

Del 7 al 10 de mayo de 2019

**CENTRO UNIVERSITARIO
SANTA ANA
ALMENDRALEJO**



**XLI JORNADAS
DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA
TIERRA DE BARROS**

I Congreso Agroalimentario de Extremadura

**XLI Jornadas
de VITICULTURA Y ENOLOGÍA
de la Tierra de Barros
I Congreso Agroalimentario de Extremadura**

Edita:

Centro Universitario Santa Ana
C/ IX Marqués de la Encomienda, nº 2
Almendralejo
Tel. 924 661 689
<http://www.univsantana.com>

Ilustración de portada:

© Vito Cano.
Detalle del mural del mercado de abastos “Las mercedes”
Almendarlejo (Badajoz)

Diseño original:

Tecnigraf S.A.

Maquetación: Virginia Pedrero

ISBN: 84-7930-109-0

D.L.:

Imprime: Impresal

Potencial uso de residuos agroalimentarios en la eliminación de metales contaminantes para la mejora del medioambiente

DÍAZ-DE ALBA, M.I.

GESTOSO-ROJAS, J.A.

GRANADO-CASTRO, M.D.

GALINDO-RIAÑO, M.D.

CASANUEVA-MARENCO, M.J.

Departamento de Química Analítica. Instituto de Biomoléculas (INBIO), Facultad de Ciencias, CEI-MAR. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro, ES-11510 Puerto Real, Cádiz, España.

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado una revisión sobre la potencialidad de aplicación de materiales de bajo coste, especialmente aquellos obtenidos de residuos agroalimentarios, para su aplicación en la retirada de elementos metálicos de aguas contaminadas. Entre las ventajas principales del uso de dichos materiales destaca la no obtención de lodos químicos altamente peligrosos que aparecen tras la aplicación de la mayoría de métodos usados como alternativos. Además, se aumenta el valor de materiales que habían sido considerados como desechos. En esta revisión sistemática se describen los materiales estudiados y los porcentajes de recuperación metálica encontrados por diversos autores.

Palabras clave: residuos agroalimentarios, metales pesados, sorción, biorremediación.

ABSTRACT

In this work, a review about the potential application of low cost materials, especially those obtained from agro-food waste in the removal of metallic elements from contaminated water has been carried out. Among the immediate advantages associated with the use of these materials, the nonexistence of highly dangerous chemical sludge is one of the most remarkable, because these sludges appear in most of the methods used as alternatives. In addition, the value of materials that had been considered as waste is extended. In this systematic review, the studied materials and the percentages of metallic recovery found by various authors are described.

Keywords: agro-food waste, heavy metals, sorption, bioremediation.

INTRODUCCIÓN

Es bien conocida la problemática que genera la gestión, manipulación, almacenaje y/o eliminación de la ingente cantidad de residuos y subproductos agroindustriales generados en las múltiples etapas de los procesos productivos. Los altos costes de tratamiento de estos residuos, que deben ser asumidos por las mismas empresas generadoras, hacen que estos se conviertan en un problema no solo económico sino también ambiental ya que, en muchos casos, estos subproductos ni son posteriormente procesados ni almacenados para su reutilización.

Paradójicamente, estos residuos poseen de forma intrínseca un elevado potencial para ser aprovechados en diferentes procesos, entre los que podemos señalar la obtención de nuevos productos (como por ejemplo en la producción de alimentos para animales), reutilización como materia prima de biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás, biomasa energética) y, especialmente, su empleo en biorremediación, para recuperar condiciones ambientales que han sido alteradas, por ejemplo la retirada de colorantes, metales pesados e hidrocarburos de ecosistemas acuáticos.

Por otro lado, el crecimiento masivo de industrias ha producido un aumento progresivo de los vertidos de aguas residuales provenientes de las mismas y, por tanto, un deterioro en la calidad del agua. Las sustancias contaminantes suponen un peligro para la salud tanto humana como medioambiental. Entre ellas, destacan aquellas de origen orgánico, como hidrocarburos y pesticidas, e inorgánico, donde los metales pesados juegan un papel fundamental por su importancia y potencial peligrosidad.

Los metales pesados se caracterizan por sus elevados valores de densidad, peso atómico y número atómico (superiores a $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 44,956 y 20, respectivamente), quedando fuera de esta definición los elementos alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y actínidos. A su vez, se puede diferenciar entre elementos esenciales (entre los que se encuentran Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn y V), caracterizados por poseer alguna función biológica a concentraciones traza, y en no esenciales (como Cr, Cd, Hg, Pb, As y Sb), los cuales no cumplen ninguna función biológica conocida. Aunque los metales pesados están presentes en el agua de forma natural, estos suelen hallarse a niveles inferiores a $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A pesar de sus bajos niveles de concentración, poseen importantes implicaciones a nivel químico y biológico en los sistemas acuáticos naturales [Martorell, 2010]. Cuando están por encima de determinadas concentraciones, como ocurre en el caso de algunos vertidos, se vuelven perjudiciales tanto para el medio como para los seres vivos [Alomary y Belhadj, 2007], pudiendo afectar al metabolismo normal de un organismo, bien porque se unan a biomoléculas no específicas o porque provoquen daños oxidativos debido a su capacidad para catalizar reacciones de oxidoreducción. Esto puede acarrear una desactivación de reacciones enzimáticas esenciales, dañar las estructuras celulares o el ADN (mutagénesis). En humanos, exposiciones cortas a altos niveles de ciertos metales pueden causar síntomas de toxicidad aguda, mientras que exposiciones largas a niveles más bajos pueden provocar alergias o incluso cáncer [Berkowitz y col., 2008].

Ejemplos de metales con importancia toxicológica y ecotoxicológica son el mercurio, cromo, plomo, cadmio, níquel y cinc. Una vez emitidos al medio, estos se acumulan y concentran en el suelo y en los sedimentos, donde pueden permanecer cientos de años y afectar a los ecosistemas. Por tanto, resulta más factible controlar el problema desde el origen, la fuente de emisión, antes de que éstos lleguen al medioambiente.

En la actualidad, los métodos más usados para eliminar los metales pesados en aguas residuales son: precipitación química, filtración, coagulación, extracción con disolventes, electrólisis, separación por membrana, intercambio iónico y técnicas de sorción. Algunos de estos procesos pueden llegar a ser caros, dados los altos costes de operación y requerimientos energéticos, como es el caso de las resinas poliméricas, que son bastante eficientes, pero poco económicas. Por ejemplo, aunque el intercambio iónico es útil para una purificación eficaz de aguas, las resinas son caras debido a que su síntesis es compleja y se utilizan recursos fósiles como base para su preparación. Por otro lado, los tratamientos electroquímicos y los métodos de separación por membrana son relativamente costosos, ya sea por precisar de equipos sofisticados como por el alto gasto energético asociado a su funcionamiento.

En otros casos, como en la precipitación, se trata de métodos relativamente simples y económicos, aunque no siempre se consigue disminuir las concentraciones metálicas a los límites establecidos en la legislación, además de que en muchos casos se obtienen residuos difíciles de ser a su vez tratados y eliminados [Arslanoglu y col., 2007; Tejada-Tovar y col., 2015].

Los métodos de sorción son muy utilizados, aunque la regeneración de los sorbentes, como el carbón activo, encarece la metodología y limita sus aplicaciones a gran escala para la eliminación de metales y otras sustancias contaminantes en disolución. Surge así el interés por encontrar residuos de origen agroindustrial (cáscara de naranja, cáscara de limón, salvado de soja, etc.) que tengan capacidad sorbente hacia los contaminantes. Al tratarse de sustancias de desecho y con bajo valor en el mercado, el coste de uso de estos biomateriales será muy bajo [Babel y Kurniawan, 2003; Arslanoglu y col., 2007; Martín-Lara, 2008; Carrión, 2016], e insignificante comparado con las posibles alternativas, como por ejemplo el carbón activo y/o las resinas de intercambio iónico. Un sorbente ideal sería aquel que reuniera las siguientes ventajas de partida: obtención simple, gran selectividad y elevada capacidad de sorción.

El proceso denominado como sorción se refiere a la capacidad de ciertos materiales de unirse a aniones y cationes (como es el caso de los metales). Durante la sorción los metales se unen a los centros activos que se encuentran en la superficie de los materiales mediante mecanismos que, por lo general, suelen incluir adsorción física, adsorción por intercambio iónico, quelación, formación de complejos, microprecipitación o absorción. La sor-

ción también se puede definir como la transferencia de iones de una fase en disolución a una fase sólida. La adsorción es la forma más común de sorción involucrada en las tecnologías de limpieza “tradicionales”, pero a menos que esté claro qué proceso (absorción o adsorción) es el que se produce, la sorción es el término preferido y puede usarse para describir cualquier sistema donde haya un “sorbato” (por ejemplo, un átomo, una molécula, un ion molecular) que interactúa con un “sorbente” (es decir, una superficie sólida), dando lugar a una acumulación en la interfase “sorbato-sorbente” [Fomina y Gad, 2014].

Aunque la composición química final de los residuos agroindustriales puede depender tanto de la propia naturaleza de los mismos como de los procesos a los que han sido sometidos, los componentes básicos de los residuos agrícolas incluyen hemicelulosas y lignina, ambos en mayor porcentaje respecto al resto, además de lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidrocarburos y almidón, los cuales poseen gran variedad de grupos funcionales con una potencial capacidad de sorción de diversos contaminantes. El contenido medio suele oscilar entre 40-50% de celulosa, 20-30% de hemicelulosa, 20-25% de lignina y 1-5% de cenizas [Alslaibi y col., 2014]. Entre estos grupos son destacables los alcoholes, aldehídos, cetonas, carboxílicos, fenólicos y éteres, todos ellos con cierta capacidad para unirse a metales pesados mediante la donación de un par de electrones, formando complejos con los iones metálicos en disolución [Lü y col., 2010; Saval, 2012; Alonso y col., 2012]. Por otro lado, los residuos procedentes de frutas son especialmente ricos en compuestos fenólicos (pigmentos antocianicos de alta capacidad antioxidante). Además, los residuos de café y los de origen cítrico se caracterizan por su alto contenido en pectinas [Serrat y col., 2016].

La sorción con sorbentes biológicos es también conocida como biosorción y, como se ha señalado, puede emplearse en procesos de remediación con bajo coste y alta eficiencia, lo que permite la minimización de residuos químicos o biológicos [Cañizares-Villanueva, 2000; Pinzón-Bedoya, 2008]. Ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los biosorbentes. Estos sitios, que sirven como centros activos para la biosorción, se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, o sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural [Tapia, 2002; Cardona-Gutiérrez y col., 2013].

Las partículas de biomasa usadas como biosorbentes suelen ponerse directamente en contacto con las aguas contaminadas para luego ser retiradas o bien ser empaquetadas en columnas de biosorción, constituyendo éste uno de los sistemas más efectivos para la eliminación en continuo de metales pesados [Salas, 2010].

Como se ha mencionado, los biosorbentes provenientes de productos agroindustriales son capaces de sorber directamente el metal en forma iónica desde la disolución, pero en la mayoría de casos, previo a su uso, deben ser sometidos a tratamientos fisicoquímicos sencillos y de bajo coste, con el fin de mejorar su capacidad de sorción. Su capacidad de aplicabilidad en biorremediación estará ligada a la cantidad de metal presente en el agua residual que pueda retener y eliminar del medio [Tejada-Tovar y col., 2014].

Los estudios de los últimos años han permitido ampliar el conocimiento acerca de los mecanismos físico-químicos involucrados en los procesos de sorción. En general, la eficacia de éstos entre una fase líquida y un sólido sorbente depende de una serie de parámetros entre los que se incluyen aquellas propiedades del sorbente como son: área superficial, estructura de poros, química de la superficie, tamaño de partícula, etc., y propiedades relacionadas con el sorbato tales como: peso molecular, estructura, tamaño molecular, polaridad, etc. [Afroze y Sen, 2018]. Además, otros factores fisicoquímicos, entre los que se encuentran el pH de la disolución acuosa, la temperatura, el tiempo de contacto entre la disolución y el sorbente, la concentración inicial del sorbato en la disolución y la presencia o no de otros iones, también influyen. Un análisis de estos factores puede aportar gran información sobre los mecanismos que controlan la sorción y, por tanto, ser fundamentales a la hora de elegir el sorbente más idóneo.

En base a esto, la capacidad de biosorción que presentará una biomasa dependerá entonces tanto de la propia naturaleza de la biomasa como de las condiciones químicas o físicas que se dan durante el proceso de biosorción. Algunos ejemplos de estos factores son analizados en mayor profundidad a continuación:

La naturaleza del biosorbente: Puesto que, como se ha mencionado, la mayor o menor capacidad de biosorción de la biomasa depende de la cantidad de centros aniónicos que presente, para que puedan interactuar con los cationes metálicos, los residuos más eficaces suelen ser los que en su composición albergan una mayor cantidad de compuestos lignocelulósicos. Estos

compuestos se encuentran en las paredes celulares de las plantas y están formados por pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina [Tejada-Tovar y col., 2015]. En todos estos compuestos se pueden encontrar grupos hidroxilos y/o carboxilos, que son los principales encargados de la biosorción de los metales, pues actúan como centros aniónicos [Cid y col., 2018]. También es posible la modificación química del biosorbente para aumentar su rendimiento, como por ejemplo la obtención de carbón activado a base de biomasa obtenida de lodos y bagazo de caña de azúcar [Tao y col., 2015].

Los biosorbentes pueden estar vivos, como por ejemplo los microorganismos, algas u hongos, en cuyo caso se habla de procesos de bioacumulación (procesos que involucran células vivas); inertes o muertos, como las cáscaras de frutas, plantas o algas secas, tratándose en este caso de procesos de biosorción [Fomina y Gadd, 2014]. Existen algunas diferencias entre el empleo de unos u otros, aunque en general, los biosorbentes inertes o muertos necesitan un cuidado menor que los vivos, resultando más económicos y fáciles de usar. Tan solo es necesario realizarles algunos tratamientos previos para ser utilizados, mientras que con los vivos hay que tener un cuidado permanente durante todo el proceso de aplicación de la biomasa.

La temperatura: La temperatura generalmente incrementa la actividad de la carga superficial activa y la energía cinética del biosorbente, mejorando de esta manera la eliminación de iones metálicos por biosorción. Sin embargo, someter al biosorbente a altas temperaturas puede provocar cambios en su estructura y textura, pudiendo producir una disminución de su capacidad de biosorción [Fomina y Gad, 2014].

Por otro lado, en función del mecanismo que tenga lugar durante la biosorción, la cinética del proceso depende en mayor o menor grado de la temperatura. Así, cuando tienen lugar procesos químicos durante la biosorción, en la mayoría de los casos la cinética es más rápida y menos dependiente que cuando tienen lugar procesos físicos [Fomina y Gad, 2014].

Valor del pH de la fase acuosa a descontaminar: El valor de pH de la fase acuosa está estrechamente relacionado con la carga que presenta el biosorbente en su superficie, ya que la carga superficial es el resultado de la adsorción de los iones H^+ y OH^- . Al valor de pH de la disolución para el cual la carga de los centros con carga positiva es igual a los centros con carga negativa se le denomina punto de carga cero (pHpzc). Cuando el pH se encuentra por encima de este valor, el biosorbente está cargado negativamente pudiendo

interactuar mejor con las especies positivas, como por ejemplo los cationes metálicos, mientras que cuando se encuentra por debajo está cargado positivamente, repeliendo los cationes metálicos [Kapnisti y col., 2018].

La presencia de otros iones competidores y contra-iones: El proceso de biosorción puede estar afectado por la fuerza iónica que presenta la disolución. Al aumentar significativamente su valor puede disminuir la eliminación del metal. Esto se debe a que los iones presentes en el medio pueden competir por los grupos activos disponibles en el biosorbente, en mayor medida para elevados valores de fuerza iónica.

Por otro lado, la fuerza iónica afecta a la solubilidad de los precipitados. Esto provoca que, a valores pequeños, un aumento de esta fuerza favorezca la solubilidad de algunos hidróxidos metálicos. Debido a lo cual, se permite la biosorción a valores de pH algo superiores a los que se produciría en ausencia de esa fuerza iónica, mejorándose la eficacia del proceso [Fourest y col., 1994; Schneider y col., 2001; Fomina y Gad, 2014; Kapnisti y col., 2018].

Algunos aniones presentes en la disolución también pueden afectar al proceso de biosorción. Esto se debe a que estos iones pueden modificar la especiación del metal, afectar a la especiación de otros cationes coexistentes en el medio e interactuar con el propio biosorbente, alterando la capacidad de este [Fomina y Gad, 2014].

Efecto de la cantidad de biosorbente: Un aumento en la relación biosorbente/disolución, provoca generalmente un incremento del número de centros activos. Esto ocasiona una mayor eficacia en la eliminación de los iones metálicos. Sin embargo, si la relación biosorbente/disolución alcanza valores muy elevados, las partículas del sólido pueden agregarse, disminuyendo así su superficie y por tanto la cantidad de centros activos [Kapnisti y col., 2018].

El tamaño de partícula: Esencialmente, el proceso de biosorción tiene lugar en los puntos específicos de la superficie de la partícula del biosorbente. Por tanto, la cantidad de metal que puede sorber el biosorbente está directamente relacionada con el volumen de la partícula, que a su vez está directamente relacionado con el área superficial de ésta. Por ello, cuanto más pequeña y porosa es la partícula del biosorbente mayor superficie por unidad de volumen tiene y, por tanto, más cantidad de metal puede retener [Tejada-Tovar y col., 2015].

Por todo lo expuesto, existe un gran interés entre la comunidad científica dedicada al diseño de procesos de eliminación de contaminantes en aguas residuales por encontrar biosorbentes inertes que posean una alta capacidad de biosorción de metales, hecho que se ha recogido en la Tabla. Tal y como se puede observar, el biosorbente más estudiado es la cáscara de naranja. Esto se debe a que es un residuo agroindustrial muy eficaz, fácil de conseguir, generado en grandes cantidades por las industrias de fabricación de zumos, y con el que se obtienen muy buenos resultados. Su buena capacidad para biorremediar se debe al significativo contenido que tiene en pectina, que fácilmente retiene iones metálicos.

Los porcentajes de biosorción se pueden obtener mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ biosorción} = (C_0 - C_f) / C_0 \cdot 100$$

donde “ C_0 ” es la concentración inicial de metal en la disolución acuosa, y “ C_f ” es la concentración metálica tras el periodo de agitación de la disolución en presencia de la biomasa.

Tal y como se observa en la Tabla, en muchos casos se llegan a obtener elevados porcentajes de biosorción, alcanzando hasta el 100% de retención, destacando especialmente los buenos resultados obtenidos con hueso de aceituna. Así, los residuos agroalimentarios que proporcionaron una mayor biosorción de Cd^{2+} fueron el hueso de aceituna y la cáscara de naranja carbonizada. En el caso de Cr^{6+} , se consiguieron mejores resultados con la corteza de eucalipto y la cáscara de plátano activada con acrilonitrilo. Los porcentajes de biosorción mayores para el Cu^{2+} fueron obtenidos usando hueso de aceituna y cáscara de patata, mientras que para el Ni^{2+} los mejores resultados se encontraron con hueso de aceituna y turba. La cáscara de melón, el hueso de aceituna y la turba son los biosorbentes que presentaron mejores porcentajes de sorción para el Pb^{2+} . Finalmente, para retener el Zn^{2+} , los biosorbentes que demostraron ser más adecuados fueron la cáscara de naranja y el jacinto del agua.

METAL	BIOSORBENTE ESTUDIADO	PORCENTAJE DE SORCIÓN ENCONTRADO	REFERENCIA
Cd ²⁺	Cáscara de naranja carbonizada	99%	Vizcaíno y Fuentes, 2015
Cd ²⁺	Cáscara de naranja modificada químicamente	81,0%	Lasheen y col., 2012
Cd ²⁺	Cáscara de pepino	84,8%	Pandey y col., 2014
Cd ²⁺	Cáscara de plátano	89,2%	Anwar y col., 2010
Cd ²⁺	Hueso de aceituna	100%	Fiol y col., 2006
Cd ²⁺	Paja de arroz	80%	Ding y col., 2012
Cr ³⁺	Cáscara de limón mandarina	40%	Cuestas y Stivel, 2015
Cr ⁶⁺	Cáscara de café	93%	Mohammed y Sahu, 2015
Cr ⁶⁺	Cáscara de naranja	91,6%	Ordóñez, 2015
Cr ⁶⁺	Cáscara de naranja modificada con quitosano	66,8%	Garcés y Coavas, 2012
Cr ⁶⁺	Cáscara de naranja sin modificar	61,2%,	Garcés y Coavas, 2012
Cr ⁶⁺	Cáscara de plátano	65,4%	Tejeda y col., 2014
Cr ⁶⁺	Cáscara de plátano activada con acrilonitrilo	96%	Ali y col., 2015
Cr ⁶⁺	Cáscara de tamarindo	94,6 %	Acosta y col., 2010
Cr ⁶⁺	Corteza de eucalipto	99,0%	Mohammed y Sahu, 2015
Cr ⁶⁺	Jacinto del agua	95%	Mishra y Maiti, 2017
Cr ⁶⁺	Serrín	91,5%	Mohammed y Sahu, 2015

Cu ²⁺	Arroz	35,4%	Aydin y col., 2008
Cu ²⁺	Cáscara de cacahuete	85%	Janyasuthiwong y col., 2015
Cu ²⁺	Cáscara de lenteja	89,1%	Aydin y col., 2008
Cu ²⁺	Cáscara de limón	36,9%	Villanueva, 2006
Cu ²⁺	Cáscara de naranja	23,4 %	Villanueva, 2006
Cu ²⁺	Cáscara de naranja modificada químicamente	89,6%	Lasheen y col., 2012
Cu ²⁺	Cáscara de patata	100%	Aman y col., 2008
Cu ²⁺	Hueso de aceituna	100%	Fiol y col., 2006
Cu ²⁺	Césped de jardín	84%	Hossain y col., 2012
Cu ²⁺	Paja de cebada tratada con ácido cítrico	88,1%	Pehlivan y col., 2012
Cu ²⁺	Palmeta de nopal	28%	Villanueva, 2006
Cu ²⁺	Residuos de café modificado con ácido cítrico 0,6 M	48%	Bustamante, 2011
Cu ²⁺	Trigo	49,6%	Aydin y col., 2008
Co ²⁺	Cáscara de tamarindo	6,8%	Hernández, 2014
Fe ²⁺	Hueso de aceituna	99%	Alslaibi y col., 2014
Ga ³⁺	Residuo solido de té	77,4%	Eroglu y col., 2010
Hg ⁺	Bagazo de caña de azúcar	97,6%	Khoramzadeh y col., 2013
Mn ²⁺	Cáscara de plátano activado con acrilonitrilo	94%	Ali y col., 2015
Ni ²⁺	Cáscara de batata modificada con TiO ₂	86,7%	Herrera-Barros 2018
Metal	Biosorbente estudiado	Porcentaje de sorción encontrado	Referencia

Ni ²⁺	Cáscara de granada	78%	Bhatnagar y Minochaa, 2010
Ni ²⁺	Cáscara de naranja	84,9 %	Tejada y col., 2015
Ni ²⁺	Cáscara de nuez de anacardo	77,7%	Kumar y col., 2011
Ni ²⁺	Cáscara de yuca modificada con TiO ₂	81,5%	Herrera-Barros y col., 2018
Ni ²⁺	Hueso de aceituna	100%	Fiol y col., 2006
Ni ²⁺	Turba	92,5%	Bartczak y col., 2018
Ni ²⁺	Tusa de maíz	68,7%	Tejada y col., 2015
Pb ²⁺	Bagazo de Malta	97,7%	Fontana y col., 2016
Pb ²⁺	Cáscara de ajo natural	90%	Liu y col., 2014
Pb ²⁺	Cáscara de ajo tratada con NaOH	97%	Liu y col., 2014
Pb ²⁺	Cáscara de batata modificada con TiO ₂	99,8%	Herrera-Barros y col., 2018
Pb ²⁺	Cáscara de cacahuete	85%	Janyasuthiwong y col., 2015
Pb ²⁺	Cáscara de lenteja	98%	Basu y col., 2015
Pb ²⁺	Cáscara de melón modificada con Ca(OH) ₂	100%	Huang y Zhu, 2013
Pb ²⁺	Cáscara de naranja	99,7%	Ordóñez, 2014
Pb ²⁺	Cáscara de naranja	99,5%	Cardona-Gutiérrez y col., 2013
Pb ²⁺	Cáscara de naranja modificada químicamente	99,5%	Lasheen y col., 2012
Pb ²⁺	Cáscara de pepino	96%	Basu y col., 2017
Pb ²⁺	Cáscara de plátano	85,3%	Anwar y col., 2010
Pb ²⁺	Cáscara de yuca modificada con TiO ₂	99,8%	Herrera-Barros y col., 2018

Pb ²⁺	Colza	94,5%	Morosanu y col., 2017
Pb ²⁺	Cono de pino	99,9%	Ofomaja y Naidoo, 2010
Pb ²⁺	Hueso de aceituna	100%	Fiol y col., 2006
Pb ²⁺	Residuos de café modificado con ácido cítrico 0,6 M	70%	Bustamante, 2011
Pb ²⁺	Turba	100%	Bartczak y col., 2018
U ⁶⁺	Cáscara de pomelo	97%	Zou y col., 2012
Zn ²⁺	Cáscara de cacahuete	85%	Janyasuthiwong y col., 2015
Zn ²⁺	Cáscara de naranja	99,5%	Cardona-Gutiérrez y col., 2013
Zn ²⁺	Jacinto del agua	95%	Mishra y Maiti, 2017

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, I.; LÓPEZ, V.; CORONADO, E.; CÁRDENAS, J.F.; MARTÍNEZ, V.M. (2010). "Remoción de Cromo (VI) en solución acuosa por la Biomasa de la cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*)". *BioTecnología*, 14(3), 11-23.
- AFROZE, S.; SEN, T.K. (2018). "A review on Heavy Metal Ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents". *Water Air Soil Pollution*, 229-225.
- ALI, A.; SAEED, K.; MABOOD, F. (2015). "Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent". *Alexandria Engineering Journal*, 55, 2933-2942.
- ALOMARY, A.A.; BELHADJ, S. (2007). "Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure". *Environmental Monitoring and Assessment*, 135(1-3), 265-280.
- ALONSO, M.; RAMÍREZ, C.; RIGAL, L. (2012). "Valorización de residuos agroindustriales del tequila para alimentación de rumiantes". *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 18(3), 449-457.
- ALSLAIBI, T.; ISMAIL, A.; MOHD, AHMAD, A.; FOUL, A.A. (2014). "Heavy metals removal from wastewater using agricultural wastes as adsorbents: A review". *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 5(1), 7-10.
- AMAN, T.; KAZI, A.A.; SABRI, M.U.; BANO, Q. (2008). "Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/ industrial effluent". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63, 116-121.
- ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. (2010). "Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana". *Bioresource Technology*, 101, 1752-1755.
- ARSLANOGLU, H.; ALTUNDOGAN, H.S.; TUMEN, F. (2008). "Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals". *Bioresource Technology*, 99(7), 2699-2705.
- AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA C. (2008). "Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents". *Journal of Environmental Management*, 87, 37-45.

- BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Materials*, 97(1), 219-243.
- BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPISZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC, M.; BACZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZDARTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. (2018). "Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study". *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 1209-1222.
- BASU, M.; GUHA, A.K.; RAY, L. (2015). "Biosorptive removal of lead by lentil husk". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1088-1095.
- BASU, M.; GUHA, A.K.; Y RAY, L. (2017). "Adsorption of Lead on Cucumber Peel". *Journal of Cleaner Production*, 151, 603-615.
- BHATNAGARA, A.; MINOCHAA, A.K. (2010). "Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 544-548.
- BERKOWITZ, B.; DROR, I.; YARON, B. (2008). *Contaminant Geochemistry. Interactions and transport in the subsurface environment*. Ed. Springer-Verlag.
- BUSTAMANTE ALCÁNTARA, E. (2011). *Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.
- CAÑIZARES-VILLANUEVA, R.O. (2000). "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana". *Revista latinoamericana de microbiología-México*, 42(3), 131-143.
- CARDONA GUTIÉRREZ, A.F.; CABAÑAS VARGAS, D.D.; ZEPEDA PEDREGUERA, A. (2013). "Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II)". *Ingeniería, Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán*, 17(1), 1-9.
- CARRIÓN SALAZAR, B.E. (2016). *Definir una técnica para la reducción de cromo hexavalente en solución acuosa mediante la utilización de *Musa cavendishii* (Cáscara de plátano)*. Tesis Doctoral. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
- CID, H.A.; FLORES, M.I.; PIZARRO, J.F.; CASTILLO, X.A.; BARROS, D.E.; MORENO-PIRAJÁN, J.C.; FOMINA, M.; GADD, G.M. (2014). "Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application". *Bioresource Technology*, 160, 3-14.

CUESTAS, A.; STIVEL, J. (2015). *Evaluación de un filtro con biomasa (cáscara de limón y mandarina) para remoción de cromo III presente en solución acuosa*. Trabajo de Grado. Universidad de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Ambiental.

DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X. (2012). "Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw". *Bioresource Technology*, 114, 20-25.

EROGLUA, H.; VAROGLUA, E.; YAPICIB, S.; SAHINA, A. (2010). "An environmentally friendly batch bioadsorption study of the radionuclides ^{67}Ga from aqueous solutions by fibrous tea waste". *Chemical Engineering Journal*, 165, 563-572.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. (2006). "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste". *Separation and Purification Technology*, 50, 132-140.

FOMINA, M.; GADD, G.M. (2014). "Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application". *Bioresource Technology*, 160, 3-14.

FONTANA, K.B.; LENZI, G.G.; WATANABE, E.R.L.R.; LENZI, E.K.; PIETROBELLI, J. A.M.T.; CHAVES, E.S. (2016). "Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse". *International Journal of Chemical Engineering*, 0-11.

FOUREST, E.; CANAL, C.; ROUX, J.C. (1994). "Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation". *FEMS Microbiology Reviews*, 14, 325-332.

GARCÉS-JARABA, L.E.; COAVAS-ROMERO, S.C. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de Naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VII) en aguas residuales*. Trabajo de Grado de Ingeniería Química. Universidad de Cartagena de Indias.

HERNÁNDEZ LÓPEZ, J. (2014). *Separación de cobalto presente en solución acuosa utilizando cáscara de tamarindo como biosorbente*. Trabajo de Grado. Tecnológico de estudios superiores de San Felipe Del Progreso.

HERRERA-BARROS, A.; TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTIZ, A.; GONZALEZ-DELGADO, A.; FORNARIS-LOZADA, L. (2018). "Effect of pH and particle size for lead and nickel uptake from aqueous solution using Cassava (*Manihot esculenta*) and yam (*Dioscorea alata*) residual biomasses

modified with titanium dioxide nanoparticles". *Indian Journal of Sciences and Technology*, 11(21), 1-7.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. (2012). "Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass". *Bioresource Technology*, 121, 386-395.

HUANG, K.; ZHU, H. (2013). "Removal of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel". *Environmental Science Pollution Research*, 20, 4424-4434.

JANYASUTHIWONG, S.; PHIRI, S.M.; KIJJANAPANICH, P.; RENE, E. R.; ESPOSITO, G.; LENS, P.N.L. (2015). "Copper, lead and zinc removal from metal-contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes". *Environmental Technology*, 36 (24) 3071-3083.

KAPNISTI, M.; NOLI, F.; MISAELIDES, P.; VOURLIAS, G.; KARFARIDIS, D.; HATZIDIMITRIOU, A. (2018). "Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication". *Chemical Engineering Journal*, 342, 184-195.

KHORAMZADEH, E.; NASERNEJAD, B.; HALLADJ, R. (2013). "Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 266-269.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S.D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. (2011). "Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design". *Chemical Engineering Journal*, 167, 122-131.

ORTIZ, C.A. (2018). "Mechanisms of Cu²⁺ biosorption on *Lessonia nigrescens* dead biomass: Functional groups interactions and morphological characterization". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2696-2704.

LASHEEN, M.R.; AMMAR, N.S.; IBRAHIM, H.S. (2012). "Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies". *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210.

LIU, W.; LIU, Y.; TAO, Y.; YU, Y.; JIANG, H.; LIAN, H. (2014). "Comparative study of adsorption of Pb(II) on native garlic peel and mercerized garlic peel". *Environmental Science Pollution Research*, 21, 2054-2063.

LÜ, L.; LU, D.; CHEN, L.; LUO, F. (2010). "Removal of Cd(II) by modified lawn grass cellulose adsorbent". *Desalination*, 259 (1-3), 120-130.

- MARTÍN-LARA, M.A. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química.
- MARTORELL, J.J. (2010). *Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa Suratlántica andaluza afectados por Contaminación difusa*. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Analítica.
- MISHRA, S.; MAITI, A. (2017). "The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review". *Environmental Science Pollution Research*. 24(9), 7921-7937.
- MOHAMMED, K.; SAHU, O. (2015). "Bioadsorption and membrane technology for reduction and recovery of chromium from tannery industry wastewater". *Environmental Technology and Innovation*, 4, 150-158.
- MOROSANU, I.; TEODOSIU, C.; PADURARU, C.; IBANESCU, D.; TOFAN, L. (2017). "Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass". *New Biotechnology*, 39, 110-124.
- OFOMAJA, A.E.; NAIDOO, E.B. (2010). "Biosorption of lead(II) onto pine cone powder: Studies on biosorption performance and process design to minimize biosorbent mass". *Carbohydrate Polymers*, 82(4), 1031-1042.
- ORDOÑEZ ROMERO, A.E. (2015). *Bioadsorción de Pb y Cr mediante la utilización de Cáscara de Naranja (Citrus sinensis) molida*. Trabajo de Grado. Universidad Técnica de Machala. Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud.
- PANDEY, R.; ANSARI, N.G.; PRASAD, R.L.; MURTHY, R.C. (2014). "Removal of Cd(II) ions from simulated wastewater by hcl modified *cucumis sativus* peel: Equilibrium and kinetic study". *Air, Soil and Water Research*, 7, 93-101.
- PEHLIVAN, P.; ALTUN, T.; PARLAYICI, S. (2012). "Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution". *Food Chemistry*, 135, 2229-2234.
- PINZÓN-BEDOYA, M.L.; TAMAYO, A.M.C. (2008). "Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente". *Revista Bistua*, 6(1), 28-37.
- SALAS PEREGRIN, J.M. (2010). "Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho". *Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química*, 106 (2), 114-120.

SALINAS, R.; GARCÍA, M.; VELÁSQUEZ, A. (2016). "Biotecnología y etnomedicina para el desarrollo humano". *Crea Ciencia Revista Científica*, 9(2), 46-55.

SAVAL, S. (2012). "Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro". *Bio-Tecnología*, 16(2), 14-16.

SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. (2001). "Biosorption of metals onto plant biomass: Exchange adsorption or surface precipitation?" *International Journal of Mineral Processing*, 62(1-4), 111-120.

SERRAT, M.; USSEMANE, C.; CAMACHO, M.; MÉNDEZ, A.; BERMÚDEZ, R. (2016). "Valorización de residuos agroindustriales ricos en pectinas por fermentación". *Tecnología química*, XXXVI (1), 5-19.

TAPIA, N. (2002). *Adsorción y Biosorción, mecanismo y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción*. Proyecto Palma PUCP, 3,5 y 6 de Agosto 2002, 35-50.

TAO, H.C.; ZHANG, H.R.; LI, J.B.; DING, W.Y. (2015). "Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater". *Bioresource Technology*, 192, 611-617.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTIZ, A.; GARCÉS-JARABA, L. (2015). "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico". *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.

TEJEDA BENÍTEZ, L.; TEJADA TOVAR, C.; MARIMÓN BOLÍVAR, W.; VILLABONA ORTIZ, A. (2014). "Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución". *Revista Luna Azul*, (39), 124-142.

VILLANUEVA HUERTA, C.C. (2006). *Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de Citrus sinensis (naranja), Citrus limonium (limón) y Opuntia ficus (palmeta de nopal)*. Tesis de licenciatura de Químico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química.

VIZCAÍNO MENDOZA, L.; FUENTES MOLINA, N. (2015). "Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna". *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25(1), 43-60.

ZOU, W.H.; ZHAO, L.; ZHU, L. (2012). "Efficient uranium(VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292, 1303-1315.