

ELUCIDACION DEL EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE BIOPOLÍMEROS NATURALES: CATIONES DIVALENTES Y SUPERFICIES ACTIVAS

Abel E. Navarro^{1,2,}, Karim P. Ramos¹, Karol Campos¹, Holger J. Maldonado^{1,3}*

¹⁾ Universidad Peruana Cayetano Heredia, Departamento de Química, Avda. Honorio Delgado 430, Urbanización Ingeniería, Lima 31, Perú. Correo electrónico: *aen234@nyu.edu

²⁾ New York University, Department of Chemistry 100 Washington Square East, Room 1001, New York, N. Y., 10003, USA

³⁾ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Escuela de Graduados, Departamento de Química e Ingeniería Química, Avda. Venezuela s/n. Lima 1, Perú

RESUMEN

El efecto del pH en el proceso de biosorción de metales pesados es evaluado desde dos puntos de vista: en el ion metálico, mediante el uso de cationes divalentes y en la superficie del adsorbente, mediante el uso de diversos biopolímeros naturales en la biosorción de un mismo metal. Los resultados, muestran un fuerte efecto del pH en la química acuosa del catión metálico dominada por aquo e hidroxocomplejos, la cual es condicionada por la propia acidez del catión. Los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente característicos de los biopolímeros también están sujetos al efecto del pH debido a la competencia con iones intercambiables (H_3O^+) por los centros activos ionizables. Experimentalmente se comprueba la preferencia de los biosorbentes estudiados por el ion Cd^{+2} frente al ion Zn^{+2} , siendo el alga *Lessonia trabeculata*, rica en polialginatos, en sus ambas formas, reticulada y sin reticular, quien reporta la mayor capacidad de adsorción ($q = 260,5$ mg/g). Se propone que la acidez del catión y de los grupos funcionales del adsorbente son los responsables de la selectividad y eficiencia del proceso.

Palabras claves: Adsorción, biosorbentes, pH, polialginatos, Alga *Lessonia trabeculata*, cinc, cadmio.

INTRODUCCION

La continua descarga de relaves mineros a fuentes acuíferas es aún un problema de nivel mundial en espera de solución¹. Diversos metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de la industria metal-mecánica, curtiembre, fotográfica, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental, sobrepasando en muchos casos los valores máximos permisibles por legislaciones internacionales².

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho, entre las cuales destacan: filtración, electro-deposición, resinas de intercambio iónico, osmosis, micro-precipitación, etc. obteniendo satisfactorios resultados. Desafortunadamente, dichos métodos no encuentran efectividad antes bajas concentraciones de metales pesados en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a esas condiciones³⁻⁵.

Los metales cinc y cadmio han sido siempre vinculados, debido a su fuente natural. La extracción de cinc arrastra generalmente menas de cadmio que son encontradas como impurezas constituyendo una fuente de contaminación de ambos metales⁶. Si bien el cinc no es altamente tóxico, por considerarse un elemento esencial para animales y humanos y por ser necesario para el regular funcionamiento de sistemas enzimáticos, sin embargo se han encontrado efectos adversos en la morfología de peces expuestos a concentraciones de cinc por encima de los valores recomendados así como efectos carcinogénicos en humanos que han consumido grandes cantidades de cinc⁷. Por otro lado, la toxicidad de cadmio es ampliamente conocida por la destrucción de sitios enzimáticos activos y alteraciones del sistema nervioso en seres humanos, incluso a bajas concentraciones. La alta capacidad de biocentración de cadmio en los seres vivos pone en peligro a la especie humana caracterizada por su consumo de vegetales y animales inferiores⁸.

En la última década, la biosorción ha surgido como solución tentativa ante la contaminación latente por metales pesados. Biomasa inerte ha sido utilizada con éxito en la eliminación de metales tóxicos y de alta ley de soluciones acuosas, incluyendo bacterias, hongos, algas y plantas mayores^{9,10}; como se muestra en la Tabla 1. Dichos

biosorbentes usados son de bajo costo, ambientalmente benignos y exhiben cierta selectividad por los metales pesados antes las demás especies iónicas.

La capacidad de biosorción de estas biomazas se debe a la potencial cantidad de compuestos orgánicos capaces de secuestrar y/o intercambiar iones metálicos, entre los cuales destacan, polialginatos, péptidoglucanos, polisacáridos, glicoproteínas, fucanoides, compuestos heterocíclicos, flavonoides, etc^{17,28}, en los cuales los centros atrayentes de cationes son los grupos funcionales amino, hidroxilo, carboxilato, fosfato, sulfhidrilos, etc. conocidos por su potencial nucleófilo.

Tabla 1. Biomazas de desecho usadas para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas.

<i>Biosorbente</i>	<i>Biopolímero involucrado</i>	<i>Metal</i>	<i>Ref.</i>
<i>Sargassum sp.</i> (alga)	Polialginatos	Ni ⁺²	11
		Cd ⁺²	12
		Cu ⁺²	13
<i>Spirulina sp.</i>	Polialginatos, fucanos,	Cr ⁺³ , Cd ⁺² , Cu ⁺²	14
<i>Saccharomyces c.</i> (levadura)	péptidoglucanos	Ni ⁺²	15
		Cd ⁺²	16
		Au ⁺³	17
		Pb ⁺² , Ni ⁺² , Cr ⁺⁶	18
<i>Lentinus edodes</i> (hongo)	Polisacáridos, lentinano	Cd ⁺²	19, 20
<i>Ascophyllum nodosum</i> (alga)	Polialginatos	Cd ⁺²	21
<i>Enterobacter cloacae</i> (bacteria marina)	Exopolisacárido	Cd ⁺² , Co ⁺² , Hg ⁺² , Cu ⁺²	22
<i>Manihot sculenta</i> (planta superior)	Celulosa	Zn ⁺² , Cd ⁺²	6
<i>Sphaerotilus natans</i> (bacteria)	Celulosa, glucanos	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺²	23
<i>Fontinalis antipirética</i> (musgo)	Fitoquelatinas	Zn ⁺² , Cd ⁺²	24
<i>Funalia trogii</i> (hongo inmovilizado)	Alginato-quitosano	Zn ⁺² , Hg ⁺² , Cd ⁺²	25
<i>Mucor rouxii</i> (hongo)	Quitosano, polisacáridos	Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ni ⁺²	26
<i>Oryza sativa</i> (planta superior)	Ligninas, celulosa	Zn ⁺² , Cd ⁺² , Pb ⁺² , Al ⁺³ , Cu ⁺²	27

El efecto del pH ha sido ampliamente estudiado para varios sistemas, reconociendo su fuerte influencia en el proceso de biosorción^{23, 29}, lamentablemente la información aun ha sido muy resumida, quedando remanentes numerosas interrogantes sobre la relación del catión metálico y la superficie activa del biosorbente. Para tal efecto se propuso como objetivo de este trabajo, el evaluar diversos biosorbentes con diferentes grupos funcionales activos ante dos diferentes iones metálicos divalentes para analizar el

rol del pH que condiciona la eficiente interacción entre el catión metálico y la superficie polar y/o cargada del adsorbente.

PARTE EXPERIMENTAL

Soluciones. Se usó nitrato de cadmio (II) tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de J.T. Baker y sulfato de cinc (II) heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de Riedel-de-Haën, ambas de grado analítico. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada, purificada por ósmosis reversa mediante el equipo Barnstead/Thermolyne (Dubuque, IA) D2714, el cual proporciona agua con una conductividad de 18 MO. EL pH de las soluciones fue ajustado a pH entre 2 y 6 usando soluciones 1M de ácido nítrico o hidróxido de sodio, controlado por un pH metro Chem-Cadet 5986-25 Pamer.

Biomasa. Los biosorbentes usados en el presente estudio fueron: levadura *Saccharomyces cerevisiae*, algas *Ascophyllum nodosum* y *Lessonia trabeculata*, hongo *Lentinus edodes*, cascarilla de arroz *Oryza sativa* y coronta de maíz blanco *Zea mays*; provenientes de desechos biológicos inertes y poliglucosamina (quitosano) de capazón de crustáceos (Aber Tech., Plouvien, France) con un 87% de grado de desacetilación. Todos los biosorbentes fueron lavados vigorosamente con agua desionizada, secados en una estufa a 60 °C y almacenados en un desecador hasta su respectivo uso y/o pretratamiento. Los biosorbentes secos, fueron molidos y tamizados hasta alcanzar un diámetro de partícula < 75 µm.

Modificación Química de los Biosorbentes

Reticulación con Glutaraldehído. Basados en la reacción de Schiff, el grupo amino de dos diferentes cadenas de poliglucosamina se unen covalentemente a los dos grupos aldehído del reticulante, catalizado por el medio ácido de la solución. El procedimiento experimental ha sido previamente realizado por nuestro laboratorio³⁰, el cual considera 5 gramos de quitosano en polvo y 75 mL de una solución al 2,5% de

glutaraldehído (1,45 moles de grupos amino/mol de glutaraldehído en un matraz de Erlenmeyer de 125 mL. El matraz es agitado por 24 horas a 250 rpm de agitación orbital (Bigbill Digital, Thermolyne). El producto de reacción fue lavado vigorosamente con agua desionizada con el fin de remover cualquier exceso de reticulante. El filtrado fue descartado y el quitosano reticulado fue secado a temperatura ambiente, siendo almacenado luego en un desecador hasta su uso.

Reticulación con Cloruro de Calcio. La capacidad de los polialginatos de la superficie de las algas de intercambiar iones calcio por medio de la liberación de iones sodio, potasio e hidronio, permite mejorar sus propiedades físicas y mecánicas mediante el entrecruzamiento de cadenas de polialginato. Se mezcló 5 gramos de alga *Lessonia trabeculata* en polvo y 165 mL de una solución 0,3M de cloruro de calcio (relación biosorbente/reticulante: 3% P/V) en un matraz de erlenmeyer y agitado durante 24 horas a 250 rpm de agitación orbital. El producto fue lavado vigorosamente con agua desionizada con el fin de remover cualquier exceso de reticulante. El filtrado fue descartado y el alga reticulada fue secada a temperatura ambiente, siendo almacenado luego en un desecador hasta su uso.

Pruebas de Biosorción

Efecto del pH en cationes divalentes. Se llevaron a cabo experimentos *batch* con dos cationes metálicos divalentes usando los mismos biosorbentes a los pH indicados. Se puso en contacto 20 mg de adsorbente con 200 mL de solución del metal de concentración inicial de 100 ppm de iones Zn^{+2} y Cd^{+2} , respectivamente a temperatura ambiente. Las muestras por duplicado fueron sometidas bajo agitación orbital de 250 rpm durante 24 horas. Luego de alcanzar el equilibrio, se filtró las muestras en papel Whatman N°42 y se midió el contenido residual del catión metálico en el sobrenadante mediante un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama (Perkin Elmer 3110).

Efecto del pH en la superficie del biosorbente. Se utilizaron diversos biosorbentes ante el mismo catión metálico en experimentos *batch* a los pH indicados. Se mezcló 20 mg de biosorbente en 200 mL de solución de 100 ppm de iones Cd^{+2} a

temperatura ambiente. Las muestras fueron evaluadas por duplicado y sometidas por 24 horas a agitación orbital de 250 rpm. Las muestras fueron filtradas y analizadas como en el ítem anterior.

Evaluación de Datos. La capacidad de adsorción de los biosorbentes, q , es obtenido mediante la ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio, como indica la ecuación (1)

$$q = \frac{V \times (c_0 - c_{eq})}{m} \quad (1)$$

donde q es la capacidad de adsorción, mg/g, C_{eq} la concentración del adsorbato en el equilibrio en mg/L, C_0 la concentración inicial del adsorbato en mg/L, g es la masa de adsorbente en g y V corresponde al volumen de la solución en L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adsorción de metales pesados por biopolímeros es fuertemente influenciada por el pH del medio. Dicho efecto es a nivel de la disponibilidad de iones metálicos en su forma adsorbible en solución y a nivel de la activación de grupos funcionales (potenciales centros de adsorción) en la superficie del adsorbente. Se evaluaron ambos efectos por separado, usando dos cationes divalentes y diversos biosorbentes.

Cationes Divalentes. La formación de aquo e hidroxocomplejos de metales en solución acuosa, condiciona la especie química en la cual el catión se encuentra presente²³. Dicho comportamiento es regulado por el pH, entendido como el equilibrio de los iones hidronio e oxhidrilo en solución; de tal forma que proporciona los ligandos a los que estará unido el ion metálico.

Para el presente estudio, se seleccionaron dos cationes del mismo grupo de la tabla periódica (Cd y Zn), de carga (+2) con baja tendencia de experimentar reacciones de óxido-reducción, con el fin de eliminar interferencias que no fueran atribuidas

exclusivamente al pH. La Tabla 2 muestra los resultados del efecto del pH ante los citados cationes, los cuales pueden analizarse desde 3 puntos de vista: i) superioridad del ion cadmio frente al ion cinc como adsorbato, ii) heterogeneidad en la diferencia de adsorción de los cationes y iii) efecto del pH y la química acuosa del ion metálico.

(i) La superioridad del ion cadmio frente al ion cinc a iguales condiciones ha sido demostrada previamente^{9, 24, 25}. Dicha superioridad es explicable en base al concepto de acidez de Lewis, definida como la relación masa: carga de determinado catión. Poseer una gran masa involucra tener un volumen adecuado que genera una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, permitiendo una alta polarizabilidad dentro del ion que minimiza las repulsiones electrón-electrón entre adsorbente y adsorbato. En otras palabras, si tenemos cationes isovalentes, el ion de mayor peso atómico será mejor y más eficientemente adsorbido en comparación de los demás debido a su acidez y su interacción con el adsorbente será favorecida. Esta hipótesis ha sido corroborada por estudios anteriores^{23, 31},

(ii) La heterogeneidad de las diferencias en adsorción pueden atribuirse a la sensibilidad del adsorbente frente al pH para la sorción. Dado es el caso del alga *Ascophyllum nodosum*, donde los polialginatos (polianiones) son fuertemente influenciados por el pH y responden con mayor intensidad dicha alteración. En cambio los grupos funcionales polares no cargados como los que están presentes en los demás adsorbentes perciben la alteración pero no en la misma intensidad que los demás grupos cargados. Este efecto será analizado en más detalle, y

(iii) La química acuosa del ion metálico es el rol más importante que desempeña el pH en la adsorción de iones metálicos²³. Los metales de transición, entre los cuales se encuentran la mayoría de los metales pesados, se caracterizan por su habilidad en la formación de complejos de coordinación con ligandos que poseen pares de electrones libres, en busca de la estabilización de sus vacantes o parcialmente llenos orbitales d. La molécula de agua es catalogada como un excelente ligando^{32, 33} y la formación de acuocomplejos con cationes metálicos en solución acuosa es inevitable. A mayor número de ligandos rodeando un catión metálico, mayor será su radio iónico y volumen, convirtiendo al catión en una especie estéricamente impedida para una eficiente interacción con la superficie del adsorbente. La formación de complejos con el agua es

regulada por el pH, ya que a altos valores de pH, la concentración de iones oxhidrilo aumenta en la solución y es capaz de formar hidroxocomplejos, los cuales no sólo aumentan el volumen del catión sino que disminuyen su carga neta, disminuyendo también su afinidad con el adsorbente.

Tabla 2. Efecto del pH en la capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de cationes divalentes.

pH	<i>Ascophyllum nodosum</i>		<i>Coronta de maíz blanco</i>		<i>Lentinus edodes</i>		<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	
	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}	Zn^{+2}
2	29,34	7,13	28,05	5,93	36,00	15,50	40,00	2,38
3	89,61	17,43	65,40	15,00	83,00	19,69	80,00	45,50
4	213,79	61,08	90,67	22,58	166,50	83,50	135,00	63,50
5	248,23	11,58	103,96	25,43	147,09	108,88	195,00	84,38
6	151,74	13,18	80,21	1,95	125,30	71,88	165,00	107,00

Mediante estudios de especiación¹ química en soluciones acuosas, ha sido demostrado³⁴ que el ion cinc se mantiene en su forma Zn^{+2} como especie predominante hasta pH 5, en el cual la especie $\text{Zn}(\text{OH})^+$ aparece como nueva especie emergente. Estos datos esta en perfecto acuerdo con los resultados experimentales mostrados en la Tabla 2, donde la máxima capacidad de adsorción de Zn se registra generalmente a pH 5 a excepción de la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, quien muestra capacidades de adsorción despreciables por encima de 6 (datos no mostrados), denotando la preferencia del adsorbente al ion Zn^{+2} frente al hidroxocomplejo $\text{Zn}(\text{OH})^+$. Se deduce por lo tanto que el adsorbente prefiere cationes de mayor carga positiva y que no presenten impedimento estérico. Esta hipótesis es verificada por el ion cadmio, el cual, según estudios previos⁸, se encuentra bajo su forma Cd^{+2} a pH menores de 5,5, pH al cual aparece el hidroxocomplejo $\text{Cd}(\text{OH})^+$ como catión primordial. La química en solución acuosa de estos metales se vuelve más complicada en presencia de de otros ligandos e incluso de otros cationes³⁵⁻³⁷.

¹ La especiación química consiste en la coexistencia de diversos iones complejos (hidroxo o aquocomplejos) como resultado de la reacción del ion metálico con los demás iones o moléculas presentes en la solución (por ejemplo, OH^- , H_2O , etc.).

Superficies Activas. La presencia de grupos funcionales como amino, hidroxil, carboxílico, sulfhidrilo y fosfato ha sido demostrada en numerosos biosorbentes usados en la actualidad^{44, 45}. Estos grupos funcionales se comportan como ácidos débiles en solución acuosa y son fuertemente afectados por el pH del medio. Los resultados mostrados en la Tabla 3, reflejan el comportamiento de diferentes superficies de adsorbentes frente al mismo catión metálico. Estas diferencias son las que identifican a cada biosorbente con determinado ion metálico, tornándolos altamente selectivos frente a otros cationes. La capacidad de adsorción de los biosorbentes estudiados no puede ser atribuida a un único grupo funcional, pero entre ellos existe uno que posee mayor afinidad con el ion metálico⁴⁶.

De la misma tabla se denota claramente que todos los adsorbentes presentan su mayor capacidad de adsorción a pH menores de 6, esto se explica por el efecto del pH en la especiación química del ion en solución acuosa. Asimismo, se observa que la capacidad de adsorción decae grandemente a pH bajos. Si bien el ion cadmio está bajo su forma Cd^{+2} a $\text{pH} > 6$, también es cierto que a pH bajos, la concentración de iones hidronio (H_3O^+) aumenta y compite con el catión metálico por los sitios activos, favorecido por su alta movilidad iónica. También se puede observar el particular comportamiento del alga *Lessonia trabeculata* la cual presenta su máxima capacidad de adsorción a pH 4, lo cual es explicado por la presencia de grupos funcionales ácidos como fucanoides y alginatos, cuyas constantes de ionización (pK_a) están en los rangos de 1 a 2,5 y 3,5 a 5, respectivamente^{37, 41}. Debido a su alta acidez, estos grupos se encuentran desprotonados incluso a bajos pH y son capaces de adsorber eficientemente al ion cadmio, el cual se encuentra bajo su forma libre. El objetivo de la reticulación del alga *Lessonia trabeculata* fue la de inducir una previa desprotonación de los grupos ácidos de la superficie del adsorbente (ácidos polialgínicos y fucanoides) mediante el entrecruzamiento de las cadenas polialgínicas con iones calcio, para luego, mediante un mecanismo de intercambio iónico, desplazar a los iones calcio adsorbidos, por el catión metálico. Como era de esperarse, el alga reticulada presente una máxima capacidad de adsorción a un pH menor que el alga no reticulada, debido al previo desplazamiento de iones hidronio, los cuales son los principales competidores, por iones calcio; seguida por

una rápida y espontánea sustitución de iones calcio por cadmio, este último comportamiento ha sido encontrado en sistemas biológicos³².

Tabla 3. Efecto del pH en la superficie y centros activos de los biosorbentes, expresados en capacidad de adsorción (mg.g⁻¹).

pH	Biosorbentes				
	Quitosano	Quitosano Reticulado	<i>Lessonia trabeculata</i>	<i>Lessonia trabeculata</i> Reticulada	Cascarilla de Arroz
2	40,0	33,0	22,4	41,4	13,2
3	70,0	40,0	101,7	260,5	24,6
4	105,0	65,0	234,4	231,5	58,4
5	125,0	98,0	189,6	211,2	44,3
6	120,0	55,0	148,3	134,5	21,6

El biopolímero quitosano es un polisacárido derivado de la hidrólisis del compuesto conocido comúnmente como quitina (N-acetilglucosamina), resultando un polisacárido formado por unidades de glucosamina. El quitosano es soluble en medio ácido, por lo cual debe ser modificado por reticulación con glutaraldehído para hacerlo resistente a bajos pH. La desventaja del método es el sacrificio de grupos amino del quitosano para llevar a cabo el entrecruzamiento (formación de iminas)³⁰. Justamente, son los grupos aminos, los responsables de la capacidad de adsorción del quitosano. En otras palabras, la reticulación con glutaraldehído mejora las propiedades físicas y mecánicas del quitosano frente a medios ácidos, pero disminuye el número de centros activos de su superficie. Los resultados, verifican la hipótesis, resultando en una mayor capacidad de adsorción para el quitosano sobre el quitosano reticulado. Por otro lado, ambos quitosanos, reportan similares pH óptimos (pH = 5) y esto se debe al efecto del pH tanto en el adsorbente como en el adsorbato, ya que a pH bajo, los grupos del amino del quitosano se encuentran protonados bajo la forma de sales de amonio cuaternario y las fuerzas de repulsión del catión aumentan, impidiendo la adsorción, por otro lado, la capacidad no sobrepasa el valor de 6, ya que a pH mayores, aparece el ion cadmio en su

forma de hidroxocomplejo en solución, el cual posee un mayor volumen y menor carga positiva.

Finalmente, la cascarilla de arroz reporta la menor capacidad de adsorción entre los biosorbentes estudiados, lo cual refleja la pobreza de grupos funcionales aptos para la adsorción. Estudios previos²⁷ han caracterizado este biosorbente por técnicas infrarrojas y ¹³C NMR, llegando a la conclusión que los compuestos predominantes son ligninas y celulosa, cuyo grupo funcional hidroxilo (-OH), de acuerdo de tablas de constante de estabilidad de complejación, presenta baja afinidad con el ion cadmio como ligando⁸ a diferencia de los grupos amino y carboxilo, donde la afinidad es mucho mas alta. Asimismo, la despreciable capacidad de adsorción a bajos pH de la cascarilla de arroz, puede verse atribuida a la inestabilidad de los polisacáridos en medio ácido.

CONCLUSIONES

El material propuesto es una excelente herramienta, útil para el entendimiento del efecto del pH en el proceso de biosorción de metales pesados y promueve el uso coherente de biopolímeros naturales presentes en biomasa de desecho para la adsorción selectiva a los mismos. La evaluación del efecto del pH con respecto al adsorbato, por medio de cationes divalentes, elucida la gran complejidad de la química acuosa de los iones metálicos, cuya especie química predominante, depende fuertemente de la acidez del medio; sin dejar de lado la importancia de la acidez del catión, necesaria para competir con otros iones por los sitios activos en la superficie del adsorbente. El efecto del pH también fue analizado desde el punto de vista del adsorbente, mediante la activación de los grupos funcionales presentes en la superficie. La química característica de cada grupo funcional modula su capacidad para atraer metales pesados de acuerdo a la acidez del medio.

De los resultados experimentales se concluye la preferencia de los biosorbentes estudiados, por el ion cadmio sobre el ion zinc a iguales condiciones, siendo la acidez del ion cadmio, la responsable de esta diferencia. Asimismo, el alga *Lessonia trabeculata* reticulada y sin reticular fueron los mejores adsorbentes el ion cadmio, gracias a la alta afinidad de sus grupos carboxilos de polialginatos, por el contrario, la cascarilla de arroz

muestra una pobre afinidad por el ion cadmio debido a la débil interacción del grupo hidroxilo de celulosa y ligninas con el catión.

Finalmente, queda demostrado que la reticulación de quitosano con glutaraldehído mejora las propiedades físicas y mecánicas del adsorbente, pero disminuye el número de centros activos. En cambio la reticulación de algas con cloruro de calcio, incrementa la capacidad de adsorción mediante el desplazamiento de iones hidronio de los centros activos por calcio y el posterior intercambio por el ion cadmio.

Agradecimientos. El presente estudio se realizó gracias al Convenio Franco-Peruano “Raúl Porras Barrenechea” suscrito entre la École des Mines de Alés y la UPCH. Los autores deseamos agradecer al Laboratorio de Biosorción y Productos Naturales del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía de la UPCH y al Convenio Franco-Peruano “Raúl Porras Barrenechea” por su apoyo a la presente investigación. Asimismo deseamos agradecer la colaboración de Bertha Llanos, Sabino Márquez, Teresa Marchino y Úrsula Reyes en la elaboración de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Vieira, B. Volesky, *Internatl Microbiol.*, **3**, (17-24, 2000).
2. J. Rubio, I. Schneider, W. Aliaga, *Proc III Int. Conf. on Cleaning Tech. for the Mining Ind.*, (85-98, 1996).
3. F. Veglio, F. Beolchini y M. Prisciandaro, *Water Res.*, **37**, (4895-4903, 2003).
4. J.C.Y. Ng, W. Cheung y G. McKay., *Chemosphere*, **52**, (1021-30, 2003).
5. R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S.J. Davarpanah, S. Sepehr, *J. Hazard. Mater.*, **B92**, (253-262, 2002).
6. M. Horsfall Jr, A. Abia, *Water Res.*, **37**, (4913-23, 2003).
7. C.K. Jain, D.C. Singhal, M.K. Sharma, *J. Hazard. Mater.*, **B114**, (231-9, 2004)
8. The World Health Organization “Cadmium, Environmental Aspects”, Finlandia, **1992**, WHO.
9. S.R. Shukla, R.S. Pai, *Sep. Pur. Technol.*, **43**, (1-8, 2005).
10. M.N. Prasad, H. Freitas, *Environ. Pollut.*, **110**, (277-83, 2000).
11. S. Kalyani, P.S. Rao, A. Krishnaiah., *Chemosphere*, **57**, (1225-9, 2004).
12. S. Schiewer y B. Volesky., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, (2478-85, 1997).

13. W.M. Antunes, A.S. Luna, C.A. Henriques, A.C. da Costa, *Electr. J. Biotechnol.*, **7-3**, (174-84, 2003)
14. K. Chojnacka, A. Chojnaki y H. Górecka, *Chemosphere*, **59**, (75-84, 2005).
15. V. Padmavathy, P. Vasudevan, S.C. Dhingra, *Chemosphere*, **52**, (1807-17, 2003).
16. P. Vasudevan, V. Padmavathy, S.C. Dhingra, *Bioresour. Technol.*, **89**, (281-7, 2003).
17. Z. Lin, J. Wu, R. Xue, Y. Yang., *Spectrochimica Acta*, **A61**, (761-5, 2005).
18. A. Özery D. Özer, *J. Hazard. Mater.*, **B100**, (219-29, 2003).
19. K. Ramos, A.E. Navarro, L. Chang, H. Maldonado, *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **70-3**, (136-46, 2004).
20. T. Mathialagan, T. Viraraghavan, D.R. Cullimore, *Water Qual. Res. J. Canada*, **38-3**, (499-514, 2003).
21. A.E. Navarro, D. Blanco, B. Llanos, J.A. Flores, H. Maldonado., *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **70-3**, (147-57, 2004).
22. A. Iyer, K. Mody, B. Jha., *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, (340-3, 2005).
23. F. Pagnanelli, A. Esposito, L. Toro, F. Veglio., *Water Res.*, **37**, (627-33, 2003).
24. R.J., Martins, R. Pardo, R.A. Boaventura., *Water Res.*, **38**, (693-9, 2004).
25. M. Arica, G. Bayramoglu, M. Yilmaz, S. Bektas, Ö. Genc., *J. Hazard. Mater.*, **B109**, (191-9, 2004).
26. G. Yan, T. Viraraghavan., *Water Res.*, **37**, (4486-96, 2003).
27. C.R. Texeira, M.A. Zezzi., *Chemosphere*, **54**, (987-95, 2004).
28. F. Pagnanelli, A. Esposito, F. Veglio., *Water Res.*, **36**, (4095-4105, 2002).
29. S. Schiewer, B. Volesky., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, (1863-71, 1997).
30. G. Rojas, J. Silva, J.A. Flores, A. Rodríguez, M. Ly, H. Maldonado., *Sep. Pur. Technol.*, *en prensa*.
31. H. Mohapatra, R. Gupta., *Bioresour. Technol.*, **96**, (1387-98, 2005).
32. E.J. Barán, *Química Bioinorgánica*, España, 1995, Editorial Mc Graw Hill.
33. FA. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, México, 1997, Editorial Limusa.

34. K. Campos, *Selección del mejor biosorbente para la Biosorción de ion Zinc (II): Modelamiento y Cinética*, Tesis para optar el Título de Licenciado en Química, Perú, 2004, UPCH.
35. M. Loukidou, A. Zouboulis, T. Karanpantios, K. Matis, *Colloids and Surfaces*, **A242**, (93-104, 2004).
36. J. Guzmán, I. Saucedo, J. Revilla, R. Navarro, E. Guibal., *Intern. J. Biol. Macromol.*, **33**, (57-65, 2003).
37. P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, (131-141, 2004).
38. E. Guibal, C. Roulph, P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, (2496-2503, 1995).
39. M. Loukidou, K. Matis, A. Zouboulis, M Liakoulou, *Water Res.*, **37**, (4544-4552,2003).
40. C. Moreno-Castilla, M.A. Alvarez-Merino, M.V. López-Ramón, J. Rivera-Utilla, *Langmuir*, **20**, (8142-48,2004).
41. M.E. Romero-González, C.J. Williams, P.H.E. Gardiner, *Environ. Sci Technol.*, **35**, (3025-3030, 2001)