



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POST GRADO
PROGRAMA DE DOCTORADO



CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA REMOVER EL ION METALICO Pb (II) POR EL TANINO DE LA CÁSCARA DE TARWI (*Lupinus mutabilis sweet*), DE LAS AGUAS DEL RIO RAMIS PUNO, PERÚ

TESIS

PRESENTADA POR:

FRANCISCO ALBARRACIN HERRERA

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGIA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO - PERÚ



2014

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO - PUNO

BIBLIOTECA CENTRAL

14 OCT 2014

Fecha Ingreso

Nº 100695

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POST GRADO

PROGRAMA DE DOCTORADO



CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA REMOVER EL ION METÁLICO Pb(II) POR EL TANINO DE LA CÁSCARA DE TARWI (*Lupinus mutabilis* Sweet), DE LAS AGUAS DEL RÍO RAMIS PUNO, PERÚ

TESIS

PRESENTADA POR:

FRANCISCO ALBARRACIN HERRERA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2014

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POST GRADO
DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE**

TESIS

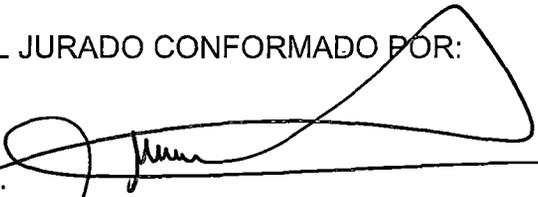
**PRESENTADO POR:
FRANCISCO ALBARRACÍN HERRERA**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE**

**CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA REMOVER EL ION
METÁLICO Pb (II) POR EL TANINO DE LA CÁSCARA DE
TARWI (*Lupinus mutabilis* Sweet), DE LAS AGUAS DEL
RIO RAMIS PUNO, PERÚ**

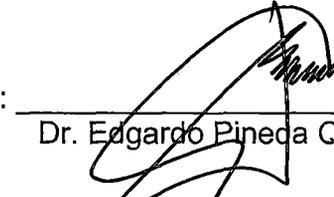
APROBADA POR EL JURADO CONFORMADO POR:

PRESIDENTE DEL JURADO :



Dr. Lucio Avila Rojas

PRIMER MIEMBRO :



Dr. Edgardo Pineda Quispe

SEGUNDO MIEMBRO :



Dr. Cristobal Rufino Yapuchura Saico

ASESOR :



Dr. Sabino Atencio Limachi

DEDICATORIA

A mi esposa Nora, a mis hijos W. Santiago, Rudy S., Manuel E., Angela M. y Franzuá D., por el apoyo que me brindaron permanentemente, para el logro de mis objetivos.

AGRADECIMIENTOS

Al Comité de Administración de los Recursos para Capacitación (CAREC), por el apoyo en el financiamiento de mis estudios de los dos últimos semestres de Doctorado en la persona de la Dra. Isabel Tafur

Mis agradecimientos al Director del Mega Laboratorio Area de Medio Ambiente de la Universidad Nacional del Altiplano Dr. Jorge Aranibar Aranibar, al Investigador Analista Ing. M.Sc. Martín Choque Yucra, a las estudiantes de la asignatura de Química Analítica de la Facultad de Ingeniería Química; señoritas Grettel Geraldine Quispe Ticona, Adelaida Beatríz Hañari Zapana y la Bachiller Señorita Yessenia Velasquez Zúñiga, por haber contribuido con su apoyo desinteresado a lograr el presente trabajo.

ÍNDICE

PÁGINA DE RESPETO	
PORTADA	
PÁGINA DE FIRMA DE JURADOS	II
DEDICATORIA.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN	XV
ABSTRACT.....	XVI
INTRODUCCIÓN.....	XVII

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. El problema de la contaminación de agua	2
1.3. Justificación e importancia del proyecto.....	3
1.4. Formulación del problema.....	6
1.5. Objetivos del estudio.....	6
1.6. Objetivos específicos	6
1.7. Hipótesis específicos	6

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes.....	8
2.2. Marco Referencial.....	10
2.2.1. Características y comportamiento de los metales pesados.....	10
2.3. Una alternativa a las tecnologías convencionales:	13

2.3.1.	Biosorción.....	13
2.3.2.	Mecanismos de biosorción.....	16
2.4.	Los residuos vegetales como biosorbentes.....	22
2.5.	Procesos de biosorción.....	26
2.6.	Principales factores que afectan al proceso de biosorción.....	27
2.6.1.	Influencia del pH.....	27
2.6.2.	Descripción botánica del Género Lupinus L.....	30
2.6.3.	Características Botánicas Macroscópicas.....	31
2.6.4.	Ensayos de Composición Química:.....	32
2.7.	Taninos.....	32
2.7.1.	Origen del género Lupinus L.....	34
2.8.	Lupino.....	35
2.9.	Alcaloides en las plantas.....	36
2.10.	Taninos complejos.....	38
2.11.	Identificación y valoración.....	40
2.12.	La lupanina hidroxilupanina.....	42
2.13.	Tipos de biomasa utilizada.....	43
2.14.	Mecanismos de proceso de biosorción como alternativa a la eliminación de plomo.....	44
2.15.	Mecanismos de biosorción.....	45
2.16.	Tipos de procesos y equipos.....	47
2.17.	Contacto discontinuo.....	48
2.18.	Isoterma de Langmuir.....	49
2.19.	Isoterma de Freundlich.....	51

2.20.	Contaminación del agua por metales pesados	51
2.21.	Metales pesados.....	54
2.22.	Plomo.....	57
2.23.	Efectos ambientales del plomo	59
2.24.	El plomo (Pb) y agua	60
2.25.	Los efectos en la salud que produce el plomo en el agua	61
2.26.	Tratamiento de aguas superficiales	61

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1.	Ubicación y Característica del Medio Experimental.....	64
3.2.	Recolección del Material Orgánico. (Muestra)	64
3.3.	Metodología de Ejecución.....	65
3.3.1.	Tipo de estudio.	65
3.4.	Material biosorbente.....	66
3.4.1.	Material de Origen Biológico.....	66
3.4.2.	Reactivos	66
3.4.3.	Soluciones	67
3.4.4.	Preparación de la solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N.....	68
3.4.5.	Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N	68
3.4.6.	Solución estándar de plomo, Pb (II) 1000ppm.....	68
3.4.7.	Preparación de NaOH 40%	68
3.4.8.	Preparación del catalizador	69
3.5.	Instrumentacion	70
3.5.1.	Equipos o instrumentación:.....	70

3.6. Metodología	72
3.6.1. Caracterización del biosorbente	72
3.6.2. Proceso de caracterización del material biosorbente	73
3.6.3. Características organolépticas.....	75
3.6.4. Características físico – químico.....	75
3.6.5. Dispositivo experimental general para las pruebas de biosorción ...	82
3.6.6. Proceso de biosorción para la realización de los experimentos	83
3.6.7. Análisis de la muestra.....	84
3.6.8. Evaluación de datos	85
3.6.9. Tratamiento de la muestra para activar los grupos funcionales presentes.....	86
3.6.10. Proceso de biosorción	87
3.6.11. Influencia de las variables operacionales	87
3.6.12. Efecto del pH en la biosorción de Pb (II).....	87
3.6.13. Efecto de la cantidad de biosorbente.	88
3.6.14. Efecto de la temperatura.	88
3.6.15. Efecto del tiempo.....	89
3.6.16. Cinética de biosorción	89
3.6.17. Isotermas de Biosorción	90
3.7. Diseño Experimental para la Biosorción del Plomo (II) en Solución Acuosa utilizando la Cascara de Tarwi (<i>Lupinus mutabilis</i> Sweet).....	92
3.7.1. Determinación de los parámetros y rangos	92
3.7.2. Remoción de Plomo (II) del agua del río superficial, Cuenca Ramis Crucero carabaya.....	96

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del biosorbente.....	100
4.1.1. Clasificación científica	100
4.1.2. Características organolépticas.....	101
4.1.3. Características físico – químico.....	101
4.2. Proceso de biosorción.....	102
4.2.1. Tratamiento de la muestra para activar los grupos funcionales presentes.....	102
4.3. Interpretación de los resultados:	103
4.3.1. Influencia de las variables operacionales.	103
4.3.2. Remoción de Pb (II) a condiciones favorables.....	103
4.3.3. Efecto del pH en la biosorción de Pb (II).....	103
4.4. Discusión de los Resultados	104
4.4.1. Efecto del pH	104
4.4.2. Efecto del tiempo de contacto.....	106
4.5. Discusión de resultados	106
4.5.1. Efecto del tiempo	106
4.5.2. Modelo de pseudo-primer orden.....	108
4.5.3. Modelo de pseudo-segundo orden	110
4.5.4. Ecuación de pseudo-segundo orden.....	110
4.6. Isotermas de Biosorción.....	112
4.6.1. Efecto de la masa:.....	112
4.6.2. Proceso de linealización	114

4.6.3. Isoterma que más concordó a los resultados experimentales fue la isoterma de Langmuir	114
4.6.4. Isoterma de Freundlich	119
4.6.5. Remoción de Plomo (II) de agua superficial de la Cuenca Ramis sector del Distrito de Crucero	121
4.6.6. Remoción de Plomo (II) con cascara de Tarwi	123
CONCLUSIONES	125
RECOMENDACIONES	127
BIBLIOGRAFÍA	128
ANEXOS	151

ÍNDICE DE CUADROS

CUADRO 1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE METALES Y METALES PESADOS, PARA 15 PUNTOS DE MUESTREO ESTABLECIDOS PARA EL AÑO 2004	5
CUADRO 2. COMPOSICIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	13
CUADRO 3. CAPACIDADES MÁXIMAS DE SORCIÓN, EN mg/g, DE ALGUNOS DE LOS SORBENTES INVESTIGADOS PARA DISTINTOS METALES PESADOS.....	25
CUADRO 4. ESTÁNDARES PARA AGUAS SUPERFICIALES	29
CUADRO 5. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y VALOR NUTRICIONAL DEL TARWI COMPOSICIÓN POR 100 GRAMOS DE PORCIÓN COMESTIBLE.....	33
CUADRO 6. CAPACIDAD MÁXIMA DE SORCIÓN (mg/g) DE DIFERENTES BIOSORBENTES.....	43
CUADRO 7. SECTORES INDUSTRIALES Y SUSTANCIAS CONTAMINANTES PRINCIPALES	53
CUADRO 8. FACTORES PARA LA CONVERSIÓN DE NITROGENO A PROTEÍNA.....	79
CUADRO 9. EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL PH EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	88
CUADRO 10.EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CANTIDAD DE BIOSORBENTE EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.	88
CUADRO 11.EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.	89

CUADRO 12.EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	89
CUADRO 13.SERIE DE EXPERIMENTOS PARA EL ESTUDIO CINÉTICO	90
CUADRO 14.INTERVALO DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES	94
CUADRO 15.ISEÑO FACTORIAL 2 ^K	96
CUADRO 16.COMPOSICIÓN FÍSICO – QUÍMICO DE LA SEMILLA TARWI (<i>LUPINUS MUTABILIS</i> SWEET) MESETA DEL COLLAO – YUNGUYO.....	101
CUADRO 17.EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA, LA CASCARA DE LA SEMILLA DE TARWI (<i>Lupinus mutabilis</i> Sweet) CON HCl 0,1N.	102
CUADRO 18.EVALUACIÓN DEL PH SOBRE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA DE LA CÁSCARA DE TARWI (<i>Lupinus mutabilis</i>).....	104
CUADRO 19.EVALUACIÓN DEL TIEMPO SOBRE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA CÁSCARA DE TARWI (<i>Lupinus mutabilis</i> Sweet).	106
CUADRO 20.RESULTADOS DEL EFECTO DE LA MASA SOBRE LA BIOSORCIÓN.....	113

CUADRO 21.PROCESO DE LINEALIZACION PARA LA BIOMASA DE CÁSCARA DE TARWI ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.....	114
CUADRO 22.PARÁMETROS DEL MODELO DE LANGMUIR PARA EL SÓLIDO ANALIZADO	116
CUADRO 23.VALORES DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE BIOSORCIÓN DE COBRE CON DIFERENTES MATERIALES BIOSORBENTES OBTENIDOS POR DIVERSOS AUTORES.	118
CUADRO 24.PARÁMETROS DEL MODELO DE FREUNDLICH PARA EL SÓLIDO ANALIZADO	121
CUADRO 25.ANÁLISIS QUIMICO DEL AGUA DEL RIO CUENCA RAMIS	122
CUADRO 26.RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE PB (II) DEL AGUA SUPERFICIAL CON CÁSCARA DE TARWI (<i>Lupinus mutabilis</i>)	123
CUADRO 27.ALGUNOS EJEMPLOS DE EXPERIMENTOS CON DIFERENTES BIOSORBENTES.....	155
CUADRO 28.CAPACIDAD MÁXIMA DE BIOSORCION UTILIZANDO BIOMASA VIVA PARA DIFERENTES METALES PESADOS..	156
CUADRO 29.COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DEL TARWI (% DE ÁCIDOS GRASOS TOTALES).	157
CUADRO 30.COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL TARWI Y SOYA (g/100 g).....	157

CUADRO 31.COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CAPTACIÓN (Q_{max}), mmol/g) DE PLOMO Y COBRE DE VARIOS ADSORBENTES.	158
CUADRO 32.CONTENIDO DE AMINOÁCIDOS EN 100 GRAMOS DE HIDROLIZADO DE PROTEÍNA DE CHOCHO :.....	158
CUADRO 33.COMPOSICIÓN RELATIVA DE ALCALOIDES EN LA SEMILLA DE LUPINUS MUTABILIS.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Lupinus luteus L.Lupinus albus L.....	37
Figura 2:	Lupinus angustifolius L.Lupinus mutabilis	38
Figura 3:	Clasificación química de los alcaloides	41
Figura 4:	Estructura de los principales alcaloides del chocho	42
Figura 5:	Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados	56
Figura 6:	Procesos de tratamiento de aguas superficiales.....	62
Figura 7:	Semilla de tarwi (<i>lupinus mutabilis</i> Sweet) tal como se suministra al laboratorio.....	73
Figura 8:	Proceso de caracterización del biosorbente	74
Figura 9:	Del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo.....	83
Figura 10:	Diagrama de bloques para las pruebas de biosorción del tarwi (<i>lupinus mutabilis</i> Sweet)	86
Figura 11:	Ubicación geográfica de la provincia de Carabaya	97
Figura 12:	Efecto de la cantidad de adsorbente.....	102
Figura 13:	Efecto del pH en la biosorción de Pb (II) por la biomasa cáscara de tarwi (<i>lupinus mutabilis</i>).....	105
Figura 14:	Efecto en la biosorción de Pb (II) e función del tiempo	107
Figura 15:	Modelo de pseudo-primero orden	109
Figura 16:	Pseudo segundo orden	112
Figura 17:	Efecto de la cantidad de adsorbente.....	113

Figura 18: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir para los sólidos analizados.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 19: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich para los sólidos analizados.	120
Figura 20: Representación de porcentaje de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de remoción de Pb(II) del agua superficial del río, con cascara de tarwi (Lupinus Mutabilis).....	124
Figura 21: Earth Relaves mineros en la cuenca del río Ramis, Fuente: Google Eart.	153
Figura 22: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis	153
Figura 23: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis	154
Figura 24: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis	154
Figura 25: Aspectos biogénicos para la clasificación de los alcaloides,	156

RESUMEN

Los metales pesados son sustancias tóxicas y no biodegradables que presentan una alta persistencia y tienden a acumularse en los organismos vivos provocando trastornos y, finalmente, la muerte. Por lo tanto es necesario controlar la entrada de estos elementos en el medio ambiente, evitando especialmente la contaminación minera a las aguas superficiales. En el presente trabajo se ha investigado la biosorción del Pb (II) por la biomasa del tanino de la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet). Esta biomasa ha sido tratada con ácido clorhídrico, dándole una mayor estabilidad mecánica al material bioadsorbente. Una vez tratada esta biomasa, pasa a la etapa de bioadsorbente; siendo ésta una tecnología que representa una alternativa eficiente y de bajo costo a los tratamientos tradicionales de recuperación de metales pesados en efluentes. El modelo de Langmuir como el modelo de Freundlich se ajustan positivamente para describir las isothermas de biosorción del sistema (0,97 y 0,98 respectivamente).

El porcentaje de iones Pb (II) del agua superficial del río sobre la cáscara de tarwi activados fueron a un pH de 5,5; una masa de 0,1 g y un tiempo de 60 min., utilizando el método complexométrico se obtuvo una remoción del 96,021% y por el método ICP-Plasma se obtuvo el 100% de remoción en la muestra real C_i (Concentración inicial), que fue de 0,162 mg/L y C_f (Concentración final), fue de cero, lo que indica que la remoción fue del 100%. Finalmente podemos concluir que se ha comprobado la eficiencia de los dos métodos y son aceptables para la presente investigación. Estos resultados nos estimulan a seguir profundizando la investigación sobre el uso de residuos vegetales, como es el caso de la cáscara de tarwi, como biosorbente, asimismo ahondar la investigación en otros tipos de residuos vegetales y analizar su capacidad de biosorción en otros metales.

Palabras clave: Remoción, adsorción, isoterma, cinética, plomo, aguas superficiales, río, contaminación minera, cáscara de tarwi.

ABSTRACT

Heavy metals are toxic substances and non-biodegradable that present a high persistence and tend to accumulate in living organisms causing upheaval and, finally, death. Therefore it is necessary to control the entry of these elements in the environment, avoiding especially mining pollution to surface waters. In the present work has investigated the biosorption of Pb (II) by the biomass of the tannin of the peel of tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet). This biomass has been treated with hydrochloric acid, giving it a higher mechanical stability to bioadsorbente material. Once treated this biomass, becomes the stage of bioadsorbente; still is a technology that represents an efficient and low-cost to the traditional treatments of recovery of heavy metals in aqueous effluents. The Langmuir model as the Freundlich model are adjusted positively to describe the isotherms of biosorption system (0.97 and 0.98 respectively). The percentage of ions Pb (II) of the surface water of the river on the peel of tarwi were enabled to a pH of 5.5; a mass of 0.1 g and a time of 60 min. , using the method complexometrico was obtained a clearance of 96,021 % and the method by ICP-plasma was obtained 100% mine in the actual sample C_i (initial concentration), which was 0.162 mg/L and C_f (final concentration), was zero, which indicates that the mine was 100 %. Finally we can conclude that it has been proven the efficiency of the two methods and are acceptable for the present investigation. These resultadosnos stimulate to continue to develop research on the use of vegetable waste, as is the case of the shell of tarwi as bioadsorbente also deepen research in other types of vegetable waste and discuss its ability to biosorption in other metals.

KEY WORDS: Mine, adsorption, isotherm, kinetics, lead, surface water, river, mining pollution, tarwi peel.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la constante y creciente actividad minera en el Perú no solo ha generado el importante beneficio de divisas y el desarrollo tecnológico de ésta actividad productiva, sí no también ha producido la contaminación de los recursos hídricos a donde se derivan sus relaves.

Varias actividades en sus diversos procesos utilizan metales pesados afectando a fuentes hídricas indispensables para el riego, ganadería y consumo humano. Es una preocupación mundial la contaminación de dichas fuentes con metales pesados y hace pocas décadas Martínez, M. *et al.*, (2006) Taty-Costodes, V.C. *et al.*, (2003). Decían que alguno de estos iones es capaz de ser incorporados, almacenados y concentrados en los organismos vivos.

Con el presente estudio se logró obtener el proceso de biosorción o remoción del ión metálico Plomo (II), utilizando la cáscara de tarwi, como sorbente mediante intercambio iónico, para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen metales pesados. Existen diferentes métodos fisicoquímicos siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes, precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción (Volesky, B. 2001).

El objetivo del presente trabajo de investigación es tomar en cuenta éste nuevo adsorbente como es la cáscara tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet), pudiendo ser un recurso potencial no utilizado hasta el momento para la descontaminación de metales pesados de aguas superficiales contaminadas. La remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como biosorbente se encuentran en abundancia en la naturaleza.

Otros estudios nos muestran resultados interesantes de biosorción de iones Pb (II) por ejemplo: adsorción de iones (Cu^{++} , Cd^{++} y Pb^{++}) con biomasa de raíz de queñua (Quispe H., 2010), Biosorción del plomo utilizando la semilla del tarwi (Pacco M., 2012), Cinética de la biosorción de metales pesados (Cd^{++} , Pb^{++} , etc.) con biomasa como la cáscara de cacao (Hilasaca, 2007), Biosorción de

plomo con biomasa de alfalfa *Medicago sativa*, Gardea, (1996), Biosorción de plomo con biomasa de hongos *Rhizopus nigricans* Koges, (1995), también se han realizado investigaciones sobre biosorción de plomo con algas Leusch, (1996); Matheikal, (1999); Holand, (1999) y biopolímeros nativos y modificados como el quitosano Eiden, (1980) y los alginatos (Fourest, 1997).

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del problema

El proceso de contaminación ambiental de la cuenca del río Ramis es producto de la explotación minera informal de distintos sectores del distrito de Ananea: La Rinconada, Cerro Lunar, Pampa Blanca, Chaquiminas, Ancoccala, Huachani y la Central de Cooperativas Mineras de San Antonio de Poto (CECOMSAP). En todos estos lugares la explotación de manera informal no considera ningún instrumento ni medida de gestión ambiental. De esta forma, la cuenca del Ramis ha venido contaminándose progresivamente, afectando directamente a los distritos de dicha cuenca, desde su origen en la Laguna de Sillacunca (Ananea), pasando por Crucero, San Antón, Azángaro, Calapuja, Achaya, Caminaca (todos afectados por los relaves mineros) hasta llegar al lago Titicaca, generándose la contaminación por el drenaje ácido de mina (DAM) así mismo por el crecimiento poblacional en la rinconada y pueblos aledaños a la cuenca, incrementando los niveles de contaminación por una

falta de adecuados servicios públicos de alcantarillado, tratamiento de aguas y gestión de residuos sólidos.

Existe evidencia de contaminación en la cuenca del río Ramis por relaves mineros. El Proyecto Especial Lago Titicaca – PELT (2007) reporta en el río Pomahuasi (Puente Pomahuasi 0,418 mg de Pb/L, siendo los límites máximos permisibles para la protección de vida acuática 0,1 mg de Pb/L; lo que indica que en dicho río hay contaminación por Pb superando los límites permisibles.

Calcina, E. (2006). Concluye. Las muestras de Ramis e Illpa para *Orestias* sp presentan niveles de concentración de metales pesados por encima del límite permisible para consumo humano en los elementos Cu, Pb, Zn y Hg.

1.2. El problema de la contaminación de agua

“Es un cambio perjudicial en las características físicas, químicas y biológicas de nuestro aire, tierra y agua, que puede afectar o afectará nocivamente la vida humana y la de especies beneficiosas. (Odum, 1986)

“Se refiere a afectar la pureza, ya sea moral o físicamente” (Turk, y Wittes, 1987)

“Es alterar nocivamente una sustancia u organismo por efecto de residuos procedentes de la actividad humana o por la presencia de determinados gérmenes microbianos.” (Larousse 1986)

1.3. Justificación e importancia del proyecto

Las diversas formas de explotación minera constituyen una fuente de contaminación que, en ocasiones, puede llegar a niveles significativos, dependiendo de los métodos, minerales, volúmenes y disposición de los materiales estériles o relaves que afectan el suelo, el aire y el agua, por separado o en forma combinada. El agua es el receptor último de todos los agentes físico-químicos que se distribuyen por el aire o sobre el suelo. En muchas ocasiones es también objeto de descargas directas de los desechos producidos durante la explotación que se generan durante los procesos de beneficio: transporte, trituración, molienda. Al agua concurren sedimentos inertes y muy estables en términos químicos transportados en tamaños de grano muy variables: desde tamaño limo, hasta arenisca fina, por el viento y depositados por gravedad. Elementos como el plomo y otros son característicos de zonas de minería artesanal y de sobrevivencia, tales como en la cuenca del ramis. Este mineral, cuando es explotado mediante el uso de dragas o de monitores, aporta considerables cantidades de sólidos en suspensión, que de manera irremediable van a terminar en la cuenca del ramis.

Una vez depositados los contaminantes como es el caso del ion metálico Pb y otros metales pesados en el Lago Titicaca, estos afectan de diversas formas: cambian la luminosidad de las aguas, alteran la temperatura, acidifican las aguas, con lo cual alteran el ciclo biológico y por ende el ecosistema. No se puede olvidar que los aportes contaminantes son vertidos tanto en forma de solución como en suspensión. Asimismo, es necesario precisar, que no siempre todos los efectos son de origen antrópico, (Relativo o propio del ser

humano; Debido a la acción directa o indirecta del hombre y de las sociedades humanas) la hidráulica de los cursos de agua, tiene una energía que arrastra de manera natural sedimentos y lixiviaciones metálicas.

En consecuencia la contaminación de la cuenca del ramis tiene su origen en el vertimiento de las aguas residuales de la población minera a través de los relaves, generando gran daño a la flora y fauna, generando de esta manera altos niveles de contaminación. Asimismo las aguas pluviales es otro de los grandes problemas, que existe, dado que cuando se producen, arrastran grandes cantidades de relaves hacia la cuenca, incrementando de esta manera la contaminación que a través del trayecto de los ríos con denominaciones según los distritos, llegan a desembocar en el Lago Titicaca, contaminando la flora y la fauna, trayendo como consecuencias negativas para la salud del poblador rivereño como de la zona circunlacustre, tratándose del ion metálico Pb provocando el saturnismo y otras enfermedades irreversibles.

Como se pueden observar en el Cuadro 1, existe una alta contaminación de la Cuenca del ramis, solamente resaltando el punto como son el río Pomahuasi, comparado con el Cuadro 4, donde se expresan los límites máximos permisibles de los metales pesados como son el Pb, motivo del presente trabajo. En consecuencia se hace necesario remover el ion metálico Pb que contamina la cuenca del ramis, habida cuenta que existen métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales, que resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja. Por lo que la importancia del presente trabajo es económico por el uso de sistemas biológicos para la remoción del metal

pesados como el plomo que podrán ser adsorbidos por el tanino que se encuentra en la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet), que puede usarse como medio de transporte para la extracción y remoción de iones metálicos de las aguas contaminadas de procedencia minero metalúrgicas como las del ramis.

CUADRO 1

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE METALES Y METALES PESADOS, PARA 15 PUNTOS DE MUESTREO ESTABLECIDOS PARA EL AÑO 2004

CÓDIGO	Mg	Ca	Cd	K	Na	Fe	Cu	Pb	Hg
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
M 1	0.057	0.792	0.031	1.5	0.7	18.85	0.119	0.418	48.41
M 2	0.4	4	0.001	1.5	0.7	0.245	0.004	0	11.21
M 3	0.4	4	0.003	1.5	0.7	0.833	0	0	1.457
M 4	0.4	4	0	1.5	0.7	1.392	0	0	0
M 5	0.163	0.883	0	0.453	0.7	3.673	0	0	0
M 6	0.151	0.36	0	0.694	0.7	0.533	0	0	0
M 7	0.4	4	0.009	1.5	0.7	10	0.007	0	0
M 8	0.4	0.119	0.005	1.5	0.7	10	0.254	0	0
M 9	0.4	0.645	0.007	1.5	0.7	10	0.071	0	0
M 10	0.4	4	0.002	1.5	0.7	2.59	0.003	0	0
M 11	0.4	4	0	1.5	0.7	1.73	0	0	0
M 12	0.4	4	0	1.5	0.7	1.034	0	0	0
M 13	0.275	0.519	0.001	1.5	0.7	7.628	0.002	0	0
M 14	0.233	0.685	0	1.5	0.7	4.642	0	0	0
M 15	0.356	1.347	0	1.5	0.7	7.288	0.005	0	0

Fuente: PELT (2007).

1.4. Formulación del problema.

La interrogante la podemos expresar de la siguiente manera:

¿En qué medida el tanino de la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet) removerá el ion metálico Pb de las aguas del Río Ramis?

1.5. Objetivos del estudio

Determinar la capacidad de adsorción del tanino de la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet) para la remoción del ion metálico Pb de las aguas del río ramis.

1.6. Objetivos específicos

- Caracterizar el tanino de la cáscara de tarwi mediante parámetros físico-químicos.
- Determinar la capacidad de adsorción del tanino de la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet) para la remoción de iones plomo (II) en aguas.
- Determinar las condiciones de pH, tiempo de contacto y cantidad de masa de la cáscara de tarwi para el proceso de remoción del ion metálico Pb (II).
- Evaluar el nivel de remoción del ion metálico Pb de las aguas del río Ramis.

1.7. Hipótesis específicos

- La caracterización físico química del tanino de la cáscara de tarwi es fundamental para la capacidad de remoción del ion metálico Pb (II).
- El tanino de la cáscara de tarwi tiene capacidad de adsorción de iones metálicos Pb (II) en aguas.

- El pH, la cantidad de masa de la cascara de tarwi, el tiempo de contacto del tanino de la cáscara de tarwi tiene relación para la remoción del ion metálico Pb en aguas.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

Los avances científicos y tecnológicos desarrollados desde la revolución industrial han aumentado de manera considerable la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado una serie de perturbaciones en los ciclos biológicos, geológicos y químicos elementales (Cañizares-Villanueva 2000).

La introducción repentina de componentes de mayor o menor toxicidad en el medio natural puede superar la capacidad de auto limpieza de los diversos ecosistemas receptores dando como resultado la acumulación de contaminantes a niveles tanto problemáticos como perjudiciales.

En los ecosistemas acuáticos y terrestres existe una capacidad de asimilar un aporte natural de iones metálicos puesto que muchos de ellos son necesarios

para el desarrollo de los seres vivos. (Vilchez 2005). Elementos como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio o hierro participan en una serie de funciones catalíticas. No obstante, para que puedan ser empleados por los microorganismos deben encontrarse en el medio a concentraciones muy reducidas (niveles de traza); sin embargo, este equilibrio se ha visto afectado por la actividad humana, debido a la cual, los aportes al medio natural de iones metálicos se han incrementado de manera considerable. Este aporte antropogénico se realiza por diferentes vías, siendo las más importantes las relacionadas con las actividades industriales y agrícolas, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos, obtención de pigmentos, fabricación de baterías, uso de fertilizantes y pesticidas, etc. (Beiger y Jernelöv 1986; Barisic *et al.*, 1992 y Erlinch 1997).

Los metales pesados como cadmio, cromo, plomo, mercurio, estaño, arsénico, cobre, níquel o talio, son descargados tanto a la atmósfera como a los ambientes acuáticos y terrestres en forma de solutos o partículas, pudiendo alcanzar composiciones altamente tóxicas, especialmente cerca del lugar de descarga; aunque también es posible que se produzca la concentración del metal a lo largo de su recorrido ambiental. Estos metales pueden detectarse en el medio ambiente en su estado elemental lo que implica que no están sujetos a biodegradación o a formación de complejos salinos por lo que en estas circunstancias no pueden ser mineralizados (Atkinson *et al.*, 1998).

Los metales pesados presentan efectos tóxicos derivados de su acción sobre grupos funcionales, desplazamientos de elementos esenciales del lugar de

coordinación, modificaciones estructurales de algunos lugares activos o la ruptura de membranas. Todos estos efectos nocivos afectan a los seres vivos (Vilchez 2005).

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados que incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Volesky 1990 y Zinkus *et al.*, 1998).

Sin embargo, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de disoluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo (Hutchins *et al.*, 1986; Kapoor y Viraraghavan 1998). Así mismo, los métodos químicos pueden provocar elevados costes puesto que los agentes usados no pueden ser recuperados para su posterior reutilización, además el producto final es un lodo con alta concentración en metales pesados lo que dificulta su eliminación (Atkinson *et al.*, 1998 y Lee *et al.*, 1998).

2.2. Marco Referencial

2.2.1. Características y comportamiento de los metales pesados

Los metales pesados son elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 207,21 (Pb), y que presentan un peso específico muy elevado superior a 5 g/cm^3 como es el caso del Hg (13,6). Cabe destacar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico, por tanto, de interés minero excluyendo a los grupos Alcalino y Alcalinotérreo. Aunque algunos son imprescindibles para el

desarrollo de las funciones vitales de los organismos, los denominados esenciales como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, vanadio y estroncio, en cantidades excesivas son perjudiciales e incluso letales para los seres vivos. Los metales pesados no esenciales comúnmente implicados en problemas de contaminación de las aguas subterráneas son: cromo, cadmio, mercurio, plomo, arsénico y antimonio (Kennish 1992).

En las aguas superficiales, los metales pesados existen en forma de coloides, partículas, y como fases disueltas, aunque debido a su baja solubilidad estas últimas suelen presentar concentraciones muy bajas en forma iónica o complejos organometálicos. En las formas coloidales y partículas aparecen como hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfuros o adsorbidos en minerales del grupo de las arcillas, sílice y materia orgánica. La solubilidad de los metales pesados en las aguas superficiales está controlada por el pH, el tipo de ligantes en los que se encuentran adsorbidos, el estado de oxidación de las fases minerales y el ambiente redox del sistema (Connell y Miller 1984).

La química del agua controla la tasa de adsorción/desorción de los metales hacia y desde el acuífero. La adsorción elimina el metal del agua y lo almacena en el acuífero, mientras que la desorción devuelve los metales al agua, favoreciendo su movilización. La desorción de los metales suele producirse debido a los siguientes cambios físico-químicos en el agua:

Aumento de la salinidad, se produce competencia entre los metales y los cationes por rellenar huecos.

Disminución del potencial redox, normalmente bajo condiciones deficitarias de oxígeno, disminución del pH. Se produce un incremento de la competitividad

entre los metales y los iones de hidrógeno por rellenar huecos. Además, se provoca la disolución de los complejos metal-carbonato, liberándose los iones del metal en el agua.

Una de las actividades con mayor riesgo ambiental en el medio ambiente se debe a la descarga de metales generados en la degradación de los diferentes vertidos de materiales en la superficie, procedentes de la expulsión de gases y partículas en los procesos de combustión y la deposición de residuos urbanos e industriales. Así, la contaminación por metales pesados puede ser el resultado de la oxidación de sulfuros o de la disolución de ciertos carbonatos, o bien pueden ser aportados directamente por actividades industriales y/o mineras (Doménech 1995). En medio oxidante y de pH elevado pueden pasar a ser inmovilizados y quedar fijados como óxidos precipitados o co-precipitados.

También en medios fuertemente reductores (materia orgánica abundante con suministro de sulfatos y pH elevado) pueden ser fijados como sulfuros.

Si estos aportes se realizan a un ritmo superior a la velocidad de asimilación del suelo, se produce la acumulación con la consiguiente alteración del equilibrio material. En el Cuadro 2, se indican los principales vertidos exógenos que contienen metales pesados (Díaz Rengifo 2001).

CUADRO 2

COMPOSICIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Fuente	Contribución
Cenizas de combustión	74
Desechos urbanos	9
Turba	6
Residuos metalúrgicos	6
Residuos de materia orgánica	3
Fertilizantes	<2
Otros (residuos alimentarios madera etc.)	<1

Fuente: Díaz Rengifo (2001)

De las diversas fuentes indicadas en Cuadro 2, el Mn es el que se encuentra en mayor proporción, fundamentalmente incorporado en las cenizas de combustión, seguido de Cr, Zn, y Ni, mientras que en los desechos urbanos se encuentran básicamente Cu, Pb y Zn. De la industria metalúrgica provienen principalmente Zn, Pb, Mn y Cu, mientras que del resto de las fuentes aparecen como contaminantes fundamentales Mn, Zn, Cu, Ni y Pb. En la mayor parte de las fuentes aparecen también otros metales en menor proporción como Cd y Hg.

De los diversos metales procedentes de diferentes vertidos los más peligrosos son los metales pesados como el Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn puesto que poseen toxicidades a niveles de ppm y hasta de ppb.

2.3. Una alternativa a las tecnologías convencionales:

2.3.1. Biosorción

La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de los metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías

de separación. En este sentido, existen varios procesos que están siendo investigados con el fin de retirar metales pesados de residuos líquidos, destacando entre ellos: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, basadas las dos últimas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos (Pagnanelli *et al.*, 2005).

El término "biosorción" se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc. (Vegliò y Beolchini 1997; Zouboulis *et al.*, 1999; Volesky 2001; Davis *et al.*, 2003; Gravilescu M., 2004; Baytak y Turkes 2005 y Zhang y Banks 2006).

Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis *et al.*, 2003).

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que; además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales. En el Cuadro 2 se recogen las principales ventajas e inconvenientes

del empleo de biomasa inerte y de células vivas para la eliminación de metales pesados (Cañizares-Villanueva 2000).

La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, al tratarse de un proceso con características únicas, lo convierte en una alternativa potencial a los procesos convencionales, entre otras cuestiones, porque es un proceso generalmente rápido y que resulta muy interesante para la extracción de iones metálicos a bajas concentraciones de grandes volúmenes de agua (Brady *et al.*, 1999; Pagnanelli *et al.*, 2000; Deng y Ting 2005a y Zhou *et al.*, 2005).

Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato, esto es, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Tsezos (2001), ha recopilado la experiencia del desarrollo de esta innovadora tecnología. Los biosorbentes naturales generalmente usados son algas, bacterias, lodos biológicos de plantas de depuración y residuos agrícolas e industriales (Schiewer y Volesky 1995; Chong *et al.*, 1998; Gharaibeh *et al.*, 1998; Leung *et al.*, 2000; Fiol *et al.*, (2003); Pagnanelli *et al.*, 2005) y (Srivastava y Thakur 2006).

2.3.2. Mecanismos de biosorción

Una vez que la biosorción se asocia exclusivamente a la captación pasiva de iones metálicos, puede ser excluido el mecanismo de transporte a través de la membrana celular que sólo tiene lugar con células vivas y que se relaciona con un sistema de defensa activo por parte de los microorganismos que reaccionan frente a la presencia de iones metálicos tóxicos. Por otra parte, los átomos y moléculas son retenidos siempre por los sólidos por fuerzas de cohesión del tipo de Van der Waals. En el interior de un cuerpo sólido, los átomos y moléculas están completamente rodeados por otros, de esta manera sus fuerzas atractivas están satisfechas por todos los lados. En contraste con esto, los átomos y moléculas que se encuentran en la superficie de los sólidos tienen solo parcialmente equilibradas sus fuerzas atractivas que únicamente pueden ser neutralizadas por otros átomos o moléculas que puedan unirse a la superficie dando lugar al fenómeno de adsorción (Tenorio, G. 2006).

Se considera que las especies adsorbidas forman una capa monomolecular en la superficie del adsorbente. Así mismo, se considera que la adsorción está generalmente limitada a moléculas con peso molecular menor de 2000, puesto que algunos de los lugares o sitios superficiales pueden tener accesibilidad limitada (Wagner y Julia 1981) y (Dechow 1989).

Para la fijación de metales pesados en la biosorción se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía: Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.

Adsorción física: se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.

Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.

Precipitación: el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados, siendo, en algunos casos, muy difícil de explicar el o los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado (Ho *et al.*, 2001).

Norris y Kelly (1977), establecen que la eliminación de metales mediante microorganismos, generalmente comprende dos fases: en la primera hay una rápida fijación de los cationes por los grupos cargados negativamente en la superficie celular y en la segunda un enlace intracelular progresivo de los cationes. La segunda etapa también es descrita por Norberg y Persson (1984) como un transporte gradual y una acumulación de los iones metálicos dentro del citoplasma. Khummongkol *et al.*, (1982), informan que la primera etapa es pasiva (esto es, adsorción física o intercambio iónico en la superficie celular) y ocurre en un corto período de tiempo, una vez que el biomaterial se pone en contacto con el metal, y la segunda etapa es activa (es decir, relacionada con la actividad metabólica) y lenta.

Por otra parte, las paredes celulares de los hongos contienen proteínas, lípidos y pigmentos, y esta diversidad da lugar a la presencia de distintos puntos potenciales de fijación como grupos carboxilo, fosfato, sulfhidrilo y amino Avery y (Tobin 1993). Aminoácidos, histidina y cisteína tienen una fuerte afinidad por los iones metálicos. (Ashmead *et al.*, 1985), mientras que el ácido aspártico y el glutámico también son señalados por (Huang *et al.*, 1991) como residuos aminoacídicos que pueden ser responsables de la adsorción metálica.

De acuerdo con Tsezos (1980), se proponen varias etapas en el mecanismo de sorción que están relacionadas con la transferencia de los metales a través de capas que bordean la célula:

Transporte del metal desde el centro de la solución a la capa límite presente alrededor de la pared celular.

Transporte del metal desde la capa límite a la pared celular.

Transporte del metal desde la pared celular a los puntos activos de enlace.

Fases de enlace: complejación, adsorción y precipitación en la intramembrana.

Shumate *et al.*, (1978), muestran que los iones metálicos pueden reaccionar con las células para formar un precipitado estable o bien formar un coloide que es fijado por los polímeros extracelulares. Estos autores también informan que los iones metálicos pueden ser transportados a la pared celular y reaccionar para formar un producto que permanece en la célula.

Así mismo, indican que los cationes metálicos pueden ser complejados por la carga negativa de las unidades de los azúcares al final de la cadena de polisacáridos. Además de esto, mencionan que grupos polifosfatos

extracelulares, asociados con el metabolismo de los azúcares, complejan iones metálicos por formación de quelatos a través de la carga negativa de los átomos de oxígeno. La naturaleza de estas unidades de enlace sugeridas y otros grupos potenciales de enlace en la superficie celular, indica que la unión puede ser dependiente del ambiente de la célula (esto es, de la solución en contacto íntimo con la célula).

Tobin *et al.*, (1990) sugieren que el enlace del metal en la superficie celular es múltiple. Los grupos de enlace presentes en la biomasa son fosfato, carboxilo, amino e hidroxilo, entre otros. Estos autores también indican que la retención puede deberse a una atracción electrostática con los grupos funcionales cargados negativamente, pero éste es un mecanismo secundario, mientras que las interacciones primarias se deben al mecanismo de complejación.

El bloqueo de grupos carboxilos, fosfatos y aminos de los biosorbentes da lugar a una disminución en la capacidad de enlace de estos sorbentes comparados con los no tratados. Esta disminución se relaciona con el grado de esterificación, en el caso de grupos carboxilos Tobin *et al.*, (1990) y (Gardea-Torresdey *et al.*, 1996).

Tsezos (1983) y Muraleedharan y Venkobachar (1990) utilizan espectros de resonancia "electrón Spin" (ESR) para estudiar el mecanismo de biosorción. Estos autores, obteniendo los espectros para los biosorbentes antes y después de ser expuestos a las soluciones del metal, observan una disminución de la concentración de radicales libres en las muestras expuestas a la solución del metal. Esto puede ser debido, según los autores, a la participación de los grupos negativamente cargados en el proceso de biosorción.

Un compuesto que puede desempeñar un papel importante en la captación de los iones metálicos de disoluciones es la quitina contenida en la pared celular de algunos biomateriales (Muzzarelli y Tubertini 1969; Tsezos 1980; Muraleedharan y Venkobachar 1990). Sin embargo, según Volesky y Holan (1995) no parece ser el componente activo principal en la retención del metal por biosorción.

Otro importante mecanismo implicado en la biosorción es el intercambio iónico, donde la pared celular del biomaterial se asemeja generalmente a una resina comercial. Remacle *et al.*, (1982), muestran que las membranas celulares contienen una mezcla de cationes monovalentes y bivalentes y que el intercambio de un catión por otro (por ejemplo, H^+) es dependiente de la fuerza del complejo individual del ligando, por ejemplo CN^- , RS^- , SH^- , NH_2^- , $RCOO^-$, OH^- , etc. Treen-Sears *et al.*, (1984), atribuyen la fijación del ión del uranio por la biomasa muerta del *Rhizopus oligosporous* al intercambio de ión o la complejación. Tobin *et al.*, (1988), indican que la retirada del metal por biomasa de *Rhizopus arrhizus* es un proceso reversible. Kuyucak y Volesky (1988), demostraron que los alginatos de las algas marinas normalmente están presentes como sales naturales de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y/o Mg^{2+} , y estos iones pueden intercambiarse por otros como Co^{2+} , dando como resultado la retención del metal. Crist *et al.*, (1990), muestran que la adsorción del Sr^{2+} en el alga *Vaucheria* libera cantidades equivalentes de Ca^{2+} y de Mg^{2+} , por lo que la adsorción se puede interpretar, sobre todo, como un equilibrio de intercambio iónico en la superficie del alga.

También se consideran posibles otras reacciones como las que involucran a grupos sulfhidrilo. Avery y Tobin (1993), estudian el desplazamiento de Mg^{2+} , Ca^{2+} y H^+ en la adsorción de Sr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Tl^{2+} en la superficie de *S. cerevisiae*, y encuentran que el desplazamiento del catión se incrementa al elevar la concentración de metal. Shuttleworth y Unz (1993), plantean que el principal mecanismo en la adsorción metálica usando Thiothrix A1 es, aparentemente, el intercambio iónico, puesto que el 66% del Ni^{2+} y el 75% del Zn^{2+} puede desorberse poniendo en contacto las células cargadas de metal con una solución 5 mM de $CaCl_2$.

El análisis al microscopio electrónico es otra técnica para investigar los mecanismos de biosorción. Así, Tsezos y Volesky (1982), obtienen microgramas electrónicos de una delgada sección de células no vivas de *R. arrhizus* expuestas a uranio y encuentran unas capas de alta concentración electrónica en la pared de la célula en comparación con las que no habían sido expuestas a uranio. Identifican al uranio como material denso electrónicamente por difracción de rayos X. Kuyucak y Volesky (1988), usan microscopía electrónica para verificar que el oro y el uranio se localizan en una forma cristalina tanto dentro como fuera de la pared celular de *Ascophyllum nodosum*.

A pesar de los muchos intentos para describir el enlace de los metales en los diversos biosorbentes, el mecanismo de la adsorción no está todavía bien caracterizado. Friedman y Waiss (1972), estudian la adsorción de Hg^{2+} encontrando que la unión del metal es aproximadamente proporcional al contenido proteico en los sorbentes, mostrando, además, que las proteínas y los taninos son los principales responsables de la adsorción de este metal. Tee

y Khan (1988), indican que los residuos de las hojas de té contienen proteínas estructurales en los grupos funcionales ácidos que ayudan en el proceso de retirada del metal. Coupal y Lalancette (1976), indican que el musgo de turba es un material complejo que contiene lignina y celulosa como componentes principales y sugieren que estos componentes, especialmente la lignina, llevan grupos funcionales polares tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, hidróxido fenólico y éteres que pueden implicarse en la fijación de los metales. Estos autores también sugieren que, debido al carácter muy polar del musgo de la turba, la adsorción específica para los metales pesados es bastante alta.

2.4. Los residuos vegetales como biosorbentes

Actualmente son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos resultan más útiles para ciertas aplicaciones específicas. En este sentido, una vez que se han llevado a cabo los experimentos para determinar la potencialidad del biosorbente con respecto a alguno de los iones metálicos, es preciso replantearse su aplicación a escala planta piloto o industrial; así, existen básicamente dos clases de residuos líquidos que precisan tratamiento antes del vertido al medio ambiente:

Elevados volúmenes líquidos que contienen pequeñas concentraciones de metales contaminantes (<100 mg/L) como son, por ejemplo, los residuos de la explotación minera. Pequeños volúmenes líquidos que contienen altas concentraciones de metales contaminantes, como ocurre en las industrias de tratamientos metálicos de superficie.

En el primer caso, se debe usar un biosorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante mientras que en el segundo, el biosorbente debe tener una elevada capacidad de retención de metales pesados en general (Kratochvil y Volesky 1998). Con respecto al origen de los biosorbentes, Vieira y Volesky (2000), señalan que puede ser alguno de los siguientes:

- Residuos procedentes de diversas actividades industriales, por lo que su precio es muy bajo o nulo.
- Organismos fácilmente disponibles y que se encuentren en grandes cantidades en la naturaleza.
- Organismos especialmente cultivados para su uso en biosorción, con una capacidad de reproducción muy elevada.

Asímismo, en lo que a rendimiento y eficacia de biosorción se refiere, una elevada capacidad de eliminación de contaminantes contribuye a un menor coste de explotación de las instalaciones. Por ello, cuanto más cerca se encuentre la fuente de la materia prima biosorbente del punto de aplicación, más factible es el proceso (Vegliò *et al.*, 2003).

La biomasa suele mezclarse con un agente inmovilizador, en proporciones de 1 a 6% sobre biomasa (p/p). Debe prestarse especial atención en el uso de estos inmovilizadores a la ratio de mezcla, dado que un exceso de estos agentes puede provocar una disminución en la capacidad de biosorción de la biomasa (Ruiz-Núñez, 2004).

Se han encontrado diferentes tipos de biosorbentes que son efectivos para concentrar y recuperar metales pesados. Entre ellos diversos residuos agrícolas como raíces de plantas de té Chen *et al.*, (1996), residuos de manzana Chong *et al.*, (1998), residuos del olivar Gharaibeh *et al.*, (1998) y Vegliò *et al.*, (2003), cáscaras de arroz Khalid *et al.*, (1998). Montanher *et al.*, (2005), pulpa de azúcar de remolacha Reddad *et al.*, (2002b), fibra de enebro Min *et al.*, (2004), residuos de los tallos de las uvas Villaescusa *et al.*, (2004), además de numerosas especies de bacterias, hongos y algas (Volesky y Holan 1995; Leusch *et al.*, 1996); Zouboulis *et al.*, 1999; Suh y Kim 2000). Bailey *et al.*, (1999) presentaron una interesante revisión que recoge una amplia variedad de biosorbentes potenciales de bajo coste y Alta disponibilidad. Igualmente, Volesky y Holan (1995) y Volesky (2003), hacen una completa revisión del tipo de biomasa de mayor uso en la eliminación de los metales contaminantes más frecuentes.

CUADRO 3

CAPACIDADES MÁXIMAS DE SORCIÓN, EN mg/g, DE ALGUNOS DE LOS SORBENTES INVESTIGADOS PARA DISTINTOS METALES PESADOS.

Sorbente	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
Quitosán	558	92	273	1123	796	2,4
Montmorillonita	4,78	--	--	--	0,68	--
Bentonita	11,41		0,57	--	--	--
Turba	5,06	76	43,9	16,2	230	--
Corteza pino silvestre	--	8,69	--	--	--	--
Cáscara de nuez	1,5	--	1,33	--	--	--
Corcho	32	19,45	--	400	182	4,10
Café turco	1,17	---	1,63	--	--	--
Vaina del arroz	21,36	--	164,31	--	11,40	--
Serrín	--	--	2,29	16,05	--	--
Residuos de la agricultura (Citrus Reticulata)	--	--	--	--	--	54,35
Musgo	46,65	--	--	--	--	--
Algas marinas	215	--	--	--	344	--
Piel de naranja	--	275	--	--	--	--
Corteza de pino	8	19,45	--	----	--	--
Hoja de secuoya seca	--	--	--	175	--	--
Pulpa de bambú seca	--	--	--	15,6	15,0	--
Lodos activos de aguas Residuales	--	--	--	460	95,3	--
Residuos de tallos de uvas	9,18	--	--	--	--	--

Fuente: German tenorio Rivas Tesis Doctoral Universidad de Granada (pag. 53, 2006)

Teniendo en cuenta que la disponibilidad y el bajo coste son los principales factores para seleccionar un biosorbente, los residuos procedentes del aprovechamiento industrial del olivo (*Olea europea*) son, potencialmente, biosorbentes de interés en aquellas zonas donde se cultiva y aprovechan los productos de esta especie arbórea.

En el caso concreto de España, en cuanto a la producción de biomasa procedente del olivar (plantaciones e industria de obtención de aceite) destaca la Comunidad Andaluza que posee una gran riqueza con un 38% del potencial total. Dentro de Andalucía, la provincia de Jaén es la más relevante, donde el olivar se ha convertido en un monocultivo, ocupando el 85% de la superficie agrícola. En los últimos años se han producido cambios importantes en las tecnologías de extracción del aceite de oliva. El proceso tradicional o de “tres fases” que genera aceite, alpechín y orujo semihúmedo, está siendo sustituido de manera acelerada por el de “dos fases”, el cual representa un ahorro del consumo de agua y energía y evita la producción de alpechines. El proceso de dos fases, da lugar a aceite y un residuo que incluye el agua de vegetación y restos de pulpa, piel y hueso (orujo húmedo o alpeorujo). Los orujos semihúmedos y húmedos suelen ser desecados y sometidos a una nueva extracción industrial para la obtención del aceite de orujo quedando un nuevo residuo denominado orujo seco u orujillo (Cal Herrera, J.A. 1998).

2.5. Procesos de biosorción

El proceso de biosorción ha recibido una atención considerable en los últimos años. Sin embargo, Adams y Holmes (1935), utilizaron las resinas del tanino de la corteza del zarzo negro (*A. mollissima*) para retirar iones de calcio y magnesio de aguas residuales. Este trabajo fue pionero en el campo del intercambio iónico y ha conducido de forma casual al campo de la biosorción. En los últimos años, la eliminación de contaminantes tóxicos, como es el caso de los metales pesados, del agua residual industrial mediante biosorción se ha propuesto como proceso seguro y rentable, especialmente para el tratamiento

de los altos volúmenes de soluciones con concentraciones bajas de metal si, además, se combina con la recuperación del metal por un proceso de desorción (Brierley 1990).

Como ya se ha indicado anteriormente, la investigación sobre el proceso de biosorción revela que es un fenómeno complejo por el que las especies metálicas se unen al biosorbente sólido mediante diversos procesos de secuestro entre los que se incluyen complejación, quelación e intercambio iónico. Muzzarelli *et al.*, (1980), consideran que la quelación era el mecanismo principal para la unión de los iones cúpricos a las membranas de quitosán; Darnall *et al.*, (1986), Kuyucak y Volesky (1989a); Sharma y Forster (1994), atribuyeron la biosorción de metales pesados a la adsorción química; Treen-Sears *et al.*, (1984), presentan evidencias para el intercambio iónico del ion uranilo por el hongo *Rhizopus*, Crist *et al.*, (1988; 1992 y 1993); Schiewer y Volesky (1995), confirmaron que el intercambio iónico desempeñaba un papel importante en la biosorción de metales pesados utilizando biomasa de alga marrón.

2.6. Principales factores que afectan al proceso de biosorción

2.6.1. Influencia del pH

El pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la absorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 Schiewer y Volesky (1995); Kratochvil (1997), la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Giles y Hassan 1958;

Giles *et al.*, 1958; Kuyucak y Volesky 1989a y Roberts 1992). Existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal (Schiewer 1996):

El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (p^{K_a}) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.

Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente, podría dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Kuyucak y Volesky 1989b).

La especiación del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Baes y Mesmer 1976; Morel 1983 y Morrison 1987). En el cuadro 3, se muestran las distintas especies de Cr (III) y Cr (VI), respectivamente, que se encuentran en disolución en función del pH. Es evidente que el comportamiento de este metal ante la biosorción estará influenciado por la forma en que se encuentre. Se observa que el Cr (III) se encuentra en disolución en forma de catión, mientras que el Cr (VI) siempre aparece en forma aniónica.

CUADRO 4

ESTÁNDARES PARA AGUAS SUPERFICIALES

PARÁMETRO	UNIDAD	ESTÁNDAR DE CALIDAD AMBIENTAL PARA AGUA (CATEGORÍA 3)		ESTÁNDAR DE CALIDAD PARA AGUA (CATEGORÍA 1)
		Riego de vegetales	Bebida de animales	A1
pH		6,5 – 8,5	6,5 – 8,4	6,5 – 8,5
Conductividad	µS/cm	< 2000	≤ 5000	1500
Demanda bioquímica de oxígeno	mg/l	15	≤ 15	3
Oxígeno disuelto	mg/l	≥ 4	> 5	≥ 6
Coliformes totales	NMP/100 ml	5000	5000	50
Coliformes termotolerantes	NMP/100 ml	1000	1000	0
Aceites y grasas	mg/L	1	1	1
Aluminio	mg/L	5	5	0,2
Arsénico	mg/L	0,05	0,1	0,01
Bario total	mg/L	0,7	-	0,7
Boro	mg/L	0,5	5	0,5
Cadmio	mg/L	0,005	0,01	0,003
Cianuro Wad	mg/L	0,1	0,1	0,08
Cobre	mg/L	0,2	0,5	2
Cromo	mg/L	0,1	1	0,05
Hierro	mg/L	1	1	0,3
Litio	mg/L	2,5	2,5	-
Magnesio	mg/L	150	150	-
Manganeso	mg/L	0,2	0,2	0,1
Mercurio	mg/L	0,001	0,001	0,001
Níquel	mg/L	0,2	0,2	0,02
Plata	mg/L	0,05	0,05	0,01
Plomo	mg/L	0,05	0,05	0,01
Sodio	mg/L	200	-	-
Selenio	mg/L	0,05	0,05	0,01
Zinc	mg/L	2	24	3

Fuente: D.S. N° 002-2008-MINAM Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aguas.

2.6.2. Descripción botánica del Género *Lupinus* L.

Son plantas dicotiledóneas anuales o perennes, herbáceas a leñosas con hojas de forma digitada, generalmente compuesta por ocho-doce folíolos que varían entre ovalados a lanceolados, aunque existen especies unifolioladas. El color puede variar de amarillo a verdoso. En la base del pecíolo existen pequeñas hojas estipulares, muchas veces rudimentarias. Las inflorescencias son muy vistosas, de colores variados

Taxonomía

La taxonomía del género permanece provisional, pues hay desacuerdos en la determinación de muchas especies y se siguen descubriendo nuevas (Fernández-Pascual, 2006; Easwood *et al.*, 2008).

-Nomenclatura

Familia	Leguminosae
Subfamilia	Papilionodeae
Tribu	Genisteae (Adanson) Bentham
Subtribu	Lupininae
Género	<i>Lupinus</i> L., del latín lupus = lobo

-Nombres comunes:

Chocho, alverjilla (Colombia, Ecuador y N Perú) Tarwi (Centro del Perú- Lengua Quechua) Tauri (S. Perú- Bolivia) – Lengua Aymara) Altramuz- España
Pearl lupin- Ingles.

2.6.3. Características Botánicas Macroscópicas

Es una planta anual, de altura determinada por el eje principal que varía entre 0,5 a 2 m. Tallo: Generalmente muy leñoso. Según el tipo de ramificación puede ser: de eje central predominante, con ramas desde la mitad de la planta, tipo candelabro, o con ramas terminales; y, de ramificación desde la base, con inflorescencia a la misma altura. El número de ramas varía desde unas pocas hasta más de 50. Hojas: Digitadas, generalmente compuestas por 8 folíolos de forma ovalada a lanceolada. Flores: De color azul, que puede cambiar a blanco y rosado; con inflorescencia en forma de espiga. Corola papilionada, grande, de 1 a 2 cm de longitud, compuesta por un estandarte, dos quillas y dos alas. Cáliz con 5 sépalos soldados. Estambres, Pistilo con un estilo y un estigma. Según el tipo de ramificación que presente, la planta puede tener hasta tres o más floraciones sucesivas. Frutos: Vainas o legumbres de 5 a 12 cm de longitud, conteniendo un número variable de semillas (Mogollón H. et al., 2004). Semillas: de 0,5 a 1,5 cm de diámetro y 0,2 – 0,3 g de peso, recubiertas por un tegumento endurecido. Forma variada: redonda, ovalada o ligeramente cuadrada. De colores diversos: blanco, amarillo, gris, ocre, pardo, castaño, marrón y combinados.

Raíz: Pivotal, vitorosa, de hasta 3 m de profundidad; con nódulos de variados tamaños (1-3 cm de diámetro.), formados por un proceso de simbiosis con bacterias nitrogenantes (*Rhizobium* sp).

2.6.4. Ensayos de Composición Química:

Se realizó el análisis fitoquímico de las semillas del *Lupinus mutabilis* Sweet (Tarhui). En los extractos de tarhui se detectó la presencia de Isoflavonoides. (Hormonas Vegetales), Quinolizidínicos (lupinina espartéina). Para la extracción de Isoflavonoides de *Lupinus mutabilis* Sweet (Tarhui), se utilizó un método de extracción de flavonoides con una solución de NaCl 3%. Los isoflavonoides de Tarhui pueden ser utilizados en la industria farmacéutica. Ambos grupos de compuestos han sido determinados mediante métodos cromatográficos y espectrofotométricos. Extremadamente amargo la semilla, por lo que tiene que tratarse antes de consumirlo como alimento y los usuarios conoce a cabalidad estos procedimientos. (Bernal de Ramírez, I.1994).

2.7. Taninos

Los taninos son compuestos polifenólicos, más o menos complejos, de origen vegetal, masa molecular relativamente elevada, sabor astringente, conocidos y empleados desde hace muchos siglos por su propiedad de ser capaces de convertir la piel en cuero, es decir de curtir las pieles. Esto se debe a su capacidad para unirse a macromoléculas como hidratos de carbono y proteínas. Precipitan con sales de metales pesados, proteínas y alcaloides.

Se trata de compuestos hidrosolubles, dando a veces disoluciones coloidales en agua, solubles también en alcohol y en acetona e insolubles en disolventes orgánicos apolares. Dentro de los vegetales los taninos suelen encontrarse en las vacuolas celulares, combinados con alcaloides, proteínas u osas. Clásicamente se han distinguido dos tipos de taninos: Taninos hidrolizables

llamados también gálicos o pirogálicos, taninos condensados o proantocianidinas (Carretero A. 2000)

CUADRO 5

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y VALOR NUTRICIONAL DEL TARWI COMPOSICIÓN POR 100 GRAMOS DE PORCIÓN COMESTIBLE.

	Tarwi cocido Sin cáscara	Tarwi cocido Con cáscara	Tarwi harina
EnergíaKcal	151	277	458
Agua g	69,7	46,3	37,0
Proteína g	11,6	17,3	49,6
Grasa g	8,6	17,5	27,9
Carbohidratog	9,6	17,3	12,9
Fibra g	5,3	3,8	7,9
Ceniza g	0,6	1,6	2,6
Calcio mg	30	54	93
Fósforo mg	123	262	440
Hierro mg	1,4	2,3	1,38
Tiamina mg	0,01	0,6	-----
Riboflavina mg	0,34	0,4	-----
Niacina mg	0,95	-----	-----

Fuente: Elaboración propia

La semilla de Tarwi es rica en aminoácidos: lisina, metionina, triptófano, isoflavonoides, proteína (44%) grasa (16,5%), con contenido de ácido linoleico (omega 6), carbohidratos (28%), alcaloides: esparteína (lupinidina). Lupinina, y otros, cuyo porcentaje varía según el ecotipo de 0,3 – 3,5%. Estos alcaloides se usan de acuerdo a la dosificación y formas de administración de otra manera son tóxicos, dando un sabor desagradable dispuestas en espigas o en racimos, flores en racimos terminales; cáliz marcadamente profundo, estandarte erecto; alas connadas al ápex; quilla incurvada y enroscada dentro de las alas; 10 estambres basifijos y un ovario corto y sésil; el estilo es

incurvado y glabro; estigma terminal. Las semillas son de forma aplastada u ovalada dependiendo de la especie y otras pequeñas, rugosas y de color café.

Las especies mediterráneas cultivadas son todas anuales, herbáceas, con hojas compuestas, flores con variados colores, desde el blanco, azul hasta el amarillo en *L. luteus*, autógamas, pero pueden cruzarse en un porcentaje variable. Las semillas son grandes (> 60 mg) divididas en lisas y rugosas según la especie (Plitman y Heyn, 1984) y con variado número de cromosomas (32-50). Los informes de los herbarios muestran que las especies americanas silvestres son comúnmente herbáceas erectas y de hábitos rastreros, postrados, semipostrados, más raramente leñosas (árboles de 4 m de altura). Las hojas de diferentes tamaños y las flores con colores que van desde el azul violeta al rosado, naranja, hasta el amarillo y blanco. Las vainas en grupos y de distintos tamaños, dehiscentes. Semillas rugosas o lisas, de colores café o blanco, de tamaños variables.

2.7.1. Origen del género *Lupinus* L.

Se han planteado varias hipótesis acerca del origen filogenético del *Lupinus*, debido a la amplia distribución en el Viejo y Nuevo Mundo.

Origen polifilético: origen en el Nuevo y en el Viejo Mundo, evolución paralela a partir de diferentes ancestros Kass y Wink, (1997).

Origen monofilético: con centro primario de diferenciación en América (Gladstones, 1998).

Origen monofilético: con centro primario de diferenciación en el mediterráneo (Plitmann, 1984).

Origen monofilético y perteneciendo al mismo clado como el resto de la tribu Genisteae (Cristofoline, 1989).

En Sudamérica se ha ubicado el centro de origen en los Andes de Bolivia, Ecuador y Perú, ya que allá se reporta la mayor variabilidad genética. En esta región se han identificado 83 especies Cowlig *et al.*, (1998), aunque falta hacer más prospección en otros países, como Colombia y Venezuela.

2.8. Lupino

El lupino presenta sustancias antinutricionales, entre las que se encuentran los taninos, inhibidores de proteasas, hemaglutininas, alfagalactósidos y alcaloides, encontrándose los tres primeros en muy baja cantidad Tapia, (1982). Especial importancia tienen los alcaloides presentes en las distintas variedades de *Lupinus* sp, los cuales se clasifican dentro del grupo quinolizidínico. Los alcaloides se ubican mayoritariamente en la semilla, como son: lupanina, 13 hidroxilupanina, esparteína, 4-hidroxi -lupanina, multiflorina y angustifolina, siendo el primero el de mayor proporción Von Baer *et al.*, (1992). Algunos factores antinutritivos que se han encontrado en la semilla de lupinos en cantidades mínimas son inhibidores de la tripsina, saponinas, hemoaglutininas, vecinas, convicinas y taninos (Tapia, 1982).

En cantidades más importantes están los alcaloides, compuestos nitrogenados no proteicos, la mayoría de ellos derivados quinolizidínicos de variada complejidad, que le confieren el sabor amargo a la semilla según la cantidad

presente Hill, 1986 y Von Baer *et al.*, (1997). La semilla del lupino es un excelente nutriente proteico - energético, de producción nacional, que se utiliza en la alimentación aviar. Sin embargo, en las variedades conocidas como amargas, su utilización se ve restringida por el alto contenido de alcaloides en sus granos Tapia, (1982). Los lupinos han sido clasificados, según el contenido de alcaloides, en "amargos" clasifica en 4 tipos: dulce hasta 0,05%, semidulce 0,051% a 0,15%, semiamargo 0,151 a 0,30% y amargo más de 0,30% (von Baer *et al.*, 1997).

2.9. Alcaloides en las plantas.

Todos los órganos de la planta son capaces de producir alcaloides, aunque en general, los alcaloides de la raíz no tienen por qué ser iguales a los del tallo, hojas, flores o frutos, ni a su vez ellos mismos entre sí. La cantidad de un mismo alcaloide varía de una parte a otra del vegetal.

El contenido de alcaloides en una determinada planta, depende de la edad de la misma, la época del año así como su estado de desarrollo. En las plantas perennes, los tallos generalmente contienen un alto porcentaje de alcaloides producto de la acumulación constante de los mismos. Para la mayor parte de las plantas, el máximo contenido de alcaloides se tiene en la época de las primeras floraciones que coincide con un metabolismo más intenso.

Aún más interesante, es el hecho de que una misma especie, en idénticas condiciones de edad, época del año, etc., no sólo puede variar el contenido de alcaloides totales, sino también la relación en que se encuentran dos o más alcaloides en la planta. Para estas cuestiones se han dado múltiples

explicaciones, tales como el contenido de minerales en el suelo, a la humedad relativa, precipitación, temperatura, iluminación solar, etc. Pero concretamente no ha sido posible definir con claridad las causantes (Osorio D. 2009).

En los últimos años se ha desarrollado el concepto de “raza química”, según el cual, al desarrollarse una especie en una determinada región, la influencia de los aspectos climáticos, ambientales, etc., ha provocado modificaciones genéticas dentro de una especie capaz de brindar distintos contenidos cualitativos y cuantitativos con respecto a la misma especie cultivada en otro lugar.



Figura 1: Lupinus luteus LLupinus albus L.



Figura 2: Lupinus angustifolius L. Lupinus mutabilis

Descripción familia Tarwi (*lupinus mutabilis*) Tarwi. *Lupinus mutabilis* Sweet

Nombres comunes: Ullush, talwish, tauri, talhue, chuchs muti, chocho, chochos.

Tarwi es un cultivo originario de los andes centrales. Fue uno de los cultivos importantes en las épocas precolombinas. Los cultivos de tarwi se hallan hasta 4 000 m.s.n.m., y las regiones principales son el sur de Perú y Bolivia y el norte de Perú y Ecuador. Se mantiene en forma tradicional en Perú, Ecuador, y Bolivia, aunque en la actualidad se han efectuado introducciones en Venezuela, Colombia, Chile, Argentina, México y países de Europa, con buenos resultados (Fernández-Pascual, 2006).

2.10. Taninos complejos

Los llamados taninos complejos que son elagitaninos más o menos modificados, resultan de la unión de un derivado fenilcrománico sobre un éster

de glucosa con el ácido hexahidroxi-difénico. Las propiedades más interesantes de los taninos se deben a su capacidad de combinarse con diversas sustancias formando complejos.

Los taninos vegetales son una mezcla de compuestos polihidroxifenólicos, generalmente de elevado peso molecular que se encuentran en todas las partes de las especies vegetales entre los que podemos mencionar:

Los taninos condensados están constituidos por unidades flavonoides, con diferentes grados de condensación y están invariablemente ligados a sus precursores (flavan-3-oles y flavan-3,4-dioles) y otros flavonoides análogos.

Extracción

La propiedad más importante y común a la mayoría de los alcaloides es su basicidad, es por ello que su extracción y purificación suelen hacerse en base a esa propiedad. Se extraen generalmente del vegetal, con soluciones acuosas ácidas o bien son desplazados de sus combinaciones por medio de un álcali y extraído por un solvente orgánico.

Algunos alcaloides volátiles pueden ser extraídos con destilación por arrastre de vapor de agua en medio alcalino. En caso de ser extraído con un ácido del vegetal, puede purificarse haciendo la solución alcalina y el alcaloide extraído con solvente orgánico. En este proceso, sustancias solubles en agua son separadas de los alcaloides. De esta manera pueden extraerse todos los alcaloides presentes en un vegetal ya que en la misma siempre se hallan varios alcaloides relacionados estructuralmente. Una separación más precisa requiere de métodos más sofisticados (cromatografías de papel, de gases).

Algunos alcaloides son reconocidos posteriormente por reacciones de precipitación originadas por los ácidos de metales pesados como: silicotúngstico, cloroplatínico, fosfomolibdico.

De igual forma los llamados Reactivos Generales de Alcaloides como los de Mayer (yodo mercuriato de potasio), Bouchardat (yodo ioduro de potasio), Dragendorff (ioduro doble de bismuto y potasio), Bertran (ácido silicotúngstico), Wagner (yodo ioduro de potasio), ácido tánico al 5 % y ácido pícrico al 1 % dan precipitados coloreados con grupos de alcaloides.

2.11. Identificación y valoración

Para identificar los alcaloides son útiles las técnicas cromatográficas y de electroforesis. Se utilizan las tinturas o los extractos alcohólicos. Como reveladores se emplea generalmente el Reactivo de Dragendorff. La identificación se hace en presencia de sustancias testigos. Su valoración se efectúa de las siguientes maneras:

Dosaje ponderal: Consiste en pesar el residuo de alcaloides totales. Esta técnica sólo es válida para drogas que tienen un contenido importante en alcaloides. **Dosaje volumétrico:** El residuo de alcaloides totales es neutralizado con un ácido de normalidad conocida (HCl o H₂SO₄ 0,1N ó 0,01 N).

Valoración indirecta: Se trata el residuo de alcaloides totales con una cantidad conocida y en exceso de ácido. El exceso de ácido se titula con una base de la misma normalidad. Ciertos alcaloides pueden dar reacciones coloreadas más o menos específicas que pueden ser evaluadas al espectrofotómetro.

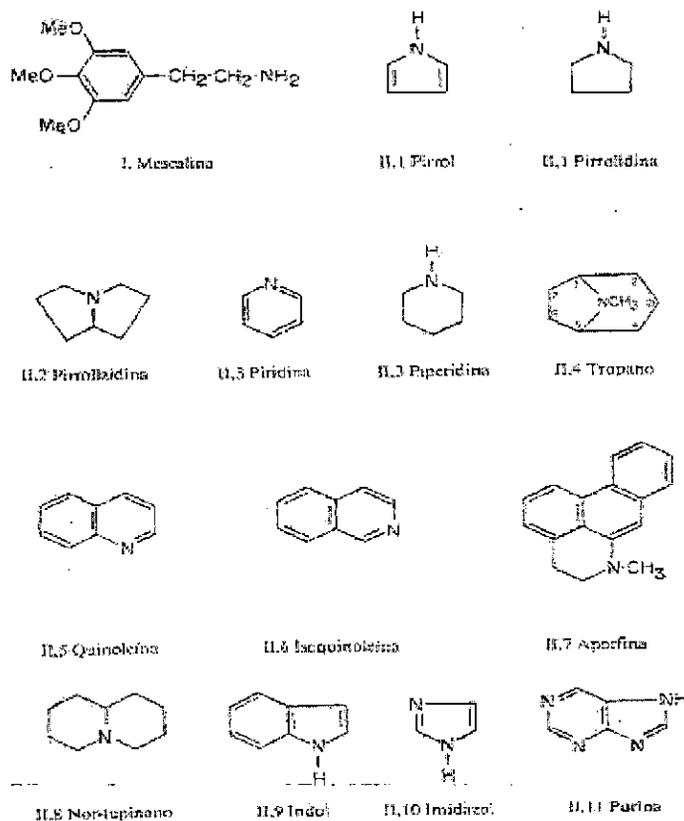


Figura 3: Clasificación química de los alcaloides

Hasta hace algunos años no era factible desarrollar una clasificación estricta de los alcaloides conocidos, ya que en muchos casos, la estructura de los mismos era creciente. En la actualidad, los métodos espectroscópicos han permitido asignar estructuras a una gran cantidad de alcaloides aislados de las plantas, facilitando de este modo el desarrollo de una clasificación química de los mismos.

Atendiendo a que la mayor parte de los alcaloides contienen un anillo heterocíclico en su estructura, es posible considerar la clasificación como si los alcaloides fueran derivados simples de un anillo. De esta manera, existirían alcaloides derivados de la piridina, indol, tropano, quinolina, isoquinolina, etc.”

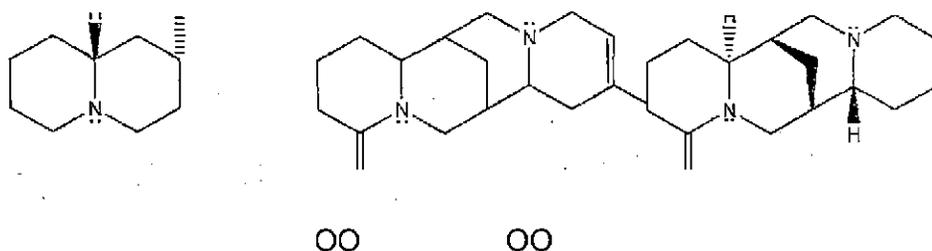


Figura 4: Estructura de los principales alcaloides del chocho.

2.12. La lupanina hidroxilupanina

El principal alcaloide que tiene el chocho es la lupanina, que se puede utilizar como insecticida contra lepidópteros y coleópteros y que, a la planta, le sirve para crear mecanismos de defensa contra insectos, herbívoros y patógenos microbianos. Los agricultores utilizan esta propiedad tóxica para el control de plagas, de ectoparásitos (parásitos que viven en la superficie de otro organismo), afecciones dermatológicas y parásitos intestinales en los animales.

Con esta investigación se espera dar un valor agregado al cultivo de chocho, mediante el desarrollo de fitofármacos y la posibilidad de incorporar a un mayor número de agricultores a los procesos de producción y agroindustria, evitando en parte la migración campesina a las ciudades, además de impulsar la seguridad alimentaria en las zonas andinas en donde se encuentran este tipo de grano, muy importante en la dieta de la población.

Para evitar un mayor impacto ambiental en las cuencas hídricas contaminadas por el agua de los diferentes procesos de desamargado del chocho se pueden tomar en cuenta los estudios realizados sobre la recuperación de alcaloides y poder aplicarlo en el área biotecnológica ambiental, principalmente en la complejación de metales pesados de aguas contaminadas por los mismos.

2.13. Tipos de biomasa utilizada

Anteriormente al presente proyecto se han realizado un gran número de estudios de sorción, utilizando en ellos una amplia gama de biosorbentes, tanto de origen microbial como residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas. En el Cuadro 6, se muestran algunos ejemplos, incluido el raspo de uva, indicando los valores máximos de sorción encontrados en bibliografía para los diferentes grupos sorbato-sorbente.

CUADRO 6

CAPACIDAD MÁXIMA DE SORCIÓN (mg/g) DE DIFERENTES BIOSORBENTES.

Sorbente	Metales objeto de estudio										Referencia
	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Hg ₂ ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	
Raspo de uva	27,86	---	---	227*	50,73	10,1	10,68	---	---	---	[16][14]
Cáscara de arroz	21,3	7,47	---	164,3	108	29	5,4	33,1	8,5	7,7	[15]
Pulpa de remolacha	24,4	17,8	---	17,2	73,76	30	12				[15]
Polvo de madera	---	---	---	39,7	---	---	---	---	---	---	[15]
Mucus spiralis (a)	114,9	53,2	---	---	204,1	70,9	50	---	---	---	[17]
Quitosán	558	75	92	273	796	222	2,4	815	---	---	[3]
Corcho	32	---	19,45	---	182	---	4,1	---	---	---	[3]
Lignina	---	---	---	---	1587	---	---	---	---	---	[3]
Turba	5,06	---	76	43,9	230	---	---	---	---	---	[3]
Lana modificada	87	---	17	---	135	---	---	---	---	---	[3]
Xantato	33,27	---	19,67	---	18	---	---	---	---	---	[3]
Zeolita	---	---	---	0,7	155,4	---	---	---	---	---	[3]
Halimeda opuntia (a)	---	---	40	---	---	---	---	---	---	---	[19]
Ascomyllum nodosum (a)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	[19]
Zoogloea ramigera (b)	---	---	---	---	---	29	---	---	---	---	[19]
Sargassum natans (a)	115	---	---	---	---	---	---	---	---	---	[19]
Sargassum wightii (a)	---	---	---	---	---	---	39,74	---	50,69	---	[20]
Serrín Pinus Sylvestris	9,29	---	---	---	9,49	---	---	---	---	---	[18]

* Raspo de uva inmovilizado en alginato cálcico. a: alga / b: bacteria

2.14. Mecanismos de proceso de biosorción como alternativa a la eliminación de plomo.

La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de separación. En este sentido, existen varios procesos que están siendo investigados con el fin de retirar metales pesados de residuos líquidos, destacando entre ellos: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, basadas las dos últimas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos.

El término biosorción describe el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertas biomasas inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.): Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, existe también el término bioacumulación que describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo.

La biosorción es una técnica que se empezó a desarrollar a principios de los 90. En los últimos años se ha diversificado la utilización de la biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas frente a la bioacumulación tanto económicas como de mantenimiento, evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las

células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales.

La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que, al tratarse de un proceso con características únicas, lo convierte en una alternativa potencial a los procesos convencionales, entre otras cuestiones, porque es un proceso generalmente rápido y que resulta muy interesante para la extracción de iones metálicos a bajas concentraciones de grandes volúmenes de agua. Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato, esto es, iones metálicos).

Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies de sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido.

Los biosorbentes naturales generalmente usados se pueden clasificar, según su origen, en dos tipos: biomasa microbial (algas, bacterias, hongos y levaduras) y residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas. El raspo de uva es un residuo vegetal procedente de la industria vinícola que está incluido en este último grupo.

2.15. Mecanismos de biosorción

Una vez que la biosorción se asocia exclusivamente a la captación pasiva de iones metálicos, puede ser excluido el mecanismo de transporte a través de la

membrana celular que sólo tiene lugar con células vivas y que se relaciona con un sistema de defensa activo por parte de los microorganismos que reaccionan frente a la presencia de iones metálicos tóxicos.

Los principales mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en las diferentes partes del biosorbente son:

Complejación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.

Adsorción física: la unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals. En el interior de un cuerpo sólido, los átomos y moléculas están completamente rodeados por otros, de esta manera sus fuerzas atractivas están satisfechas por todos los lados. Sin embargo, los átomos y moléculas que se encuentran en la superficie de los sólidos tienen sólo parcialmente equilibradas sus fuerzas atractivas que únicamente pueden ser neutralizadas por otros átomos o moléculas que puedan unirse a la superficie dando lugar al fenómeno de la adsorción.

Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. Gran parte de los sorbentes contienen sales de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en sus estructuras. Estos cationes pueden ser intercambiados por los iones metálicos quedando éstos unidos al material.

Precipitación y quimiosorción: Son otros mecanismos de sorción menos frecuentes. En la quimiosorción la unión entre sorbente y metal se produce por enlaces químicos mediante el intercambio de electrones. Por otro lado, en la

precipitación el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Los mecanismos de biosorción dependen en cada caso del metal y del material sorbente. Debido a la compleja estructura de los diferentes biosorbentes se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados. La extracción de metales mediante biosorbentes vegetales se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxil, hidroxil, sulfatos, fosfatos y amino que pueden atrapar los iones metálicos. Cuando los biosorbentes son de origen orgánico, la extracción de metales se atribuye a los grupos amino y fosfatos en los ácidos nucleicos; grupos amino, amido y carboxílicos en las proteínas; grupos hidroxil, carboxil, y sulfatos de polisacáridos en algas marinas; polisacáridos estructurales en hongos y grupos acetamino en la quitina.

2.16. Tipos de procesos y equipos

Como ya se ha indicado anteriormente, la biosorción es un proceso de contacto sólido-líquido que conlleva ciclos de sorción y desorción del metal. Su configuración tecnológica es muy similar a la usada en el intercambio iónico o en las distintas aplicaciones del carbón activo. Así, la solución que contiene el metal entra en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado a cabo en contactores de tanque agitado o de flujo continuo, que tienen en común algunas características pero que, en general, difieren bastante entre sí. En el presente estudio el contacto es

continuo mediante una columna de lecho fijo. A continuación se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contacto.

2.17. Contacto discontinuo

El biosorbente granulado se pone en contacto con la disolución que contiene el metal en un tanque, manteniéndolo en suspensión mediante agitación en un grado tal que asegure la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida.

Una vez que el metal es retenido por el biosorbente, ha de ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido, lo que, en algunos casos, puede ser problemático, convirtiéndose en una desventaja para este tipo de proceso de biosorción.

El proceso de separación sólido-líquido da como resultado un flujo de agua clara purificada y la recuperación del biosorbente sólido cargado de metal. Éste puede ser regenerado mediante una serie de operaciones de desorción o bien incinerado o apropiadamente depositado, dependiendo de factores como el coste del propio biosorbente y de las operaciones de desorción, el valor económico del metal recuperado y su toxicidad, etc. En general, la cantidad de materia adsorbida que se determina como función de la concentración de equilibrio del metal en disolución a temperatura constante. La expresión resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Cuando se realiza un experimento de sorción siguiendo esta metodología se calcula, a partir de los datos experimentales, la isoterma de adsorción correspondiente y

se comprueba si dichos datos experimentales siguen algún modelo teórico de isoterma.

Los dos modelos de isotermas de adsorción más utilizados en la extracción de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y de Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe.

2.18. Isooterma de Langmuir

Este modelo se desarrolló originalmente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo. En este modelo la atracción entre los iones del metal y la superficie del sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. La principal hipótesis del modelo es que la superficie de adsorción es uniforme.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Dónde:

q_e = Cantidad de ión metálico retenido por el biosorbente.

C_e = Concentración de equilibrio de ión metálico en disolución

q_{\max} = Capacidad máxima adsorbida de soluto por unidad de peso

b = Constante de Langmuir

En la ecuación 2.1 siendo q_{\max} la capacidad máxima adsorbida de soluto por unidad de peso de adsorbente (mmol metal·g⁻¹ biosorbente), q_e la cantidad de metal retenida por parte del biosorbente (mmol metal·g⁻¹ biosorbente), C_e (mmol·dm⁻³) la concentración de equilibrio del metal en disolución y b la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción que refleja cuantitativamente la afinidad entre sorbente y sorbato. Cuanto más alto es el valor de b , más afinidad y más fortaleza de unión existe entre sorbente y sorbato.

El cálculo de q_e se realiza a partir de los datos experimentales de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{w} \quad (2.2)$$

Dónde:

V = Volumen de la disolución (dm³)

C_i = Concentración inicial

C_e = Concentración en equilibrio mmol/dm³

w = Peso del sorbente (g)

Para poder determinar los valores q_{\max} y b para cada pareja sorbato-sorbente se linealiza la Ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.3)$$

Representando C_e/q_e frente a C_e , se encuentra el valor de $b-q_{\max}$ como ordenada en el origen y de $1/q_{\max}$ como valor de la pendiente de la recta.

2.19. Isoterma de Freundlich

La expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas donde el término b de la ecuación de Lagmuir Ecuación 2.1 varía en función de la superficie cubierta a causa de variaciones del calor de adsorción. Por lo tanto, en estos casos, se considera que la superficie de adsorción es heterogénea y que las interacciones entre sorbato y sorbente no son siempre iguales. La expresión empírica de Freundlich se define como:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Dónde:

q_e = valor de extracción del metal mmol metal/ g de biosorbente

C_e , = Concentración de equilibrio

n = Constante referida a la energía de adsorción entre sorbato y sorbente.

2.20. Contaminación del agua por metales pesados

Los cursos de agua han sido desde tiempos inmemorables los receptores de todo tipo de descargas directa o indirectamente. En un principio eran capaces de soportar este tipo de descargas porque en su gran mayoría eran de naturaleza doméstica, pero a raíz del tiempo el carácter auto depurativo de

cursos hídricos disminuyó considerablemente por el aumento de los vertidos, siendo finalmente mucho más tóxicas.

En lo concerniente a la contaminación del agua se puede decir que es la alteración de la calidad de la misma por factores antropogénicos o naturales pudiendo provocar daños sobre las especies que estén en contacto con la misma.

La presencia de ciertos elementos en el agua como metales, altera en gran medida la calidad de las mismas, pudiendo provocar enfermedades hídricas agudas y crónicas dependiendo del grado de exposición y la concentración de metales a las que hayan estado expuestas. En cuanto a las principales fuentes de contaminación de aguas por metales pesados tenemos que en la industria hidrocarburífera se utiliza metales pesados como plomo, vanadio, cadmio, entre otros principalmente como antidetonantes.

El ingreso de metales de alta toxicidad no pueden ser eliminados con facilidad, lo que origina daños en los diferentes órganos de almacenamiento, que con el tiempo pueden llevar a desarrollar algunos tipos de cánceres, afecciones hepáticas e incluso la muerte. Gran cantidad de industrias utilizan sustancias peligrosas o dañinas al medio ambiente, en este caso nos centraremos específicamente a la contaminación del agua puesto que es un recurso vital para el desarrollo de la vida y se ha puesto en tela de duda la calidad de la misma.

En el Cuadro 7 se muestra una serie de alteraciones que se producen debido a las diferentes actividades industriales.

CUADRO 7

SECTORES INDUSTRIALES Y SUSTANCIAS CONTAMINANTES PRINCIPALES

Sectores industriales	Principales sustancias contaminantes
Construcción	Sólidos en suspensión, metales, pH.
Minería	Sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, pH, cianuros.
Energía	Calor, hidrocarburos y productos químicos.
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Automoción	Aceites lubricantes, pinturas y aguas residuales.
Navales	Petróleo, productos químicos, disolventes y pigmentos.
Siderurgia	Cascarillas, aceites, metales disueltos, emulsiones, sosas y ácidos.
Química inorgánica	Hg, P, fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, F, Mn, Mo, Pb, Ag, Se, Zn, etc. y los compuestos de todos ellos.
Química orgánica	Organo-halogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fertilizantes	Nitratos y fosfatos.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Plaguicidas	Organo-halogenados, organofosforados, compuestos cancerígenos, biocidas, etc.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos organoestámicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

Fuente: Echarri Prim I. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente.

Como se puede observar los principales causantes de contaminación con metales pesados son la industria de textiles, automoción, industria química inorgánica, minería y de pinturas debido a la evacuación directa de aguas del

proceso en los cauces hídricos más cercanos como también en los sistemas de alcantarillado de las ciudades.

Metales tan conocidos y utilizados como el plomo, mercurio, cadmio, níquel, vanadio, cromo, cobre, aluminio, arsénico o plata, etc., son sustancias tóxicas si se encuentran en altas dosis. Muchos de estos elementos son micronutrientes necesarios para la vida de los seres vivos y deben ser absorbidos por las plantas o forma parte de la dieta de los animales. Pero cuando por motivos naturales o por acción humana se acumulan en los suelos, las aguas o en los seres vivos se convierten en sustancias tóxicas que pueden provocar daños en los seres afectados por los mismos debido a los factores de bioacumulación y biomagnificación afectando a las cadenas alimenticias.

2.21. Metales pesados

“Los Metales pesados son aquellos elementos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios, podemos señalar a los siguientes: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn). Algunos metales son indispensables en bajas concentraciones, ya que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, su exceso intoxicaciones.

A ciertos metales pesados se los consideran como elementos tóxicos porque en elevadas concentraciones pueden provocar trastornos a nivel metabólico en

seres vivos, debido principalmente a la asimilación de los mismos, ya sea por procesos de bioacumulación o biomagnificación, degenerando en enfermedades toxicológicas e incluso con la muerte si las concentraciones son elevadas.

Para evaluar el grado de toxicidad que un metal pesado presenta en el medio ambiente se deben considerar diversos factores. Algunos de los más relevantes son la propia naturaleza del metal, su biodisponibilidad (grado de absorción en los seres vivos) y las diversas fuentes que los introducen en el medio ambiente.

La biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo está dada por las fracciones soluble y adsorbida; sólo cuando los metales se encuentran en solución o adsorbidos en los sitios activos de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo están realmente disponibles para que las plantas los extraigan. Las características del suelo (pH, potencial redox, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al y cationes/aniones en solución) y los procesos que tienen lugar en él (intercambio iónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos) también afectan a la biodisponibilidad de los diferentes metales pesados.

En estudios anteriores se ha evaluado el grado de toxicidad de cada metal de forma similar a la comentada anteriormente y se propone un método gráfico basado en la procedencia y composición del metal. Este método, representado en la Figura 5, presenta la intersección de tres elipses; en la elipse 1 figuran los metales procedentes de vertidos exógenos, en la elipse 2 aparecen los metales considerados como tóxicos y peligrosos por la Ley 20/1986 del 14 de mayo de

y en la elipse 3 se muestran los metales que se encuentran normalmente en el suelo. Según el análisis gráfico, la triple intersección de las elipses muestra que el Cd, Cr, Cu, As y Pb son los metales más relevantes y con un elevado valor de toxicidad y peligrosidad.

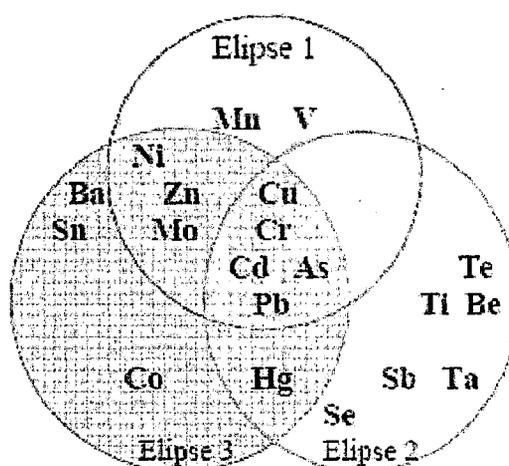


Figura 5: Método gráfico para la evaluación de la toxicidad de los metales pesados.

Otro de los factores que determina la peligrosidad de estos elementos es que, aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la inexistencia de vías naturales para su asimilación y su consiguiente persistencia en el agua, implica que a través de procesos naturales se produzca bioacumulación en los seres vivos, es decir, se da una concentración mayor que la del ambiente en el interior de los organismos debido a que su acumulación es más rápida que su metabolización o excreción. Esto genera un problema ecológico importante ya que, una vez que estos seres entran en la cadena trófica, se produce un proceso conocido como biomagnificación, haciendo que en los estados superiores de esta cadena, por ejemplo, en los

seres humanos, la concentración de metales pesados puede llegar a ser tan elevada que empiece a ser tóxica, mientras que en el ambiente más próximo no existe un problema de contaminación por metales pesados.

Por todos estos efectos tóxicos para el medio ambiente y para el ser humano, la mayoría de los países han desarrollado una legislación bastante amplia y exigente.

2.22. Plomo.

Existen valores en la bibliografía que deben ser considerados con cierta reserva, así Patterson *et al.*, (1974, 1976), Bewers *et al.*, (1974) y Brewer *et al.*, (1975) realizan un estudio comparativo para estandarizar los métodos de análisis y Fourie & Peisach (1977) encuentran cómo al desecar las muestras a 110°C se pierde más del 20 % del contenido total de plomo en las muestras.

La atmósfera constituye el principal vehículo de transporte del plomo al mar, Patterson *et al.*, (1976) estiman una entrada anual en los océanos de más de 400 000 Tm de plomo.

Aunque los volcanes aportan una cierta cantidad de Pb, se calculan en más de 150 000 los vertidos anuales de origen industrial transportado al mar como aerosol.

Parece ser que el plomo, no se concentra a través de la cadena trófica en animales superiores.

En el ecosistema marino se da una adsorción pasiva del Pb por las plantas mediante un mecanismo de quelación o bien un transporte de membrana

activo. Parece ser que las macrofitas son capaces de formar un complejo entre el ácido algínico y el plomo. Patterson *et al.*, (1976)

Sobre estas algas macrofitas, Zavodnik, (1977) encontró que altas concentraciones de Pb alteran el mecanismo de la fotosíntesis en las especies infralitorales como *Padina pavonia* y *Laminaria obtusa*, siendo por el contrario de efectos casi nulos en especies típicamente mediolitorales como *Ulva rígida* y *Fucus visiroides*.

Como datos significativos, Preston *et al.*, (1972) observan en Irlanda hasta 85 ppm en peso seco en el alga *Porphyra umbilicaris* mientras que el fitoplancton tiene como máximo de 2 a 12 ppm sobre peso fresco y en túnidos tan sólo de 1 a 5 ppm.

Por otra parte Sharma & Shupe (1976) no encuentran relación alguna entre los contenidos en Pb del suelo y plantas y animales herbívoros terrestres.

Esto indica claramente cómo el mecanismo de acumulación del plomo discurre por diferentes caminos del Hg y Cd. Parece ser que este metal se concentra preferentemente en las algas macrofitas costeras y en moluscos fitófagos y sus depredadores Nickless *et al.*, (1972) encuentran una concentración de Pb en *Thais lapillus* de una zona muy polucionada del canal de Bristol, de 5 a 38 ppm, por el contrario la concentración de este metal en peces es muy baja, de menos de 1,2 ppm en el corcón (*Mugil cephalus*), 2 ppm en el congrio, de 0,04 a 0,1 en el bonito y 4,7 en la albacora como máximo.

Cáscara Corteza o cubierta exterior de los frutos, de varias frutas y de otras cosas. Iones de elementos metálicos como cobre, zinc, hierro, cromo, mercurio

y plomo los cuales generalmente son removidos del agua mediante la formación de precipitados insolubles, generalmente como hidróxidos metálicos.

Como es sabido, la frase metales pesados se emplea para referirse, describir o definir de modo genérico a un conjunto de diversos elementos químicos, a los que se atribuyen diferentes efectos de contaminación, toxicidad y/o ecotoxicidad. (Se emplea, a propósito, el término "conjunto", entendido como agregado, para evitar el uso de la palabra grupo, que podría implicar alguna relación con la Tabla Periódica).

2.23. Efectos ambientales del plomo

El Plomo ocurre de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.

Debido a la aplicación del plomo en gasolinas un ciclo no natural del Plomo tiene lugar. En los motores de los coches el Plomo es quemado, eso genera sales de Plomo (cloruros, bromuros, óxidos). Estas sales de Plomo entran en el ambiente a través de los tubos de escape de los coches. Las partículas grandes precipitarán en el suelo o la superficie de aguas, las pequeñas partículas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Parte de este Plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva. Este ciclo del Plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo natural del plomo. Este ha causado contaminación por plomo haciéndolo en un tema mundial, no sólo la gasolina con plomo causa concentración de plomo en el ambiente. Otras actividades humanas, como la

combustión del petróleo, procesos industriales, combustión de residuos sólidos, también contribuyen.

El plomo puede terminar en el agua y suelos a través de la corrosión de las tuberías de plomo en los sistemas de transportes y a través de la corrosión de pinturas que contienen plomo. No puede ser roto, pero puede convertirse en otros compuestos.

El plomo se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y organismos del suelo. Estos experimentarán efectos en su salud por envenenamiento por plomo. Los efectos sobre la salud de los crustáceos pueden tener lugar incluso cuando sólo hay pequeñas concentraciones de plomo presente.

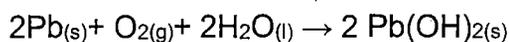
2.24. El plomo (Pb) y agua

2.24.1. Plomo y agua: mecanismos de reacción, impacto ambiental y Efectos en la salud.

El agua de mar contiene concentraciones traza de plomo (2-30 ppt). Los ríos contienen una media de 3 a 30 ppb. El fitoplancton contiene aproximadamente 5-10 ppm de plomo (en base seca), los peces de agua dulce aproximadamente 0,5-1000 ppb, y las ostras 500 ppb aproximadamente. La organización mundial de la salud (WHO) estableció en 1995 como límite legal 50 ppb de plomo, este límite decrecerá hasta 10 ppb en el 2010.

En condiciones normales el plomo no reacciona con el agua. Sin embargo, cuando el plomo se pone en contacto con aire húmedo, la reactividad con el agua aumenta. En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido

de plomo (PbO); en presencia de oxígeno y agua, el plomo metálico se convierte en hidróxido de plomo Pb(OH)₂:



2.25. Los efectos en la salud que produce el plomo en el agua

El cuerpo humano contiene aproximadamente 120 mg de plomo. Alrededor del 10-20 % del plomo es absorbido por los intestinos. Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. Generalmente los efectos del envenenamiento por plomo son neurológicos o teratógenos. El plomo orgánico causa necrosis de neuronas. El plomo inorgánico crea degeneración axónica. Ambas especies de plomo causan edema cerebral y congestión. Los compuestos orgánicos del plomo se absorben rápidamente y por lo tanto suponen un mayor riesgo. Los compuestos orgánicos del plomo pueden ser cancerígenos.

Las mujeres son generalmente más susceptibles al envenenamiento que los hombres. El plomo causa alteraciones menstruales, infertilidad y aumenta el riesgo de aborto. Los fetos son más susceptibles al envenenamiento por plomo que las madres, e incluso los fetos protegen a la madre del envenenamiento por plomo. En tiempos pasados el plomo se aplicaba como medida del control de la natalidad, por ejemplo como espermicida y para inducir el aborto.

2.26. Tratamiento de aguas superficiales

Como consecuencia del elevado coste del agua potable y el hecho de que el agua no está siempre disponible, más y más industrias y entes municipales usan agua tratada. Normalmente el agua superficial tiene un elevado contenido

de sólidos suspendidos, bacterias, algas, materia orgánica que provocan mal sabor y olor. En algunas áreas, como estuarios el agua puede ser agua salobre de pozos y alcanzar valores de sales de hasta 8 000 mg/L de sales.

Normalmente se utilizan dos procesos para tratar este tipo de agua:

- Tratamiento convencional Incluyendo clarificación (coagulación/floculación, sedimentación o filtración con aire disuelto), filtración de arena, adsorción con carbón activo y desinfección.
- Tratamiento avanzado basado en tecnologías de ultrafiltración.

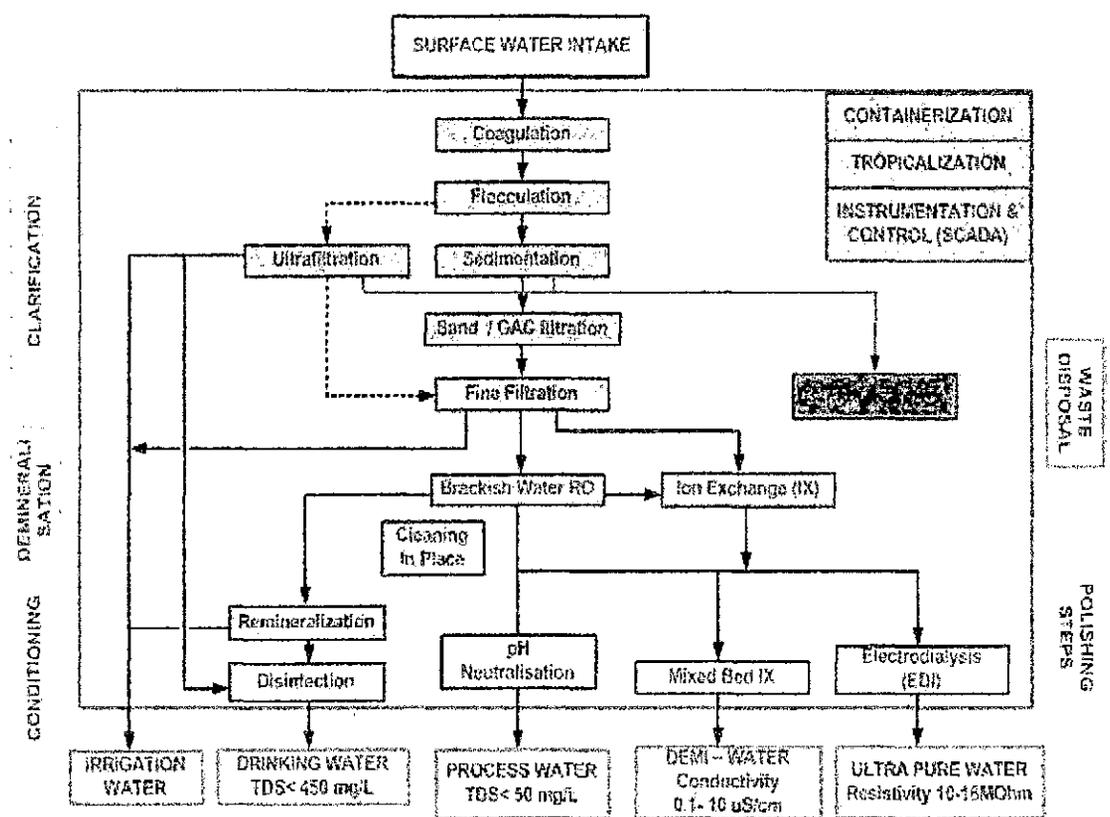


Figura 6: Procesos de tratamiento de aguas superficiales

Se presta una especial atención a la desinfección ya que estas aguas superficiales contienen un amplio rango de coliformes (E. Coli) virus y protozoos. La utilización de cloro debe ser cuidadosa ya que éste reacciona con la materia orgánica formando productos secundarios de desinfección como trihalometanos.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. Ubicación y Característica del Medio Experimental

El ámbito de estudio para lograr los objetivos del presente proyecto, son el laboratorio de análisis químico instrumental de la Facultad de Ingeniería Química, laboratorio de Medio Ambiente de la Universidad Nacional del altiplano. También se contó con el laboratorio, CORPLAB en la Ciudad de Arequipa.

3.2. Recolección del Material Orgánico. (Muestra)

La muestra de tarwi ha sido obtenido luego de un proceso denominado "cosecha del tarwi" de los productores de tarwi de la localidad de Yunguyo Región Puno.

El material adsorbente será el tanino de la cáscara de tarwi, al que se le hará el tratamiento físico-químico para su caracterización y determinar su capacidad de adsorción en la remoción de metales pesados como el Pb preferentemente.

En términos generales la metodología seguida comprende las siguientes etapas.

- a) Recolección y clasificación de la muestra a estudiar.
- b) Inmovilización de taninos contenidos en la cáscara del tarwi.
- c) Elaboración del diseño experimental correspondiente y sus respectivas ecuaciones de predicción de resultados.
- d) Pruebas de adsorción con el ion metálico Pb pesado en el producto obtenido.

El peso de la cáscara de tarwi se realizó por pesadas en forma directa.

Para la determinación del tiempo se usó un cronometro. La acidez se reguló y controló directamente con un pH digital. La determinación del resultado experimental, cantidad del Ion metálico (Y), se realizó en forma analítica.

3.3. Metodología de Ejecución.

3.3.1. Tipo de estudio.

Retrospectivo: Porque el investigador indaga sobre hechos ocurridos en el pasado (antecedentes).

Prospectivos: Porque el investigador registra la información, según van ocurriendo los fenómenos.

Experimental: Porque las practicas experimentales se realizaron en los laboratorios de Ingeniería Química, Mega laboratorio de la UNA-Puno.

3.3.2 Metodología:

El desarrollo del estudio de investigación titulado Biosorción del plomo en medio acuoso utilizando la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet); Se efectuó en el Laboratorio de Medio Ambiente de la Universidad Nacional del Altiplano ubicado en la ciudad Universitaria de la UNA-PUNO en el Departamento de Puno, a condiciones ambientales de 487 mm Hg, altitud de 3 850 metros sobre el nivel del mar y a una temperatura variable de 10 a 20 °C.

3.4. Material biosorbente

3.4.1. Material de Origen Biológico

Se utilizó la cáscara del tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet) para las pruebas de biosorción, las cuales fueron provenientes de la Provincia de Yunguyo, Puno – Perú.

3.4.2. Reactivos

- Agua desionizada y bidestilada.
- Ácido Clorhídrico 37%, Merck
- Hidróxido de Sodio, G. R.>99% en pellets, J. T. Baker.
- Solución Reguladora pH 7 (fosfato – amarillo), J. T. Baker.
- Solución Reguladora pH 10 (borato-azul), J. T. Baker.
- Hipoclorito de sodio.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Éter

- Ácido bórico al 2 %
- Nitrato de plomo (Grado Analítico, Aldrich)
- Cloruro de Amonio 99,8%, Merck
- Hidróxido de amonio grado analítico, Merck.
- Indicador eriocromo negro – T
- Ethylen diamino tetra ácido acético. Analítico, Merck
- Acido tartárico Fluka
- Hidróxido de sodio Merck.
- Verde bromo cresol.
- Rojo de metilo.

3.4.3. Soluciones

Se prepararon con agua bidestilada:

Ajuste del pH

- Solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N
- Solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N

Determinación del Pb

- Solución estándar de plomo, Pb (II) 1000 ppm.
- Indicador Eriocromo negro T (polvo).
- Solución estándar de EDTA 0,01M.
- Solución buffer pH 10.

Determinación del contenido de nitrógeno

- Solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 40 %.
- Catalizador.
- Solución de ácido bórico (H_3BO_3) 2 %

Preparación de las disoluciones de metal

- Solución de plomo, Pb (II) de 20, 40, 60, 80, 100, 400, 600 ppm.

3.4.4. Preparación de la solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N

Se ha preparado una solución de HCl 0,1 N a partir del ácido clorhídrico concentrado de 8,2785 mL que se diluye con agua bidestilada hasta aforo en una fiola de 1000 mL.

3.4.5. Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N

Se pesa aproximadamente 0,4 g de NaOH que se disuelve en agua bidestilada completando a un volumen de 1000 mL.

3.4.6. Solución estándar de plomo, Pb (II) 1000 ppm

Pesar 1,5985 g de nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$, se disuelve en agua destilada, se afora a un volumen de 1000 mL, luego se almacena en un frasco de vidrio acaramelado o color topasio.

3.4.7. Preparación de NaOH 40%

- a) Pesar 40 g de NaOH en una balanza analítica.

- b) Disolver en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 250 mL.

Trasvasar a un frasco, etiquetar y anotar la concentración.

3.4.8. Preparación del catalizador

- a) Pesar Selenio (Se): 1,25 g

Sulfato de cobre (CuSO₄): 10 g

Sulfato de potasio (K₂ SO₄): 50 g

- b) Mezclar en un mortero y homogenizar. Guardar en un frasco oscuro

3.4.9. Indicador Eriocromo negro T (polvo).

Tomar 0,1 g de indicador puro y mezclar con 10 g de cloruro de sodio finamente molido, guardar en frasco pequeño de plástico bien cerrado.

3.4.10. Preparación de 1L de solución 0,01 M de EDTA

- a. Realizar cálculos para determinar cuántos gramos de Na₂ EDTA deben ser pesados para preparar esta solución.

$$PM_{EDTA} = 372.24 \frac{g}{mol}$$

$$0,01M = 0,01 \frac{moles}{L} \cdot \frac{372.24g}{moles} \cdot 1L = 3,7224g$$

- b. Pesar en balanza analítica 3,7224 g de Na₂EDTA seco de calidad analítica.
- c. Transferir el reactivo a vaso de 250 mL, disolver en 150 mL de H₂O.
- d. Verter la solución a matraz aforado de 1L lavando el vaso con tres porciones de 100 mL de H₂O. Diluir con H₂O hasta el enrase. Tapar y agitar.

3.4.11. Preparación de 250 mL de solución amortiguadora

- a. Pesar en una balanza analítica con aproximación del diezmilésimo, con cuidado y por separado 1,179 g de Na_2EDTA de calidad analítica y 0,78 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Transferir los dos reactivos a vaso de precipitados de 100 mL y disolverlos en 50 mL de H_2O .
- b. Pesar 16,9 g de NH_4Cl y colocar en vaso de precipitado de 400 mL.
- c. En probeta medir 143 mL de $\text{NH}_4\text{OH}_{(c)}$ y transferir a vaso de 400 mL conteniendo el NH_4Cl , agitar.
- d. verter a, b y c a fiola de 250 mL y enrasar con agua destilada. Conservar en frasco herméticamente tapado.

3.4.12. Preparación de H_3BO_3 al 2%

- a. Pesar en una balanza analítica 2 g de ácido bórico, disolver en 50 mL de agua destilada en baño maría y completar a 100 mL en un matraz o fiola.
- b. Etiquetar y anotar la concentración.

3.5. Instrumentacion

3.5.1. Equipos o instrumentación:

- Agitador magnético LMIM Tipo: L.E - 302
- Balanza Analítica (Mettler Toledo)
- pH- metro ORION Tipo: 42A
- Molino manual
- Juego de tamices A.S.T.M.

- Estufa para secado y esterilización SCIENTIF PRODUCTOS Modelo: 1400 E
- Baño termostatzado PRECISION SCIENTIFIC Modelo: 66618.
- Micropipeta automática METROHM SWISS Modelo: 715.
- Aparato de digestión
- Espectrofotómetro ICP-Plasma
- Aparato de destilación

3.5.2. Materiales de Laboratorio

- Baguetas de Vidrio.
- Balón Kjeldhal de 100 mL.
- Embudos de vidrio de vástago largo.
- Fiolas de 50, 100, 200, 500, 1000 mL.
- Frascos de polietileno con tapa rosca de 150 mL.
- Lunas de reloj.
- Cocinilla eléctrica.
- Crisoles.
- Matraces de erlenmeyers de 250 y 500 mL.
- Mortero de porcelana con pistilo.
- Papel filtro Whatman N°1.
- Pastillas magnéticas.

- Pipetas graduadas de 2 mL, 5 mL y 10 mL.
- Placas petri.
- Probetas de vidrio graduadas de 10 mL, 25 mL, 50 mL y 100 mL.
- Tamices ASTM.(180 – 500 μm). N° de malla (8 – 200)
- Vasos de precipitado Pírex de 5, 10, 50, 400, 500 mL.
- Desecador
- Papel aluminio

3.6. Metodología

La parte experimental se basa en las siguientes experiencias:

- Caracterización del biosorbente.
- Tratamiento de la muestra para activar los grupos funcionales presentes.
- Proceso de biosorción.
- Cinética de biosorción.
- Isotherma de biosorción.

3.6.1. Caracterización del biosorbente

Sitio de muestreo

Para el diagnóstico físico y experimental del material biosorbente tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet), se ha zonificado en la siguiente ubicación geográfica:

A. Ubicación. En la Provincia de Yunguyo parte Sur - este de la Región Puno; república del Perú en zona alto andina denominada meseta del Collao.

B. Extensión. La superficie, tiene un total de 288,31 Km², se caracteriza por encontrarse en la sub- unidad geografía circun-lacustre que comprende desde el nivel del lago Titicaca aproximadamente 3 826 hasta 4 809 m.s.n.m.

C. Regiones naturales.- Se encuentra en la región de la sierra, sub unidad geográfica altiplánica de la región.

Latitud sur : 16°14' 33"

Longitud oeste : 69° 14' 33"

Altitud : 3 826 m.s.n.m.

3.6.2. Proceso de caracterización del material biosorbente

En todos los experimentos se han utilizado la semilla de tarwi procedentes de la provincia de Yunguyo del departamento de Puno cosechado en el mes de Mayo. Se sometieron a los procesos mostrados en la Figura 8.

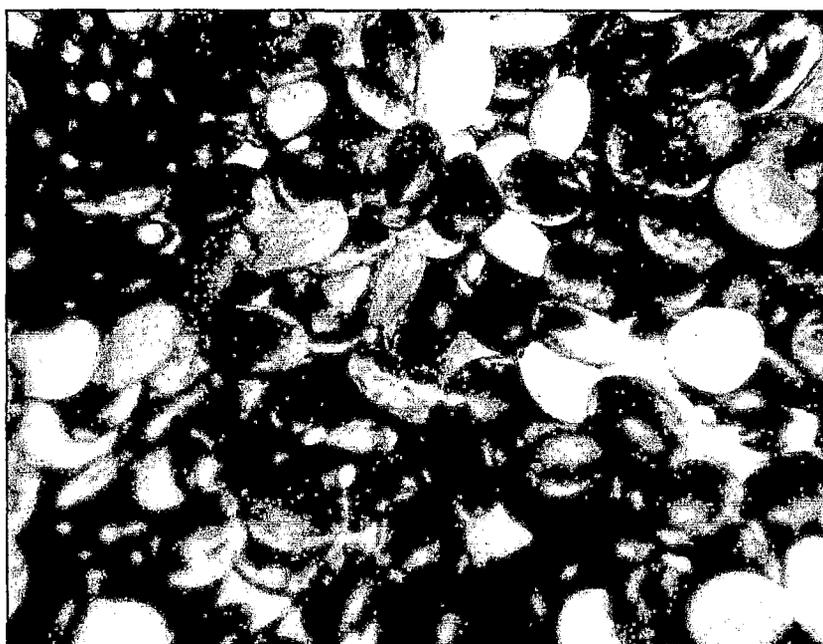


Figura 7: Semilla de tarwi (*lupinus mutabilis* Sweet) tal como se suministra al laboratorio.

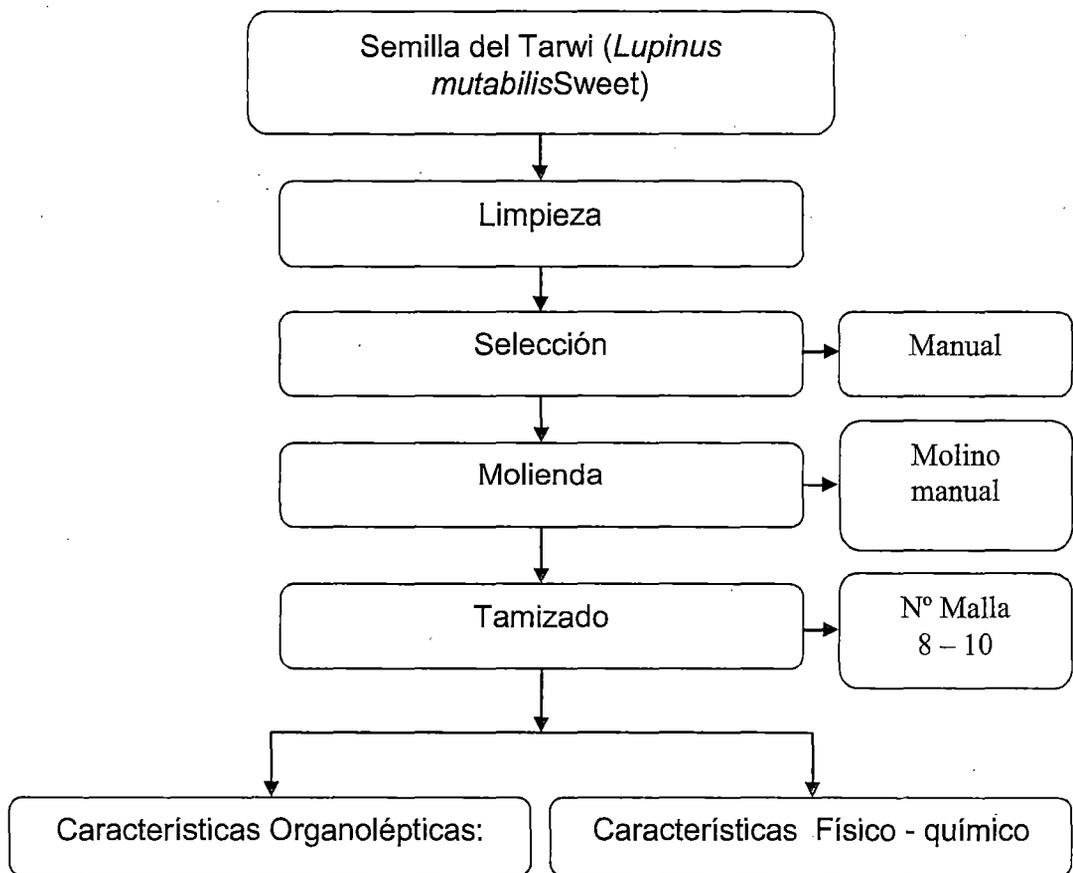


Figura 8: Proceso de caracterización del biosorbente.

El material biosorbente, recolectado en cantidad suficiente, fue sometido a través de las siguientes etapas y tratamiento para proceder a su adecuada caracterización:

A. Limpieza.- En esta operación se elimina las impurezas como raíces extrañas adheridas, semillas deterioradas y otras semillas extrañas.

B. Selección: Esta operación se hizo teniendo en cuenta como requisito el mejor estado de las mismas, para evitar su pronta descomposición y garantizar el proceso de biosorción del material en condiciones adecuadas.

Una vez preparado el material bioadsorbente se procedió a la caracterización del mismo. Esta caracterización consistió en la determinación del análisis elemental de la biomasa.

3.6.3. Características organolépticas

- Color
- Olor
- Sabor
- Forma
- Semilla

3.6.4. Características físico – químicas.

- Humedad
- Densidad aparente
- pH del biosorbente
- Grasa
- Nitrógeno
- Proteínas
- Cenizas
- Carbohidratos
- Energía

Procedimiento

- a. Se coloca las cápsulas de porcelana en una estufa durante 20 minutos, después se enfría en un desecador y se pesa.
- b. Se pesa la cantidad conveniente de muestra y se distribuye bien sobre el fondo de la cápsula
- c. Se transfiere directamente la cápsula que contiene la muestra al horno de secado a 70 °C durante 7 – 10 horas.
- d. Transcurrido el tiempo se coloca en un desecador durante 30 minutos. Se pesa la cápsula inmediatamente después de que enfríe.
- e. Para pesar hasta peso constante, se vuelve a colocar en el horno de secado por intervalos de media hora.

Cálculo

$$\%Humedad = \frac{W_h - (W_{cm} - W_c)}{W_h} * 100 \quad (3.1)$$

Donde:

W_h = Peso de muestra húmeda

W_{cm} = Peso de capsula + muestra secada

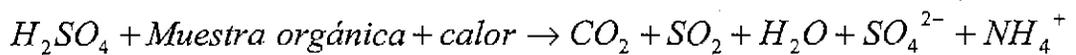
W_c = Peso de capsula vacía

Sólidos totales = 100 – agua %(humedad).

Determinación de proteínas

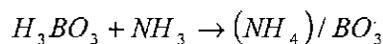
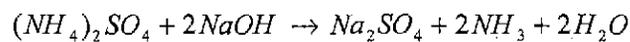
El procedimiento de Kjeldahl determina la materia nitrogenada total, que incluye tanto las no proteínas como las proteínas verdaderas. El método Kjeldahl consta de las siguientes etapas:

Digestión



Destilación

El amoníaco en el destilado se retiene, y es desalojado por NaOH:



Titulación

Se valora por retroceso con ácido sulfúrico, el método kjeldahl no determina todas las formas de nitrógeno a menos que se modifiquen adecuadamente.

Procedimiento

Digestión

- Pesar en el papel whatman 0,2 g de muestra y llevar a un balón kjeldahl de 100 mL.
- Agregar 1 g de catalizador y 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- Luego llevar a digestión durante 2 o 3 horas, hasta que el contenido del balón tome un color claro celeste.
- Dejar enfriar por una media hora más o menos.

Destilación

- a. Seguidamente, se agrega 20 mL de agua destilada para disolver la muestra
- b. Por la parte superior del aparato de destilación agregar 10,5 mL de NaOH 50%a balón kjeldahl, Se colecta el destilado en un vaso de precipitados de 150 mL que contiene 15 mL de H₃BO₃ 2% más el indicador cambiando de color naranja a verde .

Titulación

Se titula el contenido del vaso de precipitado con ácido clorhídrico 0,1048 N hasta viraje del color verde a naranja.

Cálculo

$$\%N = \frac{(V \cdot N)_{HCl} \cdot meq_N}{W_{muestra}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\% Pr oteina = \%N \cdot 6,25 \quad (3.3)$$

Dónde:

N= Nitrógeno total

V = Volumen de ácido gastado en la titulación (mL)

N= Normalidad del ácido titulante (eq-g/L)

W = Peso de muestra

Resultado

Se expresa en % de Proteína .Para calcular la cantidad de proteína cruda, multiplicar % de N por uno de los siguientes factores, según le corresponda.

CUADRO 8

FACTORES PARA LA CONVERSIÓN DE NITRÓGENO A PROTEÍNA

Muestra	Factor	Muestra	Factor
Proteína en general	6,25	Cebada, centeno y avena	5,83
Leche y productos lácteos	6,38	Trigo candeal	5,83
Productos de la soya	5,77	Almendras	5,18
Harina de trigo	5,70	Chachaguate	5,46
Arroz	5,95		
Gelatina	5,55		

Fuente: Pearson (Pág. 64,1998).

Determinación del extracto etéreo o grasa bruta

Extracción de la grasa de la muestra previamente desecada, por medio de hexano o éter de petróleo .eliminación del disolvente por evaporación, desecación del residuo y posterior pesada, previo enfriamiento. (Andersen 1966).

Procedimiento

- a. Pesar exactamente entre 3-5 g de muestra seca previamente homogenizada.
- b. Introducir en un cartucho de papel de filtro y tapar el extremo del cartucho con algodón. Colocar el cartucho con su contenido en la cámara central del aparato de soxhlet.

- c. Pesar el balón del aparato soxhlet, después de haberlo lavado y secado en la estufa y enfriado en desecador
- d. Colocar el balón del aparato soxhlet, después de haberlo lavado y secado en la estufa y enfriado en desecador.
- e. Colocar en el balón 70 mL de éter de petróleo y ensamblar en el aparato soxhlet. Extraer a reflujo durante 4 – 5 horas.
- f. Eliminar el disolvente en la rota evaporador.
- g. Colocar el balón con su contenido en una estufa a 100 – 105 °C, para evaporar los restos de solvente.
- h. Enfriar el balón y su contenido en desecador y una vez frío pesarlo.
- i. Repetir el calentamiento y la pesada hasta que la diferencia entre 2 consecutivas sea menor de 5 mg.

Cálculo

Dónde:

P= Peso en g del balón

P_m = Peso en g del matraz con la muestra

P_i = Peso en g de la muestra

%H = % Humedad

$$\% \text{ Grasa Base Seca (\% GBS)} = \frac{P_m - P}{P_i} \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$\% \text{ Grasa Base Humeda (\% GBH)} = \frac{\% \text{ GBS} \cdot 100 - \% H}{100} \quad (3.5)$$

Determinación de cenizas

Las cenizas se suelen determinar por ignición del modo descrito más adelante pero en ciertos casos, como el del azúcar, se puede determinar a partir de la conductividad eléctrica de su disolución.

Procedimiento

- a. Llevar los crisoles al secador durante 30 minutos para eliminar la humedad; se pasa a un desecador hasta que enfríe y luego pesar los crisoles.
- b. En los crisoles se pesa 2 g de muestra y se cubre con papel aluminio.
- c. Colocar la muestra en la puerta de la mufla (calentada previamente) hasta que no se desprendan humos.
- d. Introducir la muestra al interior de la mufla e incinerar entre 500 y 550 °C hasta obtener cenizas libres de carbón. En caso contrario, humedecer con agua o con H₂O₂ e incinerar nuevamente.
- e. Dejar que enfríe en la mufla por 3 horas y retirar los crisoles tapar para evitar hidratación, enfriar en desecador por 1 hora pesar y anotar.

Cálculo

$$\% \text{ Cenizas Base Humeda} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Cenizas Base Sólida} = \frac{\% \text{ Ceniza BH}}{100 - \%H} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Dónde:

W_1 = Peso del crisol vacío

W_2 = Peso de la muestra

W_3 = Peso crisol + ceniza

BS = Base seca

BH = Base húmeda

% H₂O = % humedad

Características químicas

La caracterización química del biosorbente fue recopilado de una minuciosa revisión bibliográfica.

3.6.5. Dispositivo experimental general para las pruebas de biosorción

Para la ejecución de los experimentos en Batch o discontinuo con un único metal Pb (II), se ha contado con una instalación consistente en un baño termostatzado, un agitador magnético, un matraz erlenmeyer de 250 mL de capacidad y un pH-metro el cual controla la temperatura también, conectados tal y como se muestra en la figura 9.

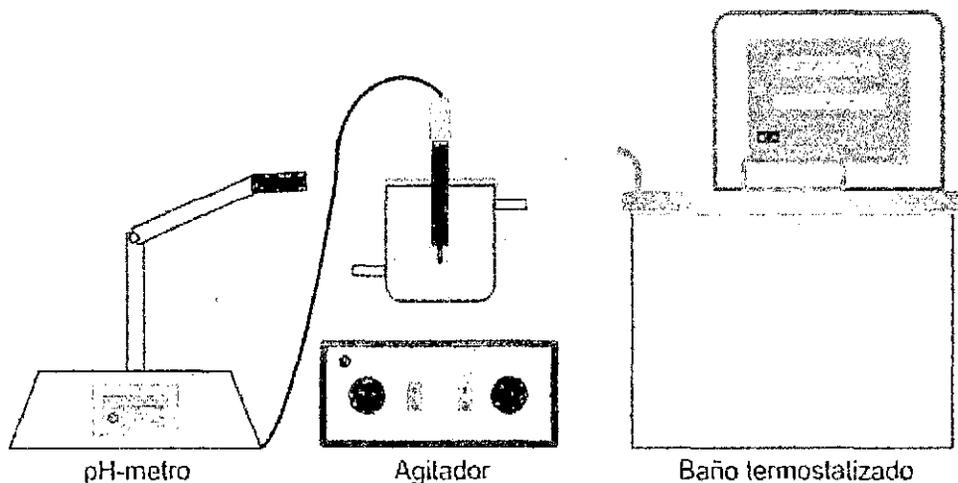


Figura 9: Del dispositivo experimental para los experimentos de biosorción en discontinuo.

3.6.6. Proceso de biosorción para la realización de los experimentos

- El sólido biosorbente se pesó e introdujo en 8 erlenmeyers de 250 mL, añadiéndose 20 mL. de solución preparada de Pb (4,2648 mmol/L).
- La mezcla se puso en contacto mediante agitación magnética, durante un tiempo determinado.
- El pH de las disoluciones se controló mediante la adición de HCl 0,1N y NaOH 0,1N para garantizar un pH constante en todo momento
- Una vez transcurrido el tiempo de operación, se filtra la disolución sobrenadante con papel filtro Whatman desechándose el biosorbente.
- Finalmente se analiza la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución de metal original, para determinar la concentración de metal inicial y final, y por consiguiente, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente estudiado.

- La determinación del contenido de plomo de las muestras se ha realizado mediante el método complexométrico.

3.6.7. Análisis de la muestra

La concentración final de plomo en la muestra se determinó por el método complexométrico.

Procedimiento:

- Tomar alícuota de 10 – 30 mL de la solución filtrada (muestra) en un erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar una pequeña cantidad de ácido tartárico con una espátula y agitar.
- Adicionar 5 mL de solución buffer pH = 10 luego diluir en agua destilada de 50 mL a 100 mL finalmente adicionar el indicador eriocromo negro T.
- Titular con la solución EDTA 0,01M hasta que el color cambie de violeta a azul claro.

Cálculos:

$$mg / L_{Pb} = \frac{(V \cdot M)_{EDTA} \cdot mmol_{Pb} \cdot 10^6}{V_{muestra}} \quad (3.8)$$

$$mmol / L_{Pb} = \frac{mg_{Pb}}{L} \cdot \frac{1 \text{ mmol}_{Pb}}{207,19 \text{ mg}} \quad (3.9)$$

Dónde:

V_{EDTA} = Volumen de gasto de EDTA; mL

M_{EDTA} = Concentración del titulante EDTA; mmol/mL

mmol Pb = milimoles del ion plomo (II) = 0,2072 g/mmol.

V = Volumen muestra

3.6.8. Evaluación de datos

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

$$q(\text{mmol/g}) = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (3.10)$$

Dónde:

C_0 = concentración inicial de plomo en la disolución (mmol/L).

C_f = Concentración final de plomo en la disolución (mmol/L)

V = volumen de la disolución Pb (II) (L)

m = masa de biosorbente utilizada en los ensayos (g)

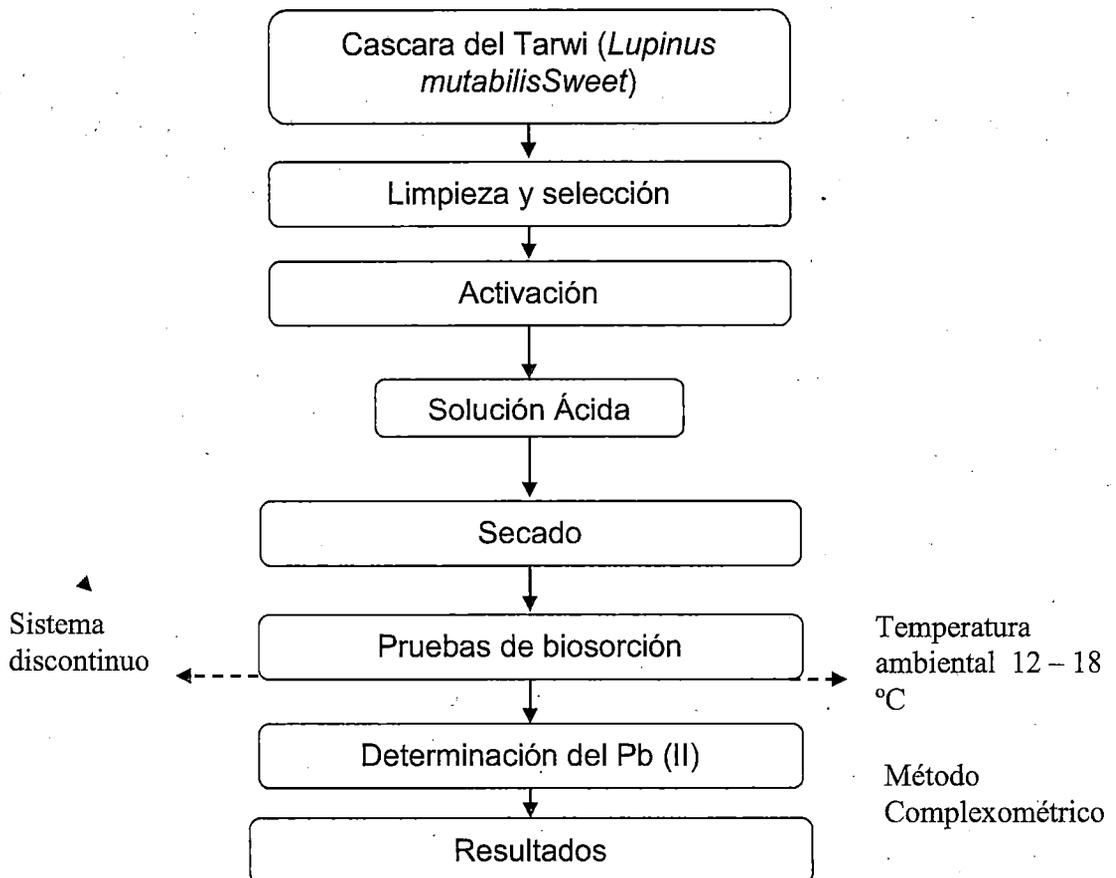


Figura 10: Diagrama de bloques para las pruebas de biosorción del tarwi (*lupinus mutabilis Sweet*)

3.6.9. Tratamiento de la muestra para activar los grupos funcionales presentes

La cáscara de la semilla de tarwi, procedente del punto anterior, fue utilizada para someterlo a procesos fisicoquímicos en el cual se evaluaron la capacidad de remoción de distintos tratamientos a las cuales fueron sometidas las muestras de semilla del biosorbente, por lo que se sometió a un proceso de activación solamente a un solo proceso dicho material:

- A una primera *etapa* del proceso; de activación, basados en la exposición por solución acida.

Tratamiento con HCl: Se añadió 5 mL de una solución de ácido clorhídrico 0,1N por 2,81 gramos de biosorbente.

3.6.10. Proceso de biosorción

El procedimiento para llevar a cabo los experimentos de biosorción se realizó mediante procesos en discontinuo a presión y temperatura ambiente. Se han utilizado disoluciones de nitrato de plomo Pb (NO₃)₂ en agua bidestilada, con la concentración de Pb (II) deseada. La metodología seguida y la instalación utilizada se han descrito anteriormente, en la Figura 9.

3.6.11. Influencia de las variables operacionales

Con el objeto de cuantificar las variables que más influyen en el proceso de biosorción, en cada una de las series de experimentos realizados se han variado uno o más de los siguientes parámetros: pH, tamaño de partícula, concentración de biosorbente, temperatura ambiente y tiempo en contacto. A continuación se resume las series de experimentos realizadas.

3.6.12. Efecto del pH en la biosorción de Pb (II)

El estudio del efecto del pH en la biosorción de la cáscara de la semilla de tarwi se evaluó en soluciones de plomo (II) a valores de pH de 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 7,5; 8,0 y 8,5 a temperatura de 25 °C, dosaje de 0,5 gramos de biosorbente por 20 mL de solución de plomo (II), y tiempo de agitación de 20 minutos.

CUADRO 9

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL PH EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.

<i>Nº muestras</i>	<i>pH</i>	<i>[Pb] mmol·L⁻¹</i>	<i>Dosaje g·L⁻¹</i>	<i>Tiempo de contacto minutos</i>	<i>T°C</i>
8	3-8,5	4,8265	25	20	25

Fuente: Elaboración propia

3.6.13. Efecto de la cantidad de biosorbente.

Se realizó a pH constante (pH = 5,5) y variando el dosaje empleado de 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,55; 0,6; 0,75; 1,0 y 1,25 g por 20 mL de solución Pb (II) 4,8265 mmol.L⁻¹.

CUADRO 10

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CANTIDAD DE BIOSORBENTE EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.

<i>Nº muestras</i>	<i>pH</i>	<i>[Pb] mmol·L⁻¹</i>	<i>Dosaje g·L⁻¹</i>	<i>Tiempo de contacto minutos</i>	<i>T °C</i>
8	5,5	4,8265	25	60	25

Fuente: Elaboración propia

3.6.14. Efecto de la temperatura.

El estudio se realizó teniendo en cuenta los parámetros del punto anterior, variando esta vez el rango de temperatura a valores de 6,5; 8,5; 15,5; 21,5; 25,0; 35,5; 40 y 50 °C a un dosaje de 0,5 g / 20 mL de solución Pb (II).

CUADRO 11

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.

<i>Nº muestras</i>	<i>pH</i>	<i>Rango de malla, cm</i>	<i>[Pb] mmol·L⁻¹</i>	<i>Dosaje g / 20 mL</i>	<i>Tiempo de contacto minutos</i>	<i>T°C</i>
8	5,0	0,2362	4,8265	0,5	20	5 – 50

Fuente: Elaboración propia

3.6.15. Efecto del tiempo.

El estudio se realizó variando esta vez el rango de tiempo a valores de 1, 2, 5, 10, 15, 20,30 y 60 min a un dosaje de 0,5 g / 20 mL de solución Pb (II).

CUADRO 12

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIEMPO EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

<i>Nº muestras</i>	<i>pH</i>	<i>[Pb] mmol·L⁻¹</i>	<i>Dosaje g/ 20mL</i>	<i>Tiempo de contacto Minutos</i>	<i>T °C</i>
8	5,5	4,8265	0,5	1-60	16

Fuente: Elaboración propia

3.6.16. Cinética de biosorción

El estudio de la cinética del proceso de biosorción se ha realizado teniendo en cuenta la influencia de la variable de operación temperatura en un sistema formado por la agitación constante de 20 mL de solución acuosa de plomo (II) homogeneizado mediante un agitador magnético extrayéndose pequeñas

alícuotas durante el proceso para su posterior análisis, además de no alterar significativamente el volumen de la solución. Las alícuotas se extrajeron a intervalos de tiempo de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, y 60 minutos, las cuales se separaron en pequeños recipientes y se rotularon.

CUADRO 13

SERIE DE EXPERIMENTOS PARA EL ESTUDIO CINÉTICO

Nº muestras	pH	[Pb] mmol·L⁻¹	Dosaje g / 20 mL	Tiempo de contacto minutos	T°C
8	5.0	4,8265	0,5	1-60	25
8	5.0	4,8265	0,5	1-60	40
8	5.0	4,8265	0,5	1-60	50

Fuente: Elaboración propia

3.6.17. Isotermas de Biosorción

Para este estudio se consideró la utilización de los modelos isotérmicos de Langmuir y de Freundlich. En cada caso la metodología consistió en colocar en vasos de precipitado 20 ml de solución de Pb²⁺ de 40 ppm. A cada solución se agregó 0,102 g de biosorbente, se ajustó el pH óptimo de 5,5 y se mantuvo en agitación durante 20 minutos. Posteriormente las soluciones fueron filtradas y la solución resultante se utilizó para evaluar la capacidad máxima de retención (q_{max}) de plomo.

Los cálculos se realizaron tomando en cuenta la Ecuación 3.10 con las siguientes relaciones:

$$q(\text{mmol/g}) = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (3.11)$$

Dónde:

C_0 = concentración inicial de plomo en la disolución (mmol/L).

C_f = concentración final de plomo en la disolución (mmol/L)

V = volumen de la disolución Pb (II) (L)

m = masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos (g)

Para la isoterma de Langmuir se linealizó la ecuación graficando $1/q$ Vs $1/C_e$, obteniéndose la siguiente relación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{b + q_{\max} * C_e} \quad (3.12)$$

Dónde:

q_{\max} = Tasa máxima de retención de plomo (mg de Pb / g biosorbente).

b = Constante relacionada con la afinidad del biosorbente por los iones Pb^{2+} .

Pudiendo evaluarse la isoterma de Langmuir a partir de un factor adimensional

R_L , así:

$$R_L = \frac{1}{1 + b * 1C_e} \quad (3.13)$$

Donde los valores de R_L indican:

$R_L = 0$ sistema isotérmico irreversible.

$0 < R_L < 1$ sistema isotérmico favorable, siendo

$R = 1$ lineal.

$R_L > 1$ desfavorable, debido a que se observa que la biosorción del metal no es significativa.

Para la isoterma de Freundlich la ecuación usada fue:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log k \quad (3.14)$$

Dónde:

n = Constante relacionada con la intensidad de biosorción en función de su grado de heterogeneidad.

k = Constante de Freundlich relacionada a la capacidad de biosorción del biosorbente.

3.7. Diseño Experimental para la Biosorción del Plomo (II) en Solución Acuosa utilizando la Cascara de Tarwi (*lupinus mutabilis* Sweet).

3.7.1. Determinación de los parámetros y rangos

La eliminación de metales pesados mediante biosorción sobre los sólidos sorbentes requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno. En todos los casos, los procesos de biosorción dependen de la naturaleza de la sustancia a eliminar (adsorbato/sorbato), de la estructura y características del sólido sorbente y de las condiciones experimentales como el pH, Tiempo de contacto y temperatura.

a) Tiempo de contacto

El tiempo de contacto es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, por lo que no aumenta la cantidad de metal eliminado Lee *et al.*, (2004),

Blazquez *et al.*, (2005). En general la mayoría de los investigadores indican que el proceso de biosorción es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se han retirado un porcentaje considerable del metal presente en la disolución. En este sentido, Gong *et al.*, (2005). Indican que la máxima retención de plomo con *spirulina máxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto.

Tiempo de contacto mínimo: 10 minutos

Tiempo de contacto máximo: 30 minutos

b) Temperatura

El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y el metal estudiado, así, Martins *et al.*, (2004), Aksu y Kutsal, (1991), Ajmal *et al.*, (2003) y Kobya (2004) encuentran que, en la biosorción de cadmio mediante diferentes microorganismos, al aumentar la temperatura se alcanzan mayores capacidades de biosorción. Este efecto también se da para el plomo usando orujo como sólido sorbente Doyurum y Celik, (2006). Por otro lado, en la unión del cobalto con el alga marrón *Ascophyllum nodosum* el porcentaje de retención aumenta de 50 % a 70 % cuando la temperatura se eleva de 4 a 23 °C, un aumento hasta 40 °C provoca solo una pequeña mejora en la retención, mientras que a una temperatura de 60°C o superior se produce un cambio en la textura del sorbente y una pérdida en la capacidad de biosorción debido al deterioro del material (Özer, 2003).

Por tal razón tenemos las siguientes temperaturas de trabajo:

Temperatura mínima: 15,5°C

Temperatura máxima: 35,5 °C

c) pH

Es importante tener en cuenta ya que el pH influye de manera directa en la química superficial de un biosorbente. Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. La biosorción de cationes suelen estar favorecidas para valores de pH superiores a 4,5 Schiewer y Volesky, (1995); (Kratochvil, 1997).

pH mínimo: 3,5

pH máximo: 7,5

d) Diseño factorial 2k

El diseño factorial se basa en generar datos ortogonales si las variables son ortogonales. Sus vectores y el producto de los mismos suman cero y se interceptan en el espacio en ángulos rectos. $Y = 2k$ (para $k=3$).

CUADRO 14

INTERVALO DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES

Símbolo	Nombre de variable	Unidad	X_{\min}	X_{\max}
X1	Temperatura de adsorción	°C	15,5	35,5
X2	pH	[H+]	4,5	7,5
X3	Tiempo	minutos	10	30

Fuente: Elaboración propia

Estas variables naturales se cambian a variables codificadas mediante las siguientes operaciones:

Para la temperatura

Calculo promedio : $T = (15,5+35,5)/2 = 25,5$

Calculo de la diferencia: $D = (15,5-35,5)/2 = 10$

Cambio de variable : $X_1 = (T-25,5)10$

Luego

Si $T = 15,5 \rightarrow X_1 = -1$

Si $T = 35,5 \rightarrow X_1 = +1$

Si $T = 25,5 \rightarrow X_1 = 0$

Para el pH

Calculo promedio : $T = (4,5+7,5)/2 = 6$

Calculo de la diferencia: $D = (7,5-4,5)/2 = 1,5$

Cambio de variable : $X_1 = (T-6)1$

Luego

Si $T = 4,5 \rightarrow X_1 = -1$

Si $T = 7,5 \rightarrow X_1 = +1$

Si $T = 6,0 \rightarrow X_1 = 0$

Para el tiempo

Calculo promedio : $T = (10+30)/2 = 20$

Calculo de la diferencia: $D = (30-10)/2 = 10$

Cambio de variable : $X_1 = (T-20)10$

Luego

Si $T = 10 \rightarrow X_1 = -1$

Si $T = 30 \rightarrow X_1 = +1$

Si $T = 20 \rightarrow X_1 = 0$

CUADRO 15

DISEÑO FACTORIAL 2^k

Experimentos	Relación de variables	Matriz de diseño			
		Variables codificadas			
		X_0	X_1	X_2	X_3
1	1	1	-1	-1	-1
2	A	1	+1	-1	-1
3	B	1	-1	+1	-1
4	AB	1	+1	+1	-1
5	C	1	-1	-1	+1
6	AC	1	+1	-1	+1
7	BC	1	-1	+1	+1
8	ABC	1	+1	+1	+1

Fuente: Elaboración propia

3.7.2. Remoción de Plomo (II) del agua del río superficial, Cuenca Ramis

Crucero carabaya.

3.7.2.1. Aspectos generales del Distrito Crucero

Ubicación geográfica

El Distrito de crucero es uno de los 10 distritos que conforman la Provincia de Carabaya, ubicada en el Departamento de Puno, perteneciente a la Región Puno, en el sudeste Peruano.



Figura 11: Ubicación geográfica de la provincia de Carabaya

3.7.2.2. Sitio de muestreo

El muestreo de las aguas superficiales fueron realizados entre la Cuenca Ramis y los ingresos de relaves mineros de la planta de Crucero del distrito de Crucero Privincia de Carabaya del departamento de Puno. Geograficamente ubicado en las siguientes coordenadas y altitud correspondiente:

Latitud : 14° 21' 38"S
 Longitud : 70° 01' 20"O
 Altitud : 4 100 m.s.n.m.

Toma de muestra

La muestra de agua superficial se tomó del cruce de los ríos de la cuenca del ramis y adyacentes de los relaves mineros de la planta. El proceso de la toma de muestras requiere especial cuidado a fin de preservar las características primigenias que tiene en el lugar, aplicando los protocolos correspondientes y evitando toda contaminación accidental, con un transporte adecuado y una conservación en condiciones idóneas. La toma de la muestra se realizó en embases de polietileno de alta densidad de capacidad de 1000 mL, lavados previamente en el laboratorio con ácido nítrico al 1%, en el proceso de muestreo se ceba tres veces el recipiente con agua del río del punto de muestreo. Luego de rotularlos con los datos específicos del lugar de muestreo y haber adicionado a cada embase ácido nítrico al 1% para evitar el intercambio de iones y precipitación de hidróxidos; se trasladan al Laboratorio de Medio Ambiente de la UNA-Puno y Laboratorio CORPLAB- Arequipa, en recipientes de teknopor, utilizando gel para mantener la temperatura a 4 °C, con el objeto de evitar posibles alteraciones químicas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestra y su análisis químico y los ensayos correspondientes para la remoción de Plomo (II).

3.7.2.3. Características del agua superficial y remoción de Pb(II)

a) Plomo

El plomo total en las muestras de agua fue determinado por el laboratorio de ensayo acreditado por el organismo Peruano de acreditación INDECOPI-SNA

con Registro No. Le-029 CORPLAB, el resultado del análisis en las muestras de agua residual se reporta en el ANEXO-A.

Plomo (Pb^{2+})

La determinación de Pb (II) en la muestra de agua residual del río fue analizado por el método espectrofotómetro de ICP – PLASMA (ANEXO-B).

b) Remoción de Pb(II)

Para la realización de los experimentos para remover el Pb (II) del agua del río contaminado, se realizó con un volumen de 500 mL. Se trasvasa a un matraz de capacidad de 1 L, posteriormente se pesa la muestra de cáscara de tarwi tratada en medio ácido la cantidad de 1,0 g de muestra, se lleva a un agitador magnético, a temperatura del medio ambiente durante una hora (60 minutos).

Luego concluido el tiempo se filtra con papel Whatman No 42 y posteriormente el filtrado se lleva bajo preservación con ácido nítrico al 1% a los laboratorios de CORPLAB – Arequipa para su respectivo análisis bajo el espectrofotómetro ICP Masas, los resultados se muestran en el (Anexo B-2), en mg/L.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del biosorbente

4.1.1. Clasificación científica

- División : Embriofitas sifonógamas
- Subdivisión : Angiosperma
- Clase : Dicotiledóneas
- Subclase : Arquiclamídeas
- Orden : rosales
- Familia : Leguminosas
- Subfamilia : Papilionáceas
- Género : *Lupinus*

- Especie : *Mutabilis*
- Nombre Científico : *Lupinus mutabilis*
- Nombre común : Tarwi, chocho

4.1.2. Características organolépticas

- Aspecto : granulado
- Estado físico : Solido
- Color : Blanco opaco - crema
- Olor : Dulzón
- Sabor : Amargo
- Forma : Ovoide con longitudes variables

4.1.3. Características físico – químico.

CUADRO 16

COMPOSICIÓN FÍSICO – QUÍMICO DE LA SEMILLA TARWI (*Lupinus mutabilis* Sweet) MESETA DEL COLLAO – YUNGUYO.

Composición	Unidades	Valores promedio
p H	pH	5,54
Densidad aparente	g/cm ³	0,012
Humedad	%	4,47
Proteína	%	59,54
Cenizas	%	0,55
Grasa	%	16,5
Carbohidratos	%	18,93
Energía	Cal.	484,3499

Fuente: Elaboración propia

4.2. Proceso de biosorción

4.2.1. Tratamiento de la muestra para activar los grupos funcionales presentes

Se ha realizado la activación de los principios activos con una solución ácida (Ácido clorhídrico 0,1N) que previamente ha demostrado ser adecuado la utilización de la solución ácida, resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

CUADRO 17

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA, LA CASCARA DE LA SEMILLA DE TARWI (*Lupinus mutabilis* Sweet) CON HCl 0,1N.

C	w (g)	Cf (mg/L)	q(mg/g)	A%
1	0.1007	35.8530592	31.85051678	64.1469408
2	0.301	37.635808	10.35950033	62.364192
3	0.5001	43.7763872	5.621237033	56.2236128
4	0.7014	48.6294256	3.662002737	51.3705744
5	1.0011	72.8946176	1.353779962	27.1053824

Fuente: Elaboración propia

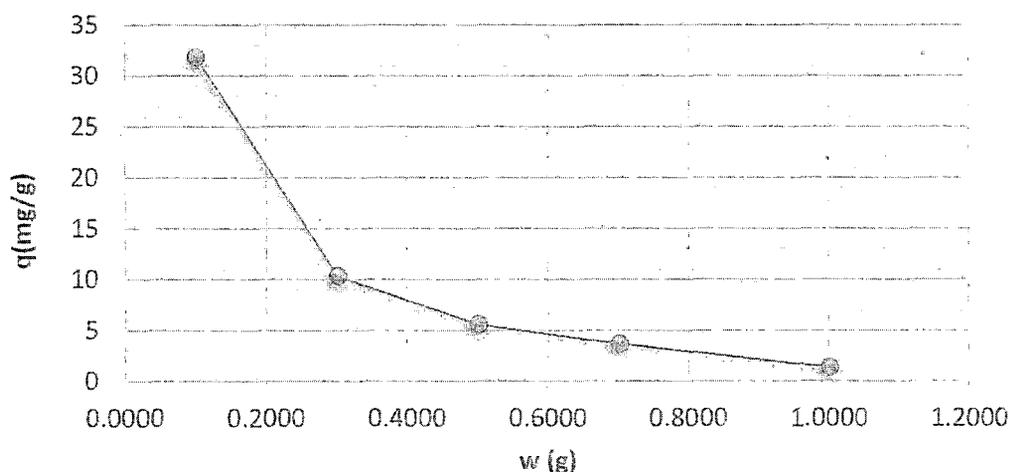


Figura 12: Efecto de la cantidad de adsorbente para la adsorción del Pb (II). Laboratorio de Medio Ambiente de la UNA-Puno Setiembre 2013

4.3. Interpretación de los resultados:

Se puede observar en el Cuadro 17, que la mayor capacidad de biosorción se dio con la activación de la solución ácida (HCl 0,1N) obteniéndose hasta un 64,15% de adsorción con un peso (w) de 0,1007 y disminuye a medida que se aumenta el peso hasta 1,0011 g, cuya adsorción es de 27,11% de capacidad de biosorción.

Con el fin de estudiar la influencia de las variables que intervienen en el proceso de biosorción se han llevado a cabo experimentos con distintas variaciones.

4.3.1. Influencia de las variables operacionales.

En los Cuadros 18; 19; 20, 21, se muestran los resultados del proceso de biosorción del plomo (II).

4.3.2. Remoción de Pb (II) a condiciones favorables.

El Estudio de remoción de Pb (II) de soluciones acuosos (concentración de Pb (II) 0,1 mg/L a condiciones favorables, fueron realizados empleando la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet).

Los experimentos fueron realizados bajo las condiciones favorables: tiempo de contacto de 60 minutos, temperatura ambiente 16,2 °C, pH 5,5 y cantidad de cáscara de tarwi fue de un promedio de 0,1 g. Se reporta en el Cuadro 18.

4.3.3. Efecto del pH en la biosorción de Pb (II)

Dosaje de 0,1 g / 20 mL

CUADRO 18

EVALUACIÓN DEL PH SOBRE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA DE LA CÁSCARA DE TARWI (*Lupinus mutabilis*)

n	pH	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	q(mg/g)	A%
1	3,5	100	61,9411968	18,2448721	38,0588032
2	4,5	100	39,7824	29,0625483	60,2176
3	5,5	100	31,2689664	32,9803424	68,7310336
4	6,5	100	41,572608	28,6128266	58,427392
5	7,5	100	61,861632	18,248023	38,138368

Fuente: Elaboración propia.

Dónde:

C_i: Concentración inicial de Pb (II), expresado en mg/L

C_f: Concentración de Pb (II) en el equilibrio expresado en mg/L

q: Capacidades de adsorción de Pb (II) expresado en mg/g

4.4. Discusión de los Resultados

4.4.1. Efecto del pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de los sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción; así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H⁺ son fuerte

competidores de los iones Pb (II) (Benguella y Benaisa, 2002; Pagnamelli *et al.*, 2003; Ruiz Núñez, 2004).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Pb (II) con la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet) en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbentes. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de plomo de 0,1 mg/L, un tiempo de contacto de 120 minutos y una temperatura constante de 18°C. Las concentraciones finales de plomo, C_f obtenidos para un margen de pH de 3,5 a 7,5 (Figura 13)

Se observa cómo, a partir del pH 5,5 la concentración de plomo en disolución comienza a disminuir debido a la precipitación del plomo en forma de PbO. Con el objeto de comprobar este efecto y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido el diagrama de especiación del plomo en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 0,1 mg/L.

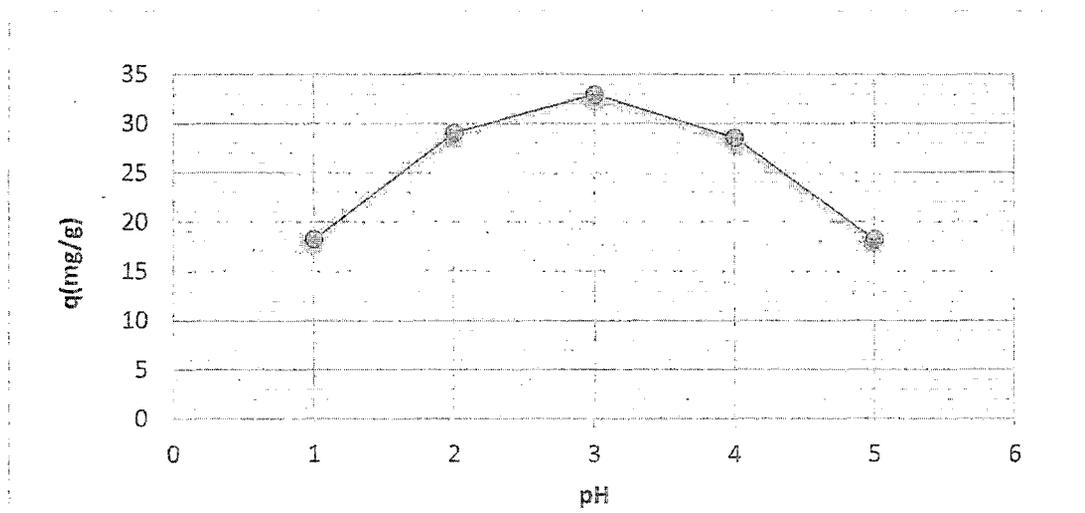


Figura 13: Efecto del pH en la biosorción de Pb (II) por la biomasa cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet). Laboratorio de Medio Ambiente de la UNA-Puno Setiembre 2013.

4.4.2. Efecto del tiempo de contacto

CUADRO 19

EVALUACIÓN DEL TIEMPO SOBRE LA CAPACIDAD DE BIOSORCIÓN DEL PLOMO UTILIZANDO LA BIOMASA CÁSCARA DE TARWI (*Lupinus mutabilis* Sweet).

n	t (min)	C _f (mg/L)	q(mg/g)	A%
1	10	54.501888	22.65842231	45.498112
2	20	39.2652288	30.15629156	60.7347712
3	30	35.9235072	31.68966014	64.0764928
4	40	26.654208	36.45417097	73.345792
5	60	17.90208	40.32314342	82.09792

Fuente: Elaboración propia.

Dónde:

C_f = Concentración de Pb (II) en el equilibrio expresado en mg/L

q = Capacidades de adsorción de Pb (II) expresado en mg/g

4.5. Discusión de resultados

4.5.1. Efecto del tiempo

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna (Nasruddin, 2002).

Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de plomo con el biosorbente de cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis*), se han realizado

experimentos con una concentración inicial de Pb (II) de 0,1 a 1,2 mg/L a concentración de 2 g/L, pH = 5,5 y a un tiempo de 10 a 60 min. (Figura 12).

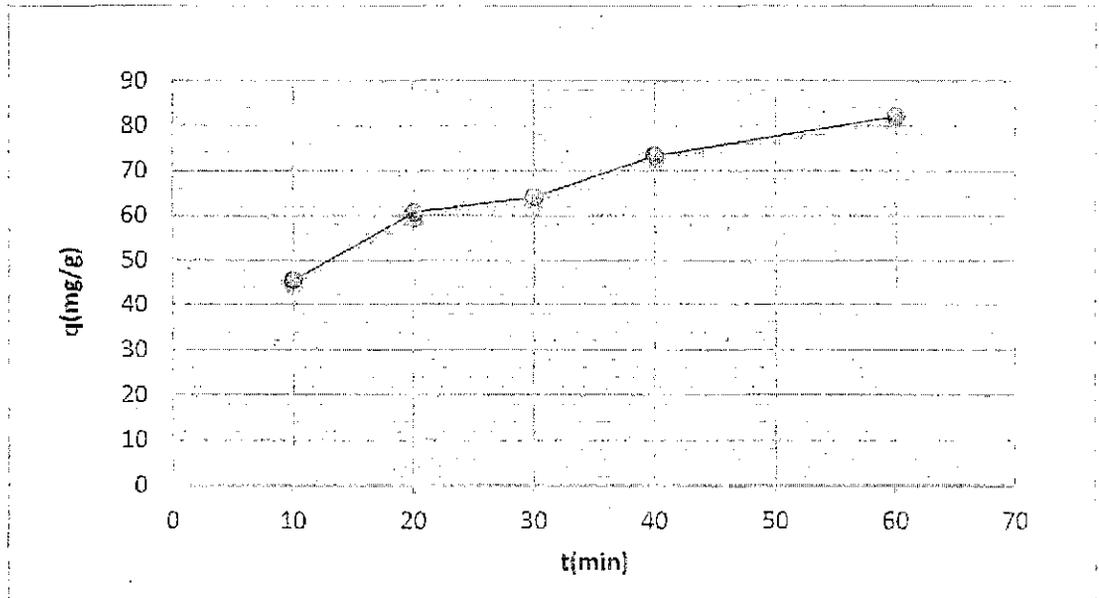


Figura 14: Efecto en la biosorción de Pb (II) en función del tiempo. Laboratorio de Medio Ambiente UNA-Puno Setiembre 2013.

El proceso de biosorción es rápido propia para todo los sólidos, ya que aproximadamente a los 20 minutos de tiempo de contacto a alcanzado más de 82 % de la capacidad máxima de retención. No obstante existen diferencias significativas en cuanto a la rapidez del proceso en los primeros minutos de contacto. Así en el caso de la cáscara de tarwi en los primeros 20 minutos de contacto se ha alcanzado de 60 % produciendo un aumento progresivo de la capacidad máxima de biosorción de 60 minutos.

Estos resultados indican, que la forma de unión del metal a la superficie del solido se produce de forma distinta en sólidos de la cáscara de tarwi, pudiendo ser una indicación de la naturaleza del proceso de biosorción que, en la mayor parte de los casos y dado la rapidez del proceso se deberá a uniones de tipo físico, así como, sugiere que la unión de los iones plomo con los sitios activos

que tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula (Mashitah *et al.*, 1999).

Los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores como Pehlivan, E., y Altun (2007), encontraron un tiempo de equilibrio ente 20 y 60 minutos la biosorción de Plomo con cáscara de nuez, Avellana y Almendra; (Ho 2002). Indica que el tiempo de equilibrio para la biosorción de plomo con residuos de helecho es inferior a 60 minutos (Ofomaja *et al.*, 2006).

Para estudiar la cinética de biosorción de Pb (II), se han seleccionado tres modelos que son muy utilizados en bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en proceso de biosorción. El estudio de la cinética de biosorción permite determinar la velocidad a la que los metales son retirados del medio acuoso, sirve de base para conocer el mecanismo que controla el proceso y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño de sistemas de tratamiento de efluentes (Ho *et al.*, 2001; King *et al.*, 2007).

A continuación se describen cada uno de los modelos empleados.

4.5.2. Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, también llamado ecuación de Lagergren Lagergren (1898), considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y pueden ser formulados a partir de la siguiente ecuación

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.1)$$

Dónde:

q_e y q_t = Son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t , respectivamente, mg/g

k_1 = Es la constante de velocidad de pseudo – primer orden, min^{-1}

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$,

se obtiene

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2,303} t \quad (4.2)$$

Representando los valores de $\log(q_e - q_t) / q_e$ frente a t , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad. k_1

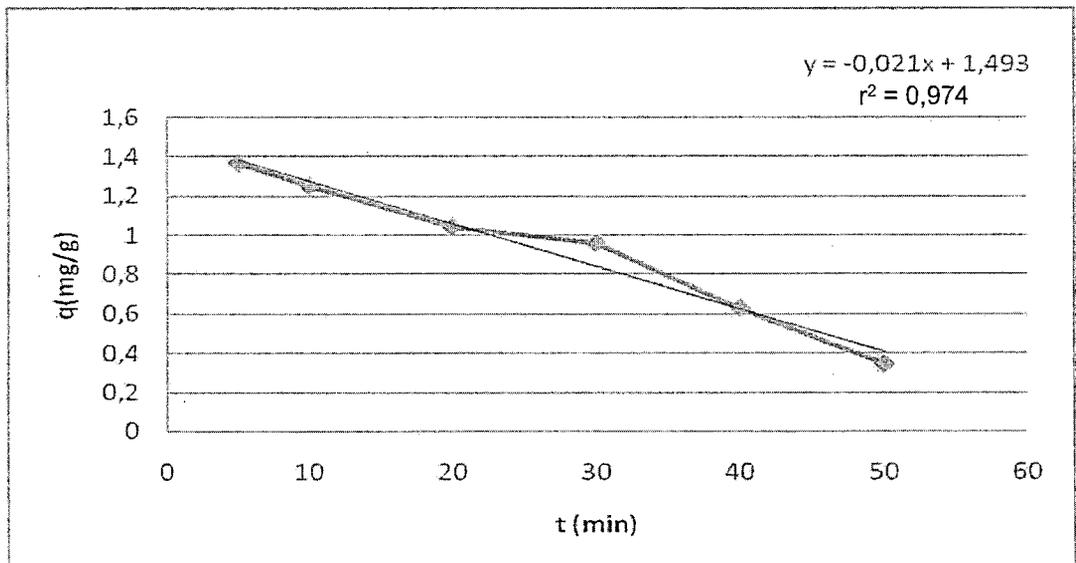


Figura 15: Modelo de pseudo-primer orden.

4.5.3. Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación (Ho y McKay, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

Dónde:

k_2 = Constante de velocidad de segundo orden, g / mg · min

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$, reagrupando términos, se obtiene

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4.4)$$

Representando $1/(q_e - q_t)$ frente a t , se puede obtener a partir de la pendiente el valor de la constante k_2 .

4.5.4. Ecuación de pseudo-segundo orden.

La cinética de pseudo-segundo orden es una forma modificada de la ecuación de segundo orden puede ser obtenida a partir de la misma expresión (Ho y McKay 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (4.5)$$

Dónde:

k_{s2} Es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·min.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite $t=0, q_t=0$ y $t=t, q_t=q_t$ y reagrupando términos, se obtiene.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.6)$$

Dónde:

$h = k_{s2} \cdot q_e^2$ Es la velocidad de sorción inicial, mg/g·min.

Representando t/q_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_{s2} respectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, en primer lugar se ha analizado el efecto del pH en la cinética del proceso. Para ello, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Pb (II) de 0,1 mg/L, un tiempo total de contacto de 120 min y tres valores de pH (3,5; 5,5; 7,5) en la Figura 15 se representa los valores de q_t (mg retenidos/g de biosorbente) en función del tiempo. Estos valores de q_t se han obtenido mediante el siguiente balance de materia.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (4.7)$$

Dónde:

C_i y C_f = son las concentraciones inicial y final de plomo en disoluciones respectivamente, mg/L

V = es el volumen de disolución, L

m = es el peso de biosorbente empleado en g

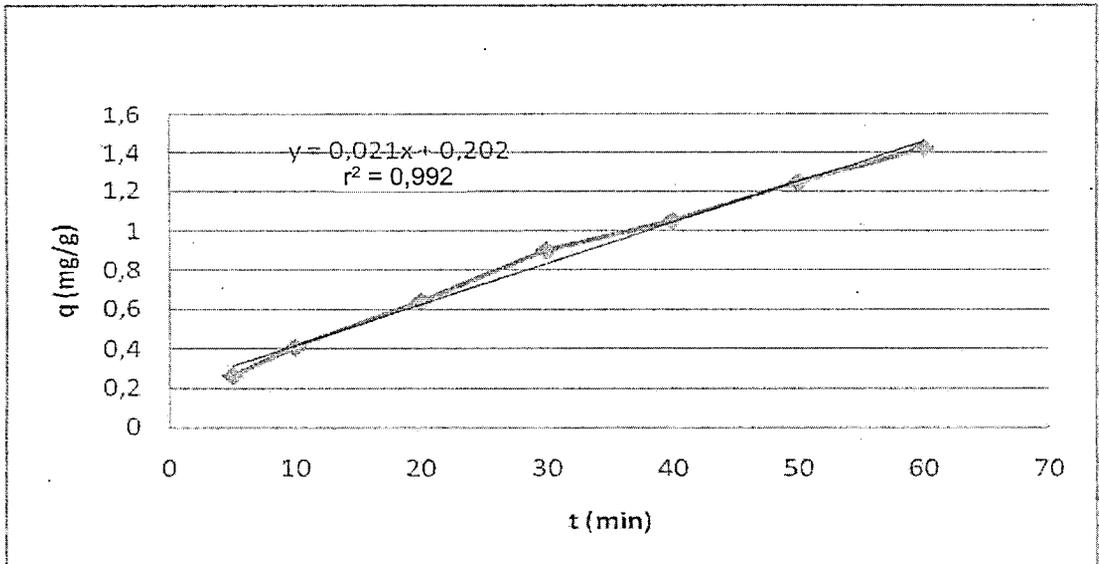


Figura 16: Pseudo segundo orden

4.6. Isotermas de Biosorción

4.6.1. Efecto de la masa:

De acuerdo a lo observado en la Figura 15. La masa óptima para la biosorción del Plomo es equivalente a 0,1 g de bioadsorbente con 96,021% de retención del metal, y seguido de las demás masas en orden descendente. Los valores experimentales se ajustaron a las isotermas de Langmuir y Freundlich, los ensayos se realizaron al variar la masa de biosorbente de 0,1g.

CUADRO 20

RESULTADOS DEL EFECTO DE LA MASA SOBRE LA BIOSORCIÓN

n	W (g)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q ₀	A %
1	0,1038	20	0,795648	9,250651252	96,02176
2	0,1022	40	3,580416	17,81780039	91,04896
3	0,1035	60	6,763008	25,71835362	88,72832
4	0,1044	80	10,343424	33,36042912	87,07072
5	0,1009	100	15,515136	41,86564123	84,484864
6	0,1014	120	23,86944	47,4016568	80,1088
7	0,1003	140	35,80416	51,94209372	74,4256
8	0,1025	160	47,73888	54,76152195	70,1632

Fuente: Elaboración propia

Según el Cuadro 20 se observa que utilizando una C_i de 20 mg/L, la adsorción es de 96,021% y a medida que se aumenta la C_i a 160 mg/L, disminuye la adsorción a 70,163%, esto es debido al tiempo de retención, es decir al inicio la velocidad de adsorción es rápida, luego pierde su velocidad por la acumulación de Pb hasta llegar al equilibrio en un segundo tiempo de adsorción lenta.

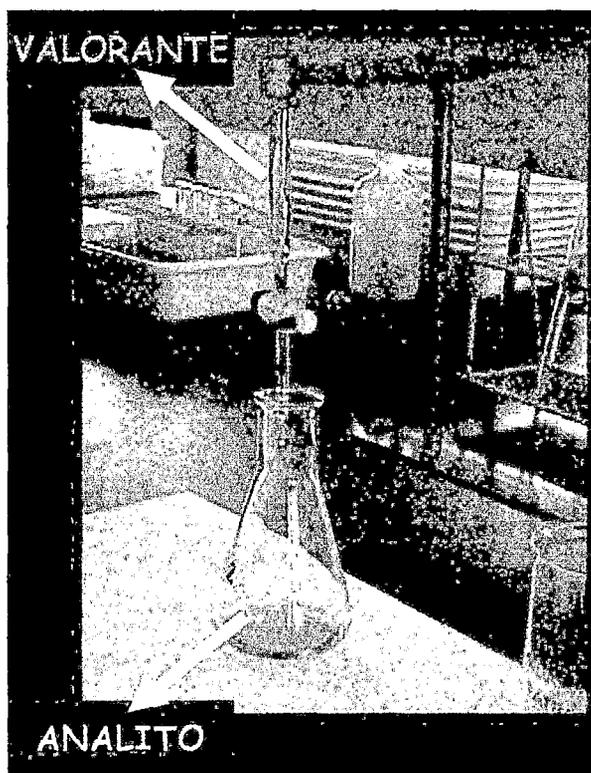


Figura 17: Valoración con EDTA

4.6.2. Proceso de linealización

Al realizar el proceso de linealización de las isothermas se obtuvieron los siguientes valores.

CUADRO 21

PROCESO DE LINEALIZACIÓN PARA LA BIOMASA DE CÁSCARA DE TARWI ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH

w (g)	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	q(mg/g)	Langmuir		Freundlich	
				Ce (mg/L)	Ce/qe (g/L)	Log Ce	Log q
0.1038	20	0.795648	9.25065125	1.98912	0.08600994	-0.09927902	0.96617231
0.1022	40	3.580416	17.8178004	4.4158464	0.20094602	0.55393349	1.25085409
0.1035	60	6.763008	25.7183536	7.95648	0.26296427	0.8301399	1.41024316
0.1044	80	10.343424	33.3604291	11.93472	0.31005069	1.01466433	1.52323163
0.1009	100	15.515136	41.8656412	17.4246912	0.37059354	1.19075559	1.62185775
0.1014	120	23.86944	47.4016568	36.0428544	0.50355708	1.37784223	1.67579352
0.1003	140	35.80416	51.9420937	55.496448	0.68930914	1.55393349	1.71551945
0.1025	160	47.73888	54.761522	73.000704	0.87175955	1.67887223	1.73847551

Fuente: Elaboración propia

4.6.3. Isotherma que más concordó a los resultados experimentales fue la isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, (Langmuir 1918) fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003).

La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (4.8)$$

Dónde:

q_e = cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g.

C_e = Concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L

q_m y b = son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g. y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato L/mg, respectivamente.

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.9)$$

Por lo que representando C_e / q_e frente a C_e , se obtendrá una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinaron los valores de los parámetros q_m y b

En la Figura 17 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para las temperaturas en el Cuadro 22 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

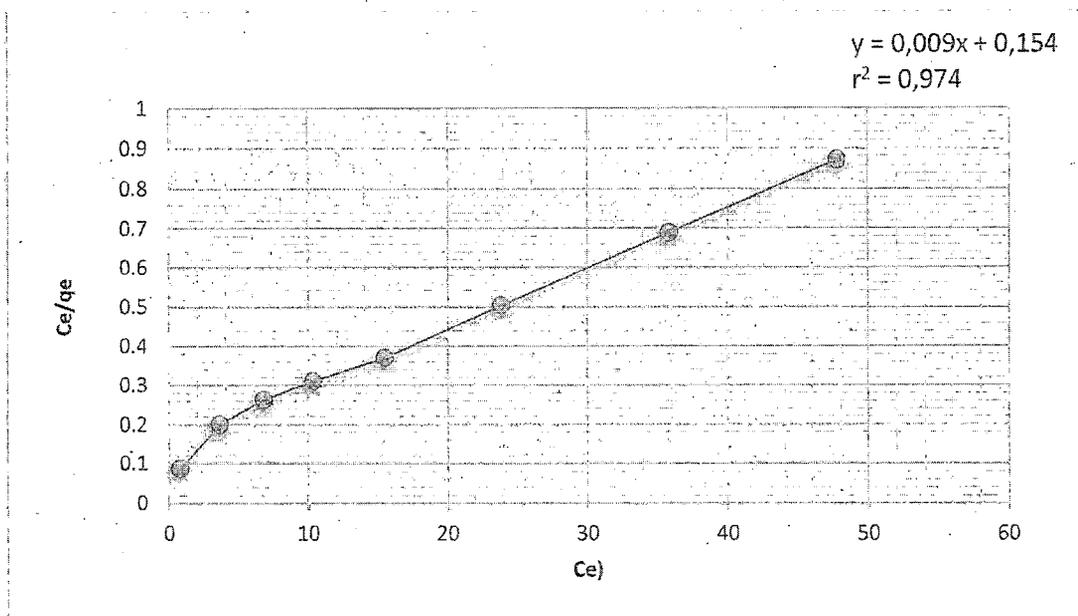


Figura 18: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir para los sólidos analizados.

CUADRO 22

PARÁMETROS DEL MODELO DE LANGMUIR PARA EL SÓLIDO ANALIZADO

Biosorbente	$K_r,$ $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$	n	r^2
Cáscara tarwi	1,03	0,0584	0,974

Fuente: Elaboración propia

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para el sólido adsorbente, como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos.

Si se observa el bioadsorbente que como se había puesto de manifiesto anteriormente (Cuadro 19), la cáscara de tarwi tiene la capacidad de biosorción de plomo máximo 40,323 mg/g en un tiempo de 60 minutos, con una adsorción de 82,097% y a una concentración de r ; su máxima capacidad de biosorción.

Con respecto al parámetro que relaciona la afinidad del sorbente por el sorbato, b , se observa que la cáscara de piñón y la cáscara de piña son los sólidos que más afinidad presentan por el cobre (mayor valor de b), mientras que el resto de los sólidos presentan valores similares de este parámetro.

Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En el Cuadro 23. Se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cu^{2+} usando diferentes sólidos sorbentes.

CUADRO 23

VALORES DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE BIOSORCIÓN DE COBRE CON DIFERENTES MATERIALES BIOSORBENTES OBTENIDOS POR DIVERSOS AUTORES.

Biosorción	q max mg/g	Temperatura de trabajo °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,72	25/5,0	Nasermejad et al., (2005)
Cascara de almendra	3,62	25/6,0	Altun and Pehivan (2007)
Cascara de nuez	6,72		
Biosorción	q max mg/g	Temperatura de trabajo °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,72	25/5,0	Nasermejad et al., (2005)
Cascara de almendra	3,62	25/6,0	Altun and Pehivan (2007)
Cascara de nuez	6,72		
Cascara de avellana	6,65		
cascara d arroz	33,58		Wang y Qin (2005)
Cascara de naranja	44,28	30/5,5	Feng et al., (2009)
Residuos de la industria de del Te	8,64		Çay et al., (2004)
	12,56	20/5,0	
Corteza de castaño	12,42	30/5,0	Yao et al., (2010)
	12,32	40/5,0	
Cascara de granada	1,32	26/5,8	El-Ashtoukhy et al., (2008)
Residuos de pulpa de remolacha de azucarera	31,4	25/4,0	
	24,6	45/4,0	Aksu y Isoglu (2005)
Residuos de algodón	11,4	40/5,0	Ozsoy y Kumbur (2006)
polvo de pina	6,80	18/5,0	Ofojama et al. (2010)
Corteza de castaño	4,80	40/4,8	Vasquez et al. (2009)
residuos de naranja amarga	21,17	30/5,0	Khormaei et al. (2007)
Ipomea Carnea	7,65	20/6,0	Miranda et, al. (2010)
Cascara de almendra	9,44	25/5,0	
Cascara de pina	6,81	25/5,0	Ruiz Granada E.D. (2012)
Cascara de piñón	4,29	25/5,0	
Corteza de pino	11,94	25/5,0	
hueso de aceituna	1,97	25/5,0	
cascara de tarwi	42,01	20/5,5	En este trabajo

Las características esenciales de la isoterma de langmuir pueden ser expresados por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro desequilibrio, R_L , definida por la siguiente expresión.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_i} \quad (4.10)$$

b = Constante de Langmuir.

C_i = Concentración inicial de Pb (II)

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1, la sorción es favorable Mckay *et al.*, (1982); Aravindhan *et al.*, (2004) y Namasivayam y Höll, (2004) Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para las condiciones empleadas lo que indica que la retención de Pb (II) con estos sólidos es un proceso favorable.

4.6.4. Isotherma de Freundlich

En 1906 Freundlich, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.11)$$

Donde:

q_e y C_e = tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir.

K_F = es la constante de equilibrio, $(mg / g) \cdot (L / mg)^{1/n}$,

n = es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.12)$$

De forma que representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich, K_F y n .

Este modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

En la Figura 19. Se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para los cinco sólidos sorbentes y en el Cuadro 24 los valores obtenidos para los parámetros de este modelo.

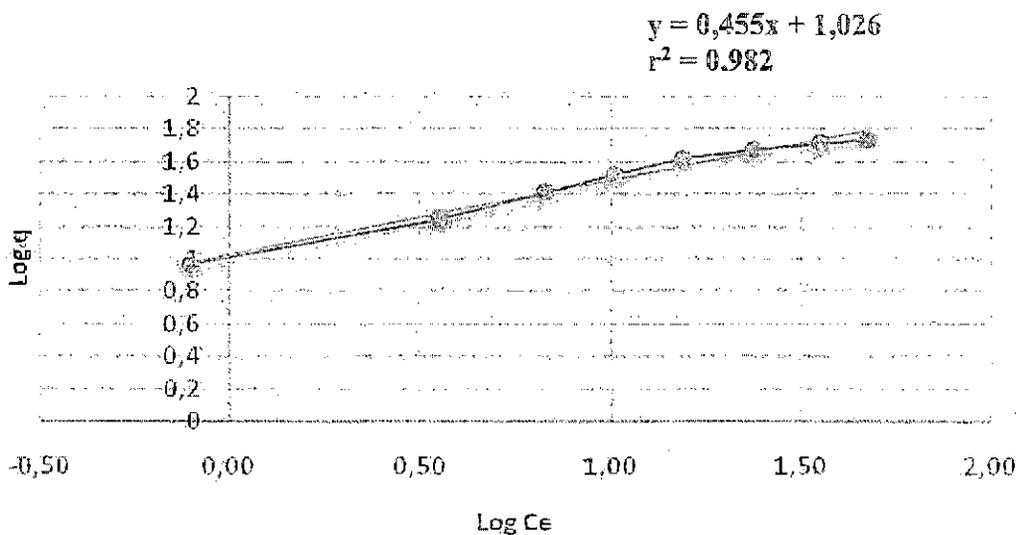


Figura 19: Ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich para los sólidos analizados.

CUADRO 24

PARÁMETROS DEL MODELO DE FREUNDLICH PARA EL SÓLIDO ANALIZADO

Biosorbente	$K_F, (mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$	N	r^2
Cáscara tarwi	1,03	2,2	0,982

Fuente: Elaboración propia

Como se pone de manifiesto por los valores de r^2 obtenidos, el modelo de Freundlich.

No reproduce en forma aceptable los resultados experimentales para ninguno de los sólidos analizados. No obstante, se puede afirmar que el proceso de biosorción de plomo es favorable, ya que el valor de $1/n$ se encuentra comprendido entre 1,0 y 10,0 (McKay *et al.*, (1982); Lyubchik H. *et al.*, (2004) y (Namasivayam y Holl, 2004).

4.6.5. Remoción de Plomo (II) de agua superficial de la Cuenca Ramis sector del Distrito de Crucero

Resultados del agua superficial de la cuenca del río ramis del sector del Distrito de Crucero en el cuadro 25 se muestran los resultados de los análisis físicos y químicos realizados antes del tratamiento y después del tratamiento.

CUADRO 25

ANÁLISIS QUÍMICO DEL AGUA DEL RIO CUENCA RAMIS

Parámetros	Unidad	Muestra # 1 Sin tratamiento	Muestra # 2 Con tratamiento
Bario (Ba)	mg/L	0,096	0,086
Boro (B)	mg/L	0,032	0
Cadmio (Cd)	mg/L	0,412	0,266
Cobalto (Co)	mg/L	0,181	0,163
Cobre (Cu)	mg/L	1,347	0,930
Estroncio (Sr)	mg/L	0,930	0,870
Níquel (Ni)	mg/L	0,116	0,111
Plomo (Pb)	mg/L	0,162	0
Silicio (Si)	mg/L	4,835	4,559
Sodio (Na)	mg/L	53,57	46,57
Zinc (Zn)	mg/L	43,73	28,83

Fuente: Laboratorio Acreditado CORPLAB - Arequipa

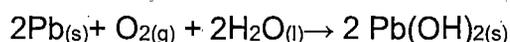
Plomo y agua:

El agua de mar contiene concentraciones traza de plomo (2-30 ppt). Los ríos contienen una media de 3 a 30 ppb. El fitoplancton contiene aproximadamente 5-10 ppm de plomo (en base seca), los peces de agua dulce aproximadamente 0,5-1000 ppb, y las ostras 500 ppb aproximadamente. La organización mundial de salud (WHO) estableció en 1995 como límite legal 50 ppb de plomo, este límite decrecería hasta 10 ppb en el 2010.

¿Cómo reacciona el plomo con el agua?

En condiciones normales el plomo no reacciona con el agua. Sin embargo, cuando el plomo se pone en contacto con aire húmedo, la reactividad con el agua aumenta. En la superficie del metal se forma una pequeña capa de óxido

de plomo (PbO); en presencia de oxígeno y agua, el plomo metálico se convierte en hidróxido de Plomo Pb(OH)₂



4.6.6. Remoción de Plomo (II) con cascara de Tarwi

Para los fines experimentales la remoción de Pb (II), se realizaron de las aguas superficiales del lugar del Distrito Crucero. Se empleó la cáscara de tarwi como polímero vegetal para la adsorción de metales pesados, se realizó a temperatura ambiente entre 14,5 a 20,5 °C previa activación en medio ácido. La cantidad de adsorbente fue de 0,1 gramo de muestra para 500 mL de agua, tiempo de agitación de 60 minutos y pH 5,52.

Los resultados de la concentración final de Pb (II) concentración final, (C_f) capacidad de adsorción, (q₀) concentración inicial (C₀) y porcentaje de remoción (%R) (Cuadro 26).

CUADRO 26

RESULTADOS DE LA REMOCIÓN DE Pb (II) DEL AGUA SUPERFICIAL CON CÁSCARA DE TARWI (*Lupinus mutabilis*)

Polímero vegetal	Muestra agua	C ₀ (mg/L)	C _f (mg/L)	q ₀ (mg/L)	% R
Cáscara de tarwi	Distrito Crucero	0,162	0	0,202	100

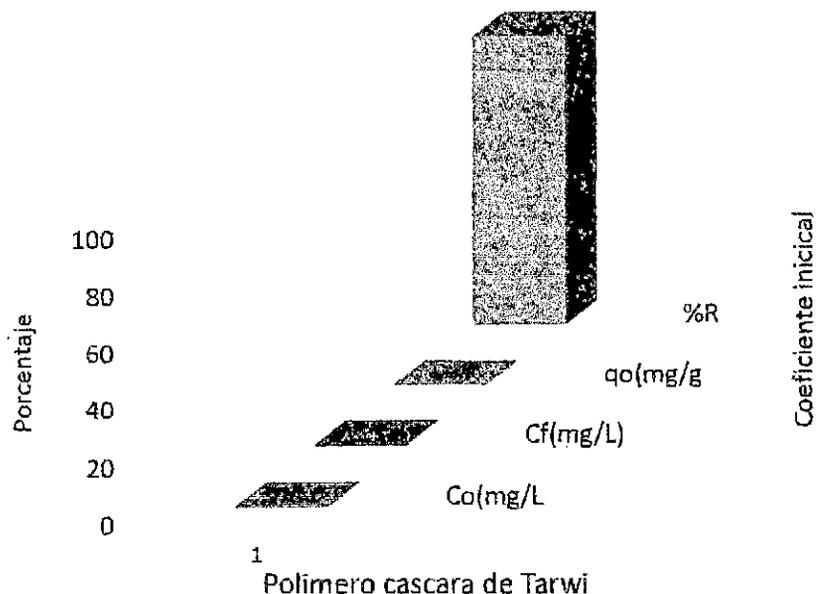


Figura 20: Representación de porcentaje de los valores experimentales de la capacidad de biosorción de Pb (II) del agua superficial del río, con cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis*).

El objetivo de este experimento, como ya se explicó en la parte de resultados y discusión; es decir utilizando el método complexométrico, titulando con EDTA el Plomo (II) retenido sobre el residuo vegetal cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis*) era superior a 87,47%. Sin embargo al someter a una muestra real de agua contaminada, procedente del río, su capacidad de remoción fue de 100% según resultados de análisis por espectrofotometría ICP Plasma (CORPLAB-Arequipa, Anexo A) por lo que se deduce que el mecanismo de retención de varios elementos como son por ejemplo cadmio (Cd), cobre (Cu), Níquel (Ni), Zinc (Zn). Villaescusa, (2004). Es debido por complejación o adsorción física que podrían participar en el proceso de sorción (Martinez. et al., 2006). Tal como se puede observar en las (Cuadros 25 -26 y Figura 20). El comportamiento de bioadsorbente de la cáscara de Tarwi, de Pb (II) es al 100% de absorción.

CONCLUSIONES

Primera: Según los resultados logrados con el método de biosorción, la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet). Tiene una capacidad de remoción máxima del 96,021% a un pH 5,5, en un tiempo de 60 minutos.

Segunda: Los análisis complejométricos son de gran importancia en los análisis de cuantificación de sales inorgánicas por ser métodos sencillos y sin necesidad de aparatos sofisticados.

Tercera: El modelo de Langmuir como el modelo de Freundlich se ajustan positivamente para describir las isothermas de biosorción del sistema (0,97 y 0,98 respectivamente).

Cuarta: El modelo estadístico empleado en esta investigación nos indica que el factor del pH 5,5 influye directamente en la variabilidad del rendimiento, resultando este ser el factor que define la capacidad de remoción del biosorbente.

Quinta: El porcentaje de iones Pb (II) de la muestra, removidos con cáscara de tarwi activado en laboratorio utilizando el método complexométrico fue de 96,021%, en cambio con agua superficial del río sobre la cáscara de tarwi activados utilizando el método ICP-Plasma, la remoción fue del 100%; es decir en la muestra real la presencia de Pb (II) C_i , fue de 0,162 mg/L y C_r , fue cero, esto nos indica la eficiencia para la remoción del Pb (II) que fue al 100%. Deduciendo que los dos métodos son aceptables para la investigación.

Sexta: Estos resultados nos estimulan a profundizar en investigación sobre el uso de residuos vegetales como cáscara de tarwi como biosorbente,

ahondando la investigación en otros tipos de residuos vegetales y analizar su capacidad del biosorción con otros metales.

RECOMENDACIONES

1. Los resultados obtenidos nos alientan a profundizar las investigaciones en el uso de la cáscara de tarwi (*Lupinus mutabilis*) para la remoción de elementos tóxicos del agua, que plantean serios problemas al medio ambiente y son peligrosos para la salud humana.
2. También se estudiaría la posibilidad de recuperar los metales pesados adsorbidos en la biomasa tarwi (*Lupinus mutabilis*) por medio de soluciones básicas. Esto permitiría el rehusó del material adsorbente.
3. Investigar más sobre la activación de grupos amino o bases de nitrógeno en la cáscara de tarwi ante diversas condiciones ambientales; Realizar un estudio fisicoquímico de la cantidad y concentración óptima de la solución ácido clorhídrico (HCl) con la que se debe tratar a la biomasa para un mejor uso del biosorbente en el proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, B.A. y Holmes, E.L. 1935. Adsorptive properties of synthetic resins, *Journal of Society Chemical Industry*, 54, 1-6
- Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Anwar, S.; Ahmad, J. y Ahmad, R.2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater, *Bioresource Technology*, 86(2), 147-14.
- Al-Asheh, S. 1997. Sorption of heavy metals by biological materials, Ph.D. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canadá.
- Alessio, L, A Berlin, V Foà. 1987. Influence factors other than exposure on the levels of biological indicators. En *Occupational and Environmental Chemical Hazards*, dirigido por V Foà, FA Emmett, M Maroni y A Colombi. Chichester: Wiley.
- Andersen. 1966. Refinación de Aceites y Grasas. Ed. CECOSA. México.
- APHA; AWWA y WPCJ, 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Díaz de Santos, Madrid, España.
- Arango Acosta G. 2008. "Alcaloides y Compuestos Nitrogenados" Facultad de Química Farmacéutica Medellín, Colombia
- Ashmead, H.D.; Graff, D.J. y Ashmead, H. H.1985. Intestinal absorption of metal ions and chelates, C.C. Thomas Publishers, Springfield, USA.
- Atkinson, B.W.; Bux, F. y Kasan, H.C. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water SA*, 24 (2), 151-164.

- Avery, S.V. y Tobin, J.M. 1993. Mechanism of adsorption of hard and soft metal-ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions, *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (9), 2851-2856.
- [2] Babel, s., kurniawan, T. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. No. 97 p. 219-243.
- Baes, C.F.J. y Mesmer, R.E. 1976. *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience, NewYork, USA.
- [3] Bailey, S.E.; Olin, T.J. Bricka, R.M. y Adrian, D.D.1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33 (11), 2469-2479.
- [4] Baker, R.W.; *Electrodialysis*, 2011. En: *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK.
- Barisic, D.; Lulic, S. y Miletic, P. 1992. Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters, *Water Research*, 26 (5), 607-611.
- [5] Barry P. 1988. "Distribution and storage of lead in human tissues. The biogeochemistry of lead in the environment". Part B. Editorial Elseiver, North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 97.
- Barry, B.W., 1988. "Cap 22: Tropical preparations." En: *pharmaceutics the science of dosage form desing*, Churchill Livingstone, New York, pp: 381-411.
- Baytak, S. y Turker, A.R. 2005. *The use of Agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column*

preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III), *Talanta*, 64 (4), 938-945.

Beiger, K. y Jernelöv, A. 1986. General aspect of specific data on ecological effects of metals, en *Handbook on the toxicology of metals*, Friberg, L.; Nordberg, G.F. y Vouk, V. (eds.), Elsevier Science Publishers, New York, USA.

[6] Benefield, L.D. y Morgan, J.M. 1999. Chemical precipitation, En: *Water Quality and Treatment*, Mc-Graw-Hill Inc, New York, USA.

Benguella, B. y Benaissa, H. 1976. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*.

Bernal de Ramírez, I. 1994. *Análisis de alimentos*. Academia Colombina de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Julio Carrizosa Valenzuela No.2. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, Colombia.

Bewers, J. M. y P. A. Yeats, 1978. *Est. Coastal Mar Sei.*, Trace metals in the waters of a partially mixed estuary. 147-162

Blázquez García, Gabriel, Mónica Calero de Hoces, M^a Angeles Martín Lara, Adrián Medina Jiménez, Francisco Hernáiz Bermúdez de Castrol. 2006. *Uso de residuos sólidos del olivo en la biosorción de cromo* Afinidad: *Revista de química teórica y aplicada*, ISSN 0001-9704, Vol. 63, N° 526, págs. 454-460

[7] Bodalo A.; Gomez. J. L.; Gomez, E.; Hidalgo, A. M. y Aleman, A.: 2005 Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination*, 180 (1-3), 277-284.

- [8] Brackegg Antonio, 1999 "Diccionario Enciclopédico de las Plantas Útiles del Perú"- Junio (). (454)
- [9] Brady, J.M.; Tobin, J.M. Roux, J.-C. 1999. Continuous fixed bed biosorption of Cu (II) ions: application of a simple to parameters mathematical model, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 1999, (74), 71-77.
- Brewer P., N. Frew, N. Cutshall, J. J. Wagner, R. A. Duce, P. R. Walsh. G. L. Hoffmann, J. W. R. Dutton, W. F. Fitzgerald, C. D. Hunt. D. C. Girvin, R. G. Clem, C. Patterson. D. Settle, B. Glover, B. J. Presley, J. Trefry, H. Windom & R. Smith: 1974 Interlaboratory lead analysis of standardized samples of seawater. *Mar. Chem.* 2 69-B4.
- Brierley, C.L. 1990 Bioremediation of metal-contaminated surfaces and ground waters, *Geomicrobiology Journal*, 8 (3-4), 201-223.
- Cal Herrera, J.A. 1998. "El orujo de dos fases. Soluciones para un futuro residuo". *Residuos*, 43, 79-84.
- Calcina Rondan, L. E. 2007 Presencia de Metales Pesados en la Biota Acuática. (*Orestias* sp y *Schoenoplectus tatora*) de la Desembocadura del río Ramis-Lago Titicaca Tesis de grado Facultad de Biología UNA-Puno.
- [10] Campos R.Q.F. y Lourdes C., *REV CUBANA PLANT MED*, 2004 Estudio comparativo de polifenoles y determinación de la presencia citoquininas en *Lupinus mutabilis* Sweet y *Zea mays* variedad de Nueva Granada,

- [11] Cañizares-Villanueva, R.O. 2000 Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42 (3), 131-143.
- Carretero Accame, María Emilia 2000. Compuestos fenólicos: Taninos. *Panorama actual Med.* 24 (235): 633-636.
- Cerino – Córdova F. J. "Utilisation de tissu de carbone activé biologiquement modifié par A. Ferrooxidans dans des procédés biologique et bioélectrochimique". Tesis de doctorado en Génie des Procédés del Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [12] Chamy. M. 2003. "Tratamiento de Residuos Líquidos y Sólidos". *Avances en Biotecnología Ambiental*. Chile.
- [13] Charerntanyarak, L. 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science and Technology*, 39 (10-11), 135-138.
- Chen, J.P.; Chen, W.R. y Hsu, R.C. 1996. Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 81 (5), 458-463).
- Chong, S.H.; Jung, H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, 33 (2), 205-211.
- [1] Chubar, N.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; 2004. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 238(1-3), 51-58.
- Coloma Ramírez. Jhojana Mariela Riobamba – Ecuador. 2009. Composición Relativa de Alcaloides en la Semilla de *Lupinus mutabilis*.

- Connell, D.W. y Miller, G.J.; 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Coupal, B. y Lalancette, J.M.; 1976. The treatment of waste waters with peat moss, *Water Research*, 10 (12), 1071-1076.
- Cowling W, Buirchel B, Tapia M. 1998, Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. (IBPGR Institute).
- Crist, D.R.; Crist, R.H.; Martin, J.R. y Watson, J. 1993. Ion exchange system in proton-metal reactions with algal cell walls, en *Metals-Microorganisms Relationships and Applications*, FEMS Symposium Abstracts, Metz, France, Bauda, P. (ed.), Societé Française de Microbiologie, Paris, France.
- Crist, R., H.; Oberholser, K.; Schwartz, D.; Marzoff, J.; Ryder, D. y Cnst, D.R.; 1988. Interactions of metals and protons with algae, *Environmental Science & Technology*, 22 (7), 755-760.
- Crist, R.H.; Martin, J.R.; Guptill, P.W. y Eslinger, J.M.; 1990 Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons, *Environmental Science & Technology*, 24 (3), 337-342.
- Crist, R.H.; Oberholser, K.; Wong, B. y Crist, D.R.; 1992. Amine-algae interactions: cation exchange and possible hydrogen binding, *Environmental Science & Technology*, 26(8), 1523-1526.
- Cristofoline, G. 1989. A serological contribution to the systematic of genus *Lupinus* (fabaceae) *Plant Systematic and Evolution*. 166. 265- 278.

- Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A 2003. Review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37 (18), 4311- 4330.
- Dechow, F. J. 1989. Separation and purification techniques in biotechnology, Noyes Publication, New Jersey, USA.
- Deng, S. y Ting, Y.P.2005a Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II), *Water Research*, 39 (10), 2167-2177.
- Díaz Rengifo, J. A. 2001. Desarrollo de un sistema integrado para la monitorización "in situ" de metales pesados, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.
- Doménech, X.1995. Química del suelo. El impacto de los contaminantes, NiraguanoS.A., Madrid, España.
- Doyurum, S. y Çelik, A.2006. Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions byolive cake, *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 22-28.
- Eastwood, R.J. & Hughes, C.E. 2008. Origins of domestication of *Lupinus mutabilis* in the Andes. In: Palta, J.A. and Berger, J.B. (eds.) *Lupins for Health and Wealth. Proceedings of the 12th International Lupin Conference*, 14-18 September, 2008, Freemantle, Western Australia. pp. 373-379.
- Echarri, Luis 1998. Ciencias de la tierra y del medio ambiente. Barcelona: Editorial Teide, S.A.,
- Eiden C. Jewell C. 1980. "Interaction of lead and Chromium with chitin and chitosan".*J. appl. Polym. Sci* 25., 1587-1599.

- Eligwe, C.A.; Okolue, N.B.; Nwambu, C. O. y Nwoko, C.I.A.1999. Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) on lignite, *Chemical Engineering & Technology*, 22 (1), 45-49.
- Erlinch, H.L. 1989. Microbes and metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(6), 687-692 (1997). USA.
- Fernández P, Pascual JA, Lacasa A. 2008. Aspectos físicos, químicos y Medioambientales de la biosolarización en invernaderos de pimiento. VIII Congr. SEAE, 17-20 sept., Bullas, Murcia, 97
- [14] Fiol, N.; 2004. Aprofitament de residus vegetals per a la concentració i separació d'ions metàl·lics de solucions aquoses, Tesis Doctoral, Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona, Girona, España.
- Fourest E. Volesky B. 1997. "Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae". *Biochem. Biotechnol* 67, 215-226.
- Fourie H. O. & M. Peisach: 1977. Loss of trace elements during dehydration of marine zoological material. *Analyst* 102 193-200.
- Freundlich, H; 1926. *Colloid and capillary chemistry*, Methuen, London, UK.
- Friedman, M. y Waiss, A.C. 1972 Mercury uptake by selected agricultural products and by-products, *Environmental Science & Technology*, 6 (5), 457-458.
- Gallagher, M.J. y Moo-Young, H.1998. The use of papermill wastes as a sorbent material for heavy metals in aqueous solution, en *Proceedings of International Conference on Solid Waste Technology Management 14th IC.1/1-IC.1/8.*, Philadelphia, USA.

- Gardea-Torresdey, J. L.; Gonzalez, J.H.; Tiemann, K.J. y Rodriguez, O.; 1996. Biosorption of cadmium, chromium, lead, and zinc by biomass of *Medicago sativa* (alfalfa), en HSRC/WERC Joint Conference on the Environment, Albuquerque (New Mexico), USA.
- Gavrilescu, M. 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciences*, 4 (3), 219-232.
- Gerente C. 2000. "Removal of Metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: sorption machanis mapproach". *Functional Polimers*, 135-144.
- Gharaibeh, S.H.; Abu-El-Sha'r, W.Y. y Al-Kofahi, M.M. 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Research*, 32 (2), 498-502.
- Giles, C.H. y Hassan, A.S.A. 1958. Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74 (12), 846-857.
- Giles, C.H.; Hassan, A.S.A. y Subramanian, R.V.R. 1958. Adsorption at organic surfaces. IV -Adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74 (10), 682-688.
- Gladstones, J.S, 1998. Distribution, origin, taxonomy .history and importance of Lupins as Crop Plants Biology. New York.
- Gong R., Y. Ding, H. Liu, Q. Chen y Z. Liu. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomas. *Chemosphere* 58 (1): 125-130.

- Hilasaca Chura, Yovana Paty. 2008. "Cinética de la biosorción de metales pesados de las aguas de la bahía interior del Lago Titicaca mediante el uso de biopolímeros naturales, (cáscara de cacao)".
- HILL, G. 1986. Recent Development in the Use of Lupinus in Animal and Human Nutrition. Proceeding of the Fourth International Lupins Conference. Geraldton, Western Australia, pp 4061.
- Ho, Y.S. y McKay, G.; 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat, *Water Research*, 34 (3), 735-742.
- Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, 37 (12), 1421-1430.
- Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y. y McKay, G. 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*, 36 (2), 241-261.
- Holand Z .Volesky B.1999. "Biosorption of Lead and Nickel by biomass of marine algal". *J. Biotechnol. Bioengineering*, Vol 43, 1001-1009.
- Huang, C.; Huang, C.P. y Morehart, A.L.1991. Proton competition in Cu (II) adsorption by fungal mycelia, *Water Research*, 25 (11), 1365-1375.
- Hutchins, S.R.; Davidson, M.S.; Brierley, J.A. y Brierley, C.L.1986. Microorganism in reclamation of metals, *Annual Review of Microbiology*, 40, 311-336.
- Jacobsen, S. E. y Mujica, A. 2006. El Tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet.) y sus parientes silvestres. Universidad Mayor de San Andres. *Botánica Económica de los Andes Centrales*, 28; p. 458-482.
- Jarrín P. 2003. Tratamiento del Agua de Desamargado del Chocho (*Lupinus utabilis* Sweet). Proveniente de la Planta Piloto de la Estación Santa

- Catalina INIAP. Tesis Doctor en Bioquímica y Farmacia. Riobamba-Ecuador Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Facultad de Ciencias. pp. 62-96
- Kapoor, A. y Viraraghavan, T. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode, *Water Research*, 32 (6), 1968-1977.
- Kass, E. and M. Wink. 1997. Phylogenetic relationships in the Papilionoideae (family Leguminosae) based on nucleotide sequences of cpDNA (rbcL9 and ncDNA (ITS1 and 2). *Molecular Phylogenetics and Evolution* 8:65-88.
- Kennish, M.J. 1992. *Ecology on estuaries: anthropogenic effects*, CRC Press, INC., Boca Raton (Florida), USA.
- Khalid, N.; Rahman, A.; Ahmad, S.; Kiani, S.N. y Ahmed, J. 1998. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on rice husk, *Radiochimica Acta*, 83 (3), 157-162.
- Khummongkol, D.; Canterford, G.S. y C., F. 1982. Accumulation of heavy metals in unicellular algae, *Biotechnology and Bioengineering*, 24 (12), 2643-2660.
- King, P.; Rakesh, N.; Beenalahari, S.; Prasanna Kumar, Y. y Prasad V.S.R.K. 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 340-347.

- Koges A. Payko A.1995. "Laboratory Experiments of Lead Biosorption by Self Immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column", 7-15
- Kratochvil, D. y Volesky, B.1998. Advances in the biosorption of heavy metals, *Trends in Biotechnology*, 16 (7), 291-300.
- Kratochvil, D.; Pimentel, P. y Volesky, B.1998. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environmental Science & Technology*, 32 (18), 2693-2698.
- Kratochvil, D.1997. A study of the metal biosorption process utilizing *Sargassum* seaweed biomass, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá.
- [15] Krishnani, K.K. [et Altri] 2007. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*.
- Kuyucak, N. y Volesky, B.; 1989b.The mechanism of cobalt biosorption, *Biotechnology and Bioengineering*, 33 (7), 823-831.
- Kuyucak, N. y Volesky, B.1988. Recovery of cobalt by a new biosorbent, *Cim Bulletin*, 81 (910), 95-99.
- Kuyucak, N. y Volesky, B.1989a. Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, 33 (7), 809-814.
- Lagergren, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898; Vol. 24, 1-39.
- Langmuir, I.1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, 40 (9), 1361-1403.
- Larousse, 1986. "la presencia de determinados germenos microbianos."

- Lee, C.K.; Low, K.S. y Kek, K.L. 2004. Removal of chromium from aqueous solution, *Biore Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Kajiuchi, T. y Yang, J.W.;* Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (12), 1388-1394.
- Lee, S.H.; Jung, C.H.; Chung, H.; Lee, M.Y. y Yang, J.W.1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, 33(2), 205-211.
- Leung, W.C.; Wong, M.F.; Chua, H.; Lo, W.; Yu, P.H.F. y Leung, C.K.; 2000. Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater, *Water Science &Technology*, 41 (12), 233-240.
- Leusch, A.; Holan, Z.R. y Volesky, B.; 1996. Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 61 (3), 231-249.
- Lopez, M. V. 1981 *Tratamiento Biológico de Aguas Residuales en Perspectiva de la Biotecnología en México*. Ed. CONACYT. México
- Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 242(1-3), 151-158.

- [16] Martinez, M. et al., 2006. Removal of lead (II) and Cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials B133*, p. 203-211.
- Martins, B. L, Cruz, C. C. V., Luna, A. S. and Henriques, C. A. 2006. "Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. Biomass". *Biochemical Engineering Journal* 27: 310–314.
- Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S. 1999. Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, 27 (5-6), 441-445.
- Matheikal J. Yu Q. 1999. "Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae". *Bioresource Tech*, 67, 1999, 223-229.
- Mckay, G.; Blair, H.S. y Gardner, J.K.; Adsorption of dyes on chitin 1. 1982. Equilibrium studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (8), 3043-3057.
- Min, S.H.; Han, J.S.; Shin, E.W. y Park, J.K. 2004. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of Juniper fiber, *Water Research*, 38 (5), 1289-1295.
- Mogollón H.; Guevara, J. y Remache, G. 2004. Caracterización Vegetal de la Biorreserva del Cóndor. Quito. Fundación NUMASHIR para la Conservación de Ecosistemas Amenazado
- Montanher, S.F.; Oliveira, E.A. y Rollemberg, M.C. 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, *Journal of Hazardous Materials*, 117 (2-3), 207-211.

- Morel, F.M.M.1983. Principles of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Mujica, A. 1992. Granos y leguminosas andinas. In: J. Hernandez, J. Bermejo y J. Leon (eds). Cultivos marginados: otra perspectiva de 1492. Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO, Roma. p. 129-146.
- Muraleedharan, T.R. y C.Venkobachar; 1990 Mechanism of biosorption of copper (II) by *Ganoderma lucidum*, *Biotechnology and Bioengineering*, 35 (3), 320-325.
- Muzzarelli, R.A.A. y Tubertini, O.1969. Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and seawater, *Talanta*, 16 (12), 1571-1577.
- Muzzarelli, R.A.A.; Tanfani, F.;1980. Emanuelli, M. y Gentile, S.; The chelation Ofcupric ions by chitosan membranes, *Journal of Applied Biochemistry*, 2, 380-389.
- Namasivayam, C. y Höll, W.H. 2004. Chromium (III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 62 (1), 74-80.
- Nasruddin, A.2002. Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, University of Sains Malaysia, Malaysia.
- NICKLESS G., R. STENNER & N. TERRILI.E: 2005. Distribution of cadmium, lead and zinc in the Bristol Channel. *Mar. Pollut. Bull.* 3 (1972) 188-190.

- Nomanbhay, S.M. y Palanisamy, K.; Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (1), 43-53.
- Norberg, A.B. y Persson, H. 1984. Accumulation of heavy-metal ions by *Zoogloea ramigera*, *Biotechnology and Bioengineering*, 26 (3), 239-246.
- Norris, P.R. y Kelly, D.P. 1977. Accumulation of cadmium and cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*, *Journal of General Microbiology*, 99 (Apr), 317-32.
- Nossack, A., Volegas, J., Baer D., Lancas, F. 2009. Supercritical Fluid Extraction and Chromatographic Analysis of *Lupinus*. *Journal of Brazilian Chemical Society*.
- Odum, Eugene. 1986. *Ecología*. Edit. CECOSA. México, Patterson C.: 1974. Lead in seawater. *Science* 183 553-554.
- Ofomaja, A.E. y Ho, Y.-S.; 2006. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 356-362.
- Özer, A. y Özer, D. 2003. Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3), 219-229.
- Osorio Durango Edison Javier. QF., MSc., PhD. 2009. *Aspectos Básicos de Farmacognosia*. Facultad de Química Farmacéutica. Universidad de Antioquia.
- Pacco M. Gandhi, 2012. Bioadsorción de Pb en medio acuoso utilizando semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*). Facultad de Ingeniería Química UNA-Puno.

- Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Angelis, S.D. y Toro, L. 2005. Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: modelling of competition effects, *Water Research*, 39 (8), 1639-1651.
- Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Veglio. 2004, 18, 4860-4864.
- Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F.2000. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science & Technology*, 34 (13), 2773-2778.
- Patterson C., D. Settle, B. Schaule & M.: iurnett: 1976. Transport of pollutant lead to the oceans and within ocean ecosystem. in *Marine Pollutant transfer*. Ed. H. L. Windun y R. A. Duce. Lexington Books.
- Patterson C. 1974. Lead in seawater. *Science* 183. 553-554.
- Pehlivan, E., and Altun, T., 2007. "Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} from aqueous solution by Lewatit CNP 80", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 140, pp. 299 –307.
- Plitman, U and Heyn. 1984. Old World *Lupinus*: Taxonomy, evolutionary relationship and links with New World species. PP. 55-56.
- Preston A., D. F. Jefferies, J. W. R. Dutton. B. R. Harwey & A. K. 1972. Steele: British Isles coastal waters: the concentrations of selected heavy metals in seawater, suspended matter and biological indications a pilot survey. *Environ. PoUt.* 3 69-82.
- Proyecto Especial Lago Titicaca – PELT. 2007. "Resultados del análisis de metales y metales pesados, para 15 puntos de muestreo establecidos para el año 2004 Ríos Ramis, y del Lago Titicaca". Puno – Perú.

- Quispe Huaracallo, Jaime Martín 2010. Determinación de la energía de activación para la adsorción de Iones (Cu^{++} , Cd^{++} y Pb^{++}) con raíz de Queñua (*Polylepis spp*) en las Aguas del Río Ramis Puno-Perú Universidad Nacional del Altiplano de Puno.
- Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y. y LeCloirec, P.2002a. Modeling of single and competitive metal adsorption onto a natural polysaccharide, *Environmental Science & Technology*, 36 (10), 2242-2248.
- Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P. 2002b. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 49 (1), 23-31.
- Remacle, J.; Houba, C. y Ninane, J.1982. Cadmium fate in bacterial microcosms, *Water Air and Soil Pollution*, 18 (4), 455-465.
- Roberts, G.A.F.; 1992. Chitin chemistry, Macmillan, London, UK.
- [17] Romera, E. [et altri], 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using diferent types of algae. *Bioresource Technology* 98, p. 3344-3353.
- Ruiz-Núñez, L.F.; 2004. Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.
- Saldivar, A, 2005. "Mexico, la economía del desarrollo in sustentable". *Mundo siglo XXI*, revista del centro investigaciones económicas adminitrativas y sociales del Instituto Politecnico Nacional. 1:51-49,

- Schiewer, S. y Volesky, B.; 1995. Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption, *Environmental Science & Technology*, 29 (12), 3049-3058.
- Schiewer, S. y Volesky, B.; 1997. Onic Strength And Electrostatic Effects in Biosorption of Divalent Metal ions And Protons, *Environmental Science & Technology*, 31 (7), 1863-1871.
- Schiewer, S.; 1996. Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá.
- Sharma R. P. & J. L. Shupe: 1976. Lead, cadmium and arsenic residues in animal tissues in relation to those in their surrounding habitat. *Sci. Total Environm.* 7 53-62.
- Sharma, D.C. y Forster, C.F.1994. The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potencial of leaf mould, *Bioresource Technology*, 49(1), 31-40.
- Shumate, H.S.E.; Hancher, C.W.1978. Strandberg, G.W. y Scott, C.D.; Biological processes for environmental control of effluent streams in the nuclear fuel cycle, en *Proceedings of waste management and fuel cycles*, Post, R.G. y Wacks, M.E. (eds.), University of Arizona Press, Tucson, USA.
- Shuttleworth, K.L. y Unz, R.F.1993. Sorption of heavy metals to the filamentous bacterium *Thiothrix* strain A1, *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (5), 1274-1282.
- Srivastava, S. y Thakur I.S.2006. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium (VI), *Current Microbiology*, 53 (3), 232-237.

- Suh, J.H. y Kim, D.S.2000. Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb (II) from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75 (4), 279-284.
- Tapia, M. 1982. Proceso Agroindustrial del Tarwi (*Lupinus mutabilis*). En: II Conferencia Internacional de Lupino, Torremolinos, España, 58- 62.
- [18] Taty-Costodes. V.C. [et altri] 2003. Removal of Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials*, B105 (), p 121-142.
- Tee, T.W. y Khan, A.R.M.1988. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves, *Environmental Technology Letters*, 9 (11), 1223-1232.
- Tenorio, G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química. Tesis doctoral.
- Tobin, J.M.; Cooper, D.G. y Neufeld, R.J.1990. Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 12 (8), 591-595.
- Tobin, J.M.; Copper, D.G. y R.J., N.1988.The effects of cation competition on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Biotechnology and Bioengineering*, 31 (3), 282-286.
- Treen-Sears, M.E.; Volesky, B. y Neufeld, R.J.1984 Ion exchange/complexation of the uranyl ion by *Rhizophus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, 26 (11), 1323-1329.
- Treybal, R. E. 1999 Operaciones de transferencia de Masa 2da Edición, ASA, Buenos Aires, Argentina

- Treybal, R.E.; 1980. Operaciones de transferencia de masa, McGraw-Hill, México.
- Tsezos, M. y Volesky, B.; 1982. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnology and Bioengineering*, 24 (2), 385-401.
- Tsezos, M.; 1980. Biosorption of uranium and thorium, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, Canadá.
- Turk, Turk, Wittes. 1987. Ecología, Contaminación y medio ambiente. Edit Interamericana. México,
- [19] Veglio, F., Beochini, F. 1997. Removal of metals by biosorption a review. *Hydrometallurgy*. 44, p. 301-316.
- Vegliò, F.; Beolchini, F. y Prisciandaro, M. 2003. Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, 37(20), 4895-4903.
- Vieira, R.H.S.F. y Volesky, B.; 2000. Biosorption: a solution to pollution?, *International Microbiology*, 3(1), 17-24.
- [20] VIJAYARAGHAVAN, K. [et altri]. Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by Sea weeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44 (2005), p. 53-59.
- Vilchez, R. 2005. Eliminación de metales pesados en aguas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico en las biopelículas, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada, España.
- Villacrés, E., 2001, "Obtención de un hidrolizado enzimático de alta funcionalidad a partir del chocho (*Lupinus mutabilis sweet*)", Tesis de Maestría, EPN, Quito, Ecuador, pp. 58, 62, 63, 64, 65.

- Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J.; 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, 38(4), 992-1002.
- Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59 (2-3), 203-216.
- Volesky, B. y Holan, Z.R.1995. Biosorption of heavy-metals, *Biotechnology Progress*, 11 (3), 235-250.
- Volesky, B.; Yang, J. y Niu, H.2001. Biosorption of metal cations and anions, en *Ion exchange and solvent extraction*, Chapter 14, Sengupta, A.K. y Marcus, Y., Marcel Dekker, New York, USA.
- Volesky, B. 2003. Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 71 (1-2), 179-190.
- Von Baer, D. 1991. Normas de Calidad de Lupino, Informe Final. Fondo de Desarrollo Productivo, CORFO, Proyecto FDP N° 11066, Universidad Concepción.
- Von Baer, D.; Marivil, M.; Von Baer, E.; Hashagen, U. e Ibáñez R. 1997. Alcaloides en semilla de híbridos de *Lupinus angustifolius* dulce y amargo. *Bol. Sociedad Chilena de Química*, N° 629.
- Vullo, D., Cweretti, H., Hughes, E., Ramires, S., Zalts, A., 2003. "Retencion de metales en gel de alginato de calcio". VI reunión Anual de SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) latinoamericana, 20-23 Octubre. Buenos Aires, Argentina.

- Wagner, N.J. y Julia, R.J.1981. Activated carbon adsorption, en Activated carbon adsorption for wastewater treatment, CRC Pres, INC., Boca Raton (Florida), USA.
- Zavodnik N.1977. Note on the effects of lead on oxygen production of several littoral seaweeds of the Adriatic sea. *Bot. Mar.* 20 () 167-170.
- Zhang, Y. y Banks, C.; A 2006. Comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns, *Water Research*, 40 (4), 788-798.
- Zhang, Y. y Banks, C.2005. The interaction between Cu, Pb, Zn and Ni in their biosorption onto polyurethane-immobilised Sphagnum moss, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (11), 1297-1305.
- Zhou, D.; Zhang, L. y Guo, S.2005. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, 39 (16), 3755-3762.

ANEXOS

ANEXO – A

ESPECTROFOMETRO ICP PLASMA ICP-MS

Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/L–mg/L). Consiste en un equipo dotado de un monocromador posterior a la muestra y una serie de detectores dedicados a cada elemento en diferentes posiciones del plano focal.

Su principal característica es que posee unos límites de detección para la mayoría de los elementos de unas pocas ppb – ppt que la hace ideal para el análisis de elementos traza.

La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados.

Tiene gran variedad de aplicaciones en las siguientes áreas: biología, física de materiales, medioambiente, geoquímica.

ANEXO - B

Vista satelital del distrito de Ananea fuente de contaminación minera

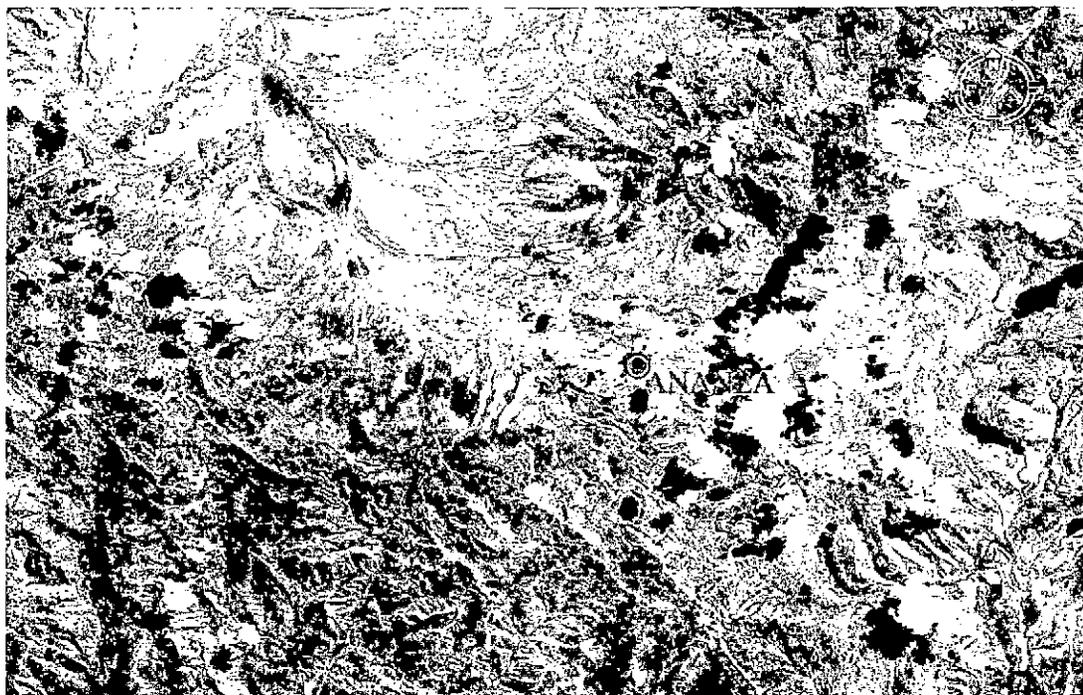


Figura 21: Earth Relaves mineros en la cuenca del río Ramis, Fuente: Google Eart.



Figura 22: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis



Figura 23: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis

Explotación de minerales a la vera del río

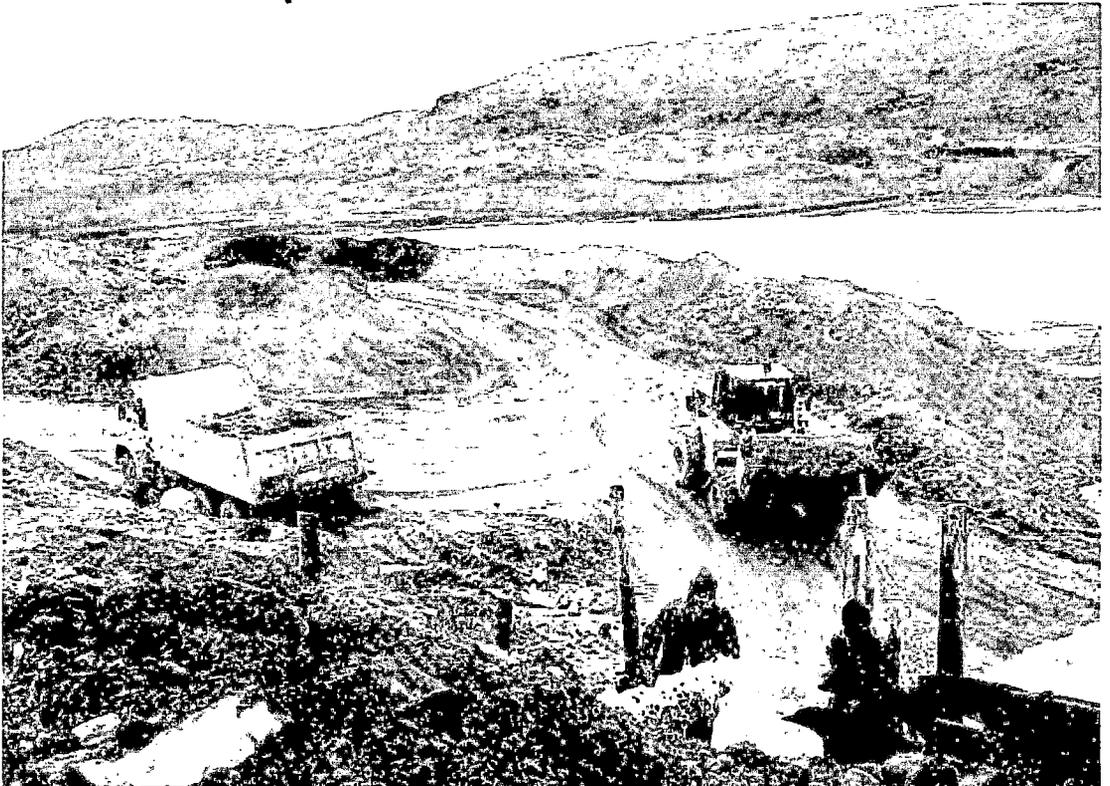


Figura 24: Relaves mineros en la cuenca del río Ramis

Tipos de biosorbente

Hasta la fecha se han llevado a cabo abundantes estudios de sorción, utilizando en ellos una amplia gama de tipos de biosorbentes, tanto de origen microbial como con residuos vegetales.

En estudios con residuos vegetales se ha demostrado que, en general, presentan buena capacidad de adsorción para iones metálicos.

Un biosorbente que merece una especial atención es el residuo de raspo de uva, se han llevado a cabo diversos experimentos, tanto en discontinuo como en continuo, para determinar la capacidad máxima de sorción de distintos metales sobre este material. Los metales utilizados en los distintos estudios han sido níquel, plomo, cobre, zinc, mercurio y cadmio (al-asheh, s., 1998; martínez, 2006; villaescusa, 2004).

Como se puede observar en el cuadro 27

CUADRO 27

ALGUNOS EJEMPLOS DE EXPERIMENTOS CON DIFERENTES BIOSORBENTES.

Material utilizado como sorbente	Metales objeto de estudio	Referencia
Cáscara de arroz	Cd (II), Pb (II)	[2]
Cáscara de cangrejo	Cu(II), Pb (II), Cr (VI)	[4]
Cáscara de cereal	Cd (II), Pb (II)	[3]
Cáscara de coco	Cd (II)	[6]
Cáscara de nuez	Cd (II), Cr (VI)	[3]
Corcho	Cu (II), Ni (II)	[1]
Corteza de secoya	Cd (II), Pb (II), Hg (II)	[3]
Desechos de la industria del té	Cu (II), Cd (II)	[5]
Hueso de oliva	Cd (II), Pb (II), Cu (II), Ni (II)	[9]
Lignina (residuo industrial papelera)	Zn (II)	[8]
Madera de papaya	Cd (II), Cu (II)	[7]
Pozo de café	Cd (II), Cr (VI)	[3]
Residuo del molido de garbanzo	Cd (II), Pb (II)	[2] [11]
Salvado de trigo	Pb (II)	[10]
Serrín de pino	Cd (II), Pb (II)	[12]
Tallos de girasol	Cd (II), Cr (VI), Cu (II), Zn (II)	[13]

CUADRO 28

CAPACIDAD MÁXIMA DE BIOSORCIÓN UTILIZANDO BIOMASA VIVA PARA DIFERENTES METALES PESADOS.

Biosorbente	Metal	Máxima capacidad de biosorción Q _{máx} (mg/g)
Bacteria <i>Bacillus subtilis</i>	Cu U	9 85
Levadura (biomasa no viva) <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cd	9
Fungi (biomasa no viva) <i>Rhizopus arrhizus</i>	U	140
Microalga (biomasa no viva) <i>Chorella vulgaris</i>	Pb Au	165 100
Macroalga (biomasa no viva) <i>Sargassum natans</i>	Cd	220
Macrofitas de agua dulce <i>Eichhorniaia crassipes</i> <i>Potamogeton luces</i>	Cu Cu Zn	23 41 32
Residuos agrícolas Cortezas(no modificadas) Cortezas(modificadas)	Cu Cu	30 50

Fuente: Departamento de Ingeniería Química de la E.T.S.E.I.B., 2002.

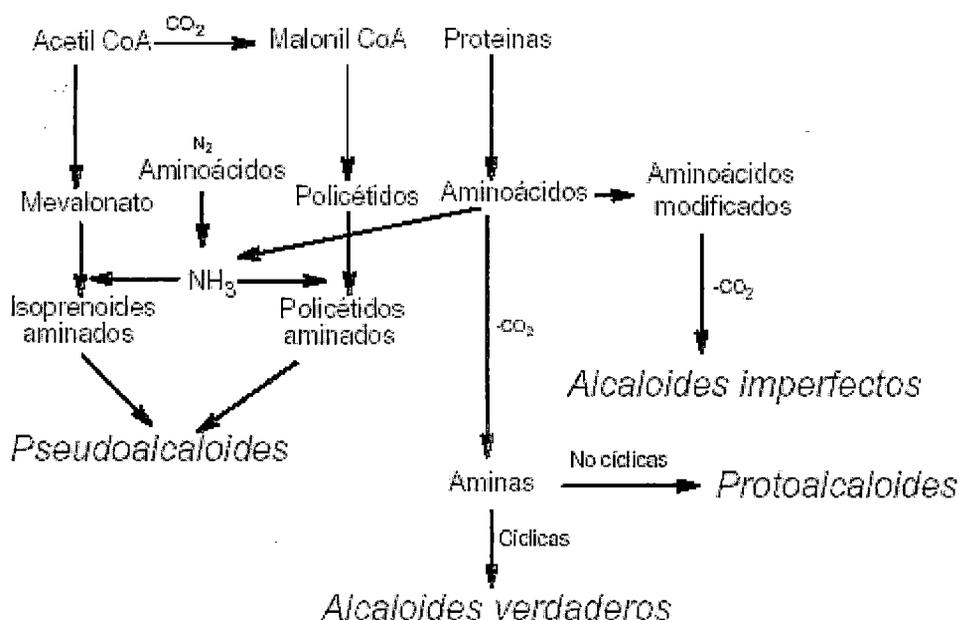


Figura 25: Aspectos biogénéticos para la clasificación de los alcaloides, Arango G. J., 2008.

CUADRO 29

COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DEL TARWI (% DE ÁCIDOS GRASOS TOTALES).

Ácidos	%
Oleico (Omega 9)	40,4
Linoleico (Omega 6)	37,1
Linoleico (Omega 3)	2,9
Palmítico	13,4
Palmitoleico	0,2
Esteárico	5,7
Mirístico	0,6
Araquídico	0,2
Behénico	0,2
Erúsico	0,0
Cociente Polisat/Satur	2,0

Fuente: Jacobsen y Mujica, 2006.

CUADRO 30

COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL TARWI Y SOYA (g/100 g).

Componente	Tarwi	Soya
Proteína	44,3	33,4
Grasa	16,5	16,4
Carbohidratos	28,2	35,5
Fibra	7,1	5,7
Ceniza	3,3	5,5
Humedad	7,7	9,2

Fuente: Jacobsen y Mujica, 2006

CUADRO 31

COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CAPTACIÓN (Q_{max}), mmol/g)
DE PLOMO Y COBRE DE VARIOS ADSORBENTES

Adsorbente	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Zeolita natural australiana	0,08	-
Carbón activado en polvo	0,1	-
Pseudomonas aeruginosa	0,33	0,29
Rhizopus arrhizus	0,5	0,25
Carbón activado granular, F-400	0,15	0,03
Resina de intercambio iónico (Duolita GT-73)	1,37	-
DP95Ca(base de algas marinas)	1,55	1,30
ER95Ca(base de algas marinas)	1,26	1,11

Fuente: Adaptada de Matheickal y Yu, 1999.

CUADRO 32

CONTENIDO DE AMINOÁCIDOS EN 100 GRAMOS DE HIDROLIZADO
DE PROTEÍNA DE CHOCHO

Aminoácidos	C1	C2	C3
Acido aspartico	6,25	12	Nd
Treonina	2,04	3,9	3,00
Serina	3,28	5,8	Nd
Acido glutamico	15,5	23,4	Nd
Prolina	2,17	3,9	Nd
Glicina	2,64	4,2	Nd
Alanina	2,07	3,3	Nd
Cistina	0,77	0,3	Nd
Valina	2,37	3,2	3,9
Metionina	0,25	0,5	0,5
Isoleucina	2,78	5,1	Nd
Leucina	4,03	8,5	14,2
Tirosina	2,34	4,3	Nd
Fenilalanina	2,47	3,3	3,9
Histidina	1,77	28	Nd
Lisina	3,56	5,3	4,9
Arginina	1,91	11	9,9
Triptofano	0,41	0,7	0,8

C1: Hidrolizado enzimático en harina integral

C2: Hidrolizado enzimático en harina desengrasada y des amargada

C3: Hidrolizado acido de lupino

Fuente: Villacres, 2001.

CUADRO 33

COMPOSICIÓN RELATIVA DE ALCALOIDES EN LA SEMILLA DE LUPINUS MUTABILIS.

Alcaloides	Composición relativa de alcaloides (%)
Esperteina	7,39
K2(no identificada)	0,07
Ammodendrina	0,23
K5(no identificada)	0,16
N-Metilangustifolia	3,46
Angustifolia+17 oxoesparteina	0,60
Isolupanina	0,29
K9(no identificada)	57,5
4-hidroxilupanina	8,65
Multiflorina	0,14
17-Oxolupanina	0,09
Anagirina	0,03
13-Hidroxilupanina	14,9
4,13-dehidroxilupanina	2,12
K17-K19(no identificada)	0,09
13-tigloiloxilupanina	0,28
Monoangeloil+ester de la monogloil	0,45
De la 4,13 dehidroxilupanina	0,08
K24 (no identificada)	0,21
13 Benzoiloxilupanina	1,15
13-cis-cinnammoiloxilupanina	0,39
13-trans-cinnammoilxilupanina	99,39
13-angeloiloxilupanina	1,57
Contenido total de alcaloides en la semilla	3,10

Fuente: Coloma, 2009.