

Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico

Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials

Candelaria Tejada-Tovar¹, Ángel Villabona-Ortiz²
y Luz Garcés-Jaraba³

Recibido: 10 de junio de 2014,
Aceptado: 26 de octubre de 2014

Cómo citar / How to cite

C. Tejada-Tovar, A. Villabona-Ortiz y L. Garcés-Jaraba, “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”, *Tecno Lógicas*, vol. 18, no. 34, pp. 109-123, 2015.



-
- 1 M.Sc. Educación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia, ctejadat@unicartagena.edu.co
 - 2 M.Sc(c) en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia, angelvillabona@yahoo.es
 - 3 Ingeniera química, Grupo IDAB del programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia, luz.garces.jaraba@gmail.com

Resumen

La bioadsorción es un proceso que permite la captación activa o pasiva de iones metálicos, debido a la propiedad que diversas biomazas vivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos. La aplicación de materiales de bajo costo obtenidos a partir de diferentes biomazas provenientes de la flora microbiana, algas y residuos agroindustriales ha sido investigada para reemplazar el uso de métodos convencionales en la remoción de contaminantes, tales como los metales pesados. Entre los metales de mayor impacto al ambiente por su alta toxicidad y difícil eliminación se encuentran el cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio. En el presente trabajo se estudian las generalidades de la adsorción como proceso alternativo para la remoción de contaminantes en solución y las biomazas comúnmente usadas en estos procesos, además de algunas de las modificaciones realizadas para la mejora de la eficiencia de adsorción de las mismas. Se concluye que el uso de la adsorción en la remoción de contaminantes en solución acuosa mediante el uso de biomasa residual es aplicable a estos procesos de descontaminación evitando problemas subsecuentes como la generación de lodos químicos, y generando un uso alternativo a materiales considerados como desechos. Se identifica además que factores como el pH de la solución, tamaño de partícula, temperatura y la concentración del metal influyen en el proceso.

Palabras clave

Adsorción, biosorbentes, efluentes, ion metálico, residual.

Abstract

Biosorption is a process that allows active or passive uptake of metal ions due to the property that different living or dead biomass have to bind and accumulate these pollutants by different mechanisms. The application of low-cost materials obtained from different biomass from microbial flora, agro-industrial waste and algae has been investigated to replace the use of conventional methods for the removal of contaminants such as heavy metals. Some of the metals of greatest impact to the environment due to its high toxicity and difficult to remove are chromium, nickel, cadmium, lead, and mercury. In this paper, an overview of adsorption as an alternative process for the removal of contaminants in solution and biomass commonly used in these processes, as well as some of the modifications made to improve the efficiency of adsorption of these materials is presented. It was concluded that the use of adsorption in the removal of pollutants in aqueous solution using waste biomass is applicable to these decontamination processes avoiding subsequent problems such as the generation of chemical sludge, and generating an alternative to use materials considered as waste. It is further identified that such factors as the pH of the solution, particle size, temperature, and concentration of metal effect on the process.

Keywords

Adsorption, biosorbents, effluent, metal ions, residual.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una gran preocupación a nivel mundial, debido al considerable incremento en los índices de contaminación de efluentes industriales por parte de metales pesados tales como el cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio [1], [2]. Estas sustancias tóxicas tienden a persistir indefinidamente en el medio ambiente, comprometiendo el bienestar y equilibrio no solo de la fauna y la flora existente en dicho ecosistema sino también la salud de las personas residentes en las comunidades aledañas, mediante su acumulación e ingreso a la cadena trófica [3], [4].

Entre los diversos efectos producidos por los metales pesados en las plantas se tiene, la necrosis en las puntas de las hojas, la inhibición del crecimiento de las raíces y en el peor de los casos la muerte total de la planta. En los seres humanos los metales pesados pueden llegar a ser muy tóxicos al introducirse en el organismo. En elevadas concentraciones, estos pueden ocasionar: erupciones cutáneas, malestar de estómago (úlceras), problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte [5]-[7].

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció que la máxima concentración de iones de metales pesados en el agua debe estar en un rango de 0,01-1 ppm [8], sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes [9].

Dentro de los principales sectores industriales, que son fuentes de contaminación de metales pesados se encuentran: la minería, industria del cemento, colorantes, curtiduría, galvanoplastia, producción de acero, material fotográfico, pinturas corrosivas, producción de energía, fabricación de textiles, conservación de la madera, anodi-

zado de aluminio, refrigeración por agua entre otras [10]-[13].

El impacto ambiental generado por estas sustancias tóxicas ha llevado a la comunidad científica a desarrollar diferentes métodos para el tratamiento de los efluentes industriales contaminados con estas sustancias, entre los cuales están: precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación. Sin embargo, estos métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver [14], [15].

La bioadsorción, surge como una alternativa que llama la atención en la remoción de iones de metales pesados en los efluentes industriales, ya que, es una tecnología que permite no solo removerlos, si no también, darle un tratamiento a los desechos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad, además, estos materiales biosorbentes son de bajo costo y fácil adquisición [16], [17].

Entre las ventajas que presenta la bioadsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los biosorbentes, y posibilidad de recuperación de metales. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método de remoción de metales pesados, se encuentra aún en su etapa de investigación y no se le ha transferido conocimiento tecnológico, por esta razón en la actualidad no ha sido implementado a nivel industrial [18]-[20].

Investigaciones recientes sobre la adsorción de iones de metales pesados en aguas residuales, realizadas a nivel mundial, revelan la capacidad de adsorción de diferentes biomasa residuales como la corteza del árbol del pirul [21], la cáscara

de tamarindo, cáscara de plátano (*Musa paradisiaca*), cáscara de limón (*Citricos limonum*), cáscara de naranja (*Citricos sinensis*) [22], hoja de maíz [23], cáscara de maní [24], quitosano [25], desechos de tallo de uva, entre otros [26]. Otro tipo de biosorbentes muy usados en la actualidad son microorganismos, como las algas, hongos y levaduras [18].

En esta revisión se hace un análisis de la problemática ambiental producida por los altos índices de contaminación de efluentes industriales por iones de metales pesados. Además, se plantea la bioadsorción como una tecnología alternativa para la remoción de estos iones y el uso de materiales lignocelulósicos como posibles materiales adsorbentes.

2. BIOADSORCIÓN: UNA ALTERNATIVA DE SOLUCIÓN

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. Este método poco convencional busca principalmente la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes del sector industrial, usando como sorbente diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto), tales como: algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas, productos agrícolas y algunos tipos de biopolímeros. Estos materiales son de bajo costo y se encuentran en gran abundancia en la naturaleza, además, su transformación a biosorbente no es un proceso costoso.

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos [27]-

[31]. El fenómeno de bioadsorción de iones metálicos, usando materiales biológicos como adsorbentes, se puede realizar mediante diversos mecanismos fisicoquímicos y metabólicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir.

Bioacumulación: adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.

Bioadsorción: adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática [30]-[32].

El proceso de bioacumulación implica una primera etapa que es la bioadsorción, sin embargo, luego le siguen otras etapas las cuales permiten el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo que permite el consumo de energía al interior de la célula. En la Tabla 1, se pueden observar las ventajas y desventajas de ambos procesos.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de captación de iones metálicos. Fuente: [33]

Bioadsorción	Bioacumulación
Proceso pasivo	Proceso activo
Biomasa sin vida	Biomasa con vida
Metales unidos a la superficie de la pared celular	Metales unidos a la superficie de la pared celular y acumulados en el interior de la célula
Proceso reversible	Proceso parcialmente reversible
No requiere nutrientes	Requiere nutrientes
Rápido	Lento
No es controlado por el metabolismo	Controlado por el metabolismo
No se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes	Se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes
No hay crecimiento celular	Implica crecimiento celular
Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes	Alcanza muy bajas concentraciones de equilibrio de los contaminantes
Posibilidad de recuperación y reúso de los contaminantes mediante un proceso de desorción	Los metales no pueden recuperarse
La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción	La biomasa no puede recuperarse

De allí, se puede establecer que la bioadsorción se puede considerar como la mejor alternativa para la eliminación de iones metálicos presentes en aguas residuales, debido a que no usa organismos vivos como materiales biosorbentes; ya que estos pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de los mismos. Por consiguiente, al usar biomasa muerta, se puede evitar el rápido deterioro del material biosorbente, e inclusive, se puede ajustar ciertas variables para aumentar la eficiencia del proceso.

2.1 Fundamentos fisicoquímicos

En general, la extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación.

Cabe distinguir tres clases de adsorción según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente. Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, se dice que la adsorción es de tipo *eléctrico*. Sin embargo, si la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de *Van der Waals* o también llamada *fisisorción*. Dicho sea de paso, si el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que la adsorción tiene naturaleza *química*. Cabe resaltar que en la fisisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta [34]-[36].

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos.

2.1.1 Efecto de la temperatura

Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.

2.1.2 Efecto del pH

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, de que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 [37], [38].

2.1.3 Efecto del tamaño de partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.

2.1.4 Presencia de otros iones

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción.

2.2 Modelos teóricos

Para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos en las condiciones de equilibrio, y el análisis de los procesos de adsorción, los datos de equilibrio se expresan normalmente como isotermas de adsorción, relacionando analíticamente la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfase con la concentración de este componente en el seno de la fase.

El análisis del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el proceso a los distintos modelos de isotermas existentes, permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto. En la Tabla 2 se encuentran registrados los principales modelos de isotermas estudiados en los procesos de adsorción de metales pesados usando biomasa como material adsorbente.

Si bien es cierto que las isotermas de adsorción pueden determinar el grado de separación que ha de ser logrado, además es necesario poder establecer la velocidad de la adsorción para alcanzar la separación. Los modelos cinéticos permiten darle explicación al fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico, estableciendo la velocidad con la cual los contaminantes (iones metálicos) son retirados del medio acuoso. En este sentido, se han propuesto numerosos modelos cinéticos para describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de bioadsorción, estos se encuentran registrados en la Tabla 3.

3. METALES DE INTERÉS EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN

Los metales se pueden clasificar según el interés y su impacto ambiental en cuatro categorías:

Pesados tóxicos: los metales pesados lo constituyen un grupo de aproximadamente 40 elementos, de elevado peso atómico (mayor a 44) cuya densidad específica es superior a 5 g/cm³, excluyendo generalmente a los metales alcalinos.

Tabla 2. Modelos de isotermas de adsorción. Fuente: [31]-[39]

Isotermas	Ecuación	Parámetros
Isoterma de Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F es el indicador de la capacidad de absorción, n es la intensidad de absorción, C_e es la concentración del metal
Isoterma de Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$	q_{max} es la cantidad máxima metal /peso de biomasa, b es la afinidad de los sitios de unión, C_e es la concentración del metal

Tabla 3. Modelos cinéticos de adsorción. Fuente: [12], [40], [41]

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g), k_1 es la constante de pseudo primer orden (min ⁻¹)
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{(k_2 q_e^2)}\right) + (t/q_e)}$	k_2 es la constante de pseudo segundo orden (g/mmol.min), q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g)
Ecuación de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α es la constante de la ecuación de Elovich (mmol/g min), β es el exponente en la ecuación de Elovich (g/mmol)
Difusión intraparticular	$q_t = k \sqrt{t}$	k es la constante de difusión

Estratégicos: son minerales que entran en la producción del acero.

Preciosos: son aquellos que se encuentran en estado libre en la naturaleza, es decir, no se encuentran combinados con otros elementos formando compuestos.

Radionúclidos: es la forma inestable de un elemento que libera radiación a medida que se descompone y se vuelve más estable. Los radionúclidos se pueden presentar en la naturaleza o producir en el laboratorio. Los metales pesados y radionúclidos son los que presentan mayor interés en la comunidad científica, al ser considerados altamente tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana [14].

En la Tabla 4, se registran los principales metales pesados, sus fuentes de contaminación y su efecto en la salud humana [33], [42]. Se establece que la captación de aniones por acción de biomasas es de gran interés desde el punto de vista industrial y ecológico; un ejemplo claro de eso, es la remoción de iones de cromo hexavalente presente en aguas residuales; se ha demostrado, mediante diversos estudios que el principal mecanismo de eliminación de Cr (VI) para distintos biomateriales es la reacción oxido-reducción, convirtiendo el Cr (VI) a Cr (III).

Este mecanismo consta basicamente de

tres pasos, primero el cromo hexavalente debe unirse a los grupos funcionales cargados positivamente, los cuales se encuentran en la superficie del biomaterial, entre estos grupos podemos mencionar los iones carbonilo, hidroxilo, amino entre otros. El segundo paso es la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por los grupos donadores de electrones adyacentes del biomaterial. Finalmente, el Cr(III) es reducido y liberado a la fase acuosa debido a la repulsión electrónica entre los grupos con carga positiva y el Cr(III) [43].

4. BIOMATERIALES: BIOMASAS INERTES Y VIVAS

Los biosorbentes son materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomasa residuales, productos agroindustriales o algunos biopolímeros, estos deben ser capaces de adsorber directamente el metal de forma iónica de la solución. Los biomateriales son sometidos a tratamientos fisicoquímicos sencillos y de bajo costo; con el fin de mejorar su capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución [44], [45].

Tabla 4. Principales metales pesados. Fuente: [5], [12], [42], [46]-[53]

Metales	Fuentes de contaminación	Efecto sobre la salud
Cd	Plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte
Zn	Industrias galvanizado, y la fabricación de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos	La ingestión de niveles altos de zinc durante varios meses puede producir anemia, daño del páncreas, calambres estomacales, náusea y vómitos y disminución del tipo de colesterol beneficios
Cr	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la madera	Erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, e incluso la muerte
Ni	Fabricación de acero, en baterías y en la producción de algunas aleaciones	Dolores de estómago y efectos adversos en la sangre, los riñones, o bronquitis crónica y alteraciones del pulmón
Hg	Minería, Producción de cloro soda caustica, policloruro de vinilo, espuma de poliuretano	Daño en los riñones, ataxia, temblores, daños neurosensoriales y cognitivos

La calidad del biosorbente está ligada a la cantidad de sorbato que pueda atraer y retener; en este sentido, la búsqueda de nuevos materiales biosorbentes de bajo costo y con gran potencial de adsorción de iones metálicos presentes en aguas residuales, se ha convertido en el objetivo principal de la ciencia. Razón por la cual, se han realizado diversos estudios evaluando la efectividad de muchas biomasa microbiana, vegetal y animal, al igual que diversos productos derivados de su pre-tratamiento físico y modificación química [54].

En la Tabla 5, se registran algunos de los principales materiales usados en diferentes investigaciones para la remoción de metales pesados en medios acuosos. Aunque se han realizado un sin número de investigaciones donde diversos materiales orgánicos e inorgánicos han sido estudiados, con el fin de evaluar su potencial de adsorción de metales pesados en efluentes industriales, las biomasa microbianas (hongos, bacterias y algas) y los residuos agroindustriales (cáscaras de coco, cáscaras de naranja, cáscaras de limón, cáscaras de yuca, cáscaras de manzana, cáscaras de tamarindo entre otras), constituyen el conjunto más estudiado hasta el momento.

Se observa que todos estos biomateriales presentan ciertas características en su estructura (rigidez, porosidad, festividad, entre otras) y composición química (grupos funcionales o sitios activos para la unión con los iones metálicos) que permiten la formación de fuertes enlaces con los iones metálicos, además, determinan las posibles modificaciones químicas o físicas que se llevarían a cabo para aumentar el potencial de adsorción del biomaterial [33], [45].

La bioadsorción es un proceso que se empezó a implementar a principios de los años 90 con el fin de remover sustancias contaminantes de las aguas residuales provenientes del sector industrial; a lo largo de esos años, las investigaciones se han centrado principalmente en la utiliza-

ción de la biomasa viva y/o muerta. Sin embargo, los resultados arrojados en la bibliografía muestran como mejor alternativa los materiales derivados de la biomasa muerta, por sus ventajas tanto económicas como de mantenimiento, se destaca que el uso de las biomasa muertas evita el suplemento de nutrientes y elimina el problema de la toxicidad, además, el proceso de adsorción no se ve interrumpido por la muerte de los biomasa debido a las altas concentraciones de los contaminantes en el interior de las mismas. Además, las biomasa vivas, pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales.

Tabla 5. Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados. Fuente: [33], [38], [55]-[77]

Tipo de adsorbente	Biosorbente
Organismos Vivos	<i>Penicillium</i> [55], [56] <i>Aspergillus</i> <i>Rizopus</i> [33], [57] <i>Paecilomyces</i> [58], [59]
Biomasa	Cáscara de tamarindo [60] Cáscara de naranja [38] Cáscara y semilla de manzana [61] Cebada (<i>Hordecum vulgare</i>) [62]
Biopolímeros	Bentonita - Quitosano [63] Quitosano Epíclorhidratrifosfato [64]
Carbones activados	Carbón activado a partir de <i>Escherichia coli</i> y carbón activado a partir de <i>Arthrobacter viscosus</i> [65], [66] Carbón activado a partir de cáscara de naranja [67] Carbón activado a partir de cáscara de coco [68]
Modificación Químicas	Biomasa reticulada con glutaraldehído [69], [70] Biomasa reticulada con cloruro de calcio [70], [71] Biomasa modificada con ácido cítrico [72], [73]
Otros materiales	Arena [74] Zeolita [75], [76] Cenizas volantes [77]

En la Tabla 6, se establecen algunas ventajas y desventajas que presentan las biomasa vivas y muertas en el proceso de adsorción de metales pesados [27], [29], [78].

Tabla 6. Principales ventajas y desventajas del uso de biomasa viva y muerta en el proceso de adsorción.

Fuente: [27], [29], [78], [79]

	Ventajas	Desventajas
	No necesita nutrientes	Rápida saturación
Biomasa inerte	Procesos no gobernados por limitaciones metabólicas	El secuestro por adsorción es sensible al pH
	La selección de la técnica de inmovilización no está gobernada por limitaciones de toxicidad	El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles
	Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados	Las especies organometálicas no son susceptibles de degradación
	Procesos rápidos y eficientes en la retirada de metales, la biomasa se comporta como un intercambiador de iones	La mejora de estos procesos biológicos es limitada ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de crecimiento
	Las células pueden llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento	Se necesitan nutrientes para el crecimiento
	Los metales se depositan en un estado químico alterado	Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológicamente permisibles
Biomasa viva	Forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compuestos organometálicos.	Sólo se pueden tratar los metales a bajas concentraciones
	Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética, debido a que esta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación.	Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación
	Se pueden emplear dos o más organismos de manera sinérgica	La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intracelulares
		El modelado de un sistema no definido representa grandes dificultades matemáticas
		La deposición de los productos metabólicos y los nutrientes no consumidos

4.1 Modificaciones químicas y físicas de los biomateriales

Los materiales lignocelulósicos en su mayoría están conformados por celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Estos polímeros de cadenas largas ramificadas o lineales, se encuentran presentes en las paredes celulares de las plantas, y son los principales responsables de la adsorción de los iones metálicos. Si bien es cierto, que las biomazas lignocelulósicas son buenas biosorbentes, es necesario conocer los grupos funcionales que estas poseen y su afinidad por los iones metálicos, pues la eficiencia del proceso dependerá de ello [80]-[85].

En la Tabla 7 se registran los principales grupos funcionales y su afinidad por los iones metálicos. Con base en la Tabla 7, los metales del grupo A tienden a formar enlaces con los ligandos de tipo I a través del átomo de oxígeno. Los elementos del grupo

B, a su vez muestran una gran afinidad por los ligandos tipo III, pero además establecen fuertes uniones con los ligandos tipo II. Dicho sea de paso, los iones metálicos intermedios pueden establecer uniones con los tres tipos de ligandos con diferentes preferencias.

La capacidad de remoción de iones metálicos del biosorbente va a depender de ciertos parámetros controlables en el proceso de adsorción como lo son el pH, el tamaño de partícula, la temperatura, y la concentración de la biomasa, sin embargo, es posible incrementar dicha capacidad de remoción mediante la modificación física o química de sus propiedades. En la Tabla 8 se registran algunas modificaciones reportadas en la literatura, y en la Tabla 9 las capacidades máximas de siete biomazas, de las cuales se establece que la modificación química a los materiales, mejora la capacidad de remoción metálica de los materiales.

Tabla 7. Afinidad grupos funcionales e iones metálicos. Fuente: [33]

Tipo de ligandos	Ligandos	Grupos de metales
I : ligandos que prefiere al grupo A	F ⁻ , O ₂ ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , ROSO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Grupo A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otros ligandos	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, =N-, -CO-N-R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III : ligandos que prefieren al grupo B	H ⁺ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO ²⁻ , S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ AS.	Grupo B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Tabla 8. Modificaciones químicas y físicas de las biomásas inertes. Fuente: [86]-[96]

Modificación	Generalidades
HCl NaOH KOH	La corteza de la madera fue modificada con diferentes agentes (HCl, NaOH, KOH) a 0,1 N. La madera modificada presentó los siguientes porcentajes de remoción NaOH (98%), KOH (96%) y HCL (85%).
Na ₂ SO ₄ Ca(OH) ₂ NaOH H ₂ SO ₄	Para la activación química de las biomásas se usaron los reactivos: sulfato de sodio, hidróxido de calcio, cloruro de sodio, y ácido sulfúrico.
Ácido succínico	La modificación del bagazo de caña de azúcar con ácido succínico fue llevada a cabo, colocando en contacto la biomasa con 12,50 g de ácido en presencia de 120 mL de piridina, durante 18 horas, posteriormente la biomasa fue filtrada y lavada con ácido acético a 1 M, ácido cítrico a 0,1 M, etanol a 95% y agua destilada. Una vez lavada la biomasa fue secada en un horno a 100°C por 30 min.
Glutaraldehído	Se preparó una solución viscosa al 2% de quitosano en CH ₃ COOH al 2% sobre una solución de KOH 2N. Las esferas de quitosano formadas fueron lavadas con agua destilada hasta neutralizarlas. Luego fueron colocadas en glutaraldehído 2,5% agitándose durante 6 horas. El quitosano modificado logro un máximo porcentaje de remoción de 98,4% de iones de plomo.
Ácido cítrico (A.C)	La pulpa de papel fue modificada usando dos tipos de concentraciones de ácido 0,5 M y 1 M, se colocaron en contacto a 300 rpm durante 90 min a 90°C. La capacidad de remoción de la pulpa se incrementó después de la modificación en 35% con 0,5 M A.C y un 82% para 1 M A.C.
Carbón activado	Se realizó un carbón activado proveniente del pino patula. La biomasa una vez preparada fue impregnada con una solución de H ₃ PO ₄ 10%(v/v), durante 10 horas a 90°C. La biomasa fue llevada a una atmosfera inerte con N ₂ , por 2 horas a 400°C. El carbón activado alcanzó un porcentaje de remoción para Fe (47%) y Cu (41%).
Biopolímeros	La quitina es un biopolímero natural y abundante extraído de las conchas de los crustáceos. Existen muchas formas para la reticulación de la quitina con la biomasa, una de ellas, es mediante las reacciones de reticulación (redox) entre los grupos hidroxilos o aminos con los grupos funcionales de la biomasa.

Tabla 9. Capacidad máxima de materiales fibrosos según el modelo de pseudo segundo orden. Fuente: [97]

Biomasa	Modificación	Metal	q _{max}
Rosa bourbonia	Sin aceite esencial	Pb II	68,49
Rosa bourbonia	Ácido benzoico	Pb II	68,96
Rosa bourbonia	Ácido cítrico	Pb II	72,04
Rosa bourbonia	Ácido acético	Pb II	71,94
Pulpa de papel	Ácido cítrico	Pb II	38,02
Pulpa de papel	N.A	Pb II	26,53
Euphorbia rígida	Carbón activado	Pb II	265,68
Melocanna baccifera (bamboo)	N.A	Pb II	9,36
Melocanna baccifera (bamboo)	Carbón activado	Pb II	51,282
Bagazo de oliva	Carbón activado	Cr VI	146,29
Cáscara de pistacho	N.A	Cr VI	21,70
Corteza de anacardo	N.A	Ni II	11,01

5. CONCLUSIONES

Los principales metales que se encuentran en los efluentes industriales son: cadmio, zinc, cromo, níquel, mercurio y plomo. Estos iones metálicos son considerados potenciales devastadores de los ecosistemas y la salud humana, he ahí la necesidad de disminuir su concentración en los cuerpos de agua, suelo y aire.

La bioadsorción es una de las alternativas de tratamiento de aguas residual más eficientes, debido a los bajos costos de implementación y mantenimiento en relación a los tratamientos tradicionales de recuperación de metales pesados en efluentes acuosos.

En cuanto a los mecanismos para la captación de los iones metálicos, son muy variados y dependen, en cada caso, del metal de interés y del tipo de material biosorbente a evaluar. Los biosorbentes pueden ser materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomasa residual y productos agroindustriales.

El proceso de bioadsorción realizado con biomasa viva puede presentar una variedad más amplia de mecanismos de acumulación de metales, sin embargo, los biosorbentes pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de la biomasa. Por consiguiente, el uso de biomasa no viva, se ha convertido en el principal tema de investigación para los científicos, siendo estas de fácil acceso, bajo costo y con gran capacidad de adsorción. Además, sus propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas, incrementando los sitios activos de sorción.

6. REFERENCIAS

- [1] O. Cartaya, I. Reynaldo, and C. Peniche, "Cinética de adsorción de iones cobre (II) por una mezcla de oligogalacturonidos," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 9, no. 5, pp. 473-479, 2008.
- [2] T. Akar, I. Tosun, Z. Kaynak, E. Kavas, G. Incirkus, and S. T. Akar, "Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1-3, pp. 865-71, Nov. 2009.
- [3] V. R. García Villegas, A. G. Yipmantin Ojeda, E. G. Guzmán Lezama, R. Pumachagua Huertas, and H. J. Maldonado García, "Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 77, no. 3, pp. 173-181, 2011.
- [4] U. Farooq, J. A. Kozinski, M. A. Khan, and M. Athar, "Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents -a review of the recent literature," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5043-53, Jul. 2010.
- [5] B. Roig Marino, "Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo," Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- [6] C. Nava Ruíz and M. Méndez Armenta, "Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio)," *Arch Neurocién Mex*, vol. 16, no. 3, pp. 140-147, 2011.
- [7] V. Gómez Rengifo, J. Velásquez Jiménez, and G. Quintana Marín, "Lignina como adsorbente de metales pesados: Revisión del estado del arte," *Rev. Investig. Apl.*, vol. 7, no. 2, pp. 74-85, 2013.
- [8] WHO, "Chromium in drinking-water," Geneva, Switzerland, 2003.
- [9] M. L. Pinzón-Bedoya and A. M. Cardona-Tamayo, "Influencia del pH en la bioadsorción de Cr(III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo," *Rev. la Fac. Ciencias Básicas*, vol. 8, no. 1, pp. 21-30, 2010.
- [10] O. F. Higuera Cobos, J. F. Arroyave Londono, and L. C. Florez Garcia, "Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros," *Dyna*, vol. 76, no. 160, pp. 107-119, 2009.
- [11] S. P. Dubey and K. Gopal, "Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 3, pp. 465-70, Jul. 2007.
- [12] A. B. Pérez Marín, M. I. Aguilar, V. F. Meseguer, J. F. Ortuño, J. Sáez, and M. Lloréns, "Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1-2, pp. 199-206, Dec. 2009.
- [13] M. L. Correa, J. A. Velásquez, and G. C. Quintana, "Uncommon Crop Residues as Ni(II) and Cd(II) Biosorbents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, p. 120913092325000, Sep. 2012.
- [14] L. F. Sala, S. I. García, J. C. González, M. I. Frascaroli, S. Bellú, F. Mangiameli, P. Blanes, M. H. Mogetta, V. Andreu, A. M. Atria, and J. M. Salas, "Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho," *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 106, no. 2, pp. 114-120, 2010.
- [15] E. Duarte, J. Olivero, and B. E. Jaramillo, "Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camarón," *Sci. Tech.*, vol. XV, no. 42, pp. 290-295, 2009.
- [16] L. D. Fiorentin, D. E. G. Trigueros, A. N. Módenes, F. R. Espinoza-Quiñones, N. C. Pereira, S. T. D. Barros, and O. A. A. Santos, "Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 1-2, pp. 68-77, Sep. 2010.
- [17] J. Mao, S. W. Won, K. Vijayaraghavan, and Y.-S. Yun, "Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4

- biosorption.” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1463-6, Feb. 2009.
- [18] N. Das, “Recovery of precious metals through biosorption - A review,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1-4, pp. 180-189, Jun. 2010.
- [19] A. Srinivasan and T. Viraraghavan, “Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 10, pp. 1915-29, Oct. 2010.
- [20] J. H. Ramírez Franco, Ó. M. Martínez Ávila, and L. M. Fernández Ospina, “Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula,” *Av. Investig. en Ing.*, vol. 10, no. 1, pp. 42-49, 2013.
- [21] E. Aranda-García, A. R. Netzahuatl-Muñoz, M. d. C. Cristiani-Urbina, L. Morales-Barrera, G. Pineda-Camacho, and E. Cristiani-Urbina, “Bioreduction of Cr(VI) and chromium biosorption by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl.,” *J. Biotechnol.*, vol. 150, pp. 228-228, Nov. 2010.
- [22] K. Kelly-Vargas, M. Cerro-Lopez, S. Reyna-Tellez, E. R. Bandala, and J. L. Sanchez-Salas, “Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex,” *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, vol. 37-39, pp. 26-29, Jan. 2012.
- [23] N. A. Adesola, J. Oyebamiji, and S. Adebawale, “Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf,” *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 1, pp. 23-26, 2006.
- [24] P. D. Johnson, M. A. Watson, J. Brown, and I. A. Jefcoat, “Peanut Hull Pellets as a Single Use Sorbent for the Capture of Cu(II) from Waste Water,” *Water Management*, vol. 22, no. 5, pp. 471-480, 2002.
- [25] G. N. Kousalya, M. Rajiv Gandhi, and S. Meenakshi, “Sorption of chromium (VI) using modified forms of chitosan beads,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 47, no. 2, pp. 308-15, Aug. 2010.
- [26] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, and J. Serarols, “Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes,” *Water Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 992-1002, Feb. 2004.
- [27] R. O. Cañizares-Villanueva, “Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana,” *Rev. Latinoam. Microbiol.*, vol. 42, pp. 131-143, 2000.
- [28] K. Chojnacka, “Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications,” *Environ. Int.*, vol. 36, no. 3, pp. 299-307, Apr. 2010.
- [29] I. Acosta Rodríguez, J. F. Cárdenas González, and V. M. Martínez Juárez, “El uso de diferentes biomasa para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados,” *Ide@s CONCYTEG*, vol. 7, no. 85, pp. 911-922, 2012.
- [30] E. D. Reyes, C. F. Cerino, and M. A. Suárez, “Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa,” *Ingenierías*, vol. IX, no. 31, pp. 59-64, 2006.
- [31] R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, and M. C. Chattopadhyaya, “Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 239-259, Mar. 2014.
- [32] C. Escudero, “Valorisation of industrial wastes for the removal of metals and arsenic from aqueous effluents,” Universitat de Girona, 2009.
- [33] J. Plaza Cazón, “Remoción de metales pesados empleando algas marinas,” Universidad Nacional de La Plata, 2012.
- [34] C. A. J. Appelo and D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, Second Edi. CRC Press, 2005, p. 683.
- [35] L. I. Agouborde, “Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales,” Universidad de la Frontera, 2008.
- [36] I. Tuñón, “Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea,” 2009.
- [37] N. Kuyucak and B. Volesky, “Accumulation of cobalt by marine alga,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 33, no. 7, pp. 809-14, Feb. 1989.
- [38] L. E. Garcés Jaraba and S. C. Coavas Romero, “Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr(VI) en aguas residuales,” Universidad de Cartagena, 2012.
- [39] P. Miretzky and A. F. Cirelli, “Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1-3, pp. 1-19, Aug. 2010.
- [40] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 104, pp. 679-86, Jan. 2012.
- [41] M. D. Meitei and M. N. V. Prasad, “Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 200-207, Sep. 2013.
- [42] X. Xiao, S. Luo, G. Zeng, W. Wei, Y. Wan, L. Chen, H. Guo, Z. Cao, L. Yang, J. Chen, and Q. Xi, “Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1668-74, Mar. 2010.
- [43] D. Park, S.-R. Lim, Y.-S. Yun, and J. M. Park, “Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction,” *Chemosphere*, vol. 70, no. 2, pp. 298-305, Dec. 2007.
- [44] J. C. Muñoz Carpio, “Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja ‘*Citrus cinensis*’ pretratada,”

- Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2007.
- [45] C. Lavado Meza, M. del R. Sun Kou, and N. Recuay Arana, "Remoción de cromo (VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 78, no. 1, pp. 14-26, 2012.
- [46] ATSDR, "Resumen de Salud Pública, Cinc," Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, Atlanta, GA, 2005.
- [47] A. S. Luna, A. L. H. Costa, A. C. A. da Costa, and C. A. Henriques, "Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5104-11, Jul. 2010.
- [48] ATSDR, "Resumen de Salud Pública, Cadmio," Atlanta, GA, 2012.
- [49] A. Sari and M. Tuzen, "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2-3, pp. 448-54, Sep. 2008.
- [50] M. Ajmal, R. Ali Khan Rao, S. Anwar, J. Ahmad, and R. Ahmad, "Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 86, no. 2, pp. 147-149, Jan. 2003.
- [51] E. Quiñones, C. Tejada, C. Arcia, and V. Ruiz, "Remoción de plomo y níquel en soluciones acuosas usando biomasa lignocelulósicas: una revisión," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 16, no. 2, pp. 479-489, 2013.
- [52] UNEP, "Guide for reducing major uses and releases of mercury," Geneva, 2006.
- [53] M. Gaioli, D. Amoedo, and D. González, "Impacto del mercurio sobre la salud humana y el ambiente," *Arch. Argent. Pediatr.*, vol. 110, no. 3, pp. 259-264, 2012.
- [54] N. A. Cuizano, B. P. Llanos, and A. E. Navarro, "Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte 1 - Compuestos fenólicos," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 75, no. 4, pp. 488-494, 2009.
- [55] ATSDR, "Níquel," Atlanta, GA, 2005.
- [56] G. Xiao, X. Zhang, H. Su, and T. Tan, "Plate column biosorption of Cu(II) on membrane-type biosorbent (MBS) of *Penicillium* biomass: optimization using statistical design methods," *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 490-8, 2013.
- [57] S. Bhuvaneshwari and V. Sivasubramonian, "Comparative studies for chitosan yield and chelating ability of *Aspergillus niger* and *Rhizopus oryzae*," *Indian J. Biotechnol.*, vol. 12, pp. 429-431, 2013.
- [58] A. B. P. Marín, J. F. Ortuño, M. I. Aguilar, V. F. Meseguer, J. Sáez, and M. Lloréns, "Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste," *Biochem. Eng. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 2-6, Dec. 2010.
- [59] I. Acosta Rodríguez, V. M. Martínez-Juárez, J. F. Cárdenas-González, and M. de G. Moctezuma-Zárate, "Biosorption of Arsenic (III) from Aqueous Solutions by Modified Fungal Biomass of *Paecilomyces* sp.," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2013, p. 376780, Jan. 2013.
- [60] J.-S. Kwon, S.-T. Yun, J.-H. Lee, S.-O. Kim, and H. Y. Jo, "Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1-3, pp. 307-13, Feb. 2010.
- [61] K. Selvi, S. Pattabhi, and K. Kadirvelu, "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon," *Bioresour. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 87-89, Oct. 2001.
- [62] E. Pehlivan, T. Altun, and Ş. Parlayici, "Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution," *Food Chem.*, vol. 135, no. 4, pp. 2229-34, Dec. 2012.
- [63] C. M. Futralan, C.-C. Kan, M. L. Dalida, K.-J. Hsien, C. Pascua, and M.-W. Wan, "Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 528-536, Jan. 2011.
- [64] R. Laus and V. T. de Fávère, "Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 8769-76, Oct. 2011.
- [65] A. F. Cardona-Gutiérrez, D. D. Cabañas-Vargas, and A. Zepeda-Pedreguera, "Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb(II) y Zn(II)," *Ingeniería*, vol. 17, no. 1, pp. 1-9, 2013.
- [66] T. Depci, A. R. Kul, and Y. Önal, "Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 200-202, pp. 224-236, Aug. 2012.
- [67] J. A. Garzón Santamaría and L. A. González López, "Adsorción de Cr(VI) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja," Universidad de Cartagena, 2012.
- [68] T. S. Anirudhan and S. S. Sreekumari, "Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 23, no. 12, pp. 1989-98, Jan. 2011.
- [69] A. E. Navarro, H. J. Maldonado, K. Campos, and K. P. Ramos, "Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: Cationes divalentes y

- superficies activas,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 7, no. 2, pp. 113-126, 2006.
- [70] D. Y. Pratt, L. D. Wilson, and J. A. Kozinski, “Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 395, pp. 205-11, Apr. 2013.
- [71] K. Kawai, A. Hayashi, H. Kikuchi, and S. Yokoyama, “Desorption properties of heavy metals from cement hydrates in various chloride solutions,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 67, pp. 55-60, Sep. 2014.
- [72] B. Zhu, T. Fan, and D. Zhang, “Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1-2, pp. 300-8, May 2008.
- [73] S. Pitsari, E. Tsoufakis, and M. Loizidou, “Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid,” *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 18-30, May 2013.
- [74] B. Fonseca, H. Figueiredo, J. Rodrigues, A. Queiroz, and T. Tavares, “Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study,” *Geoderma*, vol. 164, no. 3-4, pp. 232-237, Sep. 2011.
- [75] S. Babel and T. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1-3, pp. 219-243, Feb. 2003.
- [76] P. Wu and Y. Zhou, “Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: a porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2-3, pp. 674-80, Sep. 2009.
- [77] S. Mohan and R. Gandhimathi, “Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1-3, pp. 351-9, Sep. 2009.
- [78] M. Arnaiz Pérez, “Valorización de rapa como bioadsorbente para la eliminación de plomo de efluentes acuosos,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- [79] J. He and J. P. Chen, “A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 67-78, May 2014.
- [80] M. Chávez-Sifontes and M. E. Domine, “Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 4, pp. 15-46, 2013.
- [81] A. L. Galant, W. W. Widmer, G. A. Luzio, and R. G. Cameron, “Characterization of molecular structural changes in pectin during juice cloud destabilization in frozen concentrated orange juice,” *Food Hydrocoll.*, vol. 41, pp. 10-18, Dec. 2014.
- [82] A. Robledo, C. N. Aguilar, and J. C. Montañez, “Uso del olote de maíz como sustrato microbiano para la obtención de xilanasas,” *Acta Química Mex.*, vol. 4, no. 7, 2012.
- [83] F. Xu, Y.-C. Shi, and D. Wang, “X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 2, pp. 904-17, May 2013.
- [84] F. Ysambertt, N. Delgado, T. González, B. Bravo, G. Chávez, N. Márquez, and M. Infante, “Reacciones de esterificación-sulfonación asistidas por microondas de ligninas kraft: Influencia de los cambios estructurales sobre la tensión superficial,” *Ciencia*, vol. 17, no. 3, pp. 255-265, 2009.
- [85] N. J. Tapia, J. C. Muñoz, F. Torres, and A. Yarango, “Biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja, Citrus cinesis, modificada,” *Rev. Peru. Química e Ing. Química*, vol. 5, no. 2, pp. 39-44, 2003.
- [86] O. Karnitz, L. V. A. Gurgel, J. C. P. de Melo, V. R. Botaro, T. M. S. Melo, R. P. de Freitas Gil, and L. F. Gil, “Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 6, pp. 1291-7, Apr. 2007.
- [87] P. Tapia, M. Santander, O. Pávez, L. Valderrama, D. Guzmán, and L. Romero, “Biosorción de iones cobre con biomasa de algas y orujos deshidratados,” *Rev. Metal.*, vol. 47, no. 1, pp. 15-28, 2011.
- [88] A.-H. Chen and S.-M. Chen, “Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2-3, pp. 1111-21, Dec. 2009.
- [89] A. Javid, R. Bajwa, and T. Manzoor, “Biosorption of heavy metals by pretreated biomass of *Aspergillus niger*,” *Pakistan J. Bot.*, vol. 43, no. 1, pp. 419-425, 2011.
- [90] C. G. Dávila and P. Bonilla, “Optimización del Proceso de Adsorción de Plomo con Quitosano Modificado para ser Utilizado en el Tratamiento de Aguas,” *Química Cent.*, vol. 2, no. 1, pp. 19-24, 2011.
- [91] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38-70, Jan. 2005.
- [92] T. Altun and E. Pehlivan, “Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells,” *Food Chem.*, vol. 132, no. 2, pp. 693-700, May 2012.
- [93] M. E. Argun and S. Dursun, “Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents,” *J. Int. Environ. Appl. Sci.*, vol. 1, no. 1-2, pp. 27-40, 2006.
- [94] L. N. H. Arakaki, V. L. S. A. Filha, A. F. S. Germano, S. S. G. Santos, M. G. Fonseca, K. S. Sousa, J. G. P. Espínola, and T. Arakaki, “Sílica

- gel modified with ethylenediamine and succinic acid-adsorption and calorimetry of cations in aqueous solution,” *Thermochim. Acta*, vol. 556, pp. 34-40, Mar. 2013.
- [95] N. Cai and P. Larese-Casanova, “Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: a comparative study with granular activated carbon and multiwalled carbon nanotubes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 426, pp. 152-61, Jul. 2014.
- [96] M. A. Barakat, “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater,” *Arab. J. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 361-377, Oct. 2011.
- [97] C. Tejada Tovar, A. Villabona Ortiz, and E. Ruiz Paternina, “Remoción de Pb(II), Ni(II) y Cr(VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente,” *Prospectiva*, vol. 12, no. 2, pp. 7-17, 2014.