

## UNIVERSIDAD DE SONORA

## DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

# EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA BIOADSORCIÓN DE COBRE Y ZINC UTILIZANDO BIOMASA SECA DE Escherichia coli

Tesis

Que para obtener el título de:

## INGENIERO QUÍMICO

Presenta

Orlando Moreno Noriega

Hermosillo, Sonora

**Abril 2015** 

## Universidad de Sonora

## Repositorio Institucional UNISON





Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## INDICE

L	ISTA DE FIGURAS	∭
L	ISTA DE TABLAS	IV
R	ESUMEN	V
1.	INTRODUCCIÓN	1
	1.1 Objetivo General	
mi	1.1.1 Objetivos específicos	
II.		
	2.1 Contaminación ambiental	
	2.1.1 Contaminación del suelo, aire y agua	
	2.1.2 Contaminación del agua por metales pesados	
	2.2 Metales pesados	
	2.2.2 Origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos	
	2.3 Tecnología aplicada para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas	9
	2.3.1 Biorremediación	
	2.4 Relación de las bacterias con los metales pesados	12
	2.4.1 Uso de los microorganismos como biosorbentes	
	2.4.2 Características de la bacteria Escherichia Coli	
	2.5 Relación de parámetros termodinámicos en la bioadsorción	15
	2.6 Relación de los metales pesados con diferentes tecnologias	17
111	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
	3.1 Preparación de las soluciones sintéticas de cobre y zinc	21
	3.2 Cinética de bioadsorción en sistema en lote a diferentes temperaturas .	21
	3.3 Evaluación de los parámetros termodinámicos en el proceso de biosoro (ΔH, ΔS, ΔG)	
	3.4 Caracterización del sistema biomasa-metal del proceso de bioadsorción por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Energía dispersiva de rayos (EDS).	s X

IV	<b>'</b> .	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	.25
	4.1	Bioadsorción del cobre y zinc con biomasa seca a diferentes temperatura	
		Análisis de los parámetros termodinámicos del proceso de bioadsorción a las diferentes temperaturas	
	4.3	Caracterización del sistema biomasa-metal por MEB y EDS	.33
V		CONCLUSIONES	.36
V	l.	RECOMENDACIONES	.37
V	II. B	IBLIOGRAFÍA	.38

## LISTA DE FIGURAS

1.	Bioacumulaciónde metales pesados13
2.	Bioadsorción de metales pesados14
3.	Diagrama de flujo de la Metodología utilizada20
4.	Bioadsorción del cobre con biomasa seca a diferentes temperaturas27
5.	Bioadsorción del zínc con biomasa seca a diferentes temperaturas28
6.	Efecto de la temperatura en la bioadsorción de cobre con Eschericha colisseca
7.	Efecto de la temperatura en la bioadsorción de zinc con Eschericha coloseca
8.	Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-sin metal del proceso de bioadsorción
9.	Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-Cu del proceso de bioadsorción
10.	Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-Zn del proceso de bioadsorción

## LISTA DE TABLAS

1.	Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o
	células vivas19
2.	Valores de energía libre de Gibbs (△G) para las diferentes temperaturas
	del proceso29
3.	Valores de entropia (ΔS) del proceso de bioadsorción32
1	Volores de entoloje (ALI) del present de bise (
4	Valores de entalpia (ΔH) del proceso de bioadsorción

#### RESUMEN

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, las cuales se pretenden tengan bajo costo de operación y sean fáciles de implementar. Debido a su efectividad y bajo costo de operación la combinación de un método tradicional como la adsorción con un método nuevo como la biosorción, es muy prometedora para reducir los niveles de metales pesados en efluentes provenientes de la pequeña y mediana empresa. El objetivo en este trabajo fue evaluar el efecto que tiene la temperatura en la bioadsorción de cobre y zinc, utilizando biomasa seca de *Escherichia coli*.

Los experimentos se llevaron a cabo en sistema por lote en matraces Erlenmeyer de 500 mL, se colocaron en incubadora con agitación soluciones sintéticas de cobre a 20 mg/L y de zinc a 50 mg/L respectivamente y 0.01 g de biomasa seca de *Escherichia coli*, pH de 5, a 20, 25, 30, 35 y 40 °C a 100 rpm durante un periodo de 180 minutos. La mayor bioadsorción a 20, 25, 30, 35, y 40 °C fue 34, 40, 45,42 y 31% para el cobre y 29, 37, 41, 40 y 31% para el zinc.

En este estudio se pudo observar que la temperatura óptima para llevar a cabo la bioadsorción de metales pesados como el cobre y el zinc con biomasa seca de *Escherichia coli* es de 30 °C lo cual muestra que es un proceso de forma natural que beneficia al medio ambiente debido a que los costos de energía serian mínimos y por lo tanto puede ser aplicado para solucionar algunos de los problemas que enfrentan las diferentes industrias en nuestro país debido a la contaminación por metales pesados.

## I. INTRODUCCIÓN

El incremento en los niveles de contaminación del agua por metales pesados ha resultado en un aumento en la investigación y el desarrollo de métodos más efectivos para su eliminación. Existen varios métodos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales aunque la mayoría crean otro problema ambiental o son pocos rentables (Reyes et al., 2006).

Debido a su efectividad y bajo costo de operación la combinación de un método tradicional como la adsorción con un método nuevo como la biosorción, es muy prometedora para reducir los niveles de metales pesados en efluentes provenientes de la pequeña y mediana empresa.

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta. Como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir la descarga de sustancias contaminantes al medio ambiente. A pesar de todo, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes (Reyes et al., 2006).

En algunas ocasiones se pueden presentar accidentes industriales como el reciente derrame que sucedió en la Mina de Buena vista del Cobre ubicada en la ciudad de Cananea, Sonora el cual ca usó serios daños a varias poblaciones cercanas del Río Sonora, el cual se encontraba con muy altas concentraciones de metales pesados, motivo por el cual varios investigadores ambientales del estado han presentado proyectos de investigación relacionados con este suceso.

Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que más afecta al medio ambiente es el de los metales pesados. Estos están considerados como unos de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos (Cañizares, 2000).

La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), considera que el berilio y el mercurio son los dos elementos más peligrosos, debido a esto, su uso en los sectores industriales a nivel mundial ha disminuido. Otros metales que han sido definidos como elementos peligrosos, son el cadmio, plomo, cromo, cobre, manganeso, níquel, zinc, cobalto y estaño (Wase J, 1997).

Para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos físico-químicos. Entre los más utilizados se encuentran: precipitación, intercambio iónico, osmosis inversa, y adsorción (Volesky, 2003).

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, las cuales se pretenden tengan bajo costo de operación y sean fáciles de implementar.

En este trabajo se presenta el efecto que tiene la temperatura en la bioadsorción de cobre (Cu) y zinc (Zn), utilizando biomasa seca *Escherichia coli*, y así poder conocer a que temperatura la biomasa utilizada absorbe una mayor cantidad tanto del cobre como de zinc.

## 1.1 Objetivo General

 Evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de bioadsorción de cobre y zinc utilizando biomasa seca de Escherichia coli.

## 1.1.1 Objetivos específicos

- Determinar la capacidad de bioadsorción de cobre y zinc, variando la temperatura y utilizando biomasa seca de Escherichia coli.
- Evaluar parámetros termodinámicos en el proceso de bioadsorción de Cu y Zn.
- Caracterizar el sistema biomasa-metal del proceso de bioadsorción de Cu y Zn.

#### II. ANTECEDENTES

#### 2.1 Contaminación ambiental

La contaminación ambiental es un fenómeno que afecta directa e indirectamente la salud de las poblaciones, no sólo de seres humanos, pues también altera el equilibrio de los ecosistemas. En general, las personas y los animales de vida silvestre están expuestos a mezclas de más de dos sustancias tóxicas. Este contacto con contaminantes tóxicos puede darse durante procesos de producción, distribución o utilización de productos como medicamentos, alimentos, productos de limpieza, insecticidas, pesticidas, formulaciones industriales y artículos para el hogar, o bien cuando éstos son desechados al ambiente. Los casos de exposición a un solo producto tóxico son raros, y pueden presentarse debido a la actividad laboral o descubrirse en estudios con animales de laboratorio, aunque prácticamente no se observan en animales de vida silvestre. Actualmente se sabe que la mayoría de los seres vivos residen en áreas donde la contaminación ambiental es superior a los límites establecidos como saludables (Agency for toxic substances and disease registry, 2002). Diferentes organizaciones dedicadas a la protección e investigación en materia de salud y del ambiente, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia Estadounidense de Protección del Ambiente (EPA) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (AIIC) han estimado que millones de personas y animales están expuestos a niveles elevados de compuestos tóxicos y que éstos pueden estar presentes en el ambiente de cielo abierto, en el agua, en el suelo, en el interior de las casas o en el lugar de trabajo de muchas personas. Como es de suponer, el tipo de compuestos tóxicos presentes y su concentración en el ambiente dependerán estrechamente del nivel de desarrollo industrial de cada país, de la actividad industrial predominante y de las medidas de protección al ambiente que tenga (Agency for toxic substances and disease registry, 2002).

### 2.1.1 Contaminación del suelo, aire y agua

Contaminación del suelo: es la incorporación al suelo de materias extrañas, como basura, desechos tóxicos, productos químicos, y desechos industriales. La contaminación del suelo produce un desequilibrio físico, químico y biológico que afecta negativamente las plantas, animales y humanos.

Contaminación del aire: es la adición dañina a la atmósfera de gases tóxicos que afectan el normal desarrollo de plantas, animales y que afectan negativamente la salud de los humanos.

Contaminación del agua: es la incorporación al agua de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales, y de otros tipos o aguas residuales. Estas materias deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para los usos pretendidos (Enkerlin, 1997)

## 2.1.2 Contaminación del agua por metales pesados

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta. Como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al medio ambiente. A pesar de todo en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes (Reyes et al., 2006).

Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que más afecta al medio ambiente es el de los metales pesados. Estos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos. Aunque en este grupo se incluyen

elementos esenciales para el crecimiento, reproducción y/o supervivencia de los organismos vivos, otros muchos pueden causar graves problemas (Reyes *et al.*, 2006).

Para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos físico-químicos, y los de mayor auge en la actualidad los siguientes: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción (Volesky, 2003). Estos, aunque efectivos presentan varias desventajas cuando son aplicados a efluentes industriales constituidos por soluciones metálicas diluidas, entre las cuales podemos mencionar los costos de energía, consumo de productos químicos y muchas más (Reyes et al., 2006).

## 2.1.3 La contaminación por metales pesados en Sonora

La contaminación del agua por metales pesados en el estado de Sonora es hoy en día un tema de gran importancia para las autoridades encargadas de la protección del medio ambiente así como también para la sociedad sonorense, como es bien sabido, el estado de Sonora es uno de los estados con mayor actividad minera del territorio mexicano es por ello que el estudio y análisis de los sistemas acuáticos, principalmente los ríos cercanos a las industrias mineras son el principal centro de investigación para detectar altas concentraciones de metales pesados y de esta manera buscar soluciones que disminuyan los altos niveles de estos iones metálicos en las corrientes de aguas.

## 2.2 Metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para los seres humanos.

El termino "metal pesado" no está bien definido. A veces se emplea el criterio de densidad. Por ejemplo, metales de densidad mayor que 4.5 g/cm³, pero los

valores en la bibliografía pueden ir desde 4 g/cm³ hasta 7 g/cm³. Otros criterios empleados son el número atómico y el peso atómico. Además, el termino siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, aunque en este caso también se emplea el termino "elemento tóxico" o "metal tóxico" (Pérez, 2011).

Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de "metales pesados" (Pérez, 2011).

El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados, es que aun cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), calcio (Ca), vanadio (V), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), niquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn) y molibdeno (Mo), se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Wood, 1974).

## 2.2.1 Efecto de los metales pesados en el cuerpo humano

Es bien conocido que muchos componentes inorgánicos son beneficiosos para la salud del ser humano, pero una concentración elevada de éstos, casi siempre es perjudicial, sobre todo cuando sobrepasan determinados niveles. Un caso especial son los ya mencionados metales pesados. La más mínima concentración de estos elementos es perjudicial para la salud humana.

A continuación se presenta el efecto que tienen este grupo de metales en el cuerpo humano cuando se presentan en altas concentraciones, ejemplos de ellos son:

Mercurio: En intoxicaciones crónicas y a dosis bajas produce debilidad, pérdida de peso, diarrea, inflamación de encías, fatiga, sabor metálico, insomnio, e indigestión. En intoxicaciones crónicas y a dosis altas produce: irritabilidad, alucinaciones, llanto, excitabilidad, depresiones, tristeza, psicosis, crisis. En casos de exposición a altas dosis en forma oral, colapsa el aparato digestivo, siendo mortal en horas (Pérez, 2011).

Plomo: Síntomas principales: fatiga, dolores de cabeza, dolores óseos, dolores abdominales, trastornos del sueño, dolores musculares, impotencia, trastornos de conducta, y otros. Síntomas avanzados: anemia, cólicos intestinales, náuseas y vómitos, enfermedad renal, impotencia sexual, delirio, esterilidad, daños al feto, hipertensión arterial, estreñimiento agudo, afectación de los nervios, enfermedad ósea, problemas de cáncer y muerte (Pérez, 2011).

Cobre: El cobre es una sustancia esencial a la vida humana, pero en altas dosis puede causar anemia, daño del hígado y del riñón, y la irritación del estómago e intestino (Pérez, 2011).

Zinc: Los síntomas incluyen nauseas, vómitos, diarreas, cólicos y fiebre, y en la mayor parte de los casos estos síntomas se dan tras consumos de 4-8 g de zinc. Los consumos de 2 gr de sulfato de cinc provocan toxicidad aguda que provocan dolores de estómago y vómitos (Pérez, 2011).

## 2.2.2 Origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente (Cañizares, 2000).

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

- a) La vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales) (Platt, 2011).
- b) La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales (Platt, 2011).
- c) La vía directa, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales (Platt, 2011).

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos (Manzanares & Lozano, 2007).

## 2.3 Tecnología aplicada para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas

Las tecnologías que pueden ser utilizadas para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas son:

Precipitación: La precipitación de los metales se logra mediante la adición de coagulantes como alumbre, sales de calcio, hierro y otros polímeros orgánicos (Platt, 2011). La precipitación presenta grande ventajas, algunas de ellas son simplicidad de operación, alto nivel de eliminación de metales pesados y bajo costo de operación, sin embargo tiene también sus desventajas como por ejemplo la presencia de agentes orgánicos que disminuye su rendimiento, no es un proceso selectivo, generan lodos con alto costo de tratamiento y se

necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente (Reyes et al., 2006).

Intercambio Iónico: En este proceso, los iones metálicos de soluciones diluidas se intercambian con los iones en poder de las fuerzas electrostáticas de la resina de intercambio (Platt, 2011). Las ventajas que presenta este tratamiento son, posible eliminación de metales a muy bajas concentraciones, presentan alta selectividad y es posible la recuperación de los metales por electrolisis y algunas de las desventajas que presenta este tipo de tratamiento son las siguientes, la presencia de calcio, sodio, magnesio disminuye su rendimiento, posible competencia entre metales pesados y otros cationes, la solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión (Reyes et al., 2006).

Ósmosis Inversa: Se trata de un proceso en que los metales pesados están separados por una membrana semi-permeable a una presión mayor que la presión osmótica causada por los sólidos disueltos en las aguas residuales (Platt, 2011). Las ventajas de este proceso es que presenta altos niveles de remoción, es un proceso fácilmente automatizado, no se presenta cambio en la composición química de las aguas residuales y la recuperación de metales pesados es posible, de la misma manera este proceso presenta algunas desventajas como por ejemplo bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas, requiere de presiones muy altas para su funcionamiento y requiere de mantenimiento frecuente para evita saturación de la membrana (Reyes et al., 2006).

Adsorción: El proceso de adsorción se basa principalmente en un medio adsorbente que tenga la afinidad hacia ciertos metales presentes en las aguas contaminadas (Platt, 2011). Las principales ventajas de este proceso es que es altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal, es fácil de operar, permite la fijación de otros cationes y el adsorbente puede ser regenerado,

entre sus desventajas podemos mencionar que la capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH, y es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado (Reyes *et al.*, 2006).

#### 2.3.1 Biorremed jación

Proceso que utiliza las habilidades catalíticas de los organismos vivos para degradar y transformar contaminantes tanto en ecosistemas terrestres como acuáticos, presenta un enorme potencial en la mitigación de la contaminación ambiental. La biorremediación se ha centrado en la explotación de la diversidad genética y versatilidad metabólica que caracteriza a las bacterias para transformar contaminantes en productos inocuos o, en su defecto, menos tóxicos, que pueden entonces integrarse en los ciclos biogeoquímicos naturales (Garbisu et al., 2002)

Básicamente los procesos de biorremediación pueden ser de tres tipos:

Degradación enzimática: Consiste en el empleo de enzimas en el sitio contaminado con el fin de degradar las sustancias nocivas. Dichas enzimas son previamente producidas en bacterias transformadas genéticamente. Esta aplicación de la biotecnología lleva décadas en el mercado y hoy las compañías biotecnológicas ofrecen las enzimas y los microorganismos genéticamente modificados para tal fin (Argenbio, 2007).

Remediación microbiana: Se refiere al uso de microorganismos directamente en el foco de la contaminación. Estos microorganismos pueden ya existir en ese sitio o pueden provenir de otros ecosistemas, en cuyo caso deben ser inoculados en el sitio contaminado (proceso de inoculación). Cuando no es necesario la inoculación de microorganismos, suelen administrarse más nutrientes con el fin de acelerar el proceso. Los metales pesados como uranio, cadmio y mercurio no son biodegradables, pero las bacterias pueden concentrarlos de tal manera para que sean eliminados más fácilmente (Argenbio, 2007).

Fitorremediación: La fitorremediación es el uso de plantas para limpiar ambientes contaminados. Aunque se encuentra en desarrollo, constituye una estrategia muy interesante, debido a la capacidad que tienen algunas especies vegetales de absorber, acumular y/o tolerar altas concentraciones de contaminantes como metales pesados, compuestos orgánicos y radioactivos. Las ventajas que ofrece la fitorremediación frente a los procesos descritos anteriormente son el bajo costo y la rapidez con que puede llevarse a cabo ciertos procesos degradativos (Argenbio, 2007).

#### 2.4 Relación de las bacterias con los metales pesados

Una de las estrategias que usan las bacterias para tolerar la presencia de los metales pesados es, precisamente, su capacidad para transformar algunos metales en formas menos toxicas. Desde luego que los microorganismos no transforman un metal en otro. Las bacterias, sin embargo, aprovechan que algunos metales existen en distintas formas, o especies químicas, y convierten unas en otras. Los metales pueden presentarse en una forma ionizada, con carga eléctrica, o bien pueden estar en su forma metálica, sin carga. Por ejemplo, la plata (Ag) o el cobre (Cu) pueden existir en la naturaleza como iones con carga positiva, o como las formas metálicas carentes de carga. Las formas cargadas como es de esperar son mucho más toxicas, por ser más reactivas cuando se encuentran en el interior de las células. Por el contrario, las especies metálicas son menos nocivas y con frecuencia totalmente inocuas (Cervantes, 2006).

Muchas bacterias son capaces de llevar a cabo la transformación de los metales cargados a sus formas metálicas (proceso químico conocido como reducción). Otras especies bacterianas pueden llevar a cabo transformaciones químicas de diversos elementos como cobre, plata o cromo, hacia formas menos dañinas, defendiéndose así de sus efectos perjudiciales (Cervantes, 2006).

#### 2.4.1 Uso de los microorganismos como biosorbentes

A partir de la década de los ochenta se empezaron a demostrar las capacidades que tienen varios microorganismos para remover grandes cantidades de metales pesados de efluentes líquidos. Estas capacidades han sido estudiadas con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamientos que puedan remplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamiento convencionales (Wase J, 1997).

El proceso de biosorción puede ser definido como la captación de contaminantes (metales pesados en este caso) desde una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos (Cañizares, 2000).

Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

Bioacumulación: Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de bioacumulación al interior de las células de biomasa vivas (Figura 1).

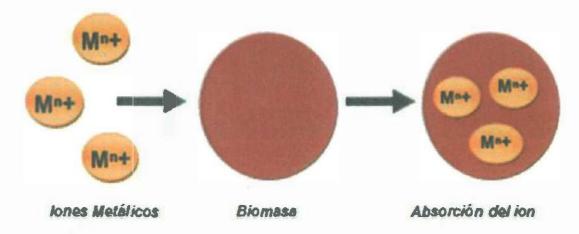


Figura 1. Bioacumulación de Metales Pesados

**Bioadsorción.** Basada en la adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática (Figura 2).

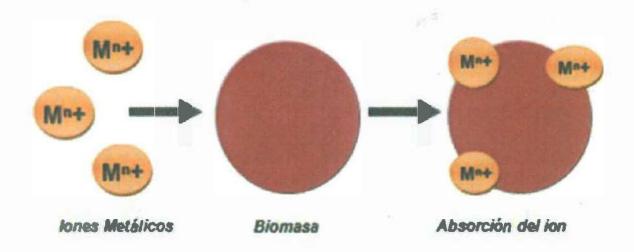


Figura 2. Bioadsorción de Metales Pesados

#### 2.4.2 Características de la bacteria Escherichia Coli

La Escherichia coli es un habitante común de la parte baja del tracto intestinal del hombre y de animales de sangre caliente. Es un organismo facultativamente anaerobio. Cuenta con dos tipos de sistemas metabólicos respiratorio y fermentativo. Estas cepas tienen una función muy útil en el cuerpo suprimiendo el crecimiento de bacterias dañinas y sintetizando apreciables cantidades de vitaminas. Es un bacilo Gram negativo en forma de varilla que no forma esporas. Fermenta azúcares simples como glucosa para formar ácido láctico, acético y fórmico (Bergey, 1994).

Esta bacteria cuando crece en medio líquido produce un enturbiamiento difuso; pero si se desarrolla en condiciones subóptimas, puede formar largas cadenas filamentosas. Muchas cepas poseen flagelos y son móviles. En agar las colonias de cepas lisas (S) son brillantes convexas e incoloras pero cuando tales cepas se resiembran repetidamente en medios 20 artificiales se vuelven rugosas (R) y determinan la formación de colonias mates y granujientas. Las variantes capsuladas producen colonias mucoides, en especial cuando se incuban a bajas temperaturas y crecen en un medio pobre en nitrógeno y fósforo, pero rico en carbohidratos. Algunas cepas son hemolíticas, y en medios sólidos despiden un olor fétido característico (Davis et al., 1975).

La condición optima de crecimiento de la *Escherichia coli* es de 37°C. El pH óptimo para su crecimiento es de 6.0 a 8.0. Sin embargo, su crecimiento se puede dar desde un pH de 4.3 hasta 9 ó 10 (Basel *et al.*, 1983). Dado a los buenos resultados de crecimiento en medio ácido Monge *et al.* (2008) reportan como un buen biosorbente de metales pesados.

## 2.5 Relación de parámetros termodinámicos en la bioadsorción

La bioadsorción se ve afectada por diversos factores, entre los que se encuentran la concentración inicial del ión a remover, la relación masa de la biomasa/volumen de solución, el pH de la solución y la temperatura, siendo esta última la que proporciona datos para calcular los parámetros termodinámicos del proceso, los cuales son útiles para conocer su naturaleza y ayudan a entender el tipo de interacciones que ocurren entre la biomasa y el ion adsorbido.

El signo del cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) de un proceso es muy importante. Cuando la tendencia impulsora de una reacción va de izquierda a derecha se emite energía en la reacción y el signo de  $\Delta G$  es negativo. Un signo menos denota, por esa razón que la reacción procede espontáneamente.

Cuando la tendencia es de derecha a izquierda, sin embargo, un trabajo neto equivalente a  $\Delta G$  tiene que ser absorbido a fin de que la reacción proceda en la manera indicada y entonces  $\Delta G$  es positivo. Este signo significa que la reacción en la dirección dada no es espontánea (Marón & Pruttón, 1993).

Para obtener el valor de  $\Delta G$  se utiliza la ecuación 1.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$
 (Ecuación 1)

Dónde:

K= Constante de equilibrio del sistema en (L/g).

R= Constante Universal de los gases (8.314 x  $10^{-3} \frac{kJ}{mol K}$ ).

T= Temperatura del proceso en (K).

El cálculo de la constante de equilibrio (K) se obtiene mediante la ecuación 2.

$$K = \frac{\mathbf{q}}{\mathbf{C}\mathbf{f}}$$
 (Ecuación 2)

Dónde:

q= Es la capacidad de adsorción (mg/g)

Cf= Concentración Final de ion en solución (mg/L)

Los cambios de entalpia  $\Delta H^{\circ}$  (KJ/mol) y de entropía  $\Delta S^{\circ}$  (J/mol K) se obtienen utilizando la pendiente y la intersección de una grafica de InK vs 1/T respectivamente de acuerdo a la ecuación 3.

$$ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$
 (Ecuación 3)

## 2.6 Relación de los metales pesados con diferentes tecnologías

Los avances tecnológicos para el abatimiento de la contaminación por metales tóxicos consisten en el uso selectivo y en el mejoramiento de estos procesos naturales para el tratamiento de residuos particulares. Los procesos por los cuales los organismos interactúan con los metales tóxicos son muy diversos. Sin embargo, existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos líquidos que contienen tales tóxicos: la biosorción; la precipitación extracelular y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas, derivadas de células microbianas. Estos procesos no son excluyentes y pueden involucrar fenómenos fisicoquímicos y biológicos. Las tecnologías que utilizan estos procesos se encuentran actualmente en uso para controlar la contaminación de diversas fuentes, incluyendo las actividades de fundición y de minería. (Cañizares, 2000).

El uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones diluídas tíene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo (Hutchins, 1986). Los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su postefior reutilización. Además, el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación. Los microorganismos y sus productos pueden ser bioacumuladores muy eficientes de metales solubles y particulados, especialmente a partir de concentraciones externas diluidas, por esto las tecnologías basadas en los microorganismos ofrecen una alternativa o ayudan a las técnicas convencionales para la eliminación/recuperación de metales. Muchos metales pesados son esenciales para el crecimiento y el metabolismo microbiano en bajas concentraciones, como: Cu, Zn, Mn, mientras que a otros no se les conoce función biológica, como: Au, Ag, Pb, Cd. Una característica de estos metales y de elementos relacionados es que pueden ser altamente tóxicos para las células vivas (Gadd, 1978). Por lo tanto, si se considera el uso de células

vivas para un sistema de eliminación de metales, la toxicidad puede conducir a un envenenamiento e inactivación. El uso de biomasa muerta o productos derivados de ella elimina el problema de la toxicidad, no solo de la provocada por metales disueltos, sino también por condiciones adversas de operación, además del componente económico de mantenimiento incluyendo el suplemento de nutrientes. Sin embargo, las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales como el transporte, la formación de complejos extracelulares y la precipitación.

Es importante mencionar que en biosorciones donde se utiliza biomasa bacteriana los datos experimentales no se pueden comparar directamente debido a las diferencias en las condiciones experimentales (pH, temperatura, tiempo de equilibrio y dosificación de biomasa). Sin embargo, los resultados proporcionan información básica para poder evaluar la utilización de biomasa bacteriana para la captación de iones metálicos (Volesky, 2003).

En la Tabla 1 se presenta una comparación de las ventajas y desventajas de la bioadsorción de metales pesados al utilizar células inertes o células vivas.

Tabla 1. Comparación de la biosorción de metales pesados por células inertes o células vivas

Adsorción por biomasa inerte immovilizada	Incorporación por células vivas inmovilizadas
Ven	tajas
<ol> <li>Independiente del crecimiento, biomasa muerta, no sujeto a las limitaciones de toxicidad. No necesita de nutrientes en la adución de alimentación, de disposición de nutrientes, ni pro- ductos metabólicos.</li> </ol>	Aunque cada célula puede llegar a saturarse, el sistema se auto-restablece debido al crecimiento.
<ol><li>Los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas.</li></ol>	Los metales se depositan en un estado químico alterado y menos sensible a la desorción espontánea.
3. La selección de la técnica de inmovilización no está goberna- da por limitaciones de toxicidad o inactivación térmica.	<ol> <li>La actividad metabólica puede ser la única forma económica de lograr cambios en estado de valencia o degradar compues- tos organometálicos; se pueden utilizar sistemas multienzimá- ticos.</li> </ol>
<ol> <li>Son muy rápidos y eficientes en la remoción de metales; la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.</li> </ol>	4. Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética, debido a que ésta es una propiedad microbiana más que un producto bajo explotación.
5. Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados.	<ol> <li>Se pueden emplear dos o más organismos de una manera si nérgica.</li> </ol>
Desve	entajas
tal están ocupados, es necesario remover el metal antes de uti- lizarse nuevamente, sin importar su valor.	metales.
2. El secuestro por adsorción es sensible al pH.	Es necesario alimentar los flujos bajo condiciones fisiológica mente permisibles.
3. El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, e.g. para dar formas menos solubles.	3. Se necesitan nutrientes para el crecimiento.
<ol> <li>Las especies organometálicas no son susceptibles de degrada- ción.</li> </ol>	La disposición de los productos metabólicos y los nutrientes del crecimiento no consumidos.
5. El mejoramiento de estos procesos biológicos es limitado ya que las células no efectúan un metabolismo; la producción de agentes adsorbentes ocurre durante la etapa de precrecimiento.	<ol> <li>Los productos metabólicos pueden formarcomplejos con los metales, impidiendo la precipitación.</li> <li>La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que pueden formar uniones intraochilares.</li> <li>El modelamiento de un sistema no definido representa grandes dificultades maternáticas.</li> </ol>

## III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología que se realizó se muestra en el diagrama de flujo que se presenta en la Figura 3

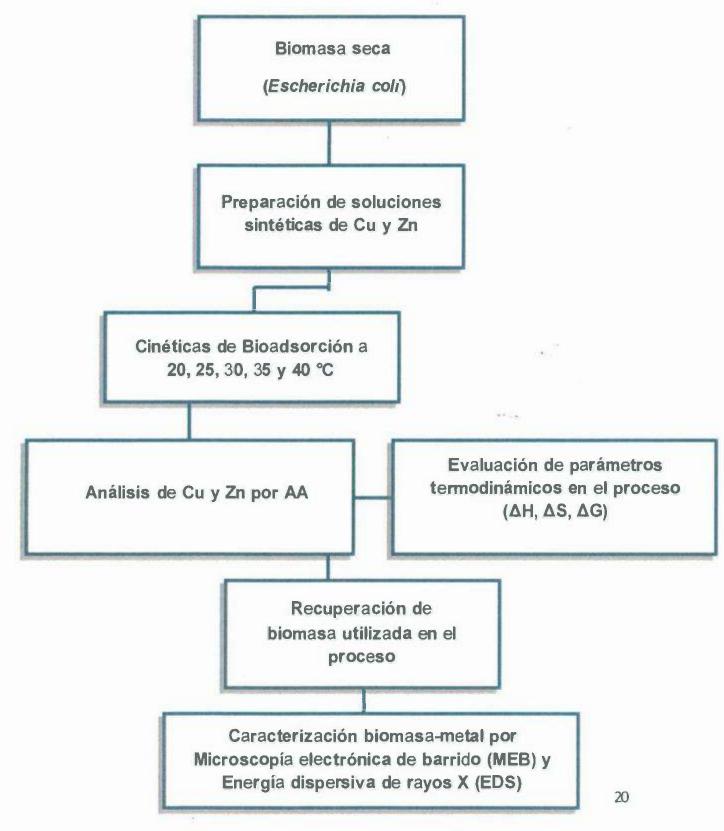


Figura 3. Diagrama de Flujo de la Metodología

## 3.1 Preparación de las soluciones sintéticas de cobre y zinc

La preparación de las soluciones sintéticas de Cu y de Zn se realizó a partir de CuSO4(5H2O) y ZnSO4(7H2O) aplicando una relación de concentración volumen y de esta manera se obtuvieron las soluciones stock de 1000 mg/L tanto para el cobre como para el zinc y a partir de estas se prepararon las soluciones sintéticas de 20 y 50 mg/L respectivamente con las cuales posteriormente se llevó a cabo el proceso de bioadsorción.

### 3.2 Cinética de bioadsorción en sistema en lote a diferentes temperaturas

Para llevar a cabo la cinética de bioadsorción en sistema por lote se tomaron primeramente 5 matraces volumétricos de vidrio de 100 mL, se le agregaron 2 mL de las solución sintética de cobre y a los matraces etiquetados con zinc se le agregaron 5 mL de la solución sintética de zinc, después a cada uno de los matraces incluyendo el etiquetado con la leyenda blanco se les agregó agua desionizada hasta 75 mL de su capacidad, posteriormente se tomaron 5 vasos de precipitado de 100 mL y se ajustó el pH utilizando hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCI) 0.1 y 0.5 M respectivamente hasta obtener un pH de 5.

Seguidamente a cada uno de los matraces se les agrego 0.01 g de biomasa seca de Escherichia *coli* y los matraces fueron colocados en una incubadora con agitación (C76 New Brunswick Scientific) a 100 rpm y a la temperatura correspondiente (20, 25, 30, 35, 40 °C).

Para conocer la concentración de Cu y Zn que la biomasa seca de *Escherichia coli* adsorbió se tomaron alicuotas de 5 mL cada 20 minutos durante un periodo de 180 minutos, y se analizaron las soluciones por medio de espectrofotometría de absorción ató mica (Espectrofotómetro Analyst 400).

## 3.3 Evaluación de los parámetros termodinámicos en el proceso de biosorción ( $\Delta H$ , $\Delta S$ , $\Delta G$ ).

Para la obtención de los parámetros termodinámicos fue necesario calcular la constante de equilibrio K (L/gr) del proceso, esta constante fue calculada para las diferentes temperaturas a las cuales se realizó el proceso de bioadsorción. Se determinó el valor de K utilizando la ecuación 4.

$$K = \frac{q}{cf}$$
 (Ecuación 4)

Dónde:

q= Es la capacidad de adsorción (mg/g)

Cf= Concentración final de ion en solución (mg/L)

La capacidad de adsorción es determinada utilizando la ecuación 5.

$$q = \frac{(Ci - Cf)V}{m}$$
 (Ecuación 5)

Dónde:

Ci= Concentración inicial del ion en solución (mg/L)

Cf= Concentración final de ion en solución (mg/L)

V= Es el Volumen final que hay de solución en el proceso (L)

m= Cantidad de biomasa utilizada en el proceso (g)

Después de calcular el valor de K de cada proceso de bioadsorción llevado a cabo a las diferentes temperaturas, se calculo de igual manera el cambio de la energía libre  $\Delta G$  utilizando la ecuación 6.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

(Ecuación 6)

Dónde:

K= Constante de equilibrio del sistema en (L/g).

R= Constante universal de los gases (8.314 x  $10^{-3} \frac{kJ}{mol K}$ ).

T= Temperatura del proceso en (K).

Los cambios de entalpia ΔH° (KJ/mol) y de entropía ΔS° (J/mol °K) se obtuvieron utilizando la pendiente y la intersección de una grafica de lnK vs 1/T respectivamente de acuerdo a la ecuación 7.

$$lnK = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$
 (Ecuación 7)

Dónde:

K= Constante de equilibrio del sistema en (L/g).

ΔS= Cambio de entropía del proceso (J/mol °K)

ΔH= Cambio de entalpia del proceso (KJ/mol)

R= Constante universal de los gases  $(8.314 \times 10^{-3} \frac{kJ}{mol K})$ .

T= Temperatura del proceso en (°K).

Donde por conocimientos matemáticos se deduce que esta ecuación es igual a la ecuación de una recta por lo tanto:

$$m = \frac{-\Delta H^{o}}{R}$$
 (Ecuación 8)

Dónde:

m= Pendiente de la recta

ΔH= Cambio de entalpia del proceso (KJ/mol)

R=Constante universal de los gases  $(8.314x10^{-3} \frac{kj}{mel \ K})$ 

3.4 Caracterización del sistema biomasa-metal del proceso de bioadsorción por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).

Para poder realizar la caracterización del sistema biomasa-metal fue necesario llevar a cabo la recuperación de la biomasa utilizada en el proceso de bioadsorción, esto se realizó centrifugando varias veces el resto de la solución que se utilizó en cada una de las cinéticas realizadas hasta lograr obtener la mayor cantidad posible de biomasa recuperada y la cual contiene los iones metálicos adsorbidos en el proceso, después de la recuperación de la biomasa esta fue sometida a un proceso de secado durante un periodo de 3 a 4 horas en un secador a una temperatura aproximadamente de 80 °C y después se colocaron en un desecador para su posterior análisis por MEB (Modelo PEMTRON SS 300) y EDS (Modelo Broker).

2. 160099

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos sobre el efecto de la temperatura en la bioadsorción de cobre y zinc utilizando biomasa seca de *Escherichia coli*.

- 1. Bioadsorción del cobre y zinc con biomasa seca a diferentes temperaturas. (sección 4.1).
- Análisis de los parámetros termodinámicos del proceso de bioadsorción para las diferentes temperaturas (sección 4.2).
- Caracterización del sistema biomasa-metal por microscopia electrónica de barrido (MEB) y energía dispersiva de rayos X (EDS) (sección 4.3).

El análisis de las muestras de cada cinética realizada para cada temperatura 20, 25, 30, 35 y 40 °C en un periodo de tiempo de 180 minutos. Se pudo observar que después de este tiempo la concentración del ion metálico tanto del cobre como del zinc tiende a mantenerse aproximadamente constante en la solución.

## 4.1 Bioadsorción del cobre y zinc con biomasa seca a diferentes temperaturas

En la Figura 4 se observa el porcentaje de bioadsorción del cobre y en la Figura 5 se observa el porcentaje de bioadsorción del zinc con biomasa seca *Escherichia coli* para cada temperatura a las cuales se realizó el proceso.

En ella se puede observar como este aumenta conforme el tiempo, el mayor porcentaje de biosorción de Cu y Zn se presenta a la temperatura de 30 °C con 45 y 41 % de biosorción respectivamente.

Sáenz et al., (2013), reportan la mayor bioadsorción de metales pesados con biomasa seca de alga *Padina sp*, a la misma temperatura que en este estudio se obtuvo.

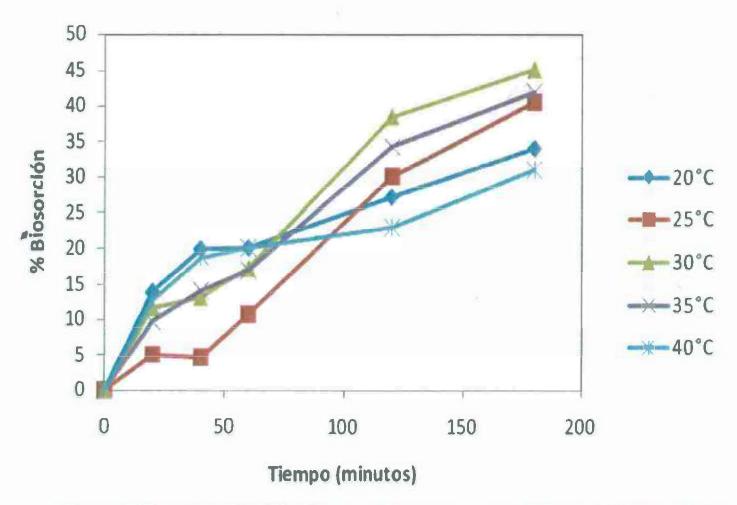


Figura 4. Bioadsorción del cobre con biomasa seca a diferentes temperaturas.

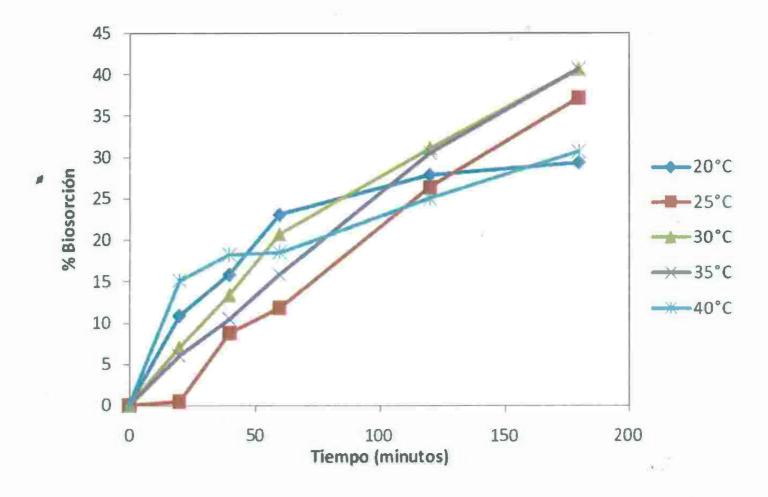


Figura 5. Bioadsorción del zinc con biomasa seca a diferentes temperaturas.

Se puede entonces establecer que la temperatura óptima para llevar a cabo la biosorción de metales pesados como el cobre y el zinc con biomasa seca de *Escherichia coli* es de 30 °C ya que se comprobó que es a esta temperatura se logra obtener el mayor porcentaje de biosorción del ion metálico presente en la solución.

- 4.2 Análisis de los parámetros termodinámicos del proceso de bioadsorción para las diferentes temperaturas.
- Los valores de ΔG que se obtuvieron dieron negativos por lo tanto la reacción para este proceso procede espontáneamente durante la bioadsorción de cobre y zinc como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de energía libre (ΔG) para las diferentes temperaturas del proceso

METAL	ΔG° (KJ/mol K)				
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
Cu	-3.1260	-3.4892	-4.0254	-3.7600	-2.9830
Zn	-2.5997	-3.1373	-3.5634	-3.6148	-2. 9416

Sáenz *et al.*, (2013), reporta para el proceso de bioadsorción de metales pesados con biomasa seca de alga *Padina sp*, que el proceso es espontáneo en el intervalo de 303.15 a 318.15 K

Los cambios de entalpia ΔH° (KJ/mol) y de entropía ΔS° (J/mol °K) se obtienen utilizando la pendiente y la intersección de una gráfica de lnK vs 1/T respectivamente de acuerdo a la ecuación 9.

$$l \ nK = \frac{\Delta S^{c}}{R} - \frac{\Delta H^{c}}{RT}$$
 (Ecuación 9)

En las Figura 6 y 7 se muestran las rectas trazadas al graficar lnK vs 1/T donde con el valor de la pendiente de cada una de las rectas se determina la entalpia (ΔH) del sistema del cobre y zinc respectivamente para estas temperaturas.

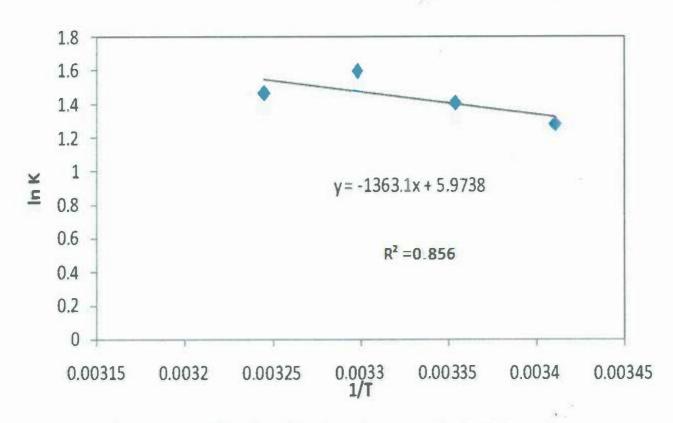


Figura 6. Sistema de bioadsorción de cobre con *Eschericha coli* seca a diferentes temperaturas.

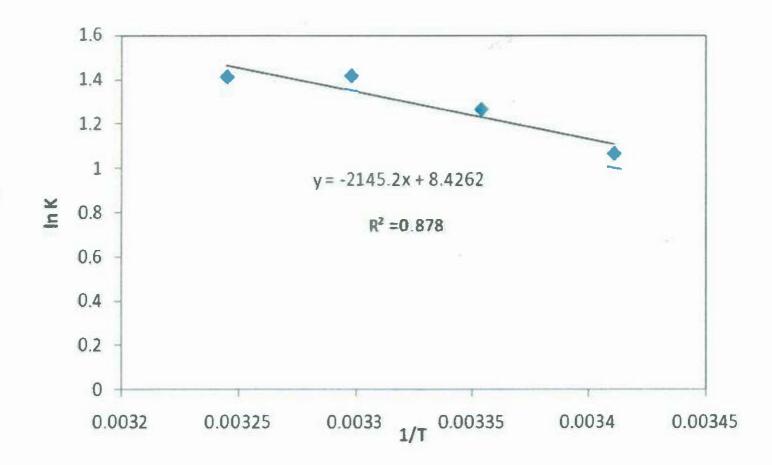


Figura 7.- Sistema de bioadsorción de zinc con *Eschericha coli* seca a diferentes temperaturas.

El valor de  $\Delta S$  es positivo tanto para el cobre como para el zinc, indicando que existe una mayor aleatoriedad en las cercanías de la pared del adsorbente y que existe una buena afinidad hacia el ión por parte de la biomasa. Si por el contrario se hubieran obtenido valores negativos para  $\Delta S$  la aleatoriedad de los iones metálicos hubiera sido mayor en la solución que cerca de las paredes del adsorbente. Se puede observar también que el valor de  $\Delta S$  es mayor para el Zn por lo tanto la biomasa presenta más afinidad para este ión metálico en este proceso realizado (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de ΔS del proceso de biosorción.

METAL	ΔS°
	(J/mol K)
Cu	49.6661
Zn	70.0554

Los valores de ΔH en la bioadsorción de cobre y zinc que se realizó fueron valores positivos, por lo que el proceso es de naturaleza endotérmica, sugiriendo que la bioadsorción de estos metales se llevó a cabo principalmente por quimisorción (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de ΔH del proceso de Biosorción.

METAL	ΔH° (KJ/mol)
Cu	11.3328
Zn	17.8351

Sáenz *et al.*, (2013), reporta para el proceso de bioadsorción de metales pesados con biomasa seca de alga *Padina sp*, es de naturaleza endotérmica y exotérmica.

## 4.3 Caracterización del sistema biomasa-metal por MEB y EDS

En la Figura 8a se muestra la fotomicrografía de la biomasa sin metal y 8b el EDS en donde se observa que no existe la presencia de cobre y zinc en la biomasa.

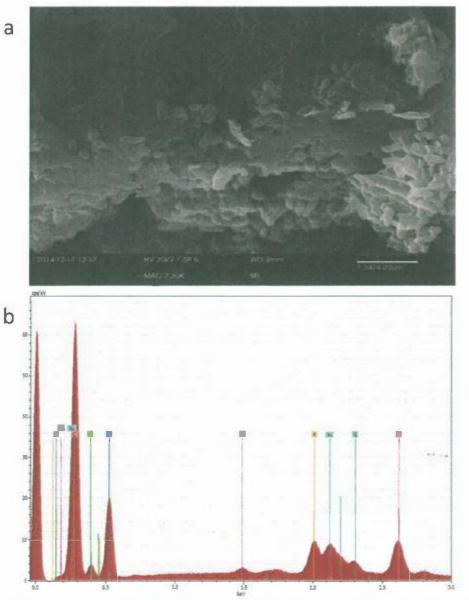


Figura 8.- Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-sin metal del proceso de bioadsorción.

En la Figura 9a se muestra la fotomicrografía de la biomasa con la presencia de iones metálicos de cobre y 9b el EDS en donde se demuestra que existe la presencia de cobre en la biomasa.

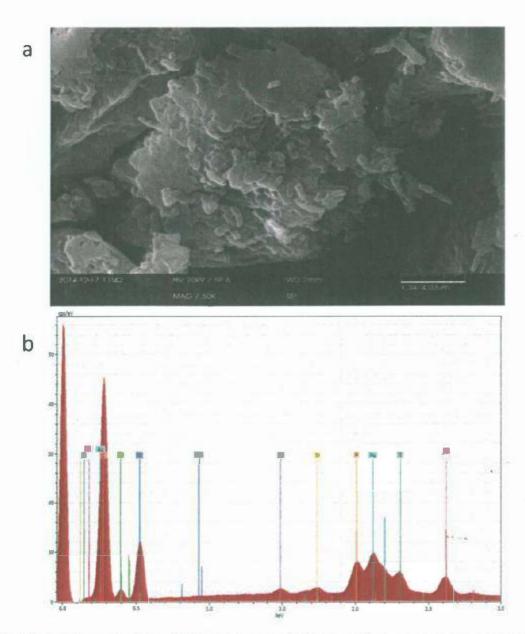


Figura 9.- Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-Cu del proceso de bioadsorción.

En la Figura 10a se muestra la fotomicrografía de la biomasa con la presencia de iones metálicos de zinc y 10b el EDS en donde se demuestra que existe la presencia de zinc en la biomasa.

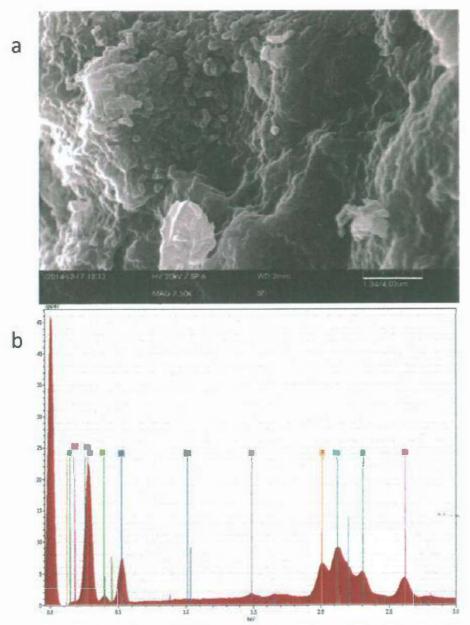


Figura 10.- Fotomicrografía y EDS representativas del sistema biomasa-Zn del proceso de bioadsorción.

Cervantes et al., (2016), reporta fotomicrografías de la cubierta de una célula bacteriana que ha capturado en sus superficie iones metálicos, en este estudio se muestran fotomicrografías de la biomasa con presencia de iones metálicos de cobre y zinc presentando aglomeraciones en su cubierta.

#### V. CONCLUSIONES

Al analizar los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la temperatura en la bioadsorción de Cu y Zn con biomasa seca *Escherichia coli* se llegó a las siguientes conclusiones:

El estudio termodinámico del proceso de bioadsorción que se realizó fue de gran utilidad para poder establecer las características específicas que establecen la eficiencia del proceso ya que al realizar el cálculo de ΔG se pudo determinar que el proceso se llevo a cabo de manera espontánea, así como también al determinar ΔH y ΔS se pudo concluir que el proceso es de naturaleza endotérmica y que la bioadsorción de los metales es llevada a cabo por quimisorción, como el valor de ΔS obtenido para el cobre y para el zinc es un valor positivo se concluyo que existe una buena afinidad hacia el ion metálico por parte de la biomasa y que existe una mayor aleatoriedad en las cercanías de la pared del adsorbente.

En este estudio se pudo observar que la temperatura óptima para llevar a cabo la bioadsorción de metales pesados como el cobre y el zinc con biomasa seca de *Escherichia coli* es de 30°C.

Además muestra que es un proceso de forma natural que beneficia al medio, ambiente debido a que los costos de energía serian mínimos y por lo tanto puede ser aplicado para solucionar muchos de los problemas que enfrentan las diferentes industrias en nuestro país debido a la contaminación por metales pesados en los sistemas acuáticos.

#### VI. RECOMENDACIONES

A través de estos estudios se puede llegar a las siguientes recomendaciones:

- Establecer experimentalmente las condiciones óptimas para realizar el proceso de bioadsorción de metales pesados en sistemas acuáticos.
- En el proceso de biosorción utilizar bacterias que presenten gran afinidad hacia los iones metálicos.
- Realizar el proceso de biosorción a temperatura ambiente para reducir lo más posible los costos de energía y solucionar problemas de contaminación de una manera más sustentable.

Gadd, G., (1978). Microorganisms and heavy metal toxicity. Microbial Ecol. 4:303-317.

Garbisu, C., Amézaga, I. y Alkorta, I. (2002). Biorremediación y Ecología. Ecosistemas 2002/3 (URL: http://www.aeet.org/ecosistemas/023/opinion1.htm).

Hutchins, S., Davidson, J. (1986). Microorganisms in reclamation of metals. Annu. Rev. Microbiol. 40:311-336.

Manzanares, M., & Lozano, P. (2007). Desarrollo y optimización de un sistema automático de monitorización del proceso de biosorción del ion cobre (II) en raspo de uva. 17,18.

Marón & Pruttón., (1993). Fundamentos de fisicoquímica; La energía libre y el equilibrio, (Pág. 200-209) Instituto tecnológico Case.

Monge, O., Valenzuela, J., Acedo, E., Certucha, M., & Almendáriz, J. (2008). Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Rev. Int. Contam. Ambient*.

Pérez, R. (2011). Efecto de los metales pesados en el medioambiente y la salud humana. Departamento de Geología. Universidad de Pinar del Río. "Hermanos Saíz Montes de Oca". Pinar del Río. Cuba.

Platt, L. (2011). Estudio de biosorción de metales pesados de un efluente de origen antropogénico utilizando *Escherichia coli*. Tesis Licenciatura, Universidad de Sonora.

Reyes, E., Cerino, F., Suárez, M. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Facultad de ciencias químicas, UANL. Vol. IX, No. 31.

Sáenz, A. (2013). Comportamiento Termodinamico de la biosorción de Pb, Cr, Cd, y Zn con *Padina sp.* Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. AMIDIQ. Sinaloa México.

Teran, D. (2014). Caracterización y aislamiento de *Escherichia Coli* para el proceso de biosorción de cu<sup>+2</sup> y zn<sup>+2</sup>. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. AMIDIQ. Jalisco México.

Volesky, B. (2003). Sorption AND Biosorption (pág. 103-114). Montreal, Canada.

Wase, J., Forester, C. "Biosorbents for Metal Ions", Ed. Taylor & Francis 3<sup>rd</sup> Edition. London (1997).

Wood, J. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 18, 1049-1052.