

Adsorbentes sólidos de origen natural para metales pesados en solución acuosa

Natural solid adsorbents for heavy metals in aqueous solution

Luis Rosas Ángeles Villón¹

RESUMEN

Esta investigación tiene el objetivo de resumir y ordenar los adsorbentes sólidos, capaces de capturar los metales pesados en solución acuosa clasificándolos por su origen natural, los parámetros más importantes que se utilizan en su caracterización, y los procesos de adsorción e identificar adsorbentes que pueden ser reutilizados.

La clasificación del adsorbente en función del origen natural de la materia prima utilizada para su obtención determina que el adsorbente sea clasificado como de origen animal, vegetal o mineral. El carbón activado fue clasificado como de origen mineral a pesar que su fuente primigenia es la materia orgánica, esta clasificación podría generar controversias.

Entre los parámetros más importantes para la caracterización de un adsorbente se considera de vital importancia el establecer su morfología por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X, la cual aplicada antes y después del proceso de adsorción permite, adicionalmente, tener más indicios sobre los probables mecanismos físico-químicos. En el mismo sentido, pero enfocado en el proceso de adsorción respecto a la solución acuosa es imprescindible efectuar un estudio previo de la especiación de los cationes metálicos en función del pH.

El modelo de la isoterma de Fritz-Schulender a través de sus 5 constantes parece ser lo más indicado para estos estudios. La reutilización del quitosano y la cáscara de toronja por sus 5 ciclos de adsorción/desorción parecen indicar un buen potencial para su aplicación en la descontaminación de los recursos hídricos.

Palabras clave: adsorbentes, metales pesados, adsorbentes sólidos.

ABSTRACT

This research is aimed to summarize and sort of solid adsorbents, capable of capturing heavy metals in aqueous solution by ranking them by their natural origin, most important parameters used in their characterization, and processes adsorption and identify adsorbents that can to be reused.

Classification depending on adsorbent naturally occurring raw materials used for obtaining the adsorbent determined to be classified as of animal, vegetable or mineral origin. Activated carbon was classified as mineral although its original source is organic matter, this classification could generate controversy.

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad Nacional del Callao. Av. Juan Pablo II 306-308, Callao, Perú.

Among the most important parameters for the characterization of an adsorbent is considered vital for establishing morphology scanning electron microscopy and X-ray diffractometry, which is applied before and after the adsorption process can additionally have more clues probable physical and chemical mechanisms. In the same sense, but focusing on the adsorption process to the aqueous solution is essential to carry out a preliminary study of the speciation of the metal cations depending on the pH.

The isotherm model of Fritz-Schluender through its 5 constant seems to be the most suitable for these studies. The reuse of chitosan and grapefruit peel for their 5 cycles of adsorption / desorption suggest good potential for application in decontamination of water resources.

Key words: adsorbents, heavy metals, solid adsorbents.

INTRODUCCIÓN

En las investigaciones de Boudrahem, et al. (2011) sobre la eficiencia de las hojas de la palma datilera como adsorbente de bajo costo para eliminar los iones plomo en soluciones acuosa. Se observó que el enfoque de los autores se centró en establecer los efectos de los principales parámetros en estos procesos de adsorción en la interfase sólido/líquido como son el tiempo de contacto, concentración inicial de Pb (II), dosis del adsorbente, pH de la solución, velocidad de agitación, fuerza iónica y temperatura del proceso.

El uso de carbón activado obtenido mediante pirólisis de los residuos de la cosecha del café y activado con ácido fosfórico y cloruro de cinc presentó características de variada intensidad en el proceso de adsorción del Pb(II) a consecuencia de diferentes dosificaciones de la masa de ZnCl₂ o H₃PO₄ en la impregnación que redundó en una variada porosidad del adsorbente obtenido de acuerdo a las investigaciones de Boudrahem, Soualah et al. (2011).

En los estudios de Guijarro-Aldaco et al. (2011) se activó carbón comercial mediante un tratamiento con residuos de cáscara del huevo de gallina con lo cual se modificó químicamente la superficie de los carbones redundando en una mejor capacidad de adsorción de los iones de metales pesados. Este proceso se efectuó mediante una solución de calcio extraída de los residuos de la cáscara del huevo, resultando como un agente de activación de bajo costo para mejorar las propiedades de adsorción de tres carbones comerciales. Utilizaron adsorción por lotes de Zn(II), a 30 °C y a pH 5. Sus resultados mostraron que la capacidad de adsorción máxima de iones Cd(II), Ni(II) y Zn(II), a 30 °C y un pH de 5, puede aumentar hasta 15 veces, con respecto a los resultados obtenidos con el carbón comercial sin activación.

Diferentes adsorbentes sólido de origen natural se han utilizado para la adsorción de metales pesados presentes en solución acuosa como son la borra del té y café en las investigaciones de Dajti et al. (2006), el fruto del abeto (piña cono) molido reportado por IZANLOO et al. (2005), la alga marina marrón, *Lobophora variegata* en las investigaciones de BASSHA et al. (2008), la alga *Lessonia trabeculata* reportado por NAVARRO et al. (2006), el quitosano, café, té verde, té, yuzu (naranjita japonesa), sábila (aloe), té grueso japonés, carbón activado y zeolita en los estudios de MINAMISAWA et al. (2004), entre otros tanto materiales de esta índole natural han sido investigados a nivel mundial.

Las investigaciones con algas *Sargassum sp.* efectuadas por CHEN et al. (2006) quienes modificaron su capacidad de adsorción mediante un tratamiento con formaldehído para la adsorción de metales pesados. Demostraron que la modificación química con formaldehído mejoraba la capacidad de biosorción en aproximadamente un 20%. Comprobando que el pH de la solución juega un rol importante en la biosorción del metal. Apreciamos en estas investigaciones recientemente publicadas en revistas indexadas, se utilizan adsorbentes sólidos de origen natural tanto animal, vegetal o mineral con y sin tratamiento químico utilizando otras fuentes naturales, inclusive de origen animal, como la cascará de huevo de gallina.

Los antecedentes mencionados muestran que los adsorbentes sólidos de origen natural tienen una potencial aplicación en la descontaminación del agua con presencia de metales pesados en solución en el marco de la línea de investigación sobre Química Ambiental de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao.

Planteándose el problema con la interrogante siguiente: ¿Existe un estudio que recopile y ordene la información concerniente a los adsorbentes sólidos de origen natural para metales pesados en solución acuosa?

La elaboración de la respuesta a esta pregunta genera como objetivo general el “resumir y ordenar las investigaciones efectuadas a nivel mundial por la comunidad científica respecto a los adsorbentes sólidos de origen natural utilizados para metales pesados en solución acuosa”.

Dando lugar a los objetivos específicos siguientes: Clasificar los adsorbentes sólidos de origen natural. Presentar los parámetros más utilizadas en la caracterización de los adsorbentes sólidos de origen natural. Presentar los parámetros más utilizadas en los procesos de adsorción de metales pesados en solución acuosa. Identificar los adsorbentes de origen natural que han sido reportados con capacidad de ser reutilizados.

La importancia de esta investigación reside en que existe a nivel mundial un renovado interés por el uso de adsorbentes sólidos de origen natural, principalmente los provenientes de animales y vegetales. Una de las razones es su abundancia natural y el hecho de prolongar su ciclo de vida útil dentro de un marco ecológico y de desarrollo sostenible. Una de las principales aplicaciones es el de la adsorción de metales pesados presentes en los recursos hídricos naturales, dando lugar a la posible remediación de las aguas contaminadas.

Estas razones justifican el desarrollo de esta investigación conjuntamente con el potencial impacto que producirá al generar nuevos temas de investigación en la línea de investigación denominada Química Ambiental, sirviendo también como antecedente de futuras investigaciones, no solo de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, sino también en las Facultades de Ingeniería Ambiental y Recursos Naturales e Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao

MATERIAL Y MÉTODO

El universo de esta investigación está circunscrita en la línea de investigación denominada Química Ambiental y dentro de ella hacia los adsorbentes de origen natural y restringiendo su alcance hacia aquellos que han demostrado capacidad para adsorber metales pesados en solución acuosa.

En este marco se ha ejecutado la revisión sistemática de artículos científicos publicados en revistas especializadas de reconocido valor mundial priorizando las publicaciones posteriores a junio del 2004 hasta enero del 2013, de esta manera se ha podido identificar, seleccionar, ordenar y sintetizar las metodologías utilizadas en las investigaciones de la última década.

La información recopilada de revistas científicas internacionales fue obtenida de las Bibliotecas especializadas de la Pontificia Universidad Católica del Perú, siendo el 97% en idioma inglés de un total de 31 artículos seleccionados.

Los procesos físico-químicos de adsorción, materia de esta investigación, comprenden un proceso heterogéneo de contacto entre un sólido de origen natural y el ion de un metal pesado en fase acuosa. Adquiriendo especial importancia en el mecanismo de adsorción la interfase sólido-líquido como se entiende en lo sostenido por Cassidy (1965).

En vías del ordenamiento, clasificación y caracterización de los adsorbentes de origen natural, así como el de la identificación e influencia de los parámetros que gobiernan estos

procesos de adsorción se ha recopilado la terminología utilizada en el IUPAC Compendium of Chemical Terminology - Gold Book (2012).

Pretender una única teoría que explique estos procesos de adsorción es muy difícil, debido a que el adsorbato y el adsorbente tienen propiedades físico-químicas extremadamente diferentes. Si se enfoca por el tipo de solución líquida, estas pueden ser mezclas de tipo: electrolíticas y no electrolíticas. Dentro de las no electrolíticas, pueden ser miscibles constituidas por moléculas de tamaños comparables entre sí o parcialmente miscibles. Adicionalmente, la interfase sólido-líquido aporta mayor complejidad al proceso de adsorción debido a la diversidad de interacciones entre los componentes de la mezcla líquida y la forma estructuralmente compleja del adsorbente, dado que se presentan diferentes tipos de poros, lo cual resulta en una fuerte heterogeneidad de su superficie de acuerdo a lo sostenido por Dabrowski et al. (1996).

Cuando la fase líquida es una solución, es más apropiado referirse a la interfase sólido-solución, en la cual se produce una competencia entre la superficie del sólido y el solvente (agua) por el adsorbato (iones acuosos de metales pesados). El efecto del adsorbente en el proceso de adsorción reside en su composición química y estructura física, pudiendo esta ser muy variada y heterogénea. En consecuencia, no se puede hablar de adsorbentes totalmente polares o apolares. Con mayor razón, si estos contienen en su interior otras sustancias que pueden contribuir a favorecer el proceso de adsorción, alcanzando estas sustancias la denominación de adsorptivas como lo explica Cassidy (1965).

Los modelos de isotermas de adsorción más utilizados son: Isoterma de Langmuir: Minamimisa et al. (2004) y Angeles (2009) manifiestan que este modelo postula un mecanismo de adsorción sobre un sólido adsorbente de superficie homogénea y una relación de sitio de anclaje a catión metálico de 1:1; Isoterma de Freundlich: Minamimisa et al. (2004) y Angeles (2009) explican que este modelo postula un mecanismo de adsorción más complejo sobre un sólido adsorbente de superficie heterogénea de variada afinidad, incluyendo procesos de fisisorción y quimisorción; Isoterma de Toth: Prabhakaran et al. (2009) y Subramanyam et al. (2012) expresan que este modelo proviene de la teoría potencial y ha resultado útil en procesos de sorción en sistemas heterogéneos de adsorciones en multicapas y es una modificación de la ecuación de Langmuir; Isoterma de Temkin: Subramanyam et al. (2012) expresa que este modelo postula un mecanismo de adsorción que considera el efecto de las interacciones indirectas adsorbato/adsorbato sugiriendo que, debido a estas el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente con la cobertura del adsorbato sobre la superficie del adsorbente e Isoterma de Fritz-Schluender: Basha et al. (2008) y Subramanyam et al. (2012) manifiestan que este modelo es de naturaleza empírica con 5 constantes, este mayor número de constantes debería ser capaz de simular las variaciones de los modelos de adsorción con más precisión. Especialmente en los procesos de biosorción, donde los factores que afectan a la sorción son múltiples.

RESULTADOS

Adsorbentes sólidos de origen natural:

Animal: caparazón de crustáceos como el langostino, cangrejo, etc. o la pluma del calamar gigante: son tratados para obtener quitosano en polvo como el utilizado en las investigaciones de Minamisawa et al. (2004) para la adsorción de Cd(II) y Pb(II). En

otras investigaciones como las de Li et. al (2011) el quitosano fue primero modificado con alcohol polivinílico para obtener perlas macroporosas de alcohol polivinílico/quitosano (PVQ) las cuales fueron utilizadas en la adsorción de Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Zn(II).

Valvas de ostras: secas y molidas fueron utilizadas para la adsorción de Cd(II) y Co(II) en las investigaciones de Yan-jiao (2011).

Vegetal: la estructura de soporte básico de muchos vegetales sean terrestres o acuáticos es la celulosa y sus derivados, sobre ella se genera una enorme diversidad de plantas. Estas pueden tener una constitución química de varios cientos de sustancias, algunas de las cuales pueden presentar propiedades adsorptivas.

En la Tabla 1 se ha compilado los adsorbentes vegetales utilizados por los investigadores referenciados en esta investigación.

Tabla 1. Adsorbentes de origen vegetal para metales pesados en solución acuosa.

Adsorbente	Especie o Nombre común	Adsorbatos metálicos							Referenciales
		(II)					(III)	(V)	
		Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Cr	As	
Alga marina parda	Lobophora vari egata	-	×	×	-	-	-	-	Basha et. al (2008)
	Laminaria japónica	×	-	-	-	-	-	-	Shenghua et. al (2009)
		×	-	×	-	-	-	-	Lee (2002)
	Lessonia trabeculata	-	-	-	×	-	-	-	Navarro et. al (2006)
	Sargassum sp.	×	-	-	-	-	-	-	Chen et. al (2006).
Aserrín de	Álamo o abeto	×	-	-	×	-	-	-	Sciban et. al (2006)
	Pino	-	×	×	-	-	-	-	Chen, Nie et. al (2009)
Bagazo de	Agave o Pita	-	×	×	×	-	-	-	Velazquez -Jimenez et. al (2013)
	Caña de azúcar	-	-	-	-	-	-	×	Pehlivan et. al (2013)
Borra de	Café y/o té	×	×	×	×	-	-	-	Djati et. al (2006)
		-	×	×	-	-	-	-	Minamisawa et. al (2004)
		-	-	-	-	-	-	×	Prabhakaran et. al (2009)
		-	×	×	-	-	-	-	Angeles (2009)
Cáscara de	Toronja	-	×	-	-	×	-	-	Torab -Mostaedi et. al (2013)
	Yuzu o citrus junos o naranjita japonesa	-	×	×	-	-	-	-	Minamisawa et. al (2004)
Desechos agrícolas de la cosecha del	Té, café, cáscaras de avellana, almendras, mani, abeto rojo, maple, almendra de palma, arroz, coco, mazorcas de maíz y manzana	×	×	×	-	×	×	-	Demirbas (2008)
Fruto del	Abeto o piña cono	-	×	-	-	-	-	-	Izanloo et. al (2005)
Hoja de la	Palma datilera	-	-	×	-	-	-	-	Boudrahem et. al (2011)
	Sábila o aloe	-	×	×	-	-	-	-	Minamisawa et. al (2004)

Fuente: Luis Rosas Angeles Villón

Mineral: los diferentes adsorbentes de origen mineral se encuentran resumidas en la Tabla 2 y a continuación se resumen algunas características de estos adsorbentes como: la Arcilla de Jebel Tejra situada al suroeste de Túnez en el norte de África fue utilizada al natural y tratada para la adsorción de iones Cr(III) y Cd(II) como lo reportaron las investigaciones de Ghorbel-Abid et. al (2010), Cenizas de carbón: (fly ash) Aunque la composición de este material es muy dependiente del carbón de origen y de los tratamientos químicos a los que fue sometido en promedio tienen una composición de dióxido de silicio (sílice) de 60 a 65%, trióxido de aluminio (alúmina) de 25 a 30% y trióxido de hierro (magnetita) de 6 a 15%, además de otros componentes menores indicaron las investigaciones de Ahmaruzzaman (2011). En los estudios de Visa et. al (2009) fueron utilizadas las cenizas colectadas del electro-filtro de la Planta de Poder de Brasov en Rumania cuyos combustibles son gas natural o carbón, siendo ensayadas en la adsorción de Cu(II) y Cd(II). En los estudios de Salam et. al (2011) fueron utilizadas las cenizas de la empresa egipcia Geos Company y su comportamiento en la adsorción de Cu(II) y Zn(II) y Carbón (Charcoal) obtenido de la cáscara de maní para adsorción de Cu(II) y Zn(II) presente en aguas residuales de la industria de acabados metálicos investigado por Salam et. al (2011).

Tabla 2. Adsorbentes de origen mineral para metales pesados en solución acuosa.

Adsorbente	Material de origen – Sustancia Adsorptiva	Adsorbatos metálicos						Referenciales
		(II)					(III)	
		Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Cr	
Arcilla	Jebel Tejra, Túnez	-	×	-	-	-	×	Ghorbel -Abid et. al (2010)
Cenizas de carbón	Planta de Poder de Brasov, Rumania	×	×	-	-	-	-	Visa et. al (2009)
	Empresa Egipcia Geos Company	×	-	-	×	-	-	Salam et. al (2011)
Carbón (Charcoal)	Cáscara de maní	×	-	-	×	-	-	Salam et. al (2011)
Carbón activado	Residuos agrícolas del café – H ₃ PO ₄ o ZnCl ₂	-	×	×	-	-	-	Boudrahem, Soualah et. al (2011)
	Cáscara de coco – CaCO ₃	-	×	-	×	×	-	Guijarro -Aldaco et. al (2011)
	Carbón bituminoso – CaCO ₃	-	×	-	×	×	-	
	Carbón lignita – CaCO ₃	-	×	-	×	×	-	
	Shanxi Xinhua Chemical Co. Ltd. – Ácido tánico	-	×	-	-	-	-	Liu, Chen et. al (2010)
	Carbón de lignina KOH	×	-	-	-	-	-	Suhas et. al (2007)
Sílica gel	SiO ₂ - AMPS	×	-	-	-	-	-	Wang et. al (2009)
Zeolita	Silicatos de Aluminio de Tochigi -Japón	-	×	×	-	-	-	Minamisawa et. al (2004)
	Natural de Dar el Emara Company - Egipto	×	-	-	×	-	-	Salam et. al (2011)
	Sintética de piedra pómez	×	-	×	×	×	×	Catalfamo et. al (2006)

Fuente: Luis Rosas Angeles Villón

Adsorbentes sólidos y sus características físico-químicas

Los parámetros de caracterización de los adsorbentes sólidos de origen natural más utilizados se consignan a continuación indicándose entre corchetes los referenciales correspondientes: Tamaño de partícula por intervalos en milímetros utilizando las técnicas propias del tamizado. [1, 2, 3, 6, 15, 17, 23 a 35]. Área superficial específica mediante la técnica de BET (Brunauer–Emmett–Teller) y porosidad. [1, 4, 6, 19, 21, 26, 27, 30, 35]. Composición química mediante análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía (EDS microprobe) o Espectroscopia de emisión atómica acoplado con plasma (ICP-AES). [1, 8, 14, 26, 30, 32]. Estudio morfológico mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difractometría de rayos-X. [8, 15, 19, 20, 24, 26, 31, 33]. Grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. [9, 20, 22, 24, 28, 31 a 33].

Adsorbentes sólidos y sus pre-tratamientos físico-químicos.

Animal: Quitosano: obtenido de exoesqueletos de los artrópodos como cangrejo y camarones a los cuales hay que desmineralizar y eliminar el contenido proteínico de acuerdo a las investigaciones de Minamisawa et. al (2004). Quitosano modificado: para la obtención de las perlas de PVQ fue utilizado alcohol polivinílico (PVA), alginato de sodio y carbonato de calcio en polvo mezclados en 150 mL de agua destilada mediante agitación mecánica en un baño de agua a ebullición durante 2 horas. Luego se añadió el quitosano y fue agitado homogéneamente a 90 °C durante 6 horas. La mezcla resultante se extruyó a través de un inyector con un diámetro aproximado de 3 mm hacia una solución saturada de ácido bórico con 3% de cloruro de calcio, la cual era agitada suavemente, permaneciendo sumergida las perlas en esta solución durante 48 h. Para formar las macroretículas en las perlas obtenidas en el paso anterior, éstas fueron sumergidas en una solución 1M de HCl hasta que dejara de burbujear la mezcla como consecuencia de la reacción con el carbonato de calcio de acuerdo a lo reportado en las investigaciones de Li et. al (2011).

Vegetal: alga marina parda *Lobophora variegata*, fue recogida del puerto Okha (Latitud 22° 28.580' N, Longitud 69° 04.254' E), en el Mar de Arabia en la India. Esta fue lavada dos veces con agua corriente del grifo y cinco veces con agua desionizada. La biomasa lavada fue secada en estufa a 60 °C durante 24 h, fue cortado con un molino analítico y tamizado para separar la fracción de tamaño entre 300 y 600 μm . La biomasa en bruto fue modificado químicamente por un pre-tratamiento con CaCl_2 . Para ello se tomó 20 g de la biomasa seca se trató con 400 mL de una solución de CaCl_2 0,2 M durante 24 h bajo agitación lenta (150 rpm). El pH de la solución se mantuvo constante a pH 5,0. La biomasa tratada con calcio fue lavada repetidamente con agua desionizada para eliminar el exceso de calcio. La biomasa se calentó luego en un horno a 60°C durante 24 h, y se tamizó para obtener la misma fracción de tamaño de partícula seleccionada para la biomasa sin tratar de acuerdo a las investigaciones de Basha et. al (2008). Bagazo de caña de azúcar: de acuerdo a lo publicado por de Pehlivan et. al (2013), este material fue primero pulverizado en un molino de bolas y tamizado para utilizar la fracción de 125 – 200 μm , la cual fue lavada repetidas veces con agua desionizada y secada en un horno con aire en circulación a 60 °C durante 24 horas. Luego 50 g de este material fue hidrolizado con una solución 1,15M de ácido sulfúrico a 80 °C durante 30 minutos con la finalidad de remover los contenidos de almidón, proteínas y azúcares. A continuación se

removió las ligninas de bajo peso molecular mediante agitación durante 24 horas a temperatura ambiente con una solución 0,1M de NaOH, finalmente el material así obtenido fue lavado repetidas veces y secado en un horno a 50°C, para ser almacenado en un desecador. Para el tratamiento con el óxido férrico hidratado, tomaron 10 g del material recientemente obtenido fue mezclado durante 48 horas con 300 mL de una solución 0,05M de nitrato férrico en un recipiente de 1 L, para mantener el pH entre 2,8 y 3,5 se utilizó una solución 0,1M de NaOH, luego de concluido el tiempo se filtró y lavó el adsorbente modificado repetidas veces con agua desionizada hasta obtener el pH neutro.

Borra de café: tratado solo mediante lavados con agua destilada y secado en estufa como en las investigaciones de Minamisawa et. al (2004) a diferencia de las investigaciones de Prabhakaran et. al (2009), donde el secado fue realizado por exposición directa al sol. En las investigaciones de Angeles (2009) se utilizó café verde peruano de dos zonas del país, Villa Rica-Pasco y Quillabamba-Cusco. Estos fueron tostados en grado oscuro y claro y luego molidos a su vez en dos grados de molienda medio y fino. Del café con grado de molienda fino se obtuvo la bebida de café conocida como café expreso y del café con grado de molienda medio se obtuvo la bebida de café conocida como café americano. La borra de café resultante debido a la obtención de las bebidas de café fueron pre-tratadas mediante lavados con equipo soxhlet utilizando agua ultra pura para este fin. Luego fueron secados en estufa a 60 °C por toda la noche, para que quedaran listas como material adsorbente.

Cáscara de toronja: utilizando solo la parte amarilla de la cáscara esta fue cortada en pedazos pequeños y lavado repetidamente con agua bi-destilada, para luego ser secada en una estufa de convección a 70-75 °C hasta constancia de peso en aproximadamente 24 horas. El material así obtenido fue molido hasta obtener un tamaño menor a 355 μm . Siendo utilizada en estas condiciones en la adsorción de Cd(II) y Ni(II) de acuerdo a lo registrado en las investigaciones de Torab-Mostaedi et. al (2013).

Mineral: arcilla de Jebel Tejra la calificada como natural, solo fue sometida a pulverizado en un mortero de ágata hasta un radio promedio de partícula menor a 63 μm y secado a 60 °C antes de las pruebas de adsorción. Para obtener la arcilla tratada se tomó parte de la arcilla natural preparada y fue sometida a purificación mediante repetidos intercambios catiónicos con solución de NaCl 1 M, seguida por lavado, sedimentación y diálisis de acuerdo a lo consignado en las investigaciones de Ghorbel-Abid et. al (2010).

Cenizas de carbón: (fly ash, FA): FA: las cenizas de carbón se clasifican como del tipo F (ASTM) cuando su contenido acumulado de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ está por encima de 78% en peso, de acuerdo a lo reportado por visa et. al (2009). En las investigaciones de Salam et. al (2011) las FA utilizadas tenían una concentración acumulada del orden del 98%, por lo tanto son consideradas del tipo F, y la única preparación a la que fueron sometidas fue al secado en horno a 110 °C durante 2 horas y la separación de la fracción con un diámetro menor o igual a 250 μm . FA modificadas con TiO₂: en los estudios de Visa et. al (2009), la modificación fue efectuada de acuerdo al procedimiento siguiente: a FA del tipo F (ASTM) se les sometió a lavados con agua pura mediante agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, a fin de remover los compuestos solubles. Después de la agitación la solución filtrada tuvo un pH constante de 7,8 y una conductividad de 2,25 mS con un valor total de sólidos disueltos de 1140 mg/L. En estas condiciones las FA presentaron una capacidad nula de adsorción de cadmio, por ello el siguiente paso fue el de activar la superficie de las FA mediante agitación durante 48 horas

con una solución de NaOH 2N o con una solución de anaranjado de metilo al 0,01% en peso, para que a continuación someterla a agitación con la primera solución mencionada, finalmente y luego de filtrada las FA son lavadas con agua ultra pura y secadas en la estufa a 105-120 °C por 2 horas. La modificación de las FA, así obtenidas, fueron efectuadas mediante TiO₂ con 80% de anatasa y 20% de rutilo de un tamaño de partícula promedio de 30 nm y un área superficial de 50 m²/g.

Carbón activado obtenido de: Residuos agrícolas del café el proceso de activación consistió en impregnar el material con ZnCl₂ o H₃PO₄ variando el ratio de impregnación de la masa de ZnCl₂ o H₃PO₄ a masa de residuo agrícola de café de 0 a 100% para a continuación someter el preparado a pirólisis a 600°C durante 1 hora de acuerdo a lo indicado en los estudios de Boudrahem, Soualah et. al (2011). Carbón de cáscara de coco, de carbón bituminoso y de carbón lignita fueron tratados utilizando como agente de activación una solución acuosa de calcio extraída de las cáscaras de huevos de gallina modificando químicamente la superficie del carbón activado comercial por la formación de una delgada capa de fosfato de calcio sobre su superficie de acuerdo a las investigaciones efectuadas por Guijarro-Aldaco et. al (2011).

Zeolita del tipo: Natural de procedencia egipcia tenía una composición de una composición porcentual en peso de SiO₂ (45,09%), Al₂O₃ (14,43%) y Fe₂O₃ (10,59%) presentando una pérdida de peso por ignición (L.O.I., 1050°C×2 horas) del 14,49%. Este material fue chancado, molido y tamizado para utilizar la fracción de 300 a 600 μm, la cual fue secada en un horno a 100 °C durante 24 horas, de acuerdo a las investigaciones de Salam et. al (2011).

Procesos de adsorción de metales pesados en solución acuosa

Los metales pesados como contaminantes de los recursos hídricos pueden tener un origen natural y/o antropogénico. Para la investigación de sus procesos de adsorción preliminarmente se utilizan soluciones acuosas estándares de metales pesados, una vez obtenido estos resultados, recién se utilizan muestras de agua contaminada.

En las investigaciones de los referenciales [2, 3, 5, 9, 12, 13, 17, 19, 22 a 27, 31 y 32] se han utilizado adsorbentes naturales de origen animal y vegetal como las hojas de la palma datilera, quitosano, el fruto del abeto (piña cono), el té verde, la alga marina parda de la variedad Lobophora variegata, Lessonia trabeculata y Sargassum sp. modificada con formaldehído, el té, el aloe, el yuzu, el té grueso, los desechos agrícolas, el aserrín de álamo o abeto, la borra de café, el bagazo de caña de azúcar, la cáscara de toronja y el bagazo de agave.

En los estudios de los referenciales [6, 15, 22, 30, 8, 4, 34, 14, 33 y 26] se han utilizado adsorbentes de origen mineral como el carbón activado, la zeolita natural, la zeolita sintética, la sílica gel, la arcilla y las cenizas de carbón.

En las investigaciones revisadas se ha encontrado muchos estudios preliminares y en menor cantidad pruebas de adsorción sobre muestras de agua contaminada. Al revisar los procesos de adsorción se ha podido establecer que en ambos casos los procedimientos son similares pero no exactamente iguales, por ello a continuación se describirán las principales características de estos procedimientos.

Metales pesados en soluciones acuosas estándares

Estos procesos de adsorción tienen las características generales siguientes: Método por lotes. Relación masa de adsorbente/volumen solución acuosa: para Cu, Zn, Cd, Ni y Pb:

0,2 a 2,5g/200mL; para Cr: 0,3g/100mL y 1,0g/1000mL; Cd: 0,6g/300mL; As: 0,4g/100mL. Metales pesados: soluciones acuosas de Cd(II) 10 ppm, Pb(II) de 10 ppm, Cr(VI) como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ac); Cr(III), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II) de 100 a 600 ppm; As(V) de 10 a 300 ppm en experimentos de adsorción individuales.

Parámetros controlados: tamaño de partícula del sólido adsorbente, caracterización: para las arcillas, cenizas de carbón (FA) y zeolitas naturales o sintéticas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica; para el PVQ el área superficial de Brunauer–Emmett–Teller (BET) mediante las isoterms de adsorción de N_2 a 77 K con un analizador micrométrico Chemisorb 2750 y para los cambios de cristalinidad mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. pH regulado con soluciones de ácido nítrico y/o de amoníaco, soluciones acuosas 0,1 M de HCl o 0,1 M de NaOH. Temperatura: ambiente de 20 a 30 °C o regulada a 20, 30, 40 ó 50 °C. quipo de agitación: magnético, orbital entre 120 y 180 rpm y tiempo de contacto en horas: para As, Pb, Cu o Zn de 24, 10 y 2 horas, para Cd de 24 y 10 horas, en el caso del Cr solo 10 horas.

Cuantificación de metales pesados adsorbidos: para Zn, Cu, Ni, Cd, Pb y As mediante espectrofotómetro de adsorción atómica o espectrofotómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, aplicado a las soluciones remanentes al finalizar el tiempo de agitación, calculándose lo adsorbido por la diferencia entre la concentración inicial y final del ion metálico. Para el cromo como se encuentra presente como Cr(VI) y Cr(III) la determinación total se efectúa mediante un espectrómetro de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado y el Cr(VI) es determinado por el método colorimétrico de formación del complejo 1,5-difenilcarbazida con Cr(VI) medido con espectrómetro UV a 540 nm, por tanto se determina el Cr(III) por diferencia.

Metales pesados en aguas naturales y/o industriales

Utilizadas en las investigaciones de Minamisawa *et. al.*(2004), donde se utilizó agua de río, desagües experimentales y agua de lluvia.

Estos procesos de adsorción además de tener características análogas a las denotadas en el punto IV.4.1, tienen las diferencias siguientes: Muestras de 500 mL. Preparación previa de estas muestras por microfiltrado con una membrana de diámetro de poro de 45 μm y el filtrado es acidificado con solución de ácido nítrico hasta pH: 1, para ser guardadas en botellas de polietileno. Los metales pesados adsorbidos son medidos mediante un proceso de desorción sobre el adsorbente al culminar la prueba de adsorción. La desorción se lleva a cabo con unos 5 mL de una solución de ácido acético 0,1M.

En las investigaciones de Chen, Nie et al. (2009) se utilizó efluentes de la industria de galvanoplastia que contenían 56,21 y 23,74 mg/L de Pb(II) y Cd(II), respectivamente. La prueba de adsorción se efectuó con una dosificación de 2 g/L de adsorbente, el efluente presentaba inicialmente un pH de 1,8 el cual fue ajustado a un pH de 6 después del tratamiento de adsorción con el aserrín de pino el nivel de Pb(II) y Cd(II) bajó hasta los 0,01 y 0,07 mg/L, respectivamente.

Características que debe tener una prueba de adsorción

Las pruebas de adsorción tienen por finalidad cuantificar la capacidad máxima de adsorción del adsorbente respecto a los metales pesados que adsorbió en función de los parámetros de pH y tiempo de contacto óptimos.

Estas pruebas se efectúan trabajando con soluciones estándares del catión metálico a una determinada concentración la cual debe permitirnos asegurar que la ionización del catión

metálico se encuentra en forma de complejo acuoso solo con moléculas de agua, lo cual se suele denominar como catión metálico acuoso y no formando otros complejos que en algunos casos podrían incluso ser complejos con carga negativa, es decir un anión complejo.

Para este fin, se debe obtener y evaluar la especiación del catión metálico en función de su concentración y el pH de la solución acuosa, denominados diagramas de especiación en función del pH. Estos diagramas se pueden obtener aplicando el programa HYDRA desarrollado por Ignasi Puigdomenech de la División de Química Inorgánica del Royal Institute of Technology como se desarrollaron en los estudios de Ángeles (2009). Cuando la especiación se encuentra claramente definida al igual que el pH óptimo y tiempo de contacto óptimo se puede proceder a caracterizar si el proceso de adsorción del catión metálico estudiado se ajusta a algún modelo de isoterma de adsorción.

Las pruebas de adsorción para determinar la isoterma de adsorción se efectúan por pruebas de adsorción por lotes. Generalmente se procede utilizando el mismo volumen de solución acuosa del catión metálico a una concentración inicial definida y ajustado al pH óptimo en cada uno de las pruebas del lote y variando la masa del sólido adsorbente de manera ascendente para cada prueba del lote como lo describen las investigaciones de Angeles (2009) o de lo contrario se mantiene constante la masa del adsorbente en cada prueba del lote y se varia de forma ascendente la concentración inicial del catión metálico al pH óptimo como lo señala lo reportado por Izanloo et. al (2005). En ambos casos se utiliza el tiempo de contacto determinado al pH óptimo en pruebas cinéticas preliminares en condiciones análogas.

DISCUSIÓN

Se observa en la tabla 1 y 2 la clasificación de los adsorbentes sólidos de origen natural vegetal y mineral que tienen la propiedad de adsorber a los cationes metálicos en solución acuosa. De la información recopilada como lo muestran las tablas mencionadas son muy variados los adsorbentes de origen vegetal donde con cierta frecuencia se observa el uso de las algas marinas pardas, así como de desechos de las cosechas del café y otros alimentos. Destaca que a diferencia de los adsorbentes de origen animal donde el adsorbente casi único es el quitosano. Intacta

Si establecemos un paralelo con las investigaciones de Demirbas (2008), en su caso solo se enfocó a los adsorbentes procedentes de los desechos agrícolas a diferencia de la presente investigación donde el enfoque es más amplio y se destaca la gran variedad de adsorbentes de origen mineral que presentan excelentes capacidades de adsorción.

Ha sido muy interesante observar como las metodologías experimentales para los procesos de adsorción no guardan un procedimiento sistemático que cubra aspectos que pueden afectar las conclusiones sobre este tema, por ejemplo los metales pesados en solución son muy dependientes del pH y su concentración en la solución, para que estos formen complejos coordinados con el agua y los iones hidróxido, sin embargo no se ha encontrado que se tome en cuenta la especiación de los cationes metálicos en solución en función del pH, por ello una primera conclusión en ese sentido es que siempre debe efectuar este estudio utilizando el programa HYDRA desarrollado por Ignasi Puigdomenech de la División de Química Inorgánica del Royal Institute of Technology al igual que en las investigaciones sobre este tema llevadas a cabo por el autor en el 2009, a través de la tesis de maestría en Química.

En cuanto a la determinación de la capacidad máxima de adsorción de los adsorbentes por los metales pesados se establece con claridad que el uso de los modelos de las isotermas de adsorción son la herramienta indicada para este fin, debiendo de acuerdo a lo sostenido en las investigaciones de Subramanyam et. al (2012) aplicar el modelo de isoterma de Fritz-Schulander que a través de sus 5 constantes puede llegar a representar la adsorción de estos procesos que son bastante complejos y muchas veces se produce procesos de fisiorción y quimisorción simultáneamente.

Debo sostener que no se debe soslayar la caracterización del adsorbente como se ha indicado en el punto IV.2 respecto a este tema es muy importante para desentrañar los mecanismos involucrados en estos procesos, el contar con el estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido y Difractometría de rayos-X.

Finalmente debo indicar que se ha encontrado en las investigaciones revisadas sistemáticamente que Li et. al (2011) determinó 5 ciclos de adsorción/desorción a el quitosano, que igual cantidad de ciclos fueron determinados por la cáscara de toronja por Torab-Mostaedi et. al (2013) lo que indica que estos adsorbentes de origen natural tienen un gran potencial para la descontaminación de los recursos hídricos contaminados con metales pesados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmaruzzaman, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 166, 36-59.
2. Angeles Villón, Luis Rosas. Adsorción de cadmio y plomo en efluentes acuosos mediante borra de café peruano. Tesis de Maestría en Química - PUCP. Escuela de Graduados. Lima, 2009.
3. Basha, S.; Jha, B. Estimation of Isotherm Parameters for Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto Brown Seaweed, *Lobophora Wariegata*. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 449-455.
4. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, 277-296.
5. Boudrahem, F.; Aissani-Benissad, F.; Soualah, A. Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56 (5), 1804-1812.
6. Boudrahem, F.; Soualah, A.; Aissani-Benissad, F. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56 (5), 1946-1955.
7. Cassidy, H. G. ADSORPTION AND CHROMATOGRAPHY, Nueva York: Interscience Publishers, 4ta Edición, 1965.
8. Catalfamo, P.; Arrigo, I.; Primerano, P.; Corigliano, F. Efficiency of a zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B134, 140-143.
9. Chen, J.P.; Yang, L. Study of a Heavy Metal Biosorption onto Raw and Chemically Modified *Sargassum* sp. via Spectroscopic and Modeling Analysis. *Langmuir*, 2006, 22, 8906-8914.

10. Chen, Y.; Nie. J. Biosorptional removal of lead and cadmium from Water by Waste Materials. International Conference on Management and Service Science, MASS '09, IEEE, 2009, 1-4.
11. Dabrowski, A.; Tertykh, V. A. ADSORPTION ON NEW AND MODIFIED INORGANIC SORBENTS, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1ra. Edición, 1996.
12. Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 220-229.
13. Djati, U.H.; Hunter, K.A. Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents. *Environmental Technology*, 2006, 27, 25-32.
14. Ghorbel-Abid, I.; Galai, K.; Trabelsi-Ayadi, M. Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*, 2010, 256 190-195.
15. Guijarro-Aldaco, A.; Hernández-Montoya, V.; Bonilla-Petriciolet, A.; Montes-Morán, M.; Mendoza-Castillo, D. Improving the Adsorption of Heavy Metals from Water Using Commercial Carbons Modified with Egg Shell Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (15), 9354–9362.
16. IUPAC. COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY - GOLD BOOK, Libro electrónico: International Union of Pure and Applied Chemistry: Version-2.3.2, 2012. Recuperado en julio-2013 de: <http://goldbook.iupac.org/index.html>.
17. Izanloo, H.; Nasser, S. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Ground Pine Cone. *Iranian J. Env. Health Sci. Eng.*, 2005, 2 N°1, 33–42.
18. Lee, H.S. Continuous biosorption of heavy metal ions by an alga biosorbent in fixed bed column. *The 6th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS 2002*, 2002, 337-340.
19. Li, X.; Li, Y.; Ye, Z. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178, 60-68.
20. Liu, Q.; Song, H. Glycin modification of spherical cellulose for chromium ions removal from wastewater. *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE*, 2010, 1-4.
21. Liu, X.; Chen, Z.; Ye, M.; Xu, J. The enhancement of Cd(II) adsorption by immobilisation of tannic acid onto powdered activated carbon. *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering ICBBE*, 2010, 1-4.
22. Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N. Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 5606-5611.
23. Navarro, A.E.; Ramos, K.P.; Campos, K.; Maldonado, H.J. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2006, 7(2), 113-126.
24. Pehlivan, E.; Tran. H.T.; Ouédraogo, W.K.I.; Schmidt, C.; Zachmann, D.; Bahadir M. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent the removal of As(V) from aqueous solutions. *Food Chemistry*, 2013, 138, 133-138.

email: langeles@unac.pe