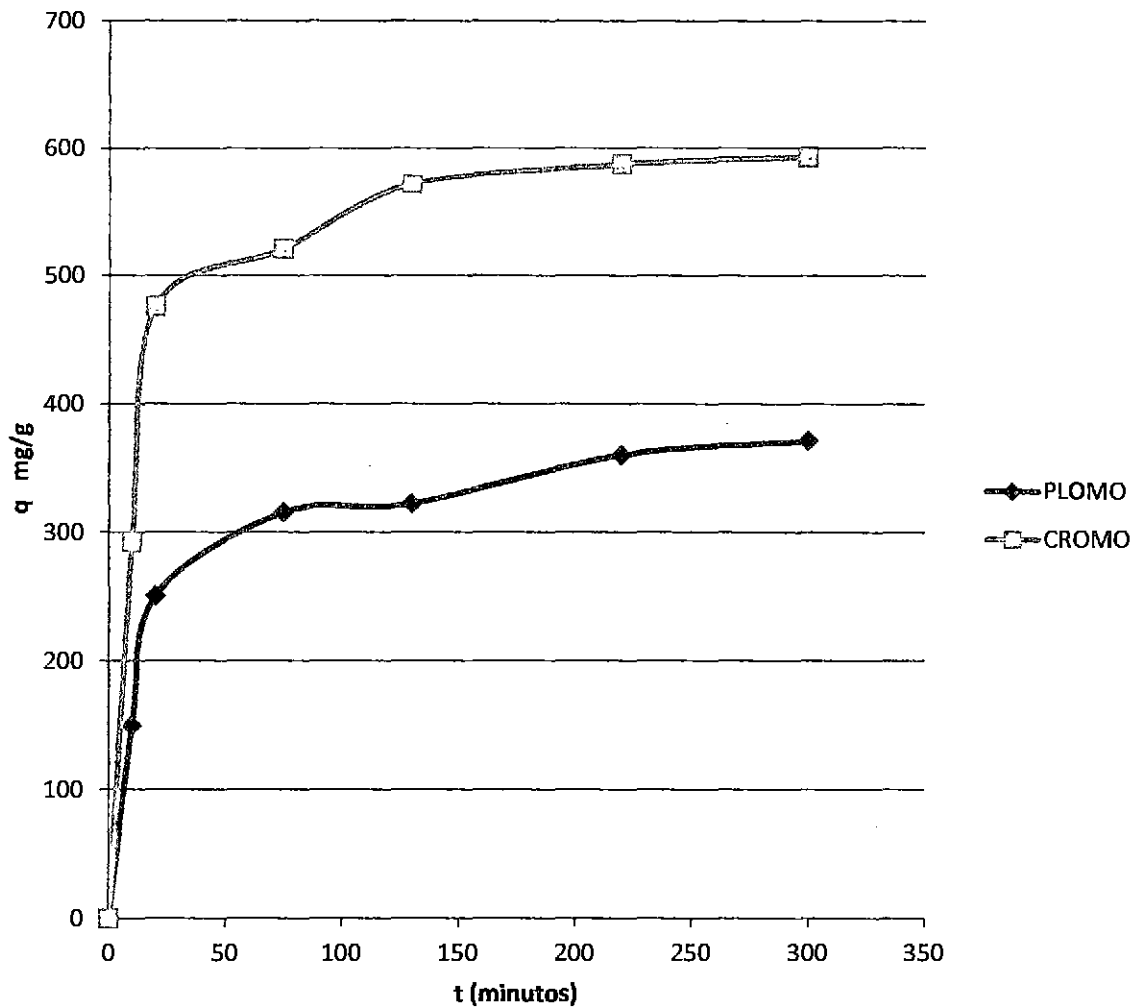


### 4.3.3 Perfil del tiempo para biosorción de metales

El efecto del tiempo de contacto entre la biomasa de *Chondracanthus Chamissoi* y las soluciones de Pb (II) y Cr (III) en la biosorción de las mismas se muestra en la figura 4.10, donde se observó que la cantidad captada de Pb (II) y Cr (III) fue creciente en los primeros minutos de contacto, para luego ser un

proceso lento en la remoción del ión metálico. Se tomó como tiempo de equilibrio para el Pb (II) y el Cr (III) 130 minutos.

Figura 4.9 Perfil de tiempo para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 6 ambas especies,  $250 \text{ min}^{-1}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ ). Los datos experimentales para el grafico se muestran en los cuadros A.9 y A.10 apéndice



Las figuras 4.10 y 4.11 ilustran la aplicación de los resultados experimentales a los modelos propuestos y los valores de los parámetros obtenidos por los modelos de 1<sup>er</sup> orden y 2<sup>do</sup> orden fueron calculados y representados en el cuadro 4.1.

Cuadro 4.1 Parámetros cinéticos para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) en Chondracanthus Chamissoi

Adsorbato	Cinética de primer orden				Cinética de segundo orden			
	$q_{exp.}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg.g^{-1}$ )	$K$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $mg.g^{-1}$ )	$K$ ( $gmg^{-1}.min^{-1}$ )	$V_0$ ( $g^{-1}.mg.min^{-1}$ )	$R^2$
Pb (II)	322,5820	267,978	0,0499	0,982	333,333	$4,945 \times 10^{-4}$	54,9444	0,9934
Cr (III)	571,0264	349,703	0,0283	0,767	588,235	$3,211 \times 10^{-4}$	111,1106	0,9942

Figura 4.10 Aplicación de los resultados cinéticos al modelo de primer orden para la captación de Pb (II) y Cr (III) usando Chondracanthus Chamissoi

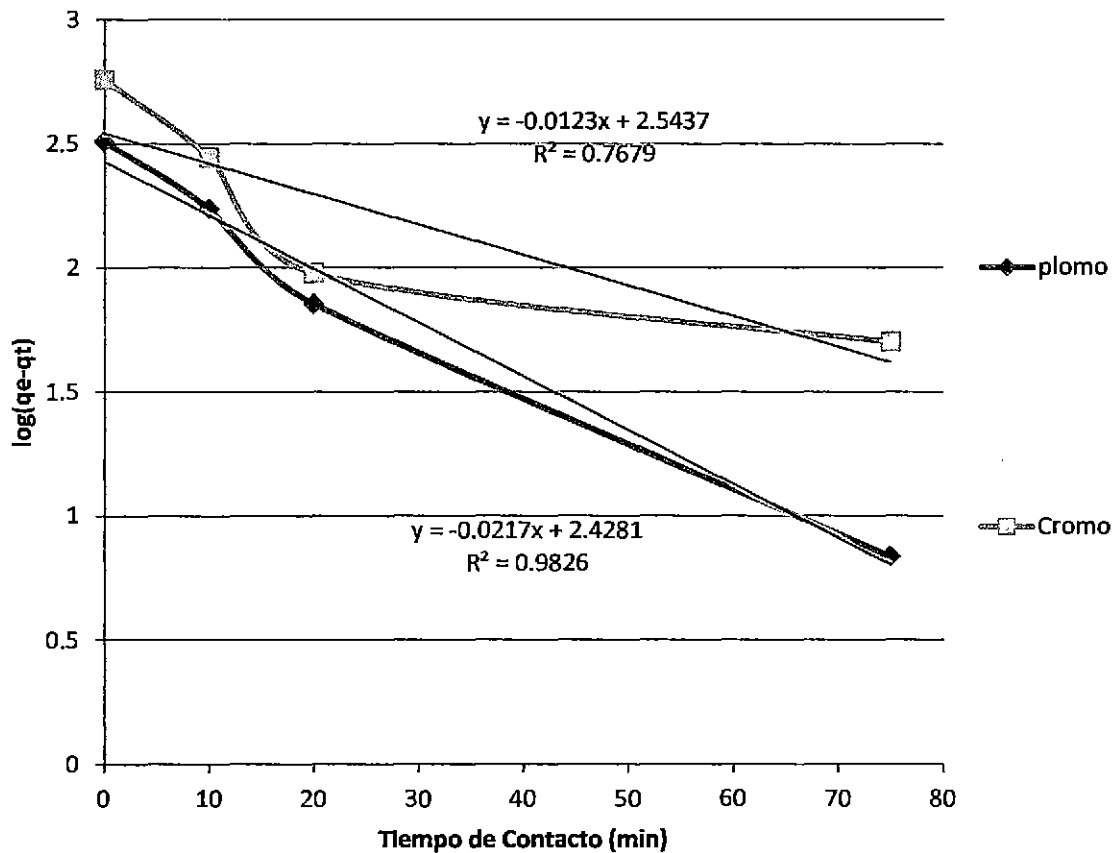
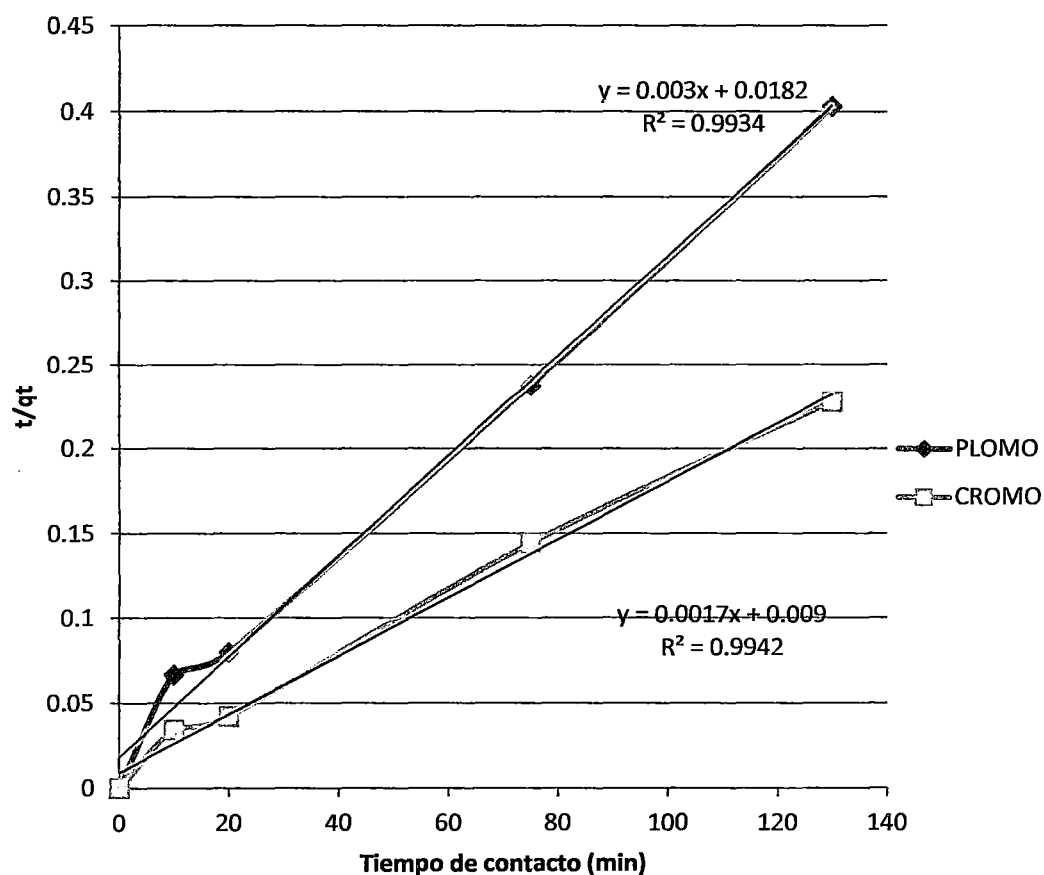


Figura 4.11 Aplicación de los resultados cinéticos al modelo de segundo orden para la captación de Pb (II) y Cr (III) usando Chondracanthus Chamissoi

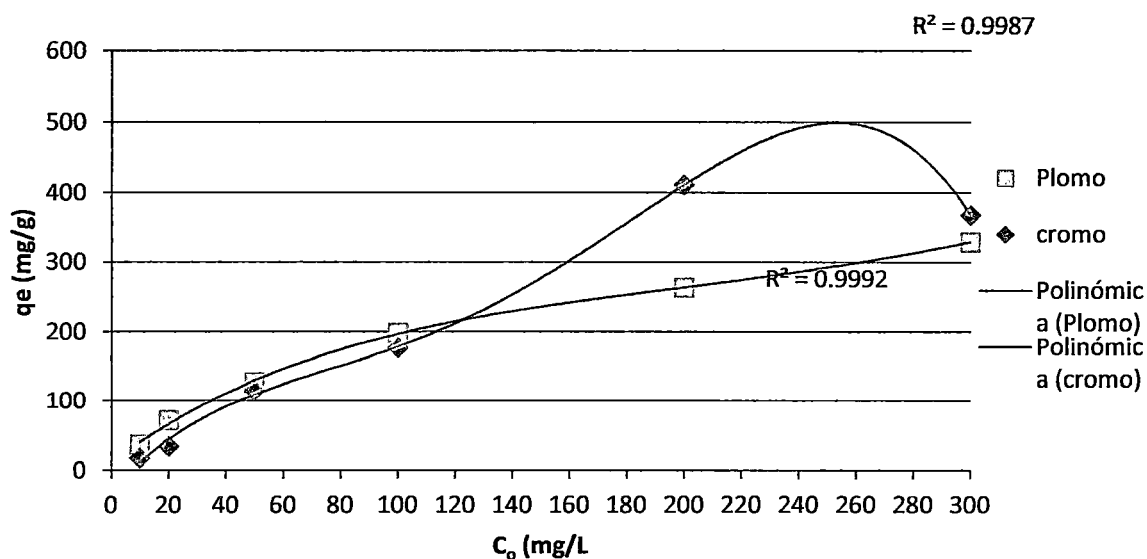


#### 4.3.4 Concentración inicial del metal

En la figura 4.12 se pudo observar que para el Pb (II) y Cr (III) la capacidad de adsorción  $q_e$  es  $263,67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $411,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente para una concentración inicial de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Los datos experimentales para el gráfico se muestran en el apéndice – Cuadro A.11 y A.12



Figura 4.12 Efecto de la concentración del metal en la adsorción de los iones Pb (II) y Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi* (Concentración de biomasa: 1 g·L<sup>-1</sup>, pH 6; Tiempo de contacto 130 min)



#### 4.3.5 Biosorción de residuos líquidos en la industria textil y de curtiembre

Luego de evaluar las muestras de residuos líquidos industriales, se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en el cuadro 4.2 donde se observó que se removió el 95% de Pb (II) en los residuos de la industria textil, mientras que en la solución de residuo de la curtiembre, la concentración inicial de Cr (III) es poco significativa para su evaluación. (Ver Apéndice el informe de los resultados dado por Cimm Perú S.A.)

Cuadro 4.2 Adsorción de Pb (II) y Cr (III) evaluados en solución sintética y residuos líquidos industriales (Concentración de biomasa 0,1 g·L<sup>-1</sup>; pH 6; Tiempo = 20 min.; Velocidad = 250 min<sup>-1</sup>)

ión metálico	Concentración Inicial mg.l <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.l <sup>-1</sup>	Cap. Adsorción mg .g <sup>-1</sup>
Pb (II) - Sintético	278	258	175,4386
Pb (II) - Textil	7,33	0,36	69,7000
Cr (III) - Sintético	191	143	421,0526
Cr (III) - Curtiembre	0.13	0,14	0,1

#### 4.4 Isotermas de Biosorción

Las isotermas de adsorción fueron determinadas experimentalmente para el *Chondracanthus Chamissoi* de acuerdo a lo establecido en el ítem 3.4.

Los parámetros relativos y los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) encontrados para los modelos de Langmuir y Freundlich se presentan en el cuadro 4.3 Los datos de adsorción con respecto a las dos especies metálicas presentaron mejor ajuste al modelo de la Isoterma de Freundlich (Figura 4.13)

Figura 4.13 Aplicación de la ecuación de Freundlich para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi*.

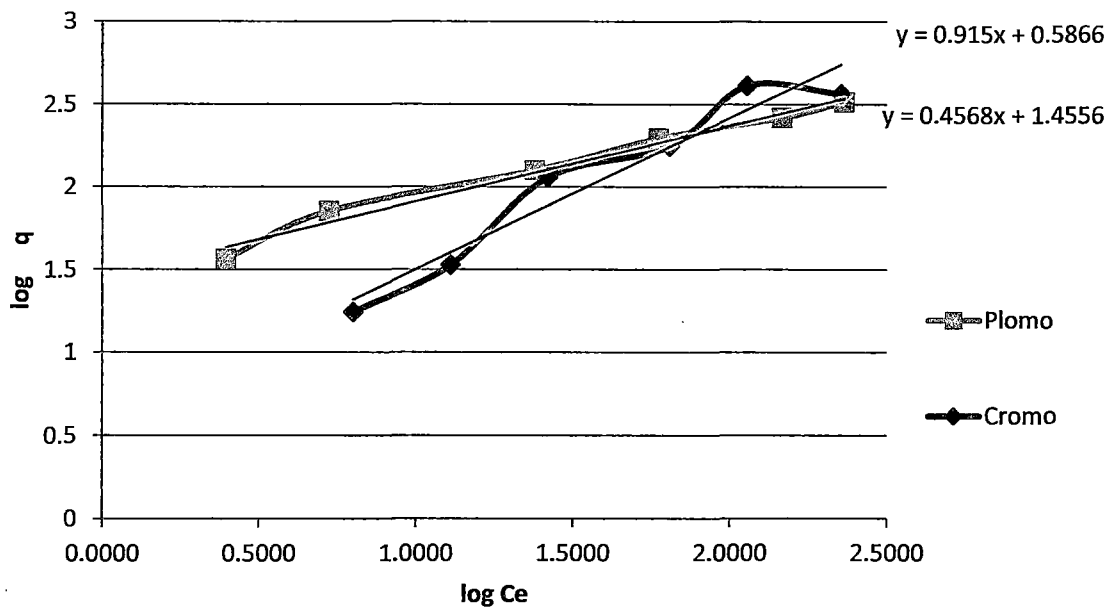
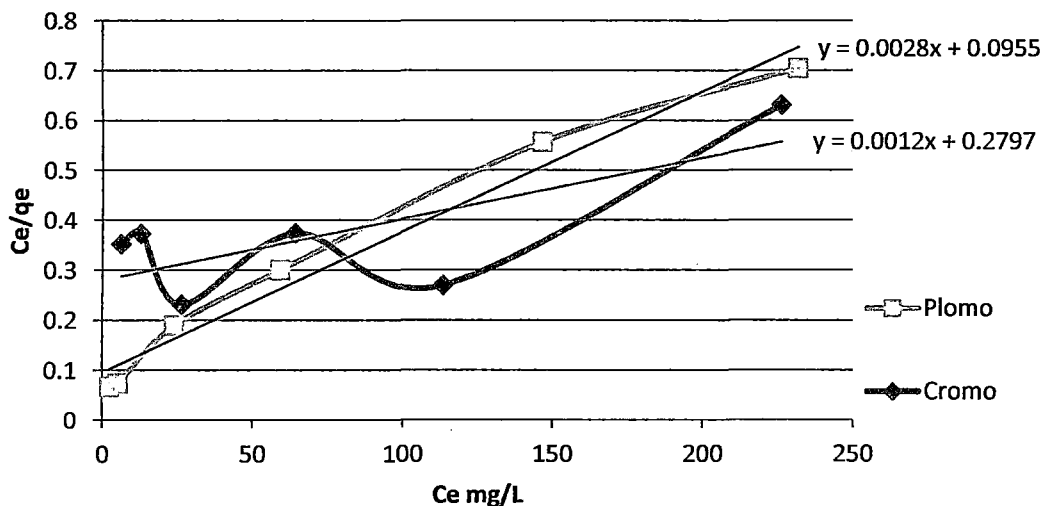


Figura 4.14 Aplicación de la ecuación de Langmuir para la biosorción de Pb (II) y Cr (III) por *Chondracanthus Chamissoi*



Cuadro 4.3 Constantes de adsorción estimadas con los modelos de la isoterma de Langmuir y Freundlich en la biosorción de Pb (II) y Cr (III) usando *Chondracanthus Chamissoi*

Adsorbato	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$q_{max.}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$b$ ( $l.mg^{-1}$ )	$R^2$	$K$ ( $l.g^{-1}$ )	$n$	$R^2$
Pb (II)	357,1428	0,02931	0,9745	28,5495	2,1891	0,9817
Cr (III)	833,3333	4,29E-03	0,5438	3,8601	1,0928	0,9399

## V.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Características de la muestra

El porcentaje de humedad hallado, cuyo valor es 85 %, es cercano a lo que poseen las algas, esto se confirma por Álvarez *et al.* (1989), quien afirma que las algas pueden presentar un 90% o más de su peso total en forma de agua.

Según los resultados de este estudio se pudo observar que la mayoría de la biomasa algal correspondía a la fase esporofítica. La presencia mayoritaria de esta fase se corrobora con los trabajos de Magallanes *et al.* (2001) y Riofrío *et al.* (2002) que coincidieron en mencionar la dominancia de ésta para la Reserva Nacional de Paracas y la Bahía de Ancón durante el año 2000.

Según lo descrito por De Souza (2006) y en función de la reacción con el Resorcinol la fase caracterizada como gametofítica presenta *kappa* y *iota* carragenano, mientras que la fase esporofítica tiene solo *lambda* y *theta* carragenano, cuya diferencia es mostrada por los tonos de color que se presentan.

### 5.2 Tratamiento químico y físico de la biomasa

La diferencia de la capacidad de adsorción observada en las figuras 4.5 y 4.6 entre las partículas de alga tratadas con sales de calcio y sodio bajo condiciones de pH respecto a las partículas sin tratar indican un efecto favorable del tratamiento químico, el mismo que puede involucrar una modificación de los carragenatos que los componen, con una importante actividad de reacción de las unidades 3,6 AG; como es referido por Ciancia (1993) quien señala que las unidades de 3,6-anhidrogalactosa pueden ser obtenidas a partir de las mismas unidades precursoras<sup>9</sup>, a través de una técnica denominada tratamiento alcalino, donde en virtud a la catálisis básica el grupo sulfatado es liberado en un proceso de eliminación, seguido por la formación de un anillo 3,6-anhidro, mediante la

---

<sup>9</sup> *Mu*-Carragenano, *Nu*-Carragenano,

perdida de una molécula de agua, característicamente denominada reacción nucleofílica bimolecular (Sn2) llamada también reacción de ciclización. De Souza (2006) señala que ésta unidad es la responsable de la formación de gel, lo que supondría un atrapamiento por parte de ésta hacia el metal como lo señala Volesky (2003) en su trabajo titulado avances en la adsorción de metales pesados.

Al no comprobarse la presencia de la estructura 3,6-anhidro en la fase esporofítica tratada, se presume que la adsorción para esta fase se basó en un intercambio iónico entre los metales de la solución con los presentes en la biomasa pre-tratada. Corroborándose con lo expuesto por Kratochvil & Volesky (1998) quienes afirmaron un intercambio iónico con los contra-iones presentes en la biomasa tratada con soluciones de sodio y calcio. Esto se puede verificar con el trabajo realizado por Calado *et al* (2003), quien afirma un intercambio iónico en la adsorción del Pb (II) por *Sargassum* tratado con los iones  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  y en el estudio realizado por Rivera y Tapia (2002), quienes afirman que el tratamiento con  $CaCl_2$ , para un alga roja, mejora la adsorción de ésta sobre el metal. “Por otro lado, ha sido científicamente comprobado que el calcio es desplazado por metales más pesados en sistemas biológicos” (Navarro y Blanco, 2004: 147).

La fase esporofítica, fue la que mejor captación de metales, tanto de Cr (III) y Pb (II) presentó, esto se confirma con lo propuesto por Crist *et al*, (1991) quien señala específicamente al *lambda* carragenano<sup>10</sup>, como la responsable de la biosorción por la gran presencia de los grupos sulfatos<sup>11</sup> responsables de la biosorción.

Otro parámetro que se estudió fue el tamaño de partícula de la biomasa del *Chondracanthus Chamissoi*, se observa que para ambos metales, el tamaño de partícula requerida es diferente, para la adsorción del Pb (II) se necesitan partículas  $T_1$  (menores a 75  $\mu m$ ) lo que indica que la adsorción se dio en la superficie de la biomasa, como lo afirman Leush y Volesky (1995); Wong (2003). Confirmado con el trabajo realizado por Calada *et. al* (2003) para la adsorción de

<sup>10</sup> Pertenece a la fase esporofítica, como se puede observar el cuadro 2.12

<sup>11</sup> Grupo responsable de la biosorción en las algas rojas, ver cuadro 2.8

Pb (II) por *Sargassum*, obteniendo un tamaño de biomasa menor a 0,149 mm, de un rango estudiado igual a 0,149 mm – 0,598 mm.

Mientras que para la captación del Cr (III) se requiere partículas T<sub>2</sub> (mayores a 75 µm). En este caso la mayor adsorción en las partículas mayores es atribuida a la transferencia de masa hacia las partículas del sorbente por la forma esférica que presenta el biosorbente. Higuera (2005) investigó la adsorción de Cr (III) por *Sargassum*, encontrando un tamaño de partícula de la biomasa óptima igual a 1,19 mm, por su parte Huamán (2005) estudió la adsorción de Cr (III) con Cáscara de Coco, encontrando un tamaño de partícula entre 0,297mm a 0,2 mm. Resultados que son similares al encontrado en este trabajo, para la adsorción de Cr (III) con partículas grandes.

### 5.3 Pruebas de equilibrio

Los resultados obtenidos en la evaluación de pH, muestran claramente la importancia de este parámetro en el proceso de captación de Cr (III) y Pb (II) por la biomasa del *Chondracanthus Chamissoi*. Para la adsorción del Cr (III) se pudo observar un creciente aumento en la capacidad de adsorción para el rango de pH de 3 a 6, a partir del pH 6 la capacidad de adsorción no difiere mucho hasta el valor de pH 8; tomándose como valor ideal el pH 6, debido a que a valores mayores, el cromo precipita a la forma de Cr (OH)<sub>3</sub> como puede ser visto en el diagrama de especificación de la figura a.1 (Anexo). El pH encontrado en este estudio, es similar al encontrado por otros autores como: Medina (2007) quien estudió la biosorción del Cr (III) en Ceba *Rhodococcus Opacus* a un pH = 5, Huamán (2005) estableció que la adsorción del Cr (III) con cáscara de coco debe estar a pH =7, por otro lado, Higuera *et al.* (2005) encontró que la biosorción de Cr (III) con alga parda *Sargassum sp* es a pH = 4.

En relación al Pb (II) se observó que también hay un aumento en la biosorción con el incremento de pH, hasta llegar al valor de pH igual a 6. A partir de este valor la biosorción se mantiene casi constante hasta un valor de pH 8. A valores mayores a pH 6 la especie predominante pasa a ser Pb (OH)<sub>2</sub> como se observa en el diagrama de especificación de la especie frente a pH (Figura a.2

sección de Anexo). Donde posiblemente la remoción sería por efecto de precipitación y no de la adsorción, como lo afirma Huamán (2005) para el caso de ambos metales. En otros estudios se encontró que la adsorción del Pb (II) es a pH 5, como el realizado por Almaguer *et. al* (2006) con biomasa inmovilizada de *Clorella* y Rodríguez (2008) con la biomasa de *Saccharomyces Cerevisae* Residual.

Es necesario mencionar que la influencia del pH es debida a una competición entre los iones del metal y los iones H<sup>+</sup> presentes en la solución con los sitios activos en la superficie de la biomasa. Además de eso, la dependencia de la captura de los iones por la biomasa en función del pH puede ser justificada por la asociación y disociación de algunos grupos funcionales presentes. Cuando el valor de pH aumenta una mayor cantidad de grupos funcionales se encuentran con cargas negativas y pueden atraer los iones de carga positiva, como lo afirma Chubar (2004).

El segundo parámetro que se analizó, fue la cantidad de biomasa requerida para la adsorción de Cr (III) y Pb (II). Si bien es cierto que para ambos metales se requiere la misma cantidad de biomasa 0,01 g, que expresado en concentración sería 0,1 g·L<sup>-1</sup>, observando la figura 4.8 se ve claramente que la capacidad de adsorción obtenida para ambos metales difiere altamente, es decir, para el Cr (III) se obtuvo 640,47 mg·g<sup>-1</sup> mientras que para el Pb (II) un 251,74 mg·g<sup>-1</sup>, siendo para ambos casos la máxima capacidad obtenida en el rango evaluado.

Por lógica se afirmaría que a mayor cantidad de biomasa presente en la biosorción, aumenta a la vez el área superficial y la disponibilidad de los sitios de adsorción, pero en este estudio la capacidad de adsorción disminuye con el incremento de la dosis de la biomasa. Esto se explica en base a la posibilidad de “unión adsorbato-adsorbente, ya que existe para disposición del metal un determinado número de sitios activos” (Navarro, 2004:153) y la presencia de más sitios activos no afecta el equilibrio ni mejora el proceso. De esto se presume que para estas condiciones se requiere menor cantidad de biosorbente. Estos resultados son similares a los obtenidos por Medina (2007) con biomasa de Cepa

*Rhodococcus Opacus*, quien encontró una biomasa de 1 g/L en un rango estudiado hasta 2.5 g/L para la adsorción de Pb (II) y Cr (III).

Después de alcanzar el equilibrio, el proceso de biosorción de Cr (III) y Pb (II) no presentó variaciones significativas de cantidades de iones metálicos adsorbidos con el incremento del tiempo de contacto. La figura 4.9 muestra que el rango de captación de los iones metálicos fue muy rápido, estos resultados muestran que la reacción química de la unión de los iones metálicos a la biomasa es un fenómeno rápido, lo que representa a su vez un aspecto ventajoso en el diseño de sistemas de tratamientos de agua. Similar tendencia se observó en muchos estudios realizados con diferentes biosorbentes para la remoción de los mismos metales. Los cuales indican que, en la mayoría de los procesos de biosorción, las curvas de velocidad están divididas en dos etapas: una etapa rápida que puede tener lugar en los primeros minutos de contacto y una segunda más lenta que en algunos casos puede durar varias horas hasta alcanzar el equilibrio. Para el Pb (II), Gong *et al.* (2005) indican que la máxima retención con *Spirulina máxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto. Abdel-Halim *et al.* (2003), en la biosorción con polvo de hueso y carbón activo, establecen el equilibrio a los 15 y 30 minutos de tiempo de contacto respectivamente. Y Medina (2007) indica para el Pb (II) y Cr (III) adsorbida con cepa *Rhodococcus Opacus* un tiempo de contacto de 240 minutos.

Se observó que el modelo de pseudo segundo orden es el modelo que mejor reproduce los datos experimentales. El proceso parece ocurrir en dos etapas debido a las dos inclinaciones de recta obtenidas con la aplicación al modelo de pseudo primer orden, lo que se confirmó por el ajuste de los resultados al modelo de pseudo segundo orden, el cual describe una reacción en dos etapas consecutivas. Estas dos etapas son: La etapa de protonación del biosorbente expresada en la ecuación 2.1 y la etapa de interacción electrostática entre los iones metálicos y sitios protonados. La primera etapa también conocida como adsorción superficial y la segunda por ser más lenta como la que no contribuye en el proceso. Este comportamiento cinético en dos fases, se atribuye posiblemente a la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, ya que no todos los grupos



activos se encuentran expuestos en la superficie sino también existen, grupos activos entre las imperfecciones superficiales.

Las constantes cinéticas obtenidas a partir del modelo de pseudo segundo orden  $4,94 \times 10^{-4}$  y  $3,21 \times 10^{-4}$  para el Pb (II) y el Cr (III) respectivamente.

Se pudo observar que la tasa inicial de sorción  $V_0$  es 54,94 mg/g.min para el Pb (II) y 111,11 mg/g.min para el Cr (III). Comparando ambas tasas de sorción entre los metales estudiados, la siguiente tendencia fue observada:

$$\text{Cr} > \text{Pb}$$

Con respecto a los valores de  $q_{eq}$  obtenidos también en el proceso de biosorción y también con relación a los valores  $q_{max}$  obtenidas en las pruebas de isotermas (ítem 4.4) se obtiene:

$$\text{Cr} > \text{Pb}$$

Con los iones Pb (II) siendo los menos adsorbidos y los que tienen una cinética lenta con respecto al Cr (III).

Resultados similares fueron encontrados por Fiol *et al.* 2006 quien investigó la biosorción de Pb (II), usando residuo de Oliva encontrando el equilibrio en 1 hora y sus resultados presentaron buena correlación con el modelo de pseudo segundo orden.

Se puede sugerir que la tasa limitante de sorción para el ajuste del pseudo segundo orden es la sorción química involucrando fuerzas de valencia a través de compartimiento o intercambio iónico entre cationes metálicos y los sitios activos.

De la figura 4.12 se pudo observar que la biosorción de Pb (II) es favorecida a concentraciones iniciales bajas, en comparación a la adsorción del Cr (III), es decir si tomamos como referencia, una concentración inicial de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , para el Cr (III) tenemos una capacidad de adsorción igual  $33,79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y para el Pb (II) una capacidad de  $71,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo contrario sucede a

concentraciones iniciales altas de cada uno de los metales, ya que a  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la capacidad de adsorción es  $411,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para la adsorción del Cr(III) y  $263,67$  para la biosorción del Pb (II), lo que nos indica que la biomasa de *Chondracanthus Chamissoi* tiene mejor comportamiento para la adsorción del Cr (III).

#### 5.4 Isotermas de Biosorción

Del cuadro 4.3 se pudo observar que para el Cr (III) la isoterma que mejor se ajustó fue la de Freundlich y para el Pb (II) ambos modelos intervienen en la biosorción, nótese también que un biosorbente con alta capacidad de biosorción  $q_{\text{max}}$  para un ión en particular, no necesariamente indica que este posee una alta energía de ligación, esto se confirma en el mismo cuadro, donde se compara la intensidad de adsorción (b) y el orden de esta serie cambia para el orden de Pb (II) > Cr (III), presentando una misma secuencia de acuerdo con la intensidad de adsorción (n) dado por el modelo de Freundlich.

Chong e Volesky (1996) afirman que iones con mayor radio iónico, radio de hidratación y mayor peso atómico se ajustan dentro de un sitio activo, uniéndose simultáneamente a varios grupos, mejorando la adsorción, adicionalmente iones débilmente hidratados son preferencialmente acumulados en la interfase. En el cuadro 2.10, se verifica que el Cr (III) es el metal menos pesado, que posee menor radio iónico y mayor radio de hidratación en comparación con el Pb (II), sin embargo para este trabajo el Cr (III) obtuvo mayor capacidad de captación por el *Chondracanthus Chamissoi*, lo que no contrasta a lo explicado en la literatura.

Otra propiedad estudiada es la electronegatividad, sabiendo que cuanto más electronegativo es el ión, más fuertemente atraído por la superficie este será. Lo que no se verifica con la gran captación del Cr (III) por parte del *Chondracanthus Chamissoi* y la mayor electronegatividad que posee el Pb (II) en comparación al Cr (III).

Esto confirma que el orden relativo de las propiedades iónicas como radio iónico, electronegatividad y radio de hidratación son buenos indicadores, en base relativa, cuando se refiere únicamente al metal específico, pero también hay que tener en cuenta frente a qué tipo de biosorbente se está trabajando, además como se sabe, la isoterma que mejor se ajustó para el Cr (III) fue la de Freundlich que sugiere condiciones heterogéneas en la superficie.

Dado que la naturaleza del proceso de unión en la biosorción es altamente desconocida, recordando que son muchos los mecanismos propuestos para explicar la captación de los metales por una determinada biomasa muerta, incluyendo la microprecipitación, intercambio iónico y complejación (quelación).

Por otro lado, de los resultados obtenidos en la evaluación de la adsorción de Cr (III) y Pb (II) en efluentes de una curtiembre y textil respectivamente, se afirma una vez más que la adsorción del Pb (II) por el cochayuyo es eficiente a bajas concentraciones iniciales de éste, y viendo paralelamente que el cochayuyo actúa mejor a altas concentraciones iniciales de Cr (III).

Finalmente se puede decir que desde el punto de vista, para la selección de un biosorbente para la adsorción de Pb (II) y Cr (III), se tiene que tomar en cuenta muchos factores, como el tratamiento (visto en este estudio), disponibilidad de la biomasa, en cuanto a la cantidad, proximidad, tiempo de conservación, facilidad de manejo y transporte. Todo lo expuesto además de lo estudiado condiciona la elección de un buen biosorbente para el tratamiento de efluentes con metales pesados.

## VI.- CONCLUSIONES

- a. El cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*) es un biosorbente eficaz, tiene un gran potencial de adsorción y es una alternativa para el control de nivel del Cr (III) y Pb (II) en residuos líquidos, presenta una capacidad de adsorción de  $411,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $263,67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente.
- b. La fase de vida encontrada para la adsorción de Cr (III) y Pb (II) es la fase esporofítica con una remoción de 33,74 % y 23,17 % respectivamente. El tamaño de partícula fue un parámetro que presentó influencia en la biosorción de las especies metálicas. El tamaño de partícula mayor a  $75 \mu\text{m}$  presentó mejor resultado para la adsorción del Cr (III) con una capacidad de adsorción de  $164,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y un tamaño de partícula menor a  $75 \mu\text{m}$  presentó resultados óptimos para la adsorción del Pb (II) con una capacidad de adsorción de  $111,72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- c. El tratamiento del alga con cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) otorgó mejor resultado para la biosorción de Cr (III) y Pb (II) por el cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*), lo que indica un intercambio iónico favorecido por los iones  $\text{Ca}^{++}$ .
- d. La optimización del proceso se obtuvo a pH 6, con una solución de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , con una masa de 0,01 g de biosorbente, en un tiempo de 130 minutos de iniciado el proceso para la captación de Cr (III) y Pb (II) por el cochayuyo (*Chondracanthus Chamissoi*). La adsorción del Pb (II) se ve favorecida a bajas concentraciones del metal con 75,15% de remoción, por el contrario la adsorción del Cr (III) es favorecida a altas concentraciones del metal con una remoción de 47,02%
- e. Las isotermas de adsorción del Cr (III) y Pb (II) son regulares, considerando el rango de concentración estudiado. Los datos experimentales del cromo se ajustaron mejor al modelo de Freundlich y del plomo al modelo de Freundlich y Langmuir, con coeficientes de correlación

por encima de 0,93, lo que indica que la adsorción de ambos metales se da sobre una superficie heterogénea. La capacidad máxima de adsorción fue de 357,14  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para el Plomo y 833,33  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para el cromo (Valor referencial dada por el modelo de Langmuir).

## VII.- RECOMENDACIONES

- a. Estudiar la biosorción del Pb (II) y Cr (III) en proceso continuo.
- b. Estudiar la biosorción de otros iones metálicos como Cd, Cu, Zn, As y Mn con la biomasa del *Chondracanthus Chamissoi* tratada.
- c. Estudiar el efecto de pre-tratar la biomasa del *Chondracanthus Chamissoi* con otras soluciones como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,1 N.
- d. Evaluar el efecto de empaquetar el alga en dos materiales (malla plástica y tul poliéster) para el proceso de biosorción.
- e. Introducir alguna metodología para el uso correcto de los residuos del alga, luego del proceso de biosorción.
- f. Desarrollar un sistema que permita la aplicación de la biomasa tratada en efluentes industriales.

## VII.- REFERENCIALES

1. Abdel-Halim, S.H y Otros. **Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials**, Water Research. Vol. 37 (7): 1678 a 1683. 2003
2. Acleto, César. **Algunos aspectos biológicos de *Gigartina Chamissoi* (C. Ag.) J. Agardh (Rhodophyta, Gigartinales)**. Revista de Ciencias U.N.M.S.M. Vol. 74(1): 38 a 47, Marzo. 1986.
3. ACLETO, CÉSAR. **Algas marinas del Perú de importancia económica**. 2ª edición. Ed. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 1986
4. Almaguer, Verónica y Garza, Teresa. **Bioadsorción de Pb<sup>2+</sup> en una columna empacada con biomasa inmovilizada**. Ingenierías FCQ-UANL. Vol. IX (31): 13 a 17. Abril – Junio 2006.
5. ALOWAY, B.J. **Heavy Metals in soil**. New York. Segunda Edición. Editorial Blackie Academic & Professional. 1990.
6. Alvarez Cobelas, Miguel y Gallardo Tomás. **Una Revisión sobre la Biotecnología de las algas**. Bot. Complutensis. Vol. 15(9-60): 1-40. 1989.
7. ANDRÉ CARDOSO, Marco. **Determinação da estrutura química de xilomananas e galactanas sulfatadas isoladas de macroalgas marinas (Ceramiales, Rhodophyta)**. Tesis doctoral. Paraná. Universidad Federal de Paraná. 2007.
8. Ansari T,M y Marr I,L. **Heavy metals in marine pollution perspective a mini review**. Journal of Applied Science. Vol. 4(1): 1 a 20. Enero 2004

9. Araújo Da Silva, Fernando y Rosa, Paulo. **Influência da biomassa algal sobre a demanda de oxigênio em efluentes de lagoas de estabilização.** ANAIS ASSOC. BRAS. QUIM. Vol. 49(1). pp. 19 a 23. Febrero 2000
10. Araujo, Eusebio Antonio. **Tratamiento de relaves de minería aurífera artesanal con *Gigartina Chamissoi*; para eliminación de mercurio.** EN: Minería. Vol. 55 (359): 28 a 35, Agosto 2007.
11. Asociación española de ecología terrestre. **Hiperacumulación de metales: ¿Una ventaja para la planta y para el hombre?** Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente. ECOSISTEMAS. Vol. 16(2): 4 a 9. Mayo 2007.
12. Azero G., Edwin y Andrade T., Cristina. **Efeito do tempo de pré-tratamento da alga *Hypnea musciformis* sobre as propriedades mecânicas e reológicas de soluções de k-carragenanas.** ANAIS ASSOC. BRAS. QUIM. Vol. 46(4): 250 a 255. 1997
13. BARAN, E. **Química Bioinorgánica: Algunos problemas Básicos de la contaminación.** España - Madrid. Mc- Graw-Hill. 1995
14. Barkay, J. y T. Schaefer. **Metal and radionuclide bioremediation: issues considerations and potentials.** Current opinión in Microbiology. Vol. 4: 318 a 323. 2001.
15. BATALHA, B. L. y Otros. **Controle e qualidade da agua para consumo humano: bases conceituais e operacionais.** San Pablo. Editorial CETESB. 1977.
16. BRAUCKMANN, B.M. **Industrial solutions amenable to biosorption.** In: **Volesky, B. (Ed), Biosorption of Heavy Metals.** CRS Press, Boca Ration, FL. 1990.
17. BRAVO, Luís. **Farmacognosia.** España. Elvise. 2003



18. BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach.** Chichester. Ellis Horwood Ltd. 1988.
19. Bulboa, Cristian y Macchiavello, Juan. **Cultivation of cystocarpic, tetrasporic and vegetative fronds of *Chondracanthus Chamissoi* (Rhodophyta, Gigartinales) on ropes at two localities in northern Chile.** Invest. Mar. Valparaiso, Vol. 34(1):109 a 112. Setiembre 2006.
20. Bulboa C. R. y Macchiavello J.E. **The Effects of Light and Temperature on Different Phases of the Life Cycle in the Carrageenan Producing Alga *Chondracanthus chamissoi* (Rhodophyta, Gigartinales).** Botánica Marina Vol. 44: 371 a 374. Junio 2001.
21. Calado S. y Otros. **Cinética e equilibrio de bioadsorção de chumbo por macroalgas reação.** Tropical Oceanography, Recife. Vol. 31(1): 53 a 62. Marzo 2003.
22. Calvet, Estaún y Camprubí, Pera. **Metales pesados y la simbiosis micorriza: Estrategias de fitorremediación.** AFINIDAD LXIV (528): 167 a 170. 2007
23. Cañizares Villanueva, Rosa. **Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana.** Revista Latinoamericana de Microbiología. Vol. 42: 131 a 143. 2000.
24. CARBAJAL, Wilmer Y GALÁN, Julio. **Prospección del recurso *Chondracanthus Chamissoi* "cochayuyo" en la playa de Huanchaco – Trujillo.** Santa Rosa. Informe auspiciado por Instituto del Mar del Perú. IMARPE. Julio 2005
25. CARRASCO, Catherine. **Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica.** Empresa: Environmental Quality Analytical Service S.A. Informe para optar el título de Ing. Químico. UNAC. 2006

26. Carriedo A. Gabino. **Polímeros y polímeros inorgánicos.** Anales de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 2: 12 -19. 2004.
27. Castro Dantas, T.N. de y Lima Leite, R.H. **Avaliação de parâmetros ambientais no proceso de extração de Cromio (III) de efluentes de curtume.** ANAIS ASSOC. BRAS. QUIM. Vol. 44(4): 32 a 36. 1995
28. CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. **Análisis de metales en agua potable y residual por espectrofotometría de absorción atómica.** www.cepis.ops-oms.org/bvsacg/fulltext/analisis.pdf. Consultado el 18 de Mayo 2009.
29. CENTRO PERUANO DE ESTUDIOS SOCIALES. **Ley General de aguas Decreto Ley N° 17752.** Disponible en: http://www.cepes.org.pe/legisla/aguas/leg-aguas.htm. artículo web. Consultado el 14 de diciembre del 2009.
30. Chong, K.H. y Volesky, B. **Metal biosorption equilibria in a ternary system.** Biotechnology and Bioengineering. Vol.49 (6): 629 a 638. 1996
31. Chubar, N y Otros. **Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects,** Vol. 238 (1-3): 51-58. 2004
32. Ciancia, M y Otros. **Alkali modification of carrageenans: mechanism and kinetics in the kappa/iota-, mu/nuand lambda-series.** Carbohydr. Polym., Essex, Vol. 20: 95 a 98, 1993.
33. CÓRDOVA LÓPEZ, David. **Evaluación de la capacidad de biosorción de Cu (II) por *Saccharomices Cereviciae* atrapada en alginato de sodio.** Tesis de Grado. Sonora. Universidad de Sonora - México. 2006
34. CRIST, R.H y Otros. **Interaction of metals and protons with algae. Equilibrium constants and ionic mechanisms for heavy metal removal**

- as sulfide and hydroxides. Washington. Metal and Materials Society. 1991.
35. CRIST, R.H y Otros. **Ion Exchange system in proton-metal reactions with algal cell walls, in Metals-Microorganisms Relationships and Applications.** Paris. Societe Francaise de Microbiologie. 1993.
36. Cuizano, Norma y Llanos, Bertha. **Equilibrio ácido – base de las algas marinas del litoral peruano elucidada su alta afinidad por contaminantes ambientales.** Rev Soc Quím Perú. Vol. 73(2): 85-93. 2007
37. DEAN, J.A. LANGE`S. **Handbook of Chemistry.** New York. Editorial McGraw-Hill, 1985.
38. Delgado, A. y Otros. **Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum*.** Water Environment Research. Vol. 79: 370 a 375. 1998.
39. DE SOUSA FARIA-TISCHER, Paula Cristina. **Estructura química, propiedades reológicas e atividade antiviral das galactanas sulfatada das algas vermelhas *Meristiella Gelidium e Gymngongrus grittithsiae* (Gigartinales).** Tesis Doctoral. Paraná. Universidad Federal de Paraná. 2006.
40. Díaz, Andrea y Arias, John. **Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas *Sargassum SP*. En procesos continuos.** Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Anqtioguía. Vol. 030: 34 a 48. 2003
41. Duffus John H. **Heavy Metals – A Meaningless term.** Chemistry International. Vol. 23(6): 793 a 807. Noviembre 2001
42. Eccles, H. **Treatment of metal – contaminated wasted: Why select a biological process?.** Trends in Biotechnology. Vol. 17: 462 a 465. 1999.

43. Etcheverry D, Héctor. **Algas marinas chilenas productoras de ficocoloides.** Revista de Biología Marina. Vol. VIII (1,2 y 3): 153 a 175. 2003
44. EPA. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Phytoremediation Resource Guide. EPA 542-B-99-003.** Washington, DC .Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office. 1999
45. FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES. **Voltametría de redisolución anódica: Determinación de Pb (II) y Cd (II).** Disponible en: [www.qi.fcen.uba.ar/materias/ai/stripping\\_2007\\_1.pdf](http://www.qi.fcen.uba.ar/materias/ai/stripping_2007_1.pdf). Artículo web. Consultado el 22 Julio 2008.
46. Falshaw, R y Bixler, H. **Structure and performance of comercial kappa – 2 carrageenan extracts I. Structure analysis.** Food Hydrocolloids. Vol. 15: 441 a 452. 2001.
47. Falshaw, R. y Furneaux, R.H. **Carrageenan from the tetrasporic stage of Gigartina decipiens (Gigartinaceae, Rhodophyta).** Carbohydr. Res., Amsterdam. Vol. 252: 171 a 182. 1994
48. Figueira, M. y Volesky, B. **Assesment of interference in biosorption of a heavy metal.** Biotechnology and Bioengineering. Vol. 54: 344 a 350. 1997.
49. Fiol, N. y otros. **Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste.** Separation and Purification Technology. Vol. 50(1): 132 a 140. 2006.
50. Flores Vásquez, Jaime y Ly, Martha. **Bioremediación de metales tóxicos en elfuentes mineros aplicando biosorción.** Revista del instituto de investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. Vol. 4(7): 45 a 51 .Enero – Junio 2001.

51. Flores, Yolanda y Cotes, Álvaro. **Bioabsorción de metales pesados por *Salvinia Natans* de los lixiviados del relleno sanitario Combeima de Ibagué**. Revista Tumbaga, Universidad de Tolima. Grupo de investigadores GIPRONUT. Vol. 1: 89 a 100. 2006
52. Fourestand, Eric y Volesky B. **Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans***. Environ. Sci. Technol. Vol. 30: 277 a 282. 1996
53. Gaballah, I y Kilbertus, G. **Recovery of heavy metals ions through decontamination of synthetics and industrial effluents using modified barks**. J Geochem Explor. Vol. 62: 241 a 286. 1998.
54. GALVAO, L.A.C. y COREY, G. **Serie Vigilancia 5. Cromo. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Mundial de la Salud, México. Editorial Mextepec, 1987**
55. GONÇALVES VIANA, Adriano. **Caracterização química de polissacarídeos neutros y sulfatados aislados de algas vermelhas e cinéticas química de reação de ciclização em galactanas sulfatadas**. Tesis para optar el título de Doctor en Bioquímica y Biología. Universidad Federal de Paraná. 2005.
56. Gong R. y Otros. **Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass**, Chemosphere. Vol. 58 (1): 125 a 130. 2005.
57. GREENE, B y Otros. **Algae sorbents for selective metal ion recovery, in metals Speciation**. Chelsea. Editorial Sepation and Recovery Lewis. 1987.
58. HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo hexavalente de processos de bioissorção em algas marinhas**. Tesis doctoral. Campinas. UNICAMP. 2001.

- 59.HELLEBUST, Johan y CRAIGNE James. **Handbook of Phycological.** Sponsered by the Phycological society of Americ Inc. 1979.
- 60.HERRERA ABAROA, Macarena. **Variación mensual de los contenidos energéticos de rendimientos de carragenanos y análisis químico de los carragenanos en las fases del ciclo de vida de *Chondrchantus Chamissoi* (C.Agardh) Kutzing, 1843 (Rhodophyta,Gigartinales) en Coquimbo Chile.** Tesis de grado de Biólogo Marino. Santiago. Universidad Austral de Chile. 2005.
- 61.Higuera Cobos, Fabián y otros. **Reducción del Cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción – desorción con algas marinas.** Scientia et Technica Año XI. Vol. 29:115 a 120. Diciembre 2005.
- 62.Ho Y.S y McKay. **Correlative biosorption equilibrium model for a binary batch system.** Chem. Eng. Sci. Vol. 55: 817 a 825. 2000.
- 63.Holan, Z. R. y Volesky B. **Biosorption of cadmium by biomass of marine alage.** Biotechnology. Bio-eng. Vol. 41: 819 a 825. 1993.
- 64.Horsfall Jr. M y Abia A.A. **Sorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by cassave waste biomass.** Water Research. Vol. 37(20): 4913 a 4923. 2003.
- 65.HUAMAN PINO, Gabriela Alejandra. **Biossorção de metais pesados utilizando Pó de casca de coco verde (Cocos Nuciferas).** Tesis de maestría. Río de Janeiro. Potifícia Universidade Católica do Rio de Janerio. 2005.
- 66.Kloareg, B.y Quatrano, R.S. **Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of matrix polysaccharides.** Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev. Vol. 26: 259 a 315. 1988.

67. Kratochvil, D y Volesky B. **Advances in biosorption of heavy metals.** Trends in Biotechnology. Vol. 16: 291 a 300. 1998.
68. Kuyucak, Nural. **Medio ambiente y tratamiento de residuos en minería.** Minería 251: 20 a 26. 2005
69. Leusch Andreas y Volesky. **Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of marine algae.** J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol. 62: 279 a 288. 1995
70. López C. y Moreira M. **Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles.** AFINIDAD LXIV (531): 561 a 573. Setiembre – Octubre 2007.
71. López A. Lus y Pacheco R. Isaí. **Caracterización del carragenano de *Chondracanthus Pectinatus* (Rodophyta Gigartinales).** Ciencias Marinas, Vol. 28(3): 311 a 318. 2002
72. Llugany R. Tolra. **Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre?** Ecosistemas 16 (2): 4 a 9. Mayo 2007.
73. MARCUS, Y. y Otros. **Ion Exchange and solvent extraction of metal complexes.** London. Editorial John Wiley and Sons. 1969.
74. Marques P. Mônica y Serpa G. Alcides. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Quím. Nova. Vol. 25(6B): 1145 a 1154. 2002.
75. Marshall, W. E y Champagne, E.T. **Use of rice milling by-products (hull & bran) to remove metal ions from aqueous solution.** Journal of Environmental Science and Health Part A – Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control. Vol. 28(9): 1977 a 1992. 1993

76. MARTÍN LARA, M<sup>a</sup> Ángeles. **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales.** Tesis doctoral. Granada. Universidad de Granada. 2008
77. Mashitah, M.D. y Otros. **Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanfuimeus*.** Artificial Cells Bioos substitutes and Biotechnhnology. Vol. 27(5-6): 441 a 445. 1999
78. MEDINA BUENO, Belenia Yaneth. **Remoção de Pb, Cr e Cu proceso combinado Biossorção/ Bioflotação utilizando a cepa *Rhodococcus Opacus*.** Tesis doctoral. Rio de Janeiro. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2007
79. Mijangos, Federico y Galarza, Iñigo. **Recuperación de metales pesados con resinas selectivas.** AFINIDAD XLVIII (434): 227 a 231. Julio – Agosto. 1991.
80. MINISTERIO DE VIVIENDA, CONSTRUCCIÓN Y SANEAMIENTO. **Límites máximos aceptables para el descargo de aguas residuales al sistema de alcantarillado.** Disponible en: <http://www.vivienda.gob.pe/ambiente/mi%20sitio/Anexos%20%20INFORME%20SEMESTRAL%20OMA/Anexo%20B%20LMP%20Reglamento%20descargas.pdf>. Informe semestral. Consultado el 15 de diciembre del 2009.
81. MONTOYA, W y E.J. PEÑA. **Evaluación de la tasa Fotosintética del Alga Verde *Rhizoclonium riparium* (ROTH) Kutzing Ex Harvey, Expuesta a cobre y su uso como indicador de contaminación por metales en aguas estuarinas.** <https://iodeweb1.vliz.be/odin/bitstream/1834/2256/1/Evaluaciones%20de%20la%20tasa%20fotosintetica.pdf>. Artículo web. Consultado el 15 Julio 2008.
82. MOORE, J.W. y Otros. **Heavey Metals in Natural Waters.** Springer-Verlag. NY, Inc. 1984



83. Mozez N. Amory. **Surface Properties of Microbial cells and their Role in Adhesion and Flocculation.** Colloids and Current Science. Vol. 61(6): 379 a 385. 1991.
84. Muraleedharan, T. R. **Biosorption: an attractive for metal removal and recovery.** Current Science. Vol. 61(6): 379 a 385. 1991
85. Navarro, Abel y Blanco, David. **Bioremoción de Cadmio (II) por desechos de algas marinas: Optimización del equilibrio y propuesta de mecanismo** Revista Sociedad Química Perú, Vol. 70(3): 147 a 157. 2004
86. Navarro, Abel y Ramos, Karim. **Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas.** Revista Iberoamericana de Polímeros Navarro et al. Vol. 7(2): 113 a 126. Marzo de 2006.
87. Navarro, Abel y Ramos, Karim. **Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus Edodes*.** An. Quím. (Química y Medio Ambiente). Vol. 103(2):36 a 40. 2007.
88. Navarro, Abel y Ramos, Karim. **Evaluación de nuevos biosorbentes para la remoción de Cadmio (II): Estructura vs. Capacidad de adsorción.** Revista Sociedad Química Perú, Vol. 70(3):136 a 146. 2004
89. Navarro, Abel y Ramos, Karim. **Propiedades ácido-básicas de *Lentinus edodos* y cinética de biosorción de Cadmio (II).** Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, Vol. 2(2): 47 a 54. 2006
90. Nikazar, M y Afshari, N. **Removal of heavy metals (Pb(II), Cd(II), Cr(VI) ) from aqueous solutions by agricultural solid waste ( Straw and wheat husk) adsorption.** AFINIDAD LXII (518): 326 a 336. Julio – Agosto 2005

91. NIU, H y VOLESKY. B. **Biosorption of anionic metal complexes.** Disponible en: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/HNibs01.pdf>. Artículo Web. Consultado el 20 de mayo del 2010
92. OSCIK, J. **Adsorption.** Chichester. Editorial Ellis Horwood. 1982
93. Painter, T.J. **Algal Polysaccharides.** In: **ASPINALL, G. O. The polysaccharides**, Vol. 2: 195 a 285. 1983.
94. Paredes, J.A. y Samana, J.C. **Empleo de floculantes naturales biodegradables para el tratamiento de efluentes líquidos de operaciones mineras.** Mineria 228. pp. 16 a 24.
95. Pereira, L y Critcheley A. **Anàlise comparativa dos ficocolóides produzidos por algas carragenófitas usadas industrialmente e algas carragenófitas portuguesas.** IAV/IMAR Departamento de Botânica. Universidade de Coimbra.
96. Pinzón, Martha y Meseguer, Víctor. **Eliminación de Cadmio (II) d -e efluentes líquidos mediante biosorción con hojas muertas de Posidonia Oceánica.** AFINIDAD LXI(509): 74 a 80. Enero – Febrero 2004.
97. PORTO, SAMUEL. **ArgaGel: Carragenina, propiedades y especificaciones.** <http://www.agargel.com.br/carragenina.html>. Tomado el 13 de agosto 2009.
98. Picullel, L y Otros. **Cation specificity of the orderdisorder transition in iota-carrageenan: effects of kappa-carrageenan impurities.** Int. J. Biol. Macromol. Vol. 9: 297 a 301. 1987.
99. Reddad Z. Gerente. **Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent. Kinetic and equilibrium studies.** Environ.Sci. Technol. Vol 36: 2067 a 2073. 2002.

100. Renn, D. **Biotechnology and the red seaweed polysaccharide industry: status, needs and prospects.** Trends Biotechnol. Vol. 15: 9 a 14.1997.
101. RIOFRÍO VARGAS, OLGA L. **Efecto de la variabilidad térmica sobre la biología vegetativa y productiva de *Chondracanthus Chamissoi* (C. Agradh) Kutzing.** Tesis para optar el título de Biólogo. UNMSM. 2002
102. Rivera P., Jilver y Tapia, Nelson. **Bioadsorción del Cu (II) por el alga marina pretratada *Grateloupa doryophora* (Rhodophyta).** Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. U.N.M.S.M. Vol. 5(1): 75 a 79. 2002.
103. Ródenas, S y Ergueta, A. **Análisis Elemental de algas por ICP-AES.** Revista Científica Del Colegio Oficial de Farmacéutico de Madrid. Vol. 1: 10 a 15. 2002.
104. RODRIGUEZ ROMERO, Juan Francisco. **Eliminación de metales alcalinos de polioles mediante intercambio iónico.** Tesis doctoral. Murcia. Universidad de Castilla-La Mancha. 1995.
105. Rodríguez, Rosa y Miranda, Rolando. **Efectos de las condiciones de operación sobre la biosorción de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cr^{3+}$  en soluciones por *Saccharomyces cerevisiae* residual.** Información Tecnológica. Vol. 19(6): 46 a 55. 2008.
106. Romera, E. y González, F. **Equilibrios químicos en bioadsorción.** Revista de metalurgia. Vol. 43(1): 29 a 41. Enero-Febrero 2007.
107. RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York. Editorial Wiley. 1984.
108. SALA, Eneida Y GRANHEN, Célia **Biossorção de Cromo.** [www.icp.csic.es/cyted/Monografias/.../capitulovii.pdf](http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/.../capitulovii.pdf). Consultado el 13 de agosto 2009.

109. Sala, Eneida y Granhen, Célia. **Biosorption of Chromium(III) by *Sargassum sp.* Biomass.** EJB Electronic Journal of Biotechnology ISSN. Vol.5 N° 2. pp. 134-140. 2002
110. Salas, Norma y Córdova, César. **Obtención de  $\kappa$ - Carragenano y  $\lambda$ - Carragenano a partir de macroalga *Chondracanthus Chamosoi* y su aplicación en la industria alimentaria.** Reivista de la Facultad de Ingeniería Industrial U.N.M.S.M. Vol. 11(2): pp. 52-58. 2008.
111. Sánchez, Lilian y Garza, Teresa. **Estudio cinético e isoterma de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga *Chlorella sp.* inmovilizada.**Ciencia UANL. Vol. XI, N° 2. pp. 168-176. Abril-Junio 2008.
112. SANS FONFRIA, RAMÓN. **Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos.** España. Editorial Marcombo S.A., 1989.
113. Santander, M y Pávez, O. **Biosorción de Iones Cobre en biomasa vegetal deshidratada.** Revista de la Facultad de Ingeniería – Universidad de Atacama. Vol. 19: 11 a 15. 2005
114. Sarti J. Ricardo y Alves C. Wagner. **Remoção de metais pesados de elfuentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** Quím. Nova. Vol. 27(5): 734 a 738. 2004.
115. Say, R. Deniz. **Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium.*** Bioresource Techonology. Vol. 76: 67 a 70. 2001.
116. Schiewer, S. y Volesky, B. **Modeling multi-metal ion Exchange in biosorption.** Environ. Sci. Technol. Vol 30(10):2921 a 2927. 1996.

117. Semillero de Investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA. **Fitorremediación: la alternativa para absorber metales pesados de los biosólidos.** Revista Lasallista de Investigación. Vol. 2( 1).2005.
118. STEVEN, R. **Introduction to phytoremediacion.** U.S. Environmental Protection Agency. Citado en Marzo 2005. Disponible en : [www.epa.gov/nrmrl7lrpcd7rcb7introphy.htm](http://www.epa.gov/nrmrl7lrpcd7rcb7introphy.htm)
119. Tobin, J. M. **Uptake of metal ions by *Rhizopus Arrhizus* biomass.** Applied Environmental Microbiology. Vol. 47: 821 a 824. 1981
120. Tomasini Campocosio, A y Escárcega Cruz. **Biosorción de Metales Pesados.** Información Tecnológica. Vol 9 (6): 73 a 77. 1998
121. Universidad Autónoma de Barcelona. **Biorremediación: Conociendo a los limpiadores del suelo** Enero -2008
122. Usov, A. I. **Structural analysis of red seaweed galactans of agar and carrageenan groups.** Food Hydrocol. Vol. 12: 301 a 308. 1998.
123. Vásquez, Julio y Vega, Alonso. ***Chondrancanthus Chamissoi* (Rhodophyta, Gigartinales) in northern Chile: Ecological aspects for management of wild populations.** Journal of Applied Phycology. Vol. 13.pp 267-277.2001.
124. Veglio, F. y Beolchini, F. **Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter sp.*** Process Biochemistry.Vol. 32(2): 99 a 105. 1997.
125. Vodapivez, Cristian y Farías, Silva. **Niveles de metales pesador en seis especies de algas marinas de la Península Antártica**”. Instituto Antártico Argentino. Cerrito 12448 (1010) – Buenos Aires, Argentina.

126. VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Florida. Editorial Boca Ration. 1990.
127. Volesky, B. **Biosorption process simulation tolos**. Hydrometallurgy. Vol. 71: 179 a 190. 2003.
128. Volesky, B. **Detoxification of metal-bearing effluents biosorption for the next century**. Hidrometallurgy. Vol. 59(2-3): 203 a 216. 2001
129. Wallner, Mônica y Seeliger, Ulrich. **Variações regionais na concentração de metais pesados na macroalga Enteromorpha SP. Dos estuários do rio Ceará, lagoa de Mundaú (alagoas) e lagoa da Tijuca (Rio de Janeiro)**. Arq. Cièn. Mar, 25: 41 a 50. 1986
130. WESTALL, J.C. **Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry**. New York. Editorial John Wiley ans Sons. 1987.
131. Wong K. K. y Otros. **Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions**. Chemosphere, 50 (1): 23 a 28. 2003.
132. Yaphe, W. **Colorimetric determination of 3,6-anhydrogalactose and galactose in marine algae polysaccharides**. Anal. Chem. Vol.32: 1327 a 1330. 1965.
133. BIOLOGÍA MARINA <http://www.biologiamarina.com/dev/proyectos/algas.asp>. Consultado el 10 de Julio del 2009
134. WIKIPEDIA, LA ENCICLOPEDIA LIBRE <http://es.wikipedia.org/wiki/alga> Consultado el 12 de Julio del 2009

## APÉNDICES

### DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Cuadro A.1. Datos experimentales de la adsorción de Cr (III) con alga sin tratar

Tratamiento	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Alga g.	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad de Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
<b>GSTT<sub>2</sub></b>	99	0,0207	66,581	156,6135
<b>GSTT<sub>1</sub></b>	99	0,0203	79,247	97,3054
<b>ESTT<sub>2</sub></b>	99	0,0207	74,698	117,4010
<b>ESTT<sub>1</sub></b>	99	0,0207	74,801	116,9034

Cuadro A.2. Datos experimentales de la adsorción de Pb (II) con alga sin tratar

Nombre	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Alga g.	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad de Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
<b>GSTT<sub>2</sub></b>	99	0,0202	89,703	46,0248
<b>GSTT<sub>1</sub></b>	99	0,0203	91,271	38,0739
<b>ESTT<sub>2</sub></b>	99	0,0208	91,656	35,3077
<b>ESTT<sub>1</sub></b>	99	0,0202	90,090	44,1089

Cuadro A.3 Datos experimentales de la adsorción de Pb (II) con alga tratada

Nombre	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Cantidad de Alga	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad de Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
<b>GNaT<sub>2</sub></b>	97,402	0,0202	86,113	55,8861
<b>GNaT<sub>1</sub></b>	97,402	0,0202	77,336	99,3366
<b>ENaT<sub>2</sub></b>	99,048	0,0202	94,645	21,7970
<b>ENaT<sub>1</sub></b>	99,048	0,0202	92,196	33,9208
<b>GCaT<sub>2</sub></b>	99,048	0,0202	98,985	0,3119
<b>GCaT<sub>1</sub></b>	97,402	0,0202	80,37	84,3168
<b>ECaT<sub>2</sub></b>	99,048	0,0202	98,071	4,8366
<b>ECaT<sub>1</sub></b>	97,402	0,0202	74,834	111,7228

Cuadro A.4 Datos experimentales de la adsorción de Cr (III) con alga tratada

Nombre	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Cantidad de Alga	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad de Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
GNaT <sub>2</sub>	104,696	0,0206	85,705	92,1893
GNaT <sub>1</sub>	104,696	0,0199	84,222	102,8844
ENaT <sub>2</sub>	100,150	0,0206	77,430	110,2913
ENaT <sub>1</sub>	100,150	0,0206	82,456	85,8932
GCaT <sub>2</sub>	100,150	0,0206	66,402	163,8252
GCaT <sub>1</sub>	104,696	0,0206	86,806	86,8447
ECaT <sub>2</sub>	100,150	0,0206	66,357	164,0437
ECaT <sub>1</sub>	104,696	0,0206	82,717	106,6942

Cuadro A.5 Datos experimentales de la determinación de pH –Pb (II)

pH	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
2	105	104,96	0,2
3	105	89,63	76,85
4	97	74,83	110,85
5	105	74,46	152,7
6	105	59,41	227,95
7	104	59	225
8	104	58.9	225,5



Cuadro A.6 Datos experimentales de la determinación de pH – Cr (III)

pH	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
2	105	104,78	1.1
3	105	98,89	30,55
4	97	66,35	153,25
5	110	75	175
6	105	64,56	202,2
7	105	66	195
8	105	67	190

Cuadro A.7 Datos experimentales de la determinación de cantidad de biomasa para la biosorción de Pb (II)

Cantidad Alga g	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
0			0
0,01	100	74,826	251,74
0,02	100	59,414	202,93
0,05	100	50,398	99,204
0,1	100	33,313	66,687

Cuadro A.8 Datos experimentales de la determinación de cantidad de biomasa para la biosorción de Cr (III)

Cantidad Alga g	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
0			0
0,01	100	35,953	640,47
0,02	100	64,568	177,16
0,05	100	16,016	167,97
0,1	100	8,595	64,047

Cuadro A.9 Datos experimentales de la determinación del tiempo de equilibrio para la biosorción de Pb (II)

Tiempo (minutos)	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
0	99,8	99,8	0
10	99,8	79,5114	149,9161
20	99,8	65,840	250,9977
75	99,8	57,076	315,6953
130	99,8	56,144	322,5820
220	99,8	51,047	360,2447
300	99,8	49,524	371,4984

Cuadro A.10 Datos experimentales de la determinación del tiempo de equilibrio para la biosorción Cr (III)

Tiempo (minutos)	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
0	100	100	0.0000
10	100	60,4183	292,4828
20	100	35,585	475,9846
75	100	29,528	520,7419
130	100	22,723	571,0264
220	100	20,529	587,2386
300	100	19,738	593,0836

Cuadro A.11 Datos experimentales de la determinación de concentración inicial en la biosorción de Cr (III)

Nombre	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
C-10	10	6,32	17,5238
C-20	20	12,903	33,7952
C-50	50	26,487	111,9667
C-100	100	64,568	168,7238
C-200	200	113,630	411,2857
C-300	300	226,463	350,1762

Cuadro A.12 Datos experimentales de la determinación de concentración inicial en la biosorción de Pb (II)

Nombre	Concentración Inicial mg.L <sup>-1</sup>	Concentración Final mg.L <sup>-1</sup>	Capacidad Adsorción mg.g <sup>-1</sup>
P-10	10	2,485	36,6585
P-20	20	5,303	71,6927
P-50	50	24,041	126,6293
P-100	100	59,414	197,9805
P-200	200	146,738	263,6733
P-300	300	231,902	328,9758

## FOTOS DESDE EL INICIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Figura A.1 Recolección de la muestra y clasificación

Recolectando las algas



Puerto de Ancón



Cochayuyo - vista cercana



Clasificación de las algas por fase de vida

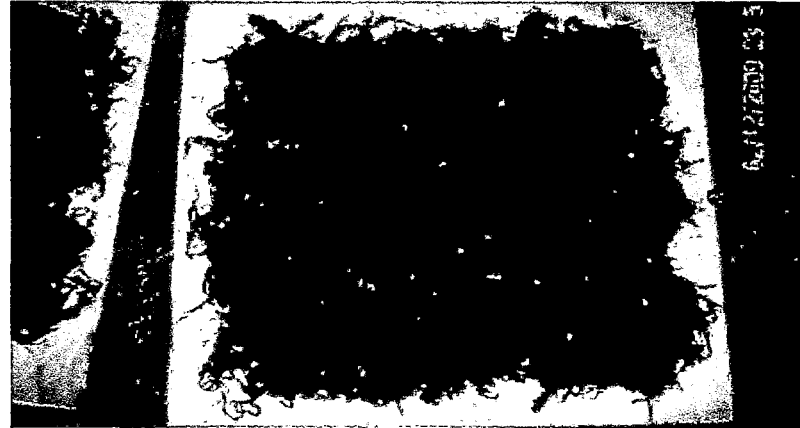


Figura A.2 Reconocimiento de las fases macroscópicamente

Fase Esporofítica



Fase Gametofítica



Fase Gametofítica vista con lupa



Fase gametofítica vista con lupa



Figura A.3 Reconocimiento de las fases microscópicamente

Fase gametofítica - Vista desde microscópio



Fase esporofítica - Vista desde microscópio

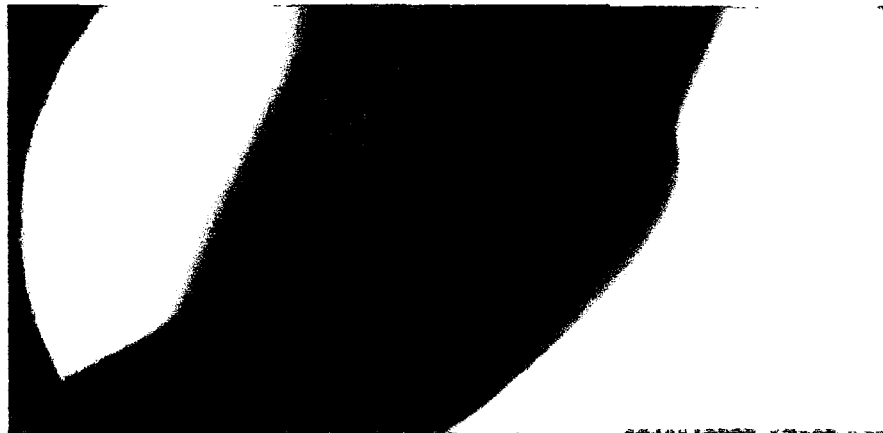


Figura A.4 Confirmación de las fases con el método de Resorcinol – Acetal e inicio del secado

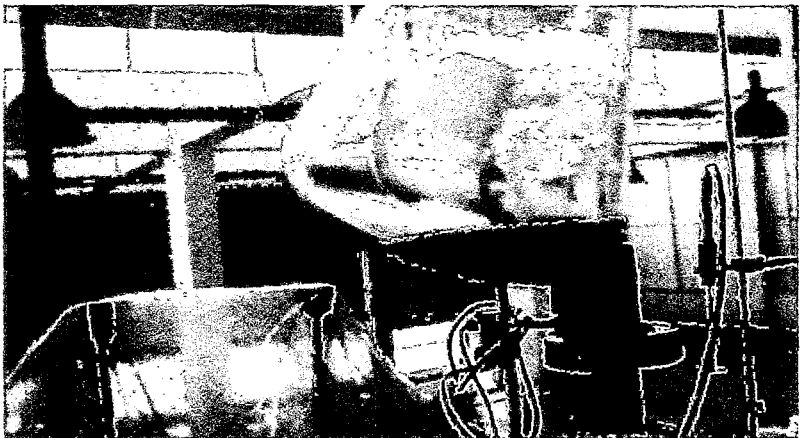
Identificación por el método del Resorcinol



Variaciones de color que presenta cada fase



Fase gametofítica - color rojo oscuro



Secado de las algas

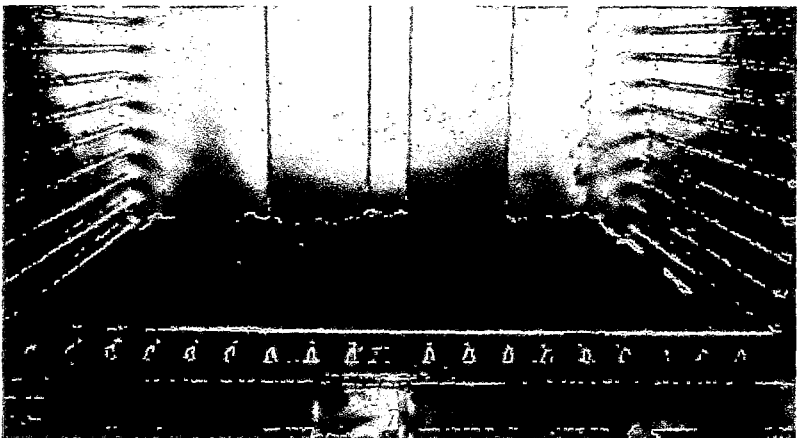
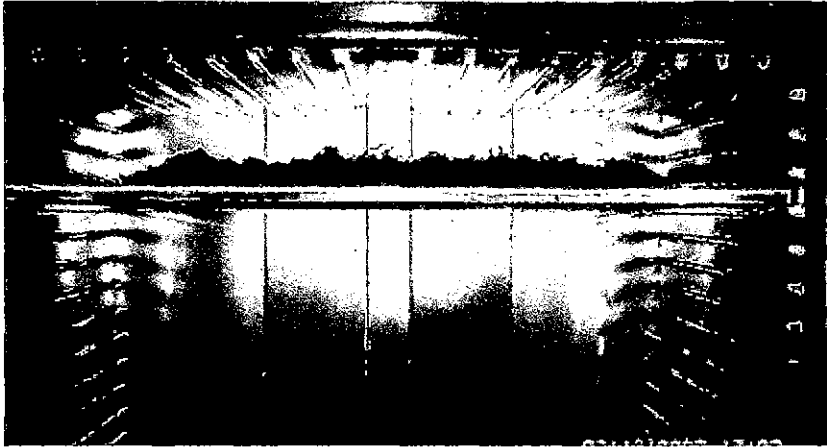


Figura A.5 Secado de las algas

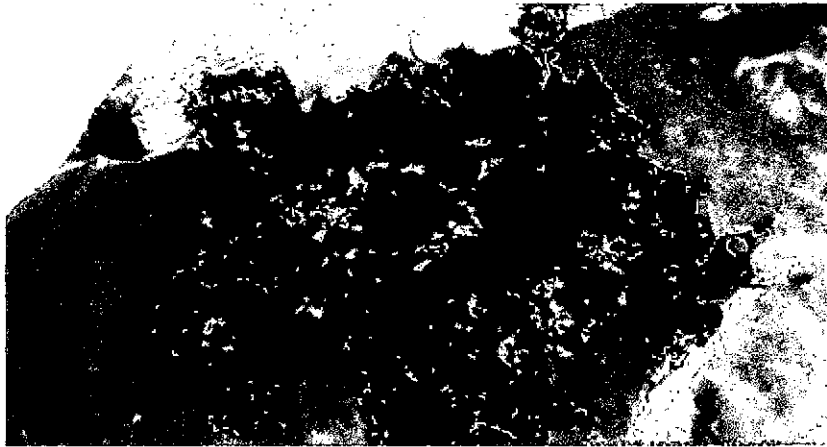
Secado de las algas



Alga seca



Alga seca - Fase Esporofitica



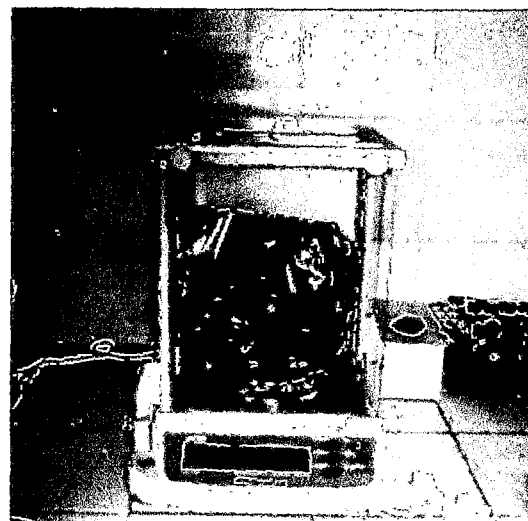
Alga seca - Fase Gametofitica





Figura A.6 Pesado de las algas secas

Pesado de las algas secas esporofítica



Pesado de las algas gametofíticas



Figura A.7 Molienda de las algas

Molino de martillos



Acondicionando el molino



Algas molidas



Moliendo las algas

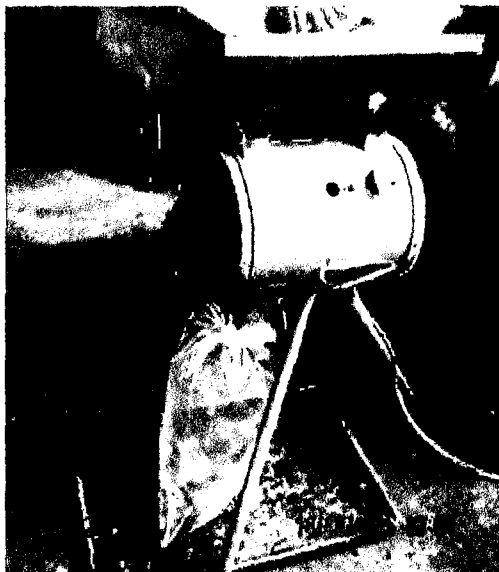


Figura A.8 Segunda trituración de las algas

Triturando las algas lo más mínimo posible



Moledora usada para obtención de las algas



Algas trituradas



Figura A.9 Pesado y tamizado del alga molida

Algas molidas - pesado



Juego de tamices usados



Tamizado para clasificarlas por tamaño



Figura A.10 Tratamiento del alga

Preparación de las solución patrón



Soluciones listas para las pruebas de biosorción

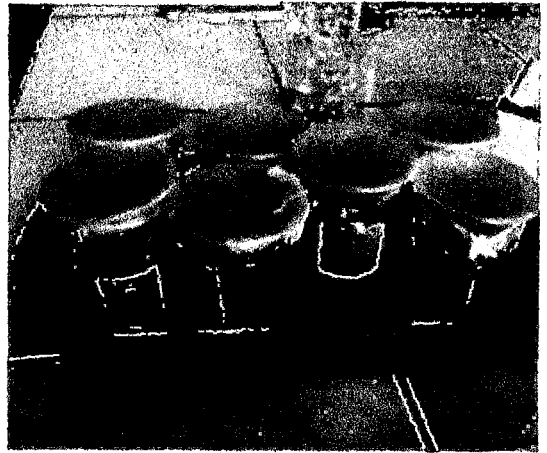
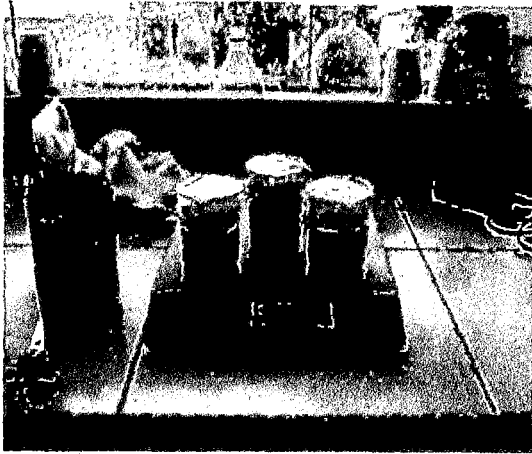


Pre - tratamiento de las algas

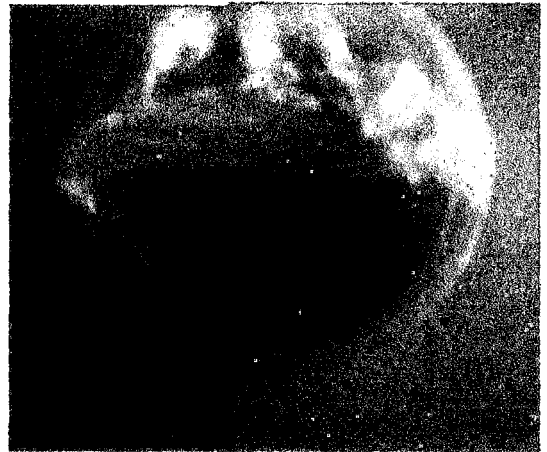


Figura A.11 Filtración y secado de las algas tratadas

Algas pre- tratadas



Filtración de las algas tratadas



Secado de las algas tratadas

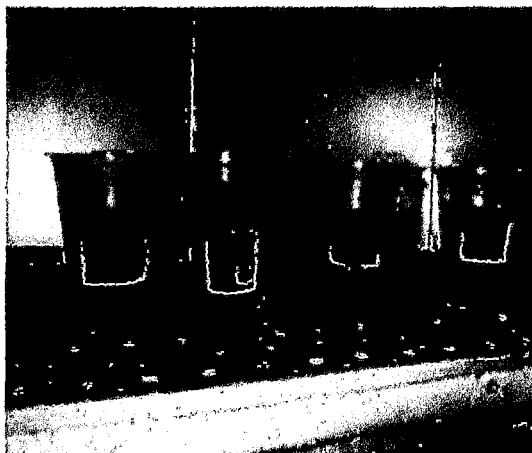
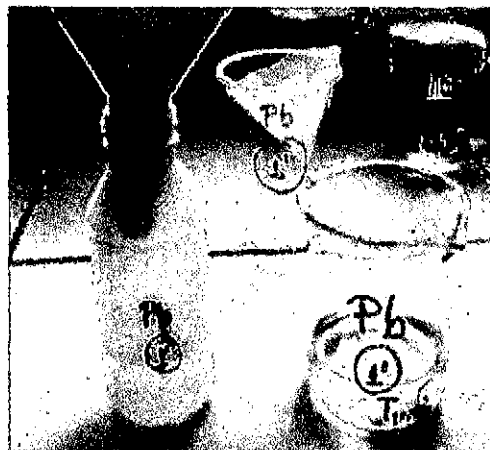
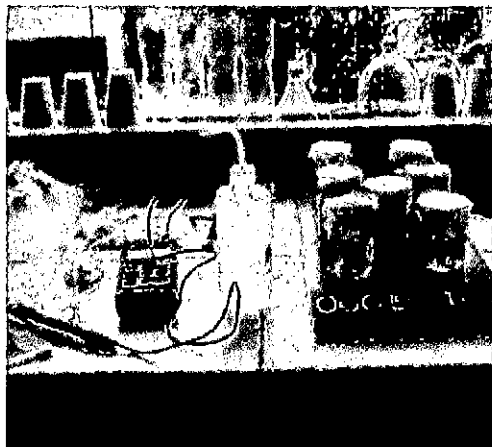


Figura A.12 Pruebas de biosorción

Control de pH para las pruebas de biosorción

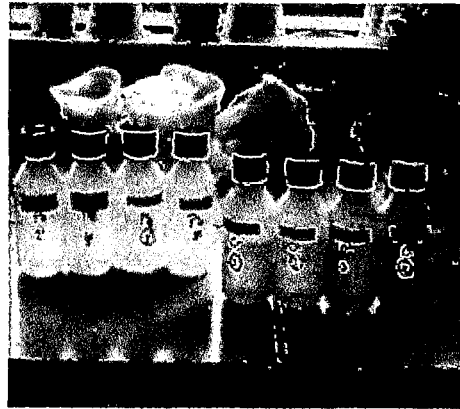


Filtraciones previas a las lecturas de la solución remanente

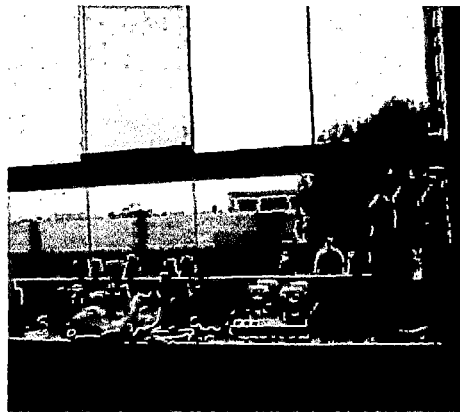
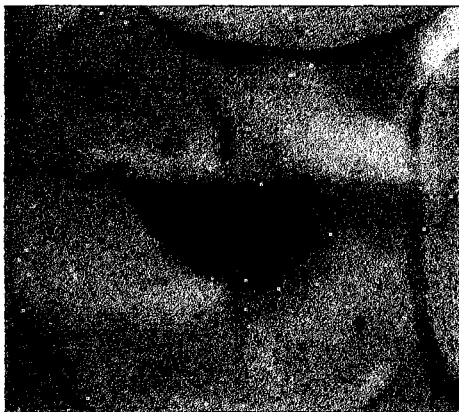


Figura A.13 Pruebas de biosorción – parte final

Soluciones listas para su lectura, luego de la biosorción



Residuo de la filtración



Pruebas finales con residuo líquido de una industria textil







## INFORME DE ENSAYO N° ABR3006.R10

<b>SOLICITANTE :</b>	MARIBEL HUILLCAHUA RAMIREZ
<b>DOMICILIO LEGAL :</b>	Jr. Las Amatistas 240 Balconcillo, La Victoria, Lima Peru
<b>SOLICITADO POR :</b>	Srta. Maribel Huillcahua Ramirez
<b>SOLICITUD DE SERVICIO AMBIENTAL:</b>	No Aplica
<b>REFERENCIA :</b>	E-mail del 12-04-10
<b>FECHA DE MUESTREO :</b>	No Indica
<b>PROTOCOLO :</b>	No Aplica
<b>TIPO DE MUESTRA:</b>	Soluciones
<b>NÚMERO DE MUESTRAS :</b>	8
<b>PRESENTACIÓN DE LAS MUESTRAS :</b>	Tubos de 50ml
<b>CONDICIÓN DE LAS MUESTRAS : RECEPCIONADAS</b>	Muestra en buena condición para el análisis solicitado.
<b>FECHA DE RECEPCIÓN :</b>	Lunes, 12 de Abril de 2010
<b>IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS :</b>	Según se Indica
<b>FECHA DE EJECUCIÓN DE ENSAYO :</b>	2010-04-12 al 2010-04-15
<b>FECHA DE REPORTE :</b>	Jueves, 15 de Abril de 2010
<b>PERIODO DE CUSTODIA :</b>	Hasta un mes. De acuerdo a las recomendaciones de la metodología o norma empleada.

**SANTOS OROYA ROJAS**  
*Gerente de Laboratorios*

Callao, 15 de Abril de 2010

Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CIMM PERU S.A.  
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados corresponden a las muestras indicadas.  
El periodo de custodia de muestras disímiles, será de acuerdo a las recomendaciones de la Metodología o norma empleada, siendo el máximo 90 días a partir de la fecha de la toma de la muestra. La solicitud de Dismiendo debe realizarse 10 días útiles antes del vencimiento del periodo de custodia

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE



CIMM PERU S.A.

INFORME DE ENSAYO  
N° ABR3006.R10

RESULTADOS

Muestras		Elementos																				
N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Límite de Detección	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	
		Ag mg/L	Al mg/L	As mg/L	B mg/L	Ba mg/L	Be mg/L	Bi mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Co mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Li mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Mo mg/L	Na mg/L	Ni mg/L	P mg/L
1	C.I. Cr 1	<0.002	<1.00	<0.03	0.05	<0.01	<0.005	0.17	<1	<0.01	<0.01	191	0.017	0.04	<1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	1876	<0.01	<1
2	C.F. Cr 2	<0.002	<1.00	<0.03	0.06	<0.01	<0.005	0.12	9	<0.01	<0.01	143	0.011	0.09	1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	1919	<0.01	<1
3	C.I. Pb 1	<0.002	<1.00	<0.03	<0.03	0.10	<0.005	<0.05	<1	<0.01	<0.01	0.07	0.017	<0.02	<1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	2464	<0.01	<1
4	C.F. Pb 2	<0.002	<1.00	<0.03	<0.03	0.10	<0.005	<0.05	5	<0.01	<0.01	0.02	0.016	<0.02	2	<0.05	<1	<0.02	<0.01	2410	<0.01	<1
5	Textil 1	<0.002	196	0.05	1.91	2.41	<0.005	<0.05	836	<0.01	0.03	0.12	0.026	12.16	293	0.25	130	5.66	<0.01	30802	0.02	7
6	Textil 2	<0.002	189	0.09	1.93	2.40	<0.005	<0.05	843	<0.01	0.03	0.12	0.027	11.80	295	0.25	130	5.62	<0.01	30753	0.03	7
7	Vinuta 1	<0.002	<1.00	0.05	0.03	0.01	<0.005	<0.05	77	<0.01	<0.01	0.13	<0.005	0.02	2	<0.05	1	0.06	<0.01	100	<0.01	<1
8	Vinuta 2	<0.002	<1.00	0.06	0.06	0.01	<0.005	<0.05	80	<0.01	<0.01	0.14	<0.005	0.04	4	<0.05	2	0.06	<0.01	101	<0.01	<1

Nota: Valor máximo del Blanco (2LD), STD Estándar Método: Ver detalle adjunto.  
Cálculos realizados considerando cifras decimales.  
Las muestras fueron proporcionadas por el Cliente



CIMM PERU S.A.

INFORME DE ENSAYO  
N° ABR3006.R10

Muestras		Elementos									
N°	Código de Servicio	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429
	Elemento	Pb	S	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn	
	Unidad	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
	Límite de Detección	0.02	1	0.05	0.1	0.005	1	0.02	0.02	0.005	
1	C.I. Cr 1	0.08	<1	<0.05	<0.1	0.022	<1	<0.02	0.04	0.040	
2	C.F. Cr 2	0.06	2	<0.05	<0.1	0.078	<1	<0.02	0.03	0.061	
3	C.I. Pb.1	278	<1	0.11	<0.1	0.036	<1	<0.02	<0.02	0.273	
4	C.F. Pb.2	259	2	0.16	<0.1	0.067	<1	<0.02	<0.02	0.331	
5	Textil 1	7.33	640	<0.05	<0.1	4.192	<1	<0.02	<0.02	14.750	
6	Textil 2	0.36	641	<0.05	<0.1	4.212	<1	<0.02	<0.02	14.489	
7	Viruta 1	1.08	89	<0.05	<0.1	0.128	<1	<0.02	<0.02	0.110	
8	Viruta 2	0.39	93	<0.05	<0.1	0.181	<1	<0.02	<0.02	0.106	



CIMM PERU S.A.

INFORME DE ENSAYO  
N° ABR3006.R10

CONTROL DE CALIDAD

Muestras QC		Elementos																				
Nº	Código de Servicio Elemento Unidad Límite de Detección	MA0429 Ag mg/L 0.002	MA0429 Al mg/L 1.00	MA0429 As mg/L 0.03	MA0429 B mg/L 0.03	MA0429 Ba mg/L 0.01	MA0429 Be mg/L 0.005	MA0429 Bi mg/L 0.05	MA0429 Ca mg/L 1	MA0429 Cd mg/L 0.01	MA0429 Ce mg/L 0.01	MA0429 Cr mg/L 0.01	MA0429 Cu mg/L 0.005	MA0429 Fe mg/L 0.02	MA0429 K mg/L 1	MA0429 Li mg/L 0.05	MA0429 Mg mg/L 1	MA0429 Mn mg/L 0.02	MA0429 Mo mg/L 0.01	MA0429 Na mg/L 1	MA0429 Ni mg/L 0.01	MA0429 P mg/L 1
1	C.F. Cr 2 (Original)	<0.002	<1.00	<0.03	0.06	<0.01	<0.005	0.12	9	<0.01	<0.01	143.30	0.011	0.09	1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	1919	<0.01	<1
2	C.F. Cr 2 (Dup)	<0.002	<1.00	<0.03	0.06	<0.01	<0.005	0.12	9	<0.01	<0.01	142.97	0.010	0.09	1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	1920	<0.01	<1
3	Blanco	<0.002	<1.00	<0.03	<0.03	<0.01	<0.005	<0.05	<1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.02	<1	<0.05	<1	<0.02	<0.01	<1	<0.01	<1



INFORME DE ENSAYO  
N° ABR3006.R10

Muestras QC		Elementos								
N°	Codigo de Servicio	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429	MA0429
	Elemento	Pb	S	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn
	Unidad	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Limite de Detección	0.02	1	0.05	0.1	0.005	1	0.02	0.02	0.005
1	C.F. Cr 2 (Original)	0.06	2	<0.05	<0.1	0.078	<1	<0.02	0.03	0.061
2	C.F. Cr 2 (Dup)	0.06	2	<0.05	<0.1	0.078	<1	<0.02	0.03	0.061
3	Blanco	<0.02	<1	<0.05	<0.1	<0.005	<1	<0.02	<0.02	<0.005



CIMM PERU S.A.

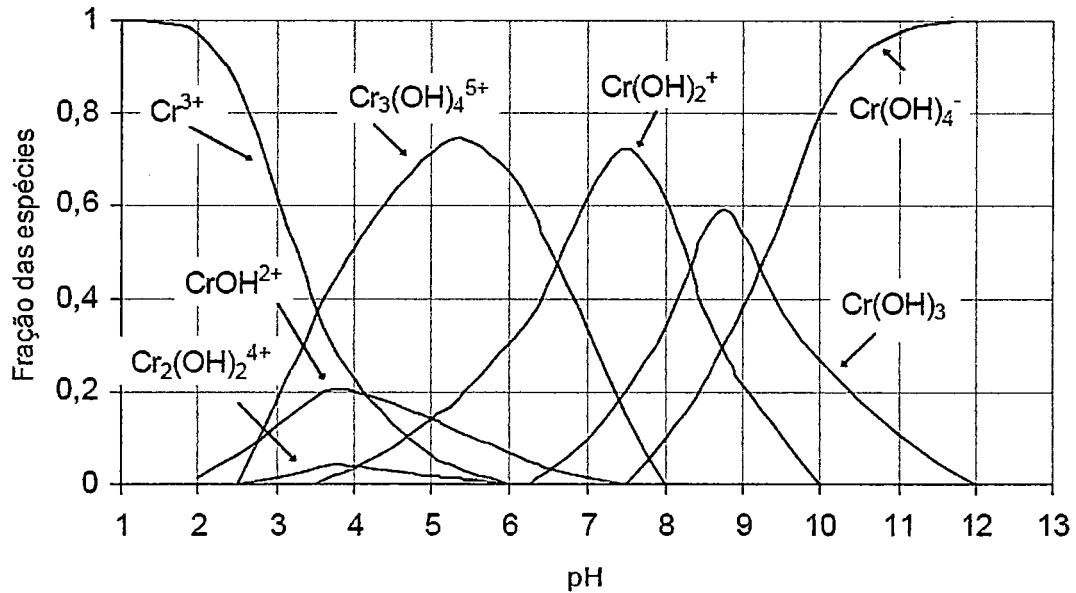
**INFORME DE ENSAYO**  
**N° ABR3006,R10**

**METODOS DE ENSAYO Y CODIGOS DE SERVICIO**

N°	Descripción		
	Analito	Denominación	Cod. Serv
			(1) Norma o Referencia
1	Varios	Varios	MA0429 Lecturas de Muestras Medioambientales con ICP-OES

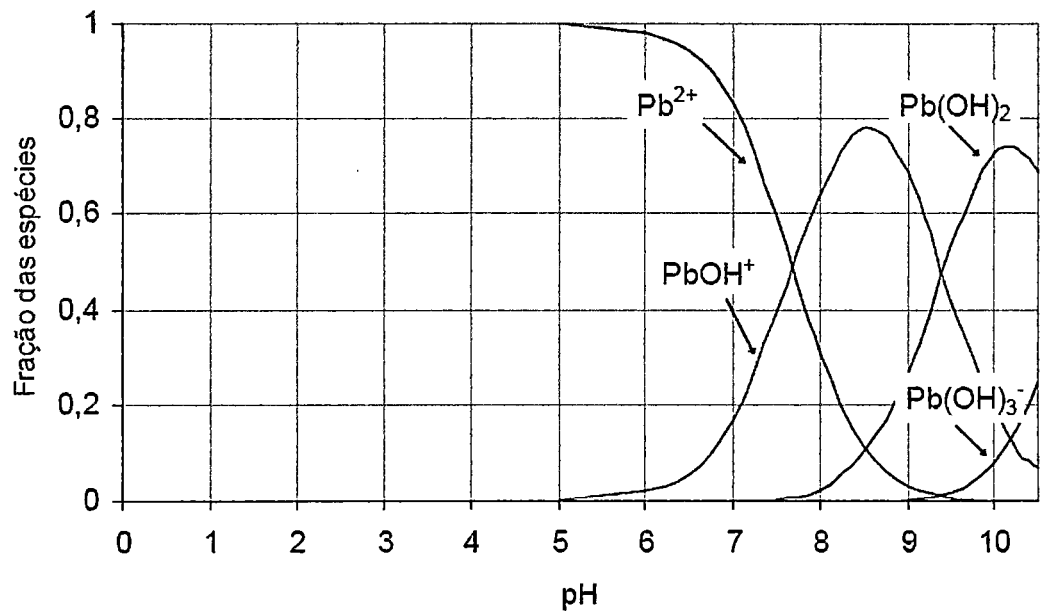
## ANEXOS

Figura a.1 Diagrama de especificación de las especies del Cr (III) en una solución de 20 mg/L en función del pH (Smith *et. al* 1996)



Fuente: Huamán (2005)

Figura a.2 Diagrama de especificación de las especies del Pb (II) en una solución de 20 mg/L en función del pH (Smith *et. al* 1996)



Fuente :  
Huamán  
(2005)

Cuadro a.1 Límites máximos aceptables para el descargo de aguas residuales al sistema de alcantarillado

**Límites Máximos Permisibles.**

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	LMP PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN <sup>-</sup>	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr <sup>+6</sup>	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Niquel	mg/L	Ni	4
PH	unidad	PH	6-8
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sólidos Sedimentables	ml/L/h	S.D.	8.5
Sulfatos	mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	250
Sulfuros	mg/L	S <sup>-2</sup>	5
Temperatura	°C	T°	35
Zinc	mg/L	Zn	5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	DBO <sub>5</sub>	250
Fósforo total	mg/L	P	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH <sup>++</sup>	80
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	300
Demanda Química de Oxígeno(DQO)	mg/L	DQO	500

Fuente: Ministerio vivienda, construcción y saneamiento



Cuadro a.2 Límites máximos de metales para Ley de Aguas.

DETALLES	LEY GENERAL DE AGUAS N.º 17792 MOD. 1983	AGUAS POTABLES	GUINEA BISSAU 1987
<b>I.- FÍSICAS :</b>			
PH unidades	5.0 - 9.0	6.5 - 8.5	Rec. < 10.00
CONDUCTIVIDAD ESPERATA (microhm/cm)	-----	< 9.00	3.00
<b>II.- QUÍMICOS INORGÁNICOS :</b>			
ALCALINIDAD TOTAL CaCO <sub>3</sub> mg/l	-----	No fijado	-----
DUREZA TOTAL CaCO <sub>3</sub> mg/l	400	No fijado	-----
DUREZA CALICA CaCO <sub>3</sub> mg/l	-----	No fijado	-----
CLORUROS Cl-1 mg/l	-----	600	250
SULFATOS SO <sub>4</sub> -2 mg/l	-----	400	250
NITRATOS NO <sub>3</sub> -1 mg/l	-----	45	50
NITRITOS NO <sub>2</sub> -1 mg/l	-----	No fijado	3.00
AMONIACO NH <sub>3</sub> mg/L	0.100	No fijado	1.500
OXIGENO DISUELTO mg/L	3.00	No fijado	-----
D.O.D. O <sub>2</sub> mg/L	-----	No fijado	-----
FOSFATOS PO <sub>4</sub> -3 mg/l	1.000	No fijado	-----
SÍLICE SiO <sub>2</sub> mg/L	0.200	No fijado	-----
SÓLIDOS TOTALES mg/l	-----	1000	-----
SÓLIDOS DISUELTOS mg/l	-----	No fijado	1000
<b>METALES :</b>			
HIERRO Fe+3 mg/l	0.300	0.300	0.300
MANGANESO Mn+2 mg/l	0.100	0.100	0.100
PLOMO Pb+2 mg/l	0.100	0.050	0.010
CADMIO Cd+2 mg/l	0.010	0.005	0.003
CROMO Cr+6 mg/l	0.050	0.050	0.050
CINCO Zn+6 mg/l	5.000	5.000	3.000
COBRE Cu+2 mg/l	1.000	1.000	1.000
ALUMINIO Al+3 mg/L	-----	0.200	0.200
SODIO Na+1 mg/L	-----	100	200.000
POTASIO K+1 mg/L	-----	No fijado	-----
MERCURIO Hg mg/L	0.002	0.001	0.001
<b>NO METALES :</b>			
ARSENICO As+3 mg/L	0.100	0.050	0.010
BORO B+1 mg/L	-----	No fijado	0.300
CIANUROS CN+1 mg/L	0.010	0.100	0.070
FLUOR F+1 mg/L	1.500	1.500	1.500
FENOLES mg/L	0.001	0.100	Tri-Cl.F 0.2
<b>III.- QUÍMICOS ORGÁNICOS :</b>			
CARBONO TOTAL mg/l	-----	No fijado	-----
CARBONO ORGÁNICO mg/l	-----	No fijado	-----
CARBONO INORGÁNICO mg/l	-----	No fijado	-----
TRIHALOMETANOS ug/l	-----	100	-----
CLOROFORMO ug/l	-----	30	200.000
DICLOROBROMOMET. ug/l	-----	No fijado	60.000
DIBROMOCLOROMET. ug/l	-----	No fijado	100.000
BROMOFORMO ug/l	-----	No fijado	100.000

Fuente: CEPES