

Uso de biomásas para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo

Biomass use for adsorption of lead, nickel, mercury and chromium

COLCIENCIAS TIPO 3. ARTÍCULO DE REVISIÓN

RECIBIDO: MAYO 13, 2015; ACEPTADO: JUNIO 23, 2015

Candelaria Tejada Tovar, M.Sc
candelariatejada@yahoo.com

Ángel Villabona Ortiz, M.Sc
angelvillabona@yahoo.es

Juan Núñez Zarur
jrzarur@gmail.com

Universidad de Cartagena, Colombia

Resumen

En el presente artículo se realiza una revisión de los adsorbentes de origen orgánico para la remoción de iones metálicos presentes en una solución. Se destacan los subproductos agrícolas por estar altamente disponibles y ser económicos y eficientes; además, sus modificaciones químicas y su conversión a carbón activado son procesos que mejoran sustancialmente la eficiencia en la adsorción de los iones metálicos Pb (II), Hg (II), Ni (II), y Cr (VI), y muestran que la biosorción, aparte de ser un proceso relativamente nuevo, es eficiente en la extracción de contaminantes de efluentes acuosos. Se encontró un amplio rango de biomásas utilizadas que incluyen compuestos a partir de lignocelulosa, aserrín y hongos. El estudio de los trabajos analizados permite concluir que los diferentes tipos de biomásas son útiles para la remoción de metales pesados y que las variables como pH y tamaño de partícula afectan la eficiencia de adsorción, pero que, sin embargo, no se pueden generalizar valores óptimos debido a la selectividad de cada sistema.

Palabras Clave

Metales pesados; modificaciones químicas; subproductos agrícolas.

Abstract

This paper makes a revision of the organic adsorbents that are useful for the removal of metallic ions in solution. Agricultural byproducts are highlighted as they are highly available, cheap and efficient, as well as its chemical modifications and its conversion to activated carbon. These modifications improve the efficiency of absorption of metallic ions such as Pb (II), Hg (II), Ni (II), y Cr (VI), showing that biosorption, besides being a relatively new process, it is efficient for the removal of contaminants from water effluents. It was found a wide range of biomasses from compounds derived from lignocellulose, sawdust and fungus. As a conclusion, it was found that the different kinds of biomasses are useful for the removal of heavy metals. It was also observed that the pH and the particle size affects the efficiency of absorption, however, generalized values could not be proposed because of the selectivity of each system.

Keywords

Heavy metals; chemical modifications; agricultural byproducts.

I. INTRODUCCIÓN

La adsorción se conoce como el proceso en el cual las moléculas se concentran en una capa interfacial. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso es conocido como absorción. El término sorción generalmente es utilizado cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente y no se puede distinguir uno de otro, mientras que si la adsorción de una o varias especies iónicas es acompañada por la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, el proceso se denomina intercambio iónico (Deng & Ting, 2005).

En las industrias se cumple un importante objetivo, controlar la contaminación del agua, lo que se logra reduciendo al mínimo la generación de contaminantes tóxicos, tales como metales pesados, por lo que sus efluentes deben ser tratados antes de su descarga. En estas circunstancias, se requiere de un tratamiento rentable para las aguas residuales contaminadas con metales, ya que las leyes ambientales son cada día más estrictas (Kadirvelu, Senthilkumar, Thamaraiselvi, & Subburam, 2002).

Recientemente, la bioadsorción se ha convertido en un tratamiento alternativo (Chiang et al., 2012). La bioadsorción es un proceso disponible para la eliminación de metales pesados a bajas concentraciones usando materiales económicos. La recuperación rápida de metales y la regeneración de bioadsorbentes son algunas de las principales características de este proceso (Demirbas, 2008), en el cual se da una interacción entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies disueltas a ser adsorbidas. Los materiales que se emplean en este proceso se han denominado como bioadsorbentes (Igwe & Abia, 2009). La superficie de estos materiales presenta varios grupos funcionales como alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxílicos, éter y grupos fenólicos que hacen que estos adsorbentes tengan alta afinidad hacia la unión con metales pesados para su eliminación (Demirbas, 2008; Igwe & Abia, 2009; Sud, Mahajan, & Kaur, 2008; Ahluwalia & Goyal, 2007).

La biosorción tiene ventajas en comparación con las técnicas convencionales (i.e., precipitación química, intercambio iónico, filtración por membranas, coagulación/floculación, tratamiento electroquímico, ozonización, etc.), entre ellas:

- bajo costo del bioadsorbente, ya que a menudo se utiliza abundante material de desecho;

- selectividad, puesto que el rendimiento en la absorción de metales varía de acuerdo a la clase de biomasa, unas pueden ser más selectivas que otras al contacto con cierto tipo de metal, lo que depende de factores como el tipo de biomasa, la mezcla en la solución, el tipo de preparación de biomasa y el tratamiento físico-químico;
- regeneración de los biosorbentes, ya que estos pueden ser reutilizados, y posiblemente se puede recuperar el metal después de haber sido adsorbido;
- no hay generación de lodos, como es el caso con muchas otras técnicas, por ejemplo, la precipitación química; y
- rendimiento competitivo, puesto que la biosorción es capaz de tener un rendimiento comparable al obtenido por intercambio iónico, siendo este proceso más económico (Ingole & Dharpal, 2012).

II. TIPOS DE ADSORBENTES NATURALES

La utilización de adsorbentes, como el carbón activado e intercambiador iónico a base de resinas, es prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación. Es por esta razón que el centro de atención de muchas investigaciones es la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola, que permitan reemplazar el carbón activado y las resinas de intercambio como materiales a utilizar en la remoción de metales pesados desde aguas residuales (Ibrahim, Nasser, & Khoury, 2012).

Aunque existe una multitud de materiales con capacidades adsorbentes (arcillas, carbones activados, residuos biomásicos modificados, etc.) no es menos cierto que la inquietud por el desarrollo tecnológico de nuevos productos obedece a la preocupación constante por disminuir costos, optimizar los procesos productivos, reutilizar materias de desecho y simplificar los mecanismos de producción. En general, los adsorbentes naturales, también llamados no convencionales, utilizados para la remoción de metales pesados pueden ser orgánicos o inorgánicos y de origen industrial o agrícola.

Adsorbentes orgánicos e inorgánicos

En años recientes se ha investigado una gran cantidad de nuevos materiales adsorbentes que incluye: carbones, nanomateriales, nuevas zeolitas, aluminosilicatos, arcillas y sólidos porosos (Pandey & Mishra, 2011).

Quitina y quitosano

Los polímeros naturales de quitina y el quitosano pueden ser utilizados como materia prima para la fabricación de absorbentes naturales; a diferencia de otros polímeros que se encuentran disponibles comercialmente, presentan características básicas que les permiten tener propiedades, tanto químicas, como biológicas, particulares, entre ellas: biocompatibilidad, propiedades antibacterianas, adsorción de metales y propiedades de formación de geles (Kartal & Imamura, 2005).

La quitina se puede encontrar en una amplia gama de fuentes naturales (e.g., crustáceos, hongos e insectos, en donde tiene un rol estructural), sin embargo, y a pesar de su abundancia en la naturaleza, tanto la quitina como el quitosano que existen comercialmente son extraídos desde el exoesqueleto de crustáceos, el que es considerado como material de desecho y por ende se encuentra disponibles en gran cantidad en la industria de alimentos.

Turba

La turba es un material poroso compuesto de materia orgánica en distintos estados de descomposición. En relación a la naturaleza de su material parental puede ser clasificada como turba de musgo, turba herbácea, turba de madera y turba sedimentaria. Por otro lado, la turba puede ser clasificada como turba oligotrófica –con alto contenido de materia orgánica– y turba eutrófica –con pobre contenido de celulosa y rica en sustancias húmicas– (Babel & Kurniawan, 2003).

Carbones activados

El carbón activado es producido, en su mayoría, a partir de materiales naturales como el carbón y materiales de desecho vegetal como la madera, las semillas y el residuo de podas. Los materiales de partida para obtener carbón activado, también pueden ser: lignina, aserrín, cáscara de semilla de algodón, lignito, madera, carbón mineral, huesos de frutas, melaza, carbón vegetal, desperdicios de pasta de papel, negro de humo, cuesco de palma africana, turba, carbohidratos, coque de petróleo, granos de café, hollín, cáscara de nueces, grafito (Arpa, Basyilmaz, Bektas, Genc, & Yurum, 2000), cáscara de coco (Song, Liu, Chenga, & Qu, 2010), cáscara de frutas (Tongpoothorn, Sriuttha, Homchan, Chanthai, & Ruangviriyacha, 2011), palma de aceite (Navarrete, Giraldo, & Baquero, 2005), y residuo de tabaco (Kilic, Apaydin-Varol, & Pütün, 2011).

Biomasas

La utilización de biomasa de algas, hongos y bacterias como material adsorbente se considera como una alternativa viable para la remoción de contaminantes desde aguas residuales. En general, es un material que se encuentra disponible en gran cantidad en procesos de fermentación, tales como los de producción de ácido cítrico y de penicilina. El proceso de adsorción ha sido conocido por ser una de las técnicas más eficaces para la eliminación de metales peligrosos para el medio ambiente. Los adsorbentes con fuerte afinidad y alta capacidad de carga para los iones metálicos específicos han sido desarrollados por modificaciones de la superficie de diversos sustratos, tales como polímeros y arcillas con grupos de metales complejantes (Celis, Hermosin, & Cornjo, 2000; Lagadic, Mitchell, & Payne, 2001).

III. ADSORCIÓN DE METALES PESADOS POR MATERIALES ORGÁNICOS DE ORIGEN AGRÍCOLA

En los últimos años, el aumento de las actividades industriales ha intensificado los problemas medioambientales, lo que ha originado la implementación de varios métodos no convencionales para eliminar los iones de metales pesados de las aguas residuales, como es el empleo de subproductos agroindustriales, que se ha estudiado de forma masiva debido a la abundancia de materiales y a su bajo costo (Febrianto, Kosasih, Sunarso, Ju, Indraswati, & Ismadji, 2010). Estos materiales orgánicos son abundantes, resultan de diversas actividades agrícolas o industriales (Shibi & Anirudhan, 2005). Además, la aplicación de los adsorbentes con alta afinidad por los metales pesados, y en particular los derivados de materiales de desecho a bajo costo, es una ruta de remediación prometedora y atractiva (Chiang et al., 2012).

La utilización de materiales de desecho de origen agrícola como adsorbentes no convencionales está siendo considerada como una alternativa viable para la remoción de metales pesados de aguas residuales (Shibi & Anirudhan, 2005), ya que resultan ser adsorbentes económicos y altamente disponibles. Entre los distintos materiales investigados se encuentran: los residuos de té y café; las cáscaras de avellana, maní, naranja, coco, arroz y plátano; el aserrín; y la pulpa de remolacha, entre otros.

Los subproductos agrícolas por lo general incluyen lignina y celulosa como constituyentes principales; también pueden incluir otros grupos funcionales polares de la lignina: alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos,

fenólicos y grupos éter. Estos grupos tienen la capacidad, en cierta medida, de someter a los metales pesados a donar un par de electrones para formar complejos metálicos o quelatos (Pagnanelli, Mainelli, Veglio, & Toro, 2003). El mecanismo del proceso de biosorción incluye: adsorción química, complejación, adsorción en la superficie, difusión a través de los poros e intercambio de iones, etc. (Sud, Mahajan, & Kaur, 2008).

Para la remoción de Pb, Ni, Hg y Cr (IV), diferentes autores (Wong, Lee, Low, & Haron, 2003; Naiyaa, Bhattacharyaa, Mandalb, & Das, 2009; Feng et al., 2004; Sugashini, Sheriffa, & Meera, 2013; Cavaco, Fernandes, Quina, & Ferreira, 2007) modificaron el material, adicionándole grupos carboxilos, convirtiéndolo en carbón activado para mejorar su capacidad de adsorción, estableciendo como variables dependientes la dosificación, el pH de la solución, el tiempo de agitación y el tamaño de la partícula, entre otras. Estudios encontraron como variables óptimas para la remoción de plomo: pH de 5.3, concentración inicial de 800mg/L, temperatura de 25-29°C, y tamaño de partícula entre 105-250 µm, que condujo a un aumento en la adsorción de iones metálicos por el aumento en el área superficial, obteniéndose una capacidad máxima de 108 mg/g para la remoción de plomo. Además, los autores establecieron que la adsorción aumenta con la velocidad de agitación (Feng et al., 2004).

En la utilización de cáscara de avellana, Bulut y Tez (2009) modificaron químicamente las propiedades estructurales y químicas de la superficie mediante titulación de nitrógeno y Boehm, llegando a un estado de saturación a dos horas de iniciado el proceso de adsorción. De igual forma se determinó que los principales parámetros que influyen en este proceso son: el tiempo de contacto, la concentración de iones metálicos, la cantidad inicial de adsorbente, el valor del pH de la solución y la temperatura. Se trabajó con una concentración de iones iniciales de Pb (II) entre 0,1-1,0 M, pH de 6,0, tiempo de contacto de 240 min y cantidad de adsorbente de 0,1 a 1,0 g. La capacidad de adsorción de equilibrio de las cáscaras de avellana se obtuvo mediante el uso de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich; además, se estableció que el intercambio iónico es probablemente uno de los principales mecanismos de adsorción.

En relación con los estudios realizados sobre la cáscara de maní, se han trabajado modificaciones tales como carbón activado con KOH y cenizas. Los autores investigaron las variables de operación y los efectos que

podrían tener en el proceso de adsorción: el pH, el tiempo de contacto, la concentración inicial de adsorbato, la velocidad de agitación y la temperatura. Concluyeron que se obtenían buenos resultados cuando la dosis del adsorbente y el pH eran altos (pH 6; dosis de 3,0g/L; temperatura de 50°C; agitación de 180 rpm) (Muhammad et al., 2013; Al-Othman, Naushad, & Al, 2012; Wua, Lin, & Wang, 2011).

Al trabajar la adsorción con cáscara de coco (Suksabye, Thiravetyan, Nakbanpote, & Chayabutra, 2007; González et al., 2008; Namasivayam & Sureshkumar, 2008; Nityanandi & Subbhuraam, 2009; Ewecharoen, Thiravetyan, & Nakbanpote, 2008; Anirudhan, Divya, & Ramachandran, 2008), los autores variaron los parámetros (pH, tiempo de contacto, dosis de adsorbente y temperatura) obteniendo porcentajes de remoción de 99% (Suksabye et al., 2007) con una dosis de adsorbente de 20 g/L y un pH de 2, en un tiempo de equilibrio de 18 horas; además, realizaron un estudio evaluando la capacidad de adsorción de Cr (VI) a diferentes temperaturas 15, 30, 45 y 60°C, obteniendo remociones de 138,04; 197,23; 262,89 y 317,65 mg/g, respectivamente.

En la remoción de plomo y níquel por la cáscara de avellana modificada por medio de la titulación con nitrógeno y Boehm se logró establecer un tiempo de equilibrio de 120 min. La capacidad de adsorción en el equilibrio de las conchas se obtuvo mediante el uso de las isothermas de Langmuir y Freundlich; las condiciones de operación estuvieron en función del tiempo de contacto, 120 min; la temperatura, 298 K; la concentración, 10 g/L; y la velocidad de agitación, 150 rpm (Mohan & Pittman, 2006).

En estudios sobre la cáscara de naranja, Feng y Guo (2012) modificaron químicamente el material con hidróxido de sodio y cloruro de calcio, para adsorber plomo. El equilibrio fue descrito por la ecuación de Langmuir con las capacidades máximas de adsorción de 56,18 mg/g para Pb (II).

En un estudio similar, Lasheen, Ammar, y Hanan (2012) modificaron químicamente la cáscara de naranja obteniendo una mejor adsorción que con la cáscara de naranja sin modificar.

Otros investigaron los parámetros para la adsorción de Cr(VI) encontrando un máximo de remoción de 8,068 mg/g, a un pH de 3 y a 30°C de temperatura (Ekpete, Kpee, Amadi, & Rotimi, 2010).

Otros autores estudiaron la adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas con aserrín de Neem, encontrando que la capacidad biosortiva depende del pH de la solución de cromo, obteniendo con un pH 2 la mayor capacidad de adsorción de 58,82 mg/g (Vinodhini & Das, 2010).

En otro estudio se trabajó la adsorción de plomo por biomasa de residuos de té en columnas de lecho fijo para estudiar la aplicabilidad práctica. La capacidad de adsorción fue mayor en la solución con un pH de 6. Los autores determinaron que la concentración inicial de la solución afecta el grado de eliminación de iones metálicos. Además, los estudios cinéticos revelaron que la adsorción de plomo ocurre de manera rápida, con 90% o más de remoción en los primeros veinte minutos del tiempo de contacto, obteniéndose una mayor captación de metal de 65 mg/g. También se sentó que hay un mayor índice de adsorción y capacidad para partículas más pequeñas del adsorbente (Amarasinghe & Williams, 2007).

Al evaluar el rendimiento del sistema para evaluar el efecto de diversas variables del proceso, como tasa de carga hidráulica (2,3–9,17 m³/hm²), altura de lecho (0,3–0,5 m) y concentración de alimentación (2 a 10 mg/L) (Mondal, 2009).

Al trabajar un adsorbente rico en carbono, preparado a partir de la carbonización de la pulpa de remolacha de azúcar con ácido sulfúrico (gas) para remover Cr(VI) de soluciones acuosas, los autores reportaron que el pH más bajo favorece la reducción sustancial de Cr(VI). La capacidad máxima de adsorción de cromo, calculado a partir de la isoterma de Langmuir, fue de aproximadamente 24 mg/g a 25°C, concluyendo que la carbonización con ácido sulfúrico es un método económico para la eliminación de cromo particularmente debido a que el carbón activado exhibe buenas propiedades de reducción de Cr(VI) (Bailey, Bricka, & Dean, 1999).

En general, los residuos procedentes de la agricultura han demostrado su capacidad para la eliminación de metales pesados, pero al modificar los residuos químicamente, con un agente oxidante, se agranda su área superficial, y mejora así su capacidad de sorción. Este proceso requiere de un costo operacional adicional debido al consumo de productos químicos, sin embargo, la mejora de las capacidades de adsorción de los adsorbentes puede compensarlo. Además, cuando un adsorbente de tipo

agrícola se satura, se puede generar, lo que lo convierte en una opción ambiental más rentable. De hecho, la regeneración y la desorción se pueden hacer para recuperar metales valiosos a partir del adsorbente gastado. Sin embargo, la economía de esta práctica depende de las características del material regenerado y de las pérdidas de masa sufridas durante la regeneración (Kurnianwant, Chan, Lo, & Babel, 2006).

Al trabajar con carbón activado por activación química con H₃PO₄ para remover plomo, la adsorción más alta (95,8%) de 80,645 mg/g se dio a un pH de 4 (Ghasemi, Naushad, Ghasemi, & Khosravi, 2014).

Al evaluar la eficacia del aserrín de Mangifera para la eliminación de Cr(VI) los experimentos se realizaron por lotes para evaluar la influencia de diferentes condiciones de funcionamiento como: tiempo de equilibrio, 60 minutos; pH de 2,6; concentración inicial, 50 mg/L; dosis adsorbente, 6 g/L; y temperatura, 30°C, para una remoción máxima de 12,78 mg/g. En el estudio se realizó la caracterización del adsorbente, mostrando los posibles grupos funcionales (OH, CaO y NO) responsables de la adsorción (Kapur, Meghn, & Mondal, 2013).

Otros encontraron que la capacidad máxima de adsorción de aserrín ocurrió a pH > 4, mientras que a pH < 2 no adsorbe. La capacidad de adsorción Ni⁺² fue de 4,5 mg/g (Bozic et al., 2013).

Otros autores reportan la eliminación de Cr(VI) a partir de aguas residuales de curtiembres con aserrín de neem en una columna de lecho fijo, buscando el efecto de parámetros tales como: la profundidad del lecho (5-15 cm) y el caudal (5-15 ml/min) (Majeti & Ravi, 2000).

En los últimos años, la aplicación de la tecnología de biosorción en el control y la eliminación de la contaminación por metales pesados ha tomado mucha atención, y se ha convertido gradualmente en una piedra angular en la remediación ambiental.

Los resultados de los estudios sobre el desarrollo y el uso potencial de los diferentes biosorbentes han puesto de manifiesto las ventajas de la biosorción como una técnica eficaz para la limpieza de metales tóxicos de efluentes portadores de iones (Das, 2010).

En la Tabla 1, se puede observar la capacidad de adsorción de metales pesados por distintos materiales orgánicos de origen agrícola.

Tabla 1. Capacidad de adsorción (mg/g) de metales pesados por distintos materiales orgánicos de origen agrícola

Biomasa	Pb	Ni	VI	Cr(VI)	Referencias
Arroz	108				Wong et al. (2003)
	91,74				Naiyaa et al. (2009)
	10,86		3,23		Feng et al. (2004)
				541	Sugashini et al. (2013)
				71 - 76,5	Bansal et al. (2009)
Avellana	28,18				Pehlivan et al. (2009)
	16,23	3,83			Bulut & Tez (2009)
Maní	68				Muhammad et al. (2013)
Coco				6,25	Al-Othman et al. (2012)
	44,4		40,77		Anirudhan & Sreekumari (2011)
				138,04 - 317,65	Suksabye et al. (2007)
				6,3 - 26,8	González et al. (2008)
				76,3	Namasivayam & Sureshkumar (2008)
				76,92	Nityanandi & Subbhuraan (2009)
			95		Ewecharoen et al. (2008)
Almendra			4,99 - 31,15		Anirudhan et al. (2008)
	5,43	3,11			Mohan & Pittman (2006)
Plátano	2,18				Anwar et al. (2010)
Naranja				131,56	Memon et al. (2009)
	209,8				Feng & Guo (2012)
	73,53				Lasheen et al. (2012)
				8,07	Ekpete et al. (2010)
				19,8	Vinodhini & Das (2010)
Residuos de té y café	65				Amarasinghe & Williams (2007)
	81				Mondal (2009)
Aserrín	70 - 85				Ghasemi et al. (2014)
				12,78	Kapur et al. (2013)
		4 - 4,5			Bozic et al. (2013)
				33,01	Majeti & Ravi (2000)
Limón				50 mg/L	Tejada (2007)

IV. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS POR HONGOS, ALGAS Y BACTERIAS

La utilización de biomasa de algas, hongos y bacterias como material adsorbente es considerada cada vez más como una alternativa viable para la remoción de compuestos tóxicos en aguas residuales (Gautam, Mudhoo, Lofrano, & Chattopadhyaya, 2014).

Investigaciones realizadas con distintos tipos de biomasa, han confirmado que este material es efectivo en la remoción de metales pesados. En la Tabla 2 se observa la capacidad de adsorción de metales, Pb, Ni, Hg, Cr(VI), de las diferentes biomásas. Se destaca la *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* y *Trichoderma harzianum* por su elevada capacidad para la remoción de Ni y Pb.

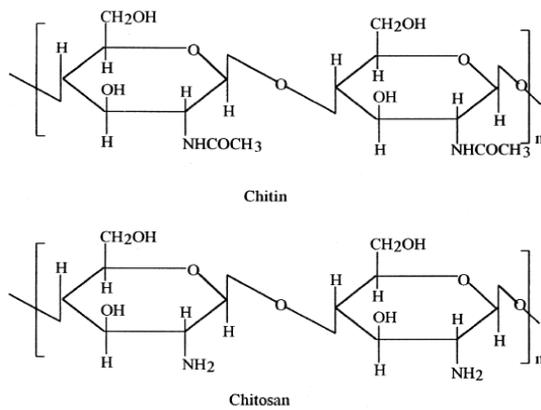
Tabla 2. Capacidad de adsorción (mg/g) de metales pesados en biomasa de distinto tipo

Tipo	Biomasa	Pb	Ni	Hg	Cr (VI)
Hongos	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		89%		
	<i>Trichoderma harzianum</i>	97%			
	<i>Aspergillus niger</i>		96%		
	<i>Aspergillus fumigatus</i>				78 mg/g
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	0,585 mmol/g			
Bacterias	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>				60%
	<i>Streptomyces rimosus</i>	135 mg/g			
Algas	<i>Sargassum muticum</i>			70%	60,8%
	<i>Cladophora albida</i>				78%
	<i>Eichhornia crassipes</i>				5.6
	<i>Sargassum bevianom</i>				39,682

V. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS UTILIZANDO QUITOSANO

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto distribuido al azar b-(1-4)- D-glucosamina ligada (unidad desacetilada) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada); es un biopolímero que se encuentra en el cuerpo de los moluscos, crustáceos y algunos hongos, y se obtiene, generalmente, por desacetilación alcalina de quitina. Los grupos amino libres de este biopolímero muestran propiedades diferentes: anti-microbiana, anti-ácido y quelante de iones metálicos (Bhatnagar & Sillanpää, 2009).

Figura 1. Estructura de la quitina y el quitosano (Manzoor, Shah, Shasheen, Khaliq, & Jaffar, 2006)



La quitina, el quitosano y sus derivados, han ganado una amplia atención como biosorbentes eficaces debido a su bajo costo y alto contenido de grupos funcionales

amino e hidroxilo, que muestran potencial de adsorción significativa para la eliminación de diversos contaminantes acuáticos (Bhatnagar & Sillanpää, 2009).

Sobre la aplicación del quitosano en el tratamiento de aguas residuales, se reporta la adsorción de iones de mercurio con diferentes tamaños de partículas. Los resultados mostraron que el pH y el tamaño de las partículas aumentaron el grado de remoción de Hg(II). Se encontró un máximo de adsorción de iones Hg(II) de 1127,1 mg/g de quitosano (Shafaei, Ashtiani, & Kaghazchi, 2007).

En general, la capacidad de adsorción de quitosano depende del origen del polisacárido y de las condiciones experimentales en la preparación, que determinan el grado de desacetilación. Con el objetivo de adsorber Hg(II) se ha obtenido un gran número de derivados de quitosano por reticulación con glutaraldehído o epíclorhidrina, entre otros, o por injerto de nuevos grupos funcionales en la cadena principal de quitosano (Miretzky & Cirelli, 2009).

En la Tabla 3 se puede observar la capacidad de adsorción de distintos metales pesados en quitosano, atribuyendo el alto potencial de adsorción de quitosano para los metales pesados a la alta hidrofobicidad, debido a: la gran cantidad de grupos hidroxilo de unidades de glucosa, la presencia de un gran número de grupos funcionales, la alta reactividad química de estos grupos, y la estructura flexible de la cadena de polímero (Crini, 2005).

Tabla 3. Capacidad de adsorción (mg/g) de metales pesados con quitosano

Biomasa	Pb	Ni	Hg	Cr(VI)	Referencias
Quitosano	1,24 mmol/g	1,58 mmol/g	1127,1	434,8	Chauhan, Jaiswal, & Sankararamakrishnan (2012)
				357,1	Lavado-Meza, Sun-Kou, & Recuay-Arana (2012)
				48,8	Aguilar et al. (2007)
				295	Hu et al. (2011)
				124	Zimmermann, Mecabô, Fagundes, & Rodrigues (2010)
				935	Bhatnagar & Sillanpää (2009)
				22,07-102	Kyzas, Kostoglou, & Lazaridis (2009)
				72	Aydin & Aksoy (2009)
				28,7	Paulino, Santos, & Nozaki (2008)
				114,94	Shafaei, Ashtiani, & Kaghazchi (2007)
		30,02	28,7	Yan, Haijia, & Tianwei (2007)	
		114,94		Kalyani, Priya & Rao (2005)	

Estos estudios muestran que el quitosano y sus derivados pueden ser utilizados como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, uno de

los grandes inconvenientes que dificulta la producción de quitina y quitosano a escala industrial es la gran cantidad de residuos que se genera, tanto en los

procesos de extracción de quitina, como en el proceso de transformación a quitosano. También es importante hacer hincapié en que la conversión de quitina a quitosano, por medio de soluciones de bases fuertes a altas temperaturas, conduce a la variabilidad en las propiedades del producto, que afecta la calidad del quitosano y aumenta los costos de producción (New et al., 2002).

Otra desventaja es la solubilidad y baja estabilidad del quitosano; sin embargo, ya existen varios métodos fisicoquímicos que se han desarrollado para mejorar este inconveniente, por ejemplo, hacer compuestos de revestimiento a base de quitosano reforzado con materiales inorgánicos, como el gel de sílice y las nanofibras. La investigación de estos compuestos se ha preparado con éxito para la aplicación en la adsorción de iones metálicos (Zhao et al., 2014).

VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se concluye que la actual tendencia mundial por normas ambientales más estrictas favorece la aplicación de sistemas de bajo costo para el tratamiento de efluentes inorgánicos, en este caso de metales pesados, mediante el uso de sorbentes de origen orgánico, entre los que se destacan: los residuos agrícolas, los hongos, las bacterias, las algas y los polímeros.

Se evidencia, a partir del estudio de la literatura, que después de la modificación química o de la conversión de los biosorbentes a carbón activado, mejora sustancialmente el porcentaje de remoción de los iones metálicos en solución.

Aunque en general es importante tener en cuenta que las capacidades de adsorción del metal varían dependiendo de las características del adsorbente individual, el alcance de la modificación de la superficie y la concentración inicial de adsorbato, es el pH el factor que mayor influencia parece tener en el proceso, aunque no hay un valor fijo que garantice efectividad en la absorción.

VII. REFERENCIAS

Aguilar, M.I., Llorens, M., Meseguer, V., Ortuño, J.F., Pérez, A.B., & Saez, J. (2007). Tratamiento de aguas residuales. Aplicación de la biosorción para la eliminación de metales pesados y colorantes. En *Comunicaciones del Seminario Importancia del binomio "suelo materia orgánica" en el desarrollo sostenible*. Mérida, Yucatán: Agencia Española de

Cooperación Internacional / Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura de Murcia.

Ahluwalia, S. & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.

Al-Othman, Z., Naushad, M., & Al, R. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbón prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 184, 238-247.

Amarasinghe, B. & Williams, R. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from waste water. *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.

Anirudhan, T., Divya, L., & Ramachandran, M. (2008). Mercury (II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 620.

Anirudhan, T. & Sreekumari, S. (2011). Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1989-1998.

Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A., Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource technology*, 101, 1752-1755.

Arpa, C., Basyilmaz, S., Bektas, O., Genc, Y., Yurum, Y. (2000). Cation exchange properties of low Turkish coals: Removal of Hg, Cd and Pb from wastewater. *Fuel process. Technol.*, 68(2), 111-120.

Aydin, Y. & Aksoy, N. (2009). Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics". *Chemical Engineering Journal*, 151, 188-194.

Babel, S. & Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.

Bailey, S., Bricka, M., Dean, A. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat.Res.* 33(2), 2469-2479.

Bansal, M., Garg, U., Singha, D., Garg, V.K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: a case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 312-320.

Bhatnagar, A. & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin- and chitosan- derivatives for the detoxification of water and wastewater — a short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 26-38.

Bozic, D., Gorgievskia, M., Stankovic, V., Strbac, N., Serbula, S., Petrovic, N. (2013). Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 58, 202-206.

Bulut, Y. & Tez, Z. (2009). Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 35-41.

Cavaco, S., Fernandes, S., Quina, M., Ferreira, L. (2007). Removal of chromium from electroplating industry effluents by

- ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 144. 634-638.
- Celis, R., Hermosin, M., & Cornjo, J. (2000). Heavy metal adsorption by functionalized clays, environmental. *Science and Technology*, 34, 4593-4599.
- Chauhan, D., Jaiswal, M., & Sankaramakrishnan, N. (2012). Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 88. 670-675.
- Chiang, Y., Ghyselbrecht, K., Santos, R., Martens, J., Swennen, R., Cappuyns, V., Meesschaer, B. (2012) Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: sorption capacities and applications. *Chemical Engineering Journal*, 200-202. 405-415.
- Chiang, Y., Santos, M., Ghyselbrecht, K., Cappuyns, V., Martens, J., Swennen, R., Gerven, V., Meesschaert, B. (2012). Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in situ remediation of heavy metal contaminated sediments: framework and case study. *J. Environ. Manage.*, 105, 1-11.
- Crini, G. (2005). In polysaccharide based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30. 38.
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption - a review. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 180-189.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2), 220-229.
- Deng, A. & Ting, Y.P. (2005). Characterization of pei-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). *Water Research*, 39 (10), 2167-2177.
- Ekpete, O., Kpee, F., Amadi, J., Rotimi, R. (2010). Adsorption of chromium(VI) and zinc(II) ions on the skin of orange peels (citrus sinensis). *Journal of Nepal Chemical Society*, 26. 31-39.
- Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., & Nakbanpote, W. (2008). Comparison of nickel adsorption from electroplating rinse water by coir pith and modified coir pith. *Chemical Engineering Journal*, 137. 181-188.
- Febrianto, J., Kosasih, A., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. (2010). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3), 616-645.
- Feng, N. & Guo, X. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5), 1224-1231.
- Feng, Q., Linb, Q., Gongb, F., Fuzhong, S., Sugita, S., & Shoya, M. (2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 1-8.
- Gautam, K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259.
- Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., & Khosravi, Y. (2014). A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20. 454-461.
- Gonzalez, M., Araujo, G., Pelizaro, C., Menezes, E., Lemos, S., Batista de Sousa, G., & Nogueira, A. (2008). Coconut coir as a biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 159. 252.
- Hu, X.J., Wang, J.S., Liu, Y.G., Li, X., Zeng, G.M, Bao, Z.K., Zeng, X.X., Chen, A.W., Long, F. (2011). Adsorption of chromium(VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 185. 306-314.
- Ibrahim, K., Nasser, T., Khoury, H. (2012). Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan. *Environmental Geology*, 41. 547-551.
- Igwe, J. & Abia, A. (2009). Abioseparation process for removing heavy metals from wastewater using biosorbents. *Afr. J. Biotechnol.* 5(11). 1167-1179
- Ingole, N. & Dharpal, S. (2012). State of art of biosorption technique for treatment of heavy metals bearing wastes. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 3(2). 143-153.
- Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K., & Subburam, V. (2002). Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni (II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 81(1). 87-90.
- Kalyani, S., Priya, J., & Rao, P. (2005). Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Sep. Sci. Technol.* 40. 1483-1495.
- Kapur, M., Meghn, K., & Mondal, M. (2013). Mass transfer and related phenomena for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto mangifera indica sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 218, 138-146.
- Kartal, S. & Imamura, Y. (2005). Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. *Bioresource Technology*, 96, 389-392.
- Kilic, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 397-403.
- Kurniawant, T., Chan, G., Lo, W., Babel, H. (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366. 409- 426.
- Kyzas, G., Kostoglou, M., & Lazaridis, N.K. (2009). Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives-equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 152. 440-448.
- Lagadic, I., Mitchell, M., Payne, B. (2001). Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. *Environmental Science Technology*, 35. 984-990.

- Lasheen, M., Ammar, N., & Hanan, I. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14, 202-210.
- Lavado-Meza, C., Sun-Kou, M., Recuay-Arana, N. (2012). Remoción de Cr(VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto. *Rev. Soc. Quim*, 78(1). 14-26.
- Majeti, N. & Ravi, K. (2000). A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Manzoor, S., Shah, M., Shaheen, N., Khaliq, A., Jaffar, M. (2006). Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 31-37.
- Memon, I., Memon, S., Bhangar, M., Turkic, A., Hallam, K., & Allen, G. (2009). Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 70, 232-237.
- Miretzky, P. & Cirelli, A.F. (2009). Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, (1-3), 10-23.
- Mohan, D. & Pittman, C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
- Mondal, M.K. (2009). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management*, 90, 3266-3271.
- Muhammad, B., Jehanzeb, A., Tayyab, A., Syed, M., ... Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater- a review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322-333.
- Naiyaa, T., Bhattacharyaa, A., Mandalb, S., & Das, S. (2009). The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1254-1264
- Namasivayam, C. & Sureshkumar, M.V. (2008). Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresourtechnol*, 99, 2218-2225.
- Navarrete, L., Giraldo, L., Baquero, M. (2005). Activated carbón: Effect of the washing with sulfuric acid of the lignocellulosic precursor, shell of african palm, on the processes of carbonization and activation. *Rev. Colombo Quim*, 34(1). 67-78.
- New, N., Chandkrachang, S., Stevens, W., Maw, T., Tan, T., Khor, E., Wong, S. (2002). Production of fungal chitosan by solid state and submerged fermentation. *Carbohydr. Polym*, 49, 235-237.
- Nityanandi, D. & Subbhuraam, C.V. (2009). Kinetics and thermodynamic of biosorption of chromium(VI) from aqueous solution using pure sorbe. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 876.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Veglio, F., & Toro, L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: Biosorbent characterization and equilibrium modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 4709-4747.
- Pandey, S. & Mishra, S. (2011). Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bio-nanocomposites for hexavalent chromium uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 509-520.
- Paulino, L., Santos, L., & Nozaki, J. (2008). Removal of pb²⁺, cu²⁺, and fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *React. Funct. Polym*, 68, 634-642.
- Pehlivan, E., Altun, T., Cetina, S., Bhangar, M. (2009). Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1203-1208.
- Shafaei, A., Ashtiani, F., & Kaghazchi, T. (2007). Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 15(1-3). 311-316.
- Shibi, I. & Anirudhan, T. (2005). Adsorption of Co(II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics. *Chemosphere*, 58, 1117-1126.
- Song, X., Liu, L., Chenga, L., & Qu, Y. (2010). Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination*, 255(1-3). 78-83.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M.P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *Biores. Technol.*, 99, 6017-6027.
- Sugashini, S., Sheriffa, B., & Meera, M. (2013). Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 79-85.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., & Chayabutra, S.J. (2007). Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 637.
- Tejada, L. (2007). *Diseño de un proceso para la obtención de jarabes glicosados a partir de cáscaras de frutas*. Universidad de Cartagena: Colombia.
- Tongpoothorn, W., Sriutha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyacha, C. (2011). Preparation of activated carbon derived from jatropha curcas fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physicochemical properties. *Chem. Eng. Res. Des*, 89(3), 335-340.
- Vinodhini, V. & Das, N. (2010). Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. *Desalination*, 264, 9-14.
- Wong, K., Lee, C., Low, K., & Haron, M. (2003). Removal of cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 50, 23-28.
- Wua, H-R., Lin, C-I., & Wang, L-H. (2011). Effect of peanut hull ash dosage on the degree of influence of operation variables on the adsorption of nickel ion from aqueous solution using peanut hull ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 658-661.

Yan, Z., Haijia, S., & Tianwei, T. (2007). Adsorption behaviors of the aminated chitosan adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24. 1047-1052.

Zhao, J., Zhu, Y-J., Wu, J., Zheng, J-Q., Zhao, X-Y., Lu, B-Q., Chen, F. (2014). Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418 (15). 208-215.

Zimmermann, A.C., Mecabô, A., Fagundes, T., Rodrigues, C.A. (2010). Adsorption of Cr(VI) using Fe-cross linked chitosan complex (Ch-Fe). *Journal of Hazardous Materials*, 179. 192-196.

CURRÍCULOS

Candelaria Tejada Tovar. Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad de Cartagena (Colombia). Magíster en educación, Universidad del Norte

(Colombia). Especialista en Química Analítica, Universidad de Cartagena. Ingeniera Química, Universidad Industrial de Santander (Colombia). Profesora de tiempo completo del Programa de Ingeniería Química y docente del grupo de investigación IDAB de Ingeniería Química de la Universidad de Cartagena.

Ángel Villabona Ortiz. Magíster en Ingeniería Ambiental y Especialista en Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Universidad de Cartagena. Ingeniero Químico de la Universidad Industrial de Santander. Profesor titular de tiempo completo del Programa de Ingeniería Química y docente del grupo de investigación IDAB de la Universidad de Cartagena.

Juan Núñez Zarur. Ingeniero Químico, joven investigador y estudiante de la Maestría en Ingeniería Ambiental de la Universidad de Cartagena, Colombia.