EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE Pb (II) Y Cd (II) PRESENTES EN SOLUCIONES SINTÉTICAS INDEPENDIENTES EMPLEANDO RETAMO ESPINOSO (*Ulex europaeus*) COMO ADSORBENTE

CAROL BRIGITTE HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
Código: 20091180033
LAURA MARCELA TRIVIÑO CLAVIJO
Código: 20091180079

PROYECTO EN MODALIDAD DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL (ACUERDO 001 DE 2011)

UNIVERSIDAD DISTRITAL FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS
FACULTAD DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
PROYECTO CURRICULAR DE INGENIERÍA AMBIENTAL
BOGOTÁ D.C.

MARZO DE 2016

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE Pb (II) Y Cd (II) PRESENTES EN SOLUCIONES SINTÉTICAS INDEPENDIENTES EMPLEANDO RETAMO ESPINOSO (*Ulex europaeus*) COMO ADSORBENTE

CAROL BRIGITTE HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
Código: 20091180033
LAURA MARCELA TRIVIÑO CLAVIJO
Código: 20091180079

DIRECTOR:

JAYERTH GUERRA RODRÍGUEZ
Químico
Esp. Biotecnología de alimentos
Msc. Química analítica

UNIVERSIDAD DISTRITAL FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS
FACULTAD DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

PROYECTO CURRICULAR DE INGENIERÍA AMBIENTAL
BOGOTÁ D.C.

MARZO DE 2016

"Las ideas emitidas por los autores son de exclusiva responsabilidad y no expresan necesariamente opiniones de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas" (Artículo 117, Acuerdo 029 de 1998).

AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría expresar nuestros más sinceros agradecimientos a nuestro director de tesis, el profesor Jayerth Guerra Rodríguez por su supervisión, apoyo, aporte de insumos y sugerencias que permitieron la realización y mejoramiento continuo de esta investigación. Además, agradecemos al profesor Javier Alonso Pérez Cubides, coordinador del laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias y Educación de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas, por proporcionarnos uno de los reactivos indispensables para la realización de las pruebas. A los profesores Freddy Leonard Alfonso Moreno, Vilma Hernández Montaña y Ramiro Rada Perdigón por sus recomendaciones, las cuales enriquecieron el desarrollo del proyecto.

Adicionalmente, agradecemos a la Red Tecnoparque Colombia del SENA, especialmente al nodo de Biotecnología y Nanotecnología por su asesoría técnica especializada para el desarrollo del proyecto, por el acceso a la infraestructura física y tecnológica de los laboratorios especializados y por la generación de espacios para la apropiación, difusión, adaptación y transferencia tecnológica hacia el sector productivo, los cuales permitieron visualizar la aplicación de la investigación a un proyecto de emprendimiento futuro, adecuado a las necesidades del país. En este sentido, queremos resaltar la labor de Ahudrey Leal Quintero, nuestra asesora del proyecto en las instalaciones de Tecnoparque, por su apoyo permanente e incondicional, compromiso y dedicación durante todo el proceso.

También, extendemos nuestros agradecimientos a aquellas instituciones que aportaron información valiosa para investigación como el Herbario de la Universidad Francisco José de Caldas por la identificación del retamo espinoso, el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) por la identificación preliminar de los metales pesados de interés, la Secretaría Distrital de Ambiente (SDA) por el suministro de información relacionada con la contaminación por metales pesados.

Finalmente, sentimos gratitud con nuestros colegas, profesores, familiares y amigos, quienes influyeron en nuestro crecimiento intelectual y personal a lo largo de este período y cuyo apoyo hizo posible la exitosa finalización de este proyecto.

DEDICATORIA

A Dios por darme la sabiduría, fuerza, paciencia y dedicación necesarias para llevar a cabo la investigación y superar todos los retos que se presentaron en el transcurso de esta, cumpliendo con todos los objetivos planteados inicialmente.

A mi familia, especialmente a mis padres y tíos por su amor, paciencia y apoyo incondicional. Por enseñarme a lo largo de mi vida a realizar mis proyectos con amor, dedicación y compromiso, a nunca rendirse e ir de la mano de Dios.

A Daniel Aguilar, quien estuvo acompañándome durante todo el proceso, aconsejándome y dándome fuerza para seguir adelante ante las dificultades.

A mis amigos, quienes me han apoyaron y prestaron su ayuda.

A todos ellos dedico esta investigación con mucho cariño y un eterno agradecimiento.

Carol Brigitte Hernández Rodríguez

A Dios quién supo guiarme por el buen camino, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban.

A mis padres, Claudia y Alberto, mi gran bendición: por brindarme su amor, apoyo, consejos y comprensión: por ser incondicionales en el trayecto de mi vida.

A mi hermanita Natalia, por su compañía y ayuda en los momentos que necesitaba.

Laura Marcela Triviño Clavijo

Nota de Aceptación

_____

_____

_____

_____

_____

_____

Director: Jayerth Guerra Rodríguez
Químico
Esp. Biotecnología de alimentos
Msc. Química analítica

_____

Jurado: Freddy Leonard Alfonso Moreno
Químico
Esp. Gestión Ambiental Urbana

_____

Jurado: Ing. Vilma Hernández Montaña

Esp. Gerencia Ambiental

Msc. Gestión Ambiental para el Desarrollo Sostenible

Bogotá D.C., 28 de marzo de 2016

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN XII
SUMARY XIV
1. INTRODUCCIÓN 1
1.1 Planteamiento del Problema 3
1.2 Justificación 6
1.3 Hipótesis 8
1.4 Objetivos 9
1.4.1 Objetivo general 9
1.4.2 Objetivos específicos 9
2. ANTECEDENTES 10
2.1 Contaminación por metales pesados 10
2.1.1 Marco legal 11
2.1.2 Cadmio 12
2.1.3 Plomo 20
2.2 Retamo Espinoso 29
2.4.1 Descripción taxonómica (sistemática) y botánica 29
2.4.2 Hábitat, ecología y distribución 31
2.4.3 Impactos 32
2.4.4 Usos 34
2.3 Tecnologías para la remoción de metales pesados en aguas residuales 35
2.3.1 Precipitación química 35
2.3.2 Intercambio Iónico 37
2.3.3 Procesos de oxidación-reducción 38
2.3.4 Extracción con disolventes 38
2.3.5 Procesos electroquímicos 39
2.3.6 Procesos de membranas 40
2.3.7 Métodos no convencionales utilizados para el tratamiento de aguas residuales 41
2.4 Adsorción 41
2.4.1 Bioadsorción 43
2.4.2 Tipos de procesos y equipos 44
2.4.3 Equilibrio de adsorción 48

2.4.4 Mecanismos de Bioadsorción 51
2.4.5 Factores que afectan el proceso de bioadsorción 54
2.3.5 Estado del arte 63
2.5 Espectrofotometría de Adsorción Atómica 67
3 MATERIALES Y MÉTODOS 69
3.1 Equipos y reactivos 69
3.2 Metodología 70
3.2.1 Métodos analíticos 71
3.2.2 Descripción y Preparación previa del material adsorbente 72
3.2.3 Caracterización de la biomasa 74
3.2.4 Preparación de soluciones metálicas 75
3.2.5 Bioadsorción de metales pesados en sistema por lotes 75
3.2.6 Bioadsorción de metales pesados en columnas empacadas 80
3.2.7 Prueba con muestra real 86
3.2.8 Análisis estadístico 88
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 89
4.1 Descripción y Preparación previa del material adsorbente 89
4.2 Caracterización del material adsorbente 91
4.3 Bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en sistema por lotes 94
4.3.1 Influencia del pH 95
4.3.2 Estudio de equilibrio 97
4.4 Bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en columnas empacadas 111
4.4.1 Influencia de la Altura del Lecho Empacado 111
4.4.2 Aplicación del modelo de Best Depth Service Time (BDST) 121
4.5 Prueba con muestra real 131
CONCLUSIONES 138
RECOMENDACIONES 140
BIBLIOGRAFÍA 145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Marco Legal referente a la contaminación hídrica por metales pesados en Colombia... 12
Tabla 2. Efectos en la salud de la exposición al cadmio. ... 19
Tabla 3. Efectos en la salud de la exposición al plomo. ... 28
Tabla 4. Concentraciones sanguíneas de Plomo para diferentes enfermedades en niños y adultos. ... 28
Tabla 5 Determinación del porcentaje de Lignina, Celulosa y Hemicelulosa en muestras de Ulex europaeus. ... 34
Tabla 6. Comparación entre bioadsorción y Bioacumulación. ... 35
Tabla 7. Características de los adsorbentes más comunes. ... 43
Tabla 8. Instrumentos y reactivos utilizados en el proyecto de investigación. ... 69
Tabla 9. Intervalos de lectura del método S.M 311-B para determinación de metales solubles y 3030-F para metales totales con digestión. ... 72
Tabla 10. Diseño experimental para la etapa de ensayos en discontinuo. ... 77
Tabla 11. Diseño experimental para la estada de ensayos en discontinuo. ... 84
Tabla 12 y Tabla 13. Concentración de cada metal contenida en el retamo espinoso. ... 92
Tabla 14. Proceso de Tamizado. ... 94
Tabla 15. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de plomo (II) y cadmio (II). ... 101
Tabla 16. Parámetros calculados de las isotermas Freundlich y Langmuir para plomo (II) y cadmio (II) por *Ulex europaeus*. ... 102
Tabla 17. Comparación de la máxima capacidad de bioadsorción (qmax) de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de *Ulex europaeus* cono otros materiales adsorbentes de origen vegetal. ... 109
Tabla 18. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a las figuras 27 y 28. ... 117
Tabla 19.Parámetros del modelo Best Depht Service Time para cada metal. ... 124
Tabla 20. Comparación de la capacidad dinámica del lecho (No) de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de *Ulex europaeus* en sistema continuo con otros materiales adsorbentes. ... 126
Tabla 21. Comparación de los tiempos de ruptura experimentales y calculados por el modelo BDST ... 128

Tabla 22. Tiempo de ruptura calculado a diferente caudal. 129
Tabla 23. Tiempo de ruptura calculado a diferente concentración inicial. 129
Tabla 24.Vertimientos de plomo (II) y cadmio (II) generados por diferentes sectores industriales en el período de 2008 a 2013. 132
Tabla 25. Parámetros característicos de la curva de ruptura correspondientes a la muestra real. 136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Transporte de Plomo en el Ambiente. 24
Figura 2 Modelo biológico del plomo en el cuerpo humano 26
Figura 3. Retamo espinoso (Ulex europaeus) 30
Figura 4. Explicación gráfica del proceso electroquímico. 39
Figura 5. Columna de lecho fijo 46
Figura 6. Curva de ruptura típica. 47
Figura 7. Mecanismos implicados en la bioadsorción. 52
Figura 8. Estructura de las principales macromoléculas de los materiales lignocelulósicos. A) Una fibra de celulosa. B) Hemicelulosa y sus principales monosacáridos. C) Lignina. 56
Figura 9. Espectrofotómetro de Absorción Atómica 68
Figura 10. Procedimiento empleado en el proyecto de investigación. 71
Figura 11. Montaje experimental para los ensayos de bioadsorción en discontinuo. 76
Figura 12. Isotermas de adsorción. 79
Figura 13. Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC 79
Figura 14. Sistema de adsorción en columna de lecho fijo. 81
Figura 15. Columnas de adsorción empleadas en los ensayos de bioadsorción en sistema continuo. A) 5 cm B) 10 cm C) 15 cm. 85
Figura 16. Montaje experimental para el ensayo con muestra real 87
Figura 17. Ubicación geográfica del punto de recolección del retamo espinoso 90
Figura 18. Punto de recolección del retamo espinoso 90
Figura 19. Influencia del pH en la capacidad de adsorción de plomo 95
Figura 20. Influencia del pH en la capacidad de adsorción de cadmio 96

Figura 21. Influencia del pH en el porcentaje de adsorción de cadmio 96
Figura 22. Influencia de la concentración inicial en la capacidad de adsorción de plomo y cadmio 99
Figura 23. Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de adsorción de plomo y cadmio 100
Figura 24. Isotermas de adsorción para plomo (II) y cadmio (II). 101
Figura 25. Representación gráfica de la ecuación Langmuir (2 a). 102
Figura 26. Representación gráfica de la ecuación Langmuir (2 b). 103
Figura 27. Representación gráfica de la ecuación de Freundlich. 103
Figura 28. Curvas de ruptura a diferentes alturas de lecho para el plomo (II). 113
Figura 29. Curvas de ruptura a diferentes alturas de lecho para el cadmio (II). 113
Figura 30. Ajuste de los resultados experimentales del proceso de bioadsorción de plomo (II) en sistema continuo al modelo BDST. 123
Figura 31. Ajuste de los resultados experimentales del proceso de bioadsorción de cadmio (II) en sistema continuo al modelo BDST. 123
Figura 32. Comparación de las curvas de ruptura de la muestra real y la bioadsorción de plomo (II) en soluciones sintéticas 133
Figura 33. Lana de vidrio afectada por las partículas en suspensión 135

RESUMEN

La presencia de metales pesados como el plomo (II) y el cadmio (II) en los cauces de agua ha ido incrementando con el desarrollo industrial, generando impactos en los ecosistemas y aumentando el riesgo de afectar la salud humana debido a su potencial acumulación en organismos vivos. A pesar de existir una normatividad vigente y diferentes tratamientos para efluentes contaminados con metales pesados como la precipitación química, las resinas de intercambio iónico o los procesos por paso a través de membranas, entre otras, muchas veces no se ajustan a las necesidades de las pequeñas y medianas empresas. Por esta razón, en los últimos años se ha propuesto la bioadsorción con residuos vegetales como una nueva tecnología de bajo costo y efectiva en la remoción de dichos metales presentes generalmente en vertimientos industriales. Por otro lado, la invasión de retamo espinoso *Ulex europeaus* ha sido una problemática nacional de importancia ecológica y económica, como consecuencia de su expansión descontrolada y la dificultad que se presenta a la hora de restaurar las zonas invadidas. El interés de la presente investigación radica en evaluar la capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) presentes en soluciones sintéticas independientes, empleando la biomasa seca del retamo espinoso como adsorbente. En una primera instancia se realizaron experimentos mediante un sistema discontinuo (reactor tipo Batch) analizando la influencia del pH y la concentración inicial del metal en la capacidad de bioadsorción y el porcentaje de adsorción de cada metal. La máxima capacidad de bioadsorción para el plomo fue de 16,75 mg/g de adsorbente, obtenida a pH 4 y con 75 mg/L de concentración inicial; mientras el cadmio presentó una máxima capacidad de bioadsorción de 11,44 mg/g de adsorbente, obtenida a pH 6 y con la misma concentración inicial. Los mayores porcentajes de remoción fueron de 84,55% y 82,20% para el plomo y el cadmio respectivamente. Del mismo modo se estudió el equilibrio del proceso de adsorción, obteniéndose un mejor ajuste del comportamiento de ambos metales a la isoterma de Langmuir con un coeficiente de correlación de 0,903 para el plomo y 0,965 para el cadmio y valores calculados de capacidad máxima de bioadsorción (qmax) de plomo (II) y cadmio (II) de 13.5318 mg y 11,6009 mg/g de adsorbente, evidenciando una mayor afinidad del plomo con el material adsorbente. En la segunda fase se determinó la influencia de la altura del lecho mediante una columna de lecho fijo con flujo por gravedad. Se observó que un aumento de la altura de relleno de 5 a 15 cm para ambos metales, manteniendo un caudal de 10 ml/min, un tiempo de

contacto de 270 min y la concentración inicial de los metales constantes, resulta en un incremento del tiempo de ruptura de 45 min para el plomo de 20 min para el cadmio, así como un aumento en el porcentaje de adsorción de 86,49 a 98,74 % y de 95,87 a 99,76% respectivamente. Posteriormente, estos resultados fueron ajustados al modelo matemático BDST (Best Depth Service Time) obteniendo que el plomo presenta un mejor ajuste de los datos experimentales, reflejado en un coeficiente de correlación R^2 de 0.99 mientras el del cadmio es 0.82. Finalmente se evaluó la aplicación del proceso para el tratamiento terciario de aguas residuales industriales a partir de la realización de un ensayo con una muestra proveniente de la industria de pinturas, determinando la capacidad de bioadsorción de plomo (II) hasta el tiempo de saturación y la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para el tiempo de saturación, cuyos valores fueron 0.298 mg/g y 11.169% respectivamente. Los resultados del presente estudio sugieren que la biomasa seca del retamo espinoso *Ulex europaeus* constituye un material adecuado para el desarrollo del proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) presentes de forma independiente en soluciones acuosas, evidenciado una mayor afinidad por el plomo. Igualmente se pretende que la investigación, sirva como base para el desarrollo y aplicación de una tecnología a escala industrial, que como tratamiento terciario pueda reducir la concentración de metales pesados como plomo (II) y cadmio presentes en el efluente (II).

Palabras clave: Capacidad de bioadsorción, porcentaje de adsorción, equilibrio, Plomo (II), Cadmio (II), columna, Retamo espinoso (*Ulex europaeus*), especie invasora.

SUMARY

Presence of heavy metals as lead (II) and cadmium (II) in the riverbeds has been increasing because of the industrial development, by causing several impacts on ecosystems and elevating risk of affecting human health owing to their potential accumulation into live organisms. Despite existence of current laws and different treatments designed for heavy metal removal from industrial wastewater such as chemical precipitation, ionic exchange resins or membrane separation processes, among others, these aren't enough for small and medium company's needs. For that reason, in the recent years Biosorption with low cost adsorbents prepared from vegetable waste biomass has been proposed as innovative, low cost and effective technology for heavy metal removal from industrial wastewater. On the other hand, the gorse *Ulex europeaus* invasion has been a national issue with ecological and economic consequences, as a result of its rampant spread and the difficulty of restoring disturbed areas. The aim of the present study was to evaluate the biosorption capacity of lead (II) and cadmium (II) from synthetic independent solutions by gorse dry biomass as adsorbent surface. Firstly, batch adsorption experiments were carried out to examine the influence of pH and initial metal ion concentration on both Biosorption capacity and metal uptake. The maximum Biosorption capacity values were 16.75 mg/g for lead and 11.44mg/g for cadmium, at initial metal ion concentration of 75 mg/L and optimal pH for each metal. The maximum metal uptake were 84.55% and 82.20% for lead and cadmium respectively. Likewise, biosorptiom equilibrium studies were studied, with Langmuir isotherm model providing best fit for both metal ions which values of correlation coefficient R^2 were 0.903 for lead and 0.965 for cadmium; additionally the maximum Biosorption capacity (qmax) were 13.5318 mg and 11.6009 mg/g respectively, by demonstrating adsorbent had higher affinity for lead. On the experiment´s second phase it was found that increasing from 5 to 15 cm the column bed height for both metal ions, the service times were 45 min and 20 min longer for lead and cadmium, as well as a rise in the metal uptake from 86.49 to 98.74 % and 95.87 to 99,76% respectively. Subsequently, BDST (Best Depth Service Time) model fitted experimental data, with lead providing the best fit which R^2 value was 0.99 whereas cadmium was 0.82. Finally, the scale-up of the Biosorption process for application in the tertiary phase of paint manufacture wastewater treatment was evaluated by establishing lead (II) Biosorption capacity and metal uptake when saturation time was reached, in such a way that the values were 0.298

mg/g and 11.169% respectively. As a result of the present study, gorse dry biomass is suitable candidate for lead (II) and cadmium (II) Biosorption process from synthetic independent solutions, by demonstrating higher affinity for lead ions. In the same way, it is expected that this research will help as scientific basis for development and application of Biosorption technology in the tertiary phase of industrial wastewater treatment on a real scale.

Key words: Biosorption capacity, metal uptake, equilibrium, Lead (II), Cadmium (II), column, gorse (*Ulex europaeus*), invasive species.

CAPITULO 1.

1. INTRODUCCIÓN

Colombia es considerada el sexto país con mayor oferta hídrica del mundo, "*con precipitaciones anuales promedio de 1.800 mililitros –cuando en el resto de naciones del planeta son de 900 mililitros–, cerca de 720 mil cuencas hidrográficas y alrededor de 10 ríos con caudales permanentes*" (Beleño, 2011). A pesar de ello el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, en el proyecto de acuerdo 114 de 2013 calcula que el 50% por ciento del agua del país tiene problemas de calidad.

A nivel local, el Río Bogotá presenta un alto grado de contaminación, evidenciado a través del tiempo por entidades como la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca (CAR C. A., 2011) y la Empresa de acueducto y alcantarillado de Bogotá (EAAB, 2011) en sus estudios "Adecuación hidráulica y recuperación ambiental del río Bogotá" y "Programa de seguimiento y monitoreo de efluentes industriales y afluentes al recurso hídrico de Bogotá, en sus fases VI, VII, VIII, IX" respectivamente; realizados con el fin de gestionar planes que ayuden a mejorar la calidad ambiental de este río. Según estos estudios, unos de los contaminantes más notables presentes en el Rio Bogotá son los metales pesados como plomo y cadmio.

Los metales pesados pueden definirse como aquellos que forman iones positivos en solución, tienen una densidad cinco veces mayor que el agua y son potencialmente tóxicos como el plomo, el cadmio, el mercurio y el cromo (IV), también se incluye al arsénico por su alta toxicidad aunque sea un metaloide (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009). Estos elementos afectan los ecosistemas y son un riesgo para las actividades humanas y la salud pública, ya que el aumento en su biodisponilidad producto del creciente desarrollo industrial incrementa el riesgo de que se incorporen en la cadena trófica por medio de alguna especie vegetal o animal debido a que no tienen alguna función biológica conocida y son potencialmente acumulables por los organismos vivos (Agencia para sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2007) (Pezo D., Paredes A., & Bedayán A., 1992) (Zorrilla Domenichi, 2011). Debido las características mencionadas anteriormente, el cadmio y el plomo, en conjunto con el mercurio forman el denominado "big three" de los metales pesados, es decir son los metales que causan mayor daño a los ecosistemas

y la vida humana (Volesky & Holan, 1995) (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009). A raíz de lo anterior, surge la necesidad de encontrar un método novedoso, efectivo, económico y fácilmente transferible, que sea capaz de reducir la concentración del plomo (II) y el cadmio (II) antes de ser incorporados en las corrientes hídricas, mejorando así el estado y calidad del recurso.

Entre las técnicas utilizadas para la remoción de metales pesados en aguas de desecho se encuentran la precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico, entre otros. Dado que implementarlos tiene altos costos para la industria, en los últimos años se ha estudiado el tratamiento de efluentes mediante adsorbentes extraídos de biomasas residuales o bioadsorción, como una alternativa económica y eficiente, con posibilidades para su aplicación industrial (Nandal & Al, 2014).

Por otro lado, el retamo espinoso *(Ulex europaeus),* perteneciente a la familia de las fabáceas, es una especie introducida procedente de Europa considerada como invasora, que por sus mecanismos de reproducción desplaza la flora y fauna nativas. Además, está incluida en la lista 100 de las especies exóticas invasoras más dañinas del mundo (Forzza & al, 2010) de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza. En Colombia se encuentra distribuida ampliamente, generando impactos negativos como desplazamientos de especies nativas vegetales y animales al competir con estas, principalmente por espacio; forma matorrales densos, compactos y homogéneos que disminuyen la prosperidad de las especies adyacentes y pueden actuar como barreras que impiden el movimiento de fauna; además de ser una especie con alto riesgo para incendios, pues sus hojas y semillas contienen aceites y las hojas muertas crean hojarasca seca (Buitrago Pabón, 2013). Basándose en lo anterior, el Jardín Botánico José Celestino Mutis realiza actividades periódicas de restauración ecológica, en las cuales el retamo es eliminado en grandes volúmenes como residuos de poda; razón por la cual se plantea el aprovechamiento de la biomasa seca retamo espinoso, en los procesos de remoción de plomo y cadmio presentes en soluciones sintéticas independientes, con el fin de evaluar la capacidad de bioadsorción.

El estudio se compone de dos etapas experimentales, la primera corresponde a una serie de ensayos en discontinuo mediante un reactor Batch que pretenden evaluar la influencia del pH al

cual se presenta la mayor adsorción, además de estudiar el equilibrio del proceso, determinando las isotermas de adsorción de tipo Langmuir y Freundlich para cada metal. En la segunda parte se realizan pruebas en continuo a través de una columna de lecho fijo con flujo por gravedad, en la cual se estudia la influencia de la altura del lecho, seguido de la determinación de las curvas de ruptura. Posteriormente se emplea un modelo matemático que permita extrapolar los resultados del estudio a condiciones reales de operación, mediante la relación lineal BDST (Best Depth Service Time); y finalmente se compara la capacidad máxima de adsorción (mg/g) obtenida por el retamo espinoso en contacto son soluciones preparadas en laboratorio con la de una muestra real.

Igualmente se pretende que la investigación, sirva como base para el desarrollo y aplicación de una tecnología a escala industrial, que como tratamiento terciario pueda reducir la concentración de metales pesados como plomo y cadmio presentes en el efluente.

1.1 Planteamiento del Problema

Los estudios realizados por la CAR (2011) y la Secretaría Distrital de Ambiente (SDA, 2008) evidencian la degradación de los ríos como el Bogotá, Tunjuelo y Fucha. Entre los contaminantes estudiados se encuentran metales pesados como el plomo (II) y cadmio (II) los cuales pueden generar impactos de tipo ecológico como la desaparición de fauna nativa, especialmente de peces como el capitán pequeño *(Pigydium bogotensis)*, el capitán grande *(Eremophylus mutisii)* y la guapucha *(Greundulus bogotensis)* (Pérez Preciado, 2000); problemas en el desarrollo, crecimiento y reproducción de los seres vivos (Delgadillo-López, 2011) (Roy, 2005); así como la disminución de las poblaciones microbianas del suelo (Méndez Prieto, González Ramírez, Román Gutiérrez, & Prieto García, 2009) y su consecuente fragmentación de ecosistemas. Adicionalmente se presentan impactos de tipo económico como el daño a sistemas productivos generado por el uso del agua contaminada como fuentes de riego, que así mismo conduce al deterioro de la salud no solo de las personas en contacto directo con el agua sino también aquellas que consumen los productos cultivados debido al paso de contaminantes a la cadena trófica (Díaz-Álvarez, y otros, 2009) (Méndez S, 2007). Existen también impactos sociales ya que de acuerdo a la dosis incorporada de cada contaminante pueden presentarse

diferentes enfermedades y síntomas como bronquitis, enfisema, daño a los riñones, infertilidad, cáncer de próstata, alteraciones neurológicas, hipertensión, enfermedades vasculares y óseas para el Cadmio (Navarro-Aviño, 2007), y alteraciones neurológicas, alteraciones reproductivas, perturbación en el comportamiento, nefrotoxicidad, anemia, saturnismo, ataxia, letargia y episodios convulsivos para el Plomo (Aranguren Z., 1999) (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009) (Agencia para sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2007).

La contaminación que producen las industrias ubicadas en las rondas hidráulicas de los ríos, cuyos vertimientos están cargados con metales pesados como plomo y cadmio, es uno de los problemas ambientales más graves que se presenta hoy en día. Tal es el caso del río Tunjuelo, el cuál presenta aproximadamente 269 industrias registradas incluyendo la producción de metales en actividades de fundición y fabricación de cables de metal; las cuales incrementan la concentración de plomo y cadmio, superando valores de 0,02 mg/L y 0,005 mg/L respectivamente (Rodríguez Pinilla & Sierra Vargas, 2011) y por lo tanto superando los límites admisibles para vertimientos puntuales de aguas residuales de la normatividad colombiana según la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Adicionalmente, se han encontrado concentraciones de plomo y cadmio procedentes de la actividad industrial en otros afluentes del río Bogotá como los ríos Balsillas (Acosta de Armas & Montilla Peña, 2011), Torca, Salitre y Fucha (Rodríguez Susa, Porras, Martínez León, & Ramírez, 2014).

Sin embargo, la calidad hídrica del río no se tiene en cuenta para algunos usos como el de riego, especialmente en las zonas hortícolas, como lo indica la composición de sus aguas y la alta concentración de metales pesados, añadidos diariamente a sus suelos y con ellos a los cultivos (Contraloría General de la República, 2011-2012), que se han encontrado a lo largo del río hasta en su cuenca baja como lo demuestra el estudio de Díaz-Álvarez (2009). También se ha evaluado la presencia de metales pesados en los lodos ribereños de la zona media de los ríos Bogotá y Tunjuelo (Bedoya Contreras, 2007) (Acosta de Armas & Montilla Peña, 2011) (Colmenares Rodríguez & Torres Guerrero, 2012) (Rodríguez Pinilla & Sierra Vargas, 2011) (Pinzón Uribe, 2009), lo cual ha influenciado y permeado la calidad de los suelos en la Sabana de Bogotá. Esto se refleja en las pequeñas concentraciones presentes en vegetales como lechuga, con valores de 0,20 mg kg-1 y 0,40 mg kg-1 para plomo y cadmio respectivamente (Miranda, y

otros, 2008) que se utilizan para la alimentación humana, causando efectos nocivos para la salud; a pesar de que la transformación de estos metales es posible gracias a la presencia de algunas moléculas inorgánicas y de microorganismos (biotransformación) capaces de interactuar, cambiando su biodisponibilidad en el medio. (Soto, Gutiérrez, Rey León, & González Rojas, 2010).

La depuración de aguas residuales que contienen metales es un problema urgente para el ambiente, ya que estos elementos no tienen funciones metabólicas conocidas para los seres vivos y sin embargo se transportan por los compartimientos ambientales –agua, suelo, aire- aumentando tanto su biodisponibilidad como el riesgo de que sean incorporados por algún organismo vegetal o animal y de esta forma ingresen a la cadena trófica; lo cual genera un potencial peligro para el ser humano ya que el metal se puede ir biomagnificando y finalmente se puede bioacumular paulatinamente en sus tejidos, provocando enfermedades a corto y largo plazo (Agencia para sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2007) (Pezo D., Paredes A., & Bedayán A., 1992) (Zorrilla Domenichi, 2011). El desarrollo e implementación de sistemas rentables y eficientes para la eliminación y recuperación de metales pesados es esencial para mejorar la competitividad de las operaciones de los procesos industriales, así como para minimizar el riesgo ambiental que suponen los efluentes con sustancias tóxicas. Según Bayo, "la bioadsorción es la capacidad que tienen ciertos tipos de biomasa microbiana, residuos del procesado de vegetales y algas marinas para eliminar y concentrar metales pesados de soluciones proporciona la base para una solución en la desintoxicación de efluentes industriales" (2011). Por esta razón, nuevos materiales bioadsorbentes pueden ser competitivos y rentables para su aplicación en la descontaminación de efluentes, especialmente en dos de las actividades que más los producen en sus aguas residuales: el drenaje ácido de mina y las industrias de la galvanoplastia (Pinto, 2011).

Por otro lado, el retamo espinoso al ser una especie vegetal invasora veloz en su reproducción ha traído grandes problemas ya que es causante del desplazamiento de flora y fauna nativa. En la ciudad de Bogotá se encuentra ubicada generalmente en las zonas montañosas de bosque intervenido, como los cerros orientales, entidades como la Secretaría Distrital Ambiente y el Jardín Botánico José Celestino Mutis se encargan del mantenimiento y restauración ecológica de

las zonas invadidas con esta especie. Lo anterior antes de ser una solución, se convierte en un problema mayor debido al mal manejo y el gran volumen de los residuos generados. Por lo tanto y gracias a los estudios donde se puede evidenciar que el retamo espinoso tiene en su estructura lignina, celulosa y hemicelulosa (Buitrago Pabón, 2013), se plantea como solución alternativa para la descontaminación de efluentes industriales que llevan metales pesados como cadmio (Cd II) y plomo (Pb II), aprovechando la biomasa seca del retamo espinoso como material para llevar a cabo este proceso.

En virtud de lo anterior se formulan las siguientes preguntas:

¿Es posible aprovechar la biomasa seca del retamo espinoso como bioadsorbente de plomo (II) y cadmio (II) presentes en soluciones sintéticas independientes?

¿La capacidad de bioadsorción de metales Pb (II) y Cd (II) es suficiente para incorporar al retamo espinoso en procesos de bioadsorción de efluentes industriales?

¿Se podría implementar este proceso de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) en vertimientos industriales reales, como una tecnología apropiada para el mejoramiento de la calidad hídrica?

1.2 Justificación

La contaminación por metales pesados es un importante problema que tiene cada vez un notorio crecimiento, debido a que dichos metales son de uso generalizado y se encuentran frecuentemente en las aguas residuales industriales como los de la galvanoplastia, metalúrgicas, entre otras (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009); (Tejada, Villabona, & Ruiz, 2012)**;** (Matin, 2008). En los procesos productivos son liberados al ambiente metales pesados como el plomo y cadmio que no tienen función biológica conocida, tienden a persistir indefinidamente y se bioacumulan en los tejidos vivos, lo que plantea una grave amenaza para las especies vegetales, las especies animales y los seres humanos. Adicionalmente, el daño a los sistemas productivos generados por el uso de agua de ríos contaminados como fuente de riego permite que dichos contaminantes se incorporen al ser humano a través de la cadena alimenticia, aumentando el impacto tanto en la salud de la población ribereña como en los consumidores de los productos cultivados procedentes del entorno (Díaz-Álvarez, y otros, 2009). Por ello es necesario buscar la

manera de desarrollar métodos eficientes para eliminar los metales contaminantes y reducir su emisión.

La problemática anterior se ve reflejada en los numerosos estudios que han demostrado la contaminación por metales pesados en el río Bogotá, resultado de los vertimientos tanto industriales como residuales urbanos y rurales a lo largo de su cauce (Díaz-Álvarez, y otros, 2009); (Acosta de Armas & Montilla Peña, 2011); (CAR C. A., 2011) . A partir de los estudios realizados en conjunto por la SDA y la EAAB, se establece que rio Bogotá recibe contaminación industrial acumulada, expresada en términos de 51,62 toneladas por mes de metales pesados como cromo (VI) y plomo (II) entre otros; resaltando la importancia de fortalecer el control de la contaminación industrial en la ciudad. (CAR C. A., 2011).

El interés de llevar a cabo la investigación radica en la búsqueda de tecnologías eficientes, de bajo costo y fácil implementación en pequeñas y medianas empresas, como la bioadsorción, que les permita cumplir con lo establecido en la normatividad y mejorar su desempeño ambiental, proporcionando mejores oportunidades de acceso a nuevos mercados.

Con respecto al bioadsorbente, en el retamo espinoso se ha reportado alto contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa en su estructura (Buitrago Pabón, 2013), macromoléculas reconocidas por la capacidad de retener metales pesados (Quiñones, Tejada, Arcia, & Ruiz, 2013) (Tejada, Villabona, & Ruiz, 2012) (Basso & Cukierman, 2004). A su vez, el bioadsorbente puede ser aplicado en numerosos lugares con problemas de contaminación hídrica con metales pesados, ya que se ha reportado como invasor en la mayor parte del país (Departamentos de Boyacá, Santander, Antioquia, Cundinamarca, Cauca, Huila, Nariño, Tolima Caldas, Risaralda y Santander) y en países de todo el mundo (Austria, Bélgica, República Checa, Dinamarca, Noruega, Suecia, Chile, las islas de Hawaii, Costa Rica, y Norteamérica) (Clements D. , 2000) (Hoshovsky M. , 2001); generando grandes volúmenes de residuos –del orden de hasta 40 m^3, dependiendo de la extensión de la zona invadida- (Buitrago Pabón, 2013) al ser removido físicamente por las actividades de restauración ecológica, que debido a los mecanismos de reproducción de la especie, el transporte del material hasta su disposición final y la falta de capacitación del personal operativo impiden la erradicación total de la especie y aumentan el riesgo de propagación de esta especie en áreas libres de retamo (MacCarter & Gaynor, 1980); (Cubas & Pardo, 1988), (M., 1989).

Además, según la amplia revisión bibliográfica realizada por las autoras, el proceso de bioadsorción con retamo espinoso ha sido mínimamente estudiado, hasta el momento solo se encontraron dos investigaciones relacionadas. En la primera se genera un carbón activado a partir del retamo espinoso, como adsorbente de cromo (VI) cuya eficiencia de remoción se compara con la del carbón activado comercial y una segunda versión de carbón activado del retamo, esta vez cubierto con gel de quitosano (Rozas Riquelme, 2008). La segunda investigación, Cadena-Sánchez y otros (2011) evalúan el desempeño de un carbonizado de carbón mineral colombiano (coque) y un carbonizado de retamo espinoso en la remoción del plaguicida Dimetomorf. Sin embargo, el retamo espinoso ha sido catalogado como especie efectiva en la bioacumulación de plomo en minas abandonadas de la península ibérica (Gomes, y otros, 2014) y el Reino Unido (Lottermoser, Glass, & Page, 2011); además se han realizado estudios de los procesos de bioadsorción de plomo y cadmio con especies de la familia de las fabáceas (a la cual pertenece el retamo espinoso) como *Acacia tortilis* (Ackacha & Elsharif, 2012), poda de *Albizia lebbeck* (Raju, Sarala Kumari, Satya, Rao, & Tukaram Bai, 2012), cáscara de maní (*Arachis hypogaea*) y vaina de arveja (Gómez, 2010).

En ese sentido, además de proponer una solución novedosa al problema de la contaminación hídrica por metales pesados, el método planteado supone un aprovechamiento alternativo del uso de la biomasa seca del retamo espinoso, que no implica riesgo de propagación de las semillas por incineración o transporte de material a lugares de compostaje, acopio o disposición final como los procedimientos anteriormente desarrollados por otros autores (Buitrago Pabón, 2013).

1.3 Hipótesis

Las siguientes son las hipótesis de proporción a probar en este estudio:

Ho: La biomasa seca del retamo espinoso presenta capacidades de bioadsorción de plomo y cadmio suficientemente altas, para ser sugerida como adsorbente en la aplicación a escala real de los procesos de bioadsorción para la depuración de efluentes industriales.

H1: La biomasa seca del retamo espinoso no presenta capacidades de bioadsorción de plomo y cadmio suficientemente altas, para ser sugerida como adsorbente en la aplicación a escala real de los procesos de bioadsorción para la depuración de efluentes industriales.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) presentes en soluciones sintéticas independientes, empleando la biomasa seca del retamo espinoso como adsorbente.

1.4.2 Objetivos específicos

- Obtener un material adsorbente a partir de la identificación, recolección, tratamiento físico y caracterización del retamo espinoso en términos de contenido de humedad y análisis granulométrico.
- Estudiar la bioadsorción de plomo (II) y el cadmio (II) mediante un sistema discontinuo (reactor tipo Batch) analizando la influencia del pH, así como estudiar el equilibrio del proceso de adsorción (isotermas de adsorción), determinando las condiciones óptimas de operación.
- Realizar pruebas en un sistema continuo, empleando una columna de lecho fijo con flujo por gravedad, determinando la influencia de la altura del lecho; además de determinar los puntos de ruptura y saturación mediante la curva de avance.
- Emplear un modelo matemático que permita extrapolar los valores obtenidos en el estudio a condiciones reales de operación, mediante la relación lineal BDST (Bed Depth Service Time) propuesta por Hutchins y citada por Hernáinz y otros (2009), la cual predice la relación de la altura de relleno y el tiempo de ruptura para una columna de lecho fijo.
- Evaluar la aplicación del proceso de bioadsorción con retamo espinoso para el tratamiento terciario de aguas residuales industriales a partir de la comparación de la capacidad máxima de adsorción (mg/g) obtenida por el retamo espinoso en contacto con muestras preparadas en el laboratorio con la de una muestra real.

CAPITULO II

2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación por metales pesados

Los metales pesados pueden definirse en varias formas y no existe una interpretación única ampliamente aceptada por la comunidad científica que haya sido formulada por alguna institución de reconocido prestigio como la IUPAC, y que clasifique este grupo de metales a partir de sus propiedades físico-químicas (Duffus J. H., 2002). Una definición posible es: los metales pesados son aquellos que forman iones positivos en solución y tienen una densidad cinco veces mayor que el agua, además de tener una importancia toxicológica particular como el plomo, el cadmio, el mercurio, y aunque el arsénico no es propiamente un metal también se incluyen en esta lista por su toxicidad. Estos metales tóxicos, no son degradados por el metabolismo y su acumulación en los tejidos vivos puede causar muerte o serios problemas de salud (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009).

Como se mencionó anteriormente, esta problemática se ve reflejada en los estudios realizados por entidades del gobierno como la SDA y la EAAB como por ejemplo, en la Fase VIII y VII del Programa de Seguimiento y Monitoreo de Efluentes Industriales realizado por la Secretaria Distrital de Ambiente entre 2003 y 2007, se realizó la estimación por sector y tamaño de empresa de la carga contamínate de Pb y Cd, teniendo en cuenta el caudal, las horas de vertimiento y la concentración de cada contaminante monitoreado por sector industrial. En este estudio se puede observar que la mayor cantidad de plomo diaria vertida corresponde a 91 gramos por parte de empresas grandes de textiles e hilanderías, al igual que el Cd pero con valores de 9 gramos. En cuanto a las empresas de metalmecánica, según el documento “Concentraciones de Referencia para los Vertimientos Industriales Realizados a la Red de Alcantarillado y de los Vertimientos Industriales y Domésticos Efectuados a Cuerpos de Agua de la Ciudad de Bogotá” en su tercer informe, existe un aporte de 0,1 a 1 gramo de cadmio, y de 2 a 9 gramos de plomo (Universidad de los Andes, 2009).

Adicionalmente, la SDA en colaboración con la Universidad de los Andes ha realizado en los último años un estudio anual de Calidad del recurso hídrico de Bogotá, en su versión (2012-2013) se determinó el contenido de plomo y cadmio en la cuenca media y baja de los ríos Torca, Salitre, Fucha y Tunjuelo. El plomo presentó valores superiores al criterio para agua potable de la OMS (0,01 mg/L) manteniéndose por el orden de los 0,05 mg/L en el río torca, 0,02 mg/L en el Salitre, de 0,03 a 0,203 mg/L en el Fucha y de 0,001 a 0,41 mg/L en el Tunjuelo; mientras las concentraciones de cadmio mantuvieron en 0,001 y 0,16 mg/L, 0,001 y 0,012 mg/L, 0,001 y 0,006 mg/L y 0,001 y 0,007 mg/L respectivamente (Rodríguez Susa, Porras, Martínez León, & Ramírez, 2014). Del mismo modo la SDA (2015) realiza un monitoreo anual del contenido de plomo y de cadmio (mg/L) en los vertimientos de las industrias, así por ejemplo en la cuenca del río Fucha se presentaron vertimientos con Pb en estaciones de servicio (0,0200 mg/L – 1,700 mg/L) y empresas con actividades de impresión (0,0060 mg/L - 0,1200 mg/L); mientras en el sector químico se observó la aparición tanto de plomo como de cadmio en las industrias de farmacéuticos (0,0200 mg/L - 0,1940 mg/L de plomo y 0,0010 mg/L - 0,0030 mg/L de cadmio), metalmecánica (0,0100 mg/L – 11,3135 mg/L de plomo y 0,0020 mg/L - 0,1920 mg/L de cadmio), pinturas (0,0200 mg/L de plomo y 0,0020 mg/L de cadmio) y textil (0,0100 mg/L - 0,1500 mg/L de plomo y 0,0010 mg/L - 0,0500 mg/L de Cadmio), como se expone en el Anexo 1. En los años posteriores se ve una reducción general de los valores, siendo el año 2014 aquel que reporta las menores cifras, debido a la implementación de las Zonas Piloto de Recuperación Ambiental (Zopra) (Ambiental, 2015) mediante la resolución 4955 de 2009, proyecto realizado con el fin de que las empresas cumplan con la normatividad ambiental y adopten programas de producción más limpia.

2.1.1 Marco legal

A partir de la ley 2811 de 1974 en Colombia, comienza a darse importancia a la conservación de los recursos naturales; con el pasar de los años se ha creado normatividad cada vez más específica y estricta a temas de contaminación, en este caso contaminación a fuentes hídricas por metales pesados, como se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Marco Legal referente a la contaminación hídrica por metales pesados en Colombia.

Normatividad	Importancia
Ley 2811 de 1974	Código de Los Recursos Naturales: Art. 8, 34, 178-180, 182-186
Constitución Política de Colombia	Art 8, 58, 366, Título II capítulo III artículos 78-82
Ley 9 de 1979	Código sanitario nacional. Plaguicidas y residuos líquidos
Decreto 3930 de 2010	Relacionada con los usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.
Resolución 1096 de 2000	"Por la cual se adopta el Reglamento Técnico para el Sector de Agua Potable y Saneamiento Básico – RAS"
Resolución 1433 de 2004	Plan de Saneamiento y Manejo de Vertimientos.
Resolución 3956 de 2009	"Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados al recurso hídrico en el Distrito Capital".
Resolución 3957 de 2009	"Por la cual se establece la norma técnica, para el control y manejo de los vertimientos realizados a la red de alcantarillado público en el Distrito Capital".
Resolución 631 de 2015	"Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones"
Acuerdo 043 de 2006	Establece los objetivos de la calidad del agua para el río Bogotá a lograr en el año 2020.
NTC 4254 de 1997	Gestión Ambiental. Calidad de Agua. Determinación de Cobalto, Níquel, Cobre, Cinc, Cadmio y Plomo. Métodos espectrométricos de absorción atómica de llama
D 1971	NORMAS TÉCNICAS DE LA ASTM (American Society for Testing and Materials) Practices for Digestion of Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption or Plasma Emission Spectroscopy
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association).

Fuente: Autoras, 2014.

2.1.2 Cadmio

2.1.2.1 Generalidades

El cadmio (*cadmia* en latín y en griego *kadmeia*, significa "calamina", nombre que recibía antiguamente el carbonato de zinc) fue descubierto en 1817 a partir del calentamiento del sulfuro de cadmio encontrado como impureza de muestras de carbonato de zinc (Badillo Germán, 1985).

Se encuentra en el grupo IIB de la tabla periódica, con número atómico 48, peso atómico de 112,2 g/mol y densidad de 8650 Kg/m3. Es un metal dúctil y maleable, de color blanco plateado y resistente a la corrosión (Pérez García & Azcona Cruz, 2012). Este elemento no se halla en estado libre naturalmente, como resultado de la erosión de las rocas se presenta de forma escasa

como greenockita o sulfuro de cadmio (CdS), el cual generalmente está asociado a la presencia del sulfuro de Zn o esfalerita (ZnS); aunque también se puede presentar en los compuestos de plomo y cobre. (Badillo Germán, 1985). La principal fuente natural de cadmio es la actividad volcánica, aportando concentraciones de hasta 90 ng/m3 (Buatmenard & Arnold, 1978). (OMS; IOMC; IPCS; , 1992).

El cadmio empezó a ser producido comercialmente a partir del siglo XX, recuperado de la producción de zinc u otros metales no ferrosos, contaminando el ambiente por décadas sin ningún tipo de control. En la década de los 60 se empleaba principalmente para el revestimiento y electroplateado de metales, pigmentos y estabilizadores de plásticos; sin embargo, actualmente lo que consume la mayoría de cadmio es la producción de baterías de níquel-cadmio, constituyendo un 82% de la producción mundial (Pérez García & Azcona Cruz, 2012). En consecuencia, el cadmio se ha convertido en componente principal de la tecnología, con aplicaciones en electrónica, comunicaciones, generación de energía e industria aeroespacial y militar (OMS. Regional Office for Europe, 2000). El cadmio también se usa en la preparación de estabilizantes contra el calor y la luz ultravioleta para plásticos de PVC, aleaciones para la fabricación de fusibles, alarmas contra incendios, barras de control y recubrimiento de reactores nucleares. Está presente en la industria fotográfica, fabricación de fuegos artificiales, los lodos residuales de plantas de tratamiento, la incineración de residuos; y como componente de la materia prima en sectores industriales como el de fertilizantes fosfatados y nitrogenados, colorantes, pigmentos y pinturas fluorescentes (OMS; IOMC; IPCS; , 1992) (Galvao & Corey, 1987) (García Ríos, 2008) (Pérez García & Azcona Cruz, 2012).

Por otro lado, según el reporte de la U .S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK del año 2008 citado por Pérez (2012), un 7% del cadmio consumido se emplea, en los procesos de galvanizado y electrodeposición; en los cuales se deposita electrolíticamente sobre metales, principalmente hierro o acero, con el fin de crear una superficie más resistente a la corrosión. Este tipo de industria contribuye en gran medida a la contaminación ambiental del recurso hídrico debido a sus vertimientos contaminados con metales, de los cuales en Colombia se han reportado concentraciones de (7-10 mg/L) de Cadmio (Maldonado Malaver & Castelblanco Marcelo, 2008).

2.1.2.2 Transporte en los compartimientos ambientales

2.1.2.2.1 En el aire

De acuerdo a Greenberg et al. Citado por la OMS (1992) , el cadmio que ingresa al aire se asocia al material particulado en la fracción respirable, pueden viajar grandes distancias y luego depositarse en cuerpos de agua o en el suelo durante largo tiempo ya que no se descompone (Combariza Bayona, 2007). La mayor parte del cadmio emitido a la atmosfera se deposita en el suelo y las corrientes de agua, en los cuales una fracción es ingerida por los organismos y transportada a todos los eslabones de la cadena trófica y el resto es inmovilizado por las partículas de sedimentables. Se estima que un porcentaje menor al 10% de las emisiones atmosféricas son depositadas a nivel local, el resto corresponde a aquellas que se transportan durante largo tiempo (Krell & Roeckner, 1988).

2.1.2.2.2 En el agua

En áreas no contaminadas el cadmio presenta concentraciones memores a 5 ng/L para los océanos y 1 ug/L en ríos, mientras que en lugares contaminados se pueden encontrar niveles de 0,115 mg/L (Galvao & Corey, 1987). En cuanto al agua potable, ésta generalmente contiene bajos niveles de cadmio con valores menores a 1ug/L (OMS; IOMC; IPCS; , 1992).

Al entrar a cuerpos de agua superficiales, el cadmio se presenta como ion libre (Badillo Germán, 1985), una porción de este se diluye parcialmente y la otra se deposita en los sedimentos o suelos que están en contacto con el agua, adhiriéndose fuertemente al material particulado –ya sean sedimentos o sólidos suspendidos-, donde luego puede ser captado por las especies vegetales y animales (Combariza Bayona, 2007). Además el metal puede ser transportado al suelo adyacente mediante el agua de riego, los desechos de sedimentos dragados o las inundaciones (OMS; IOMC; IPCS; , 1992). El agua afectada por bajos pH presenta un incremento de la movilidad del cadmio, lo que implica una posible contaminación de reservorios subterráneos por flujo vertical y la disolución de dicho metal en el agua potable que fluye en contacto con soldaduras o tuberías galvanizadas de zinc, así como lo menciona Svensson (1987) citado por la Organización Mundial de la Salud (1992). La movilidad de cadmio también se ven reforzada por otros parámetros como

baja dureza, niveles bajos de materia suspendida, alto potencial redox y baja salinidad (Gobierno del Canadá, 1994) (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2010).

2.1.2.2.3 En el suelo

El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90% permanece sin transformarse (García Ríos, 2008). Este es incorporado al suelo, resultado de las partículas que habían sido transportadas por el viento y la lluvia, el riego con aguas contaminadas, uso de enmiendas con lodos tratados provenientes de plantas de tratamiento y fertilizantes fosfatados. Otra de las fuentes que aporta a la contaminación de los suelos es la disposición de residuos con contenidos de cadmio, como residuos de la producción de metales no ferrosos y de productos con contenido de cadmio, cenizas de combustibles fósiles, residuos de producción de cemento, lodos provenientes de plantas residuales y residuos de la incineración de desechos municipales.

Así como en los ecosistemas acuáticos, las condiciones ácidas en el suelo aumentan la biodisponibilidad del cadmio (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009), haciendo que se intercambie fácilmente, y pueda ser incorporado por especies vegetales. Este incremento resulta en un aumento en la absorción de este por las plantas, incorporándolo paulatinamente a la cadena trófica (Vallejo Figueroa, 2008). Otros factores que influencian la distribución de cadmio en el suelo incluyen la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de óxidos ácidos de manganeso y hierro, materia orgánica y carbonato de calcio (Méndez Prieto, González Ramírez, Román Gutiérrez, & Prieto García, 2009).

El nivel promedio de cadmio en un suelo no contaminado es de alrededor de 250 ug/L. En los sitios de desechos peligrosos los niveles de cadmio en el suelo han llegado a ser de alrededor de 4ppm (ATSDR, 1999).

2.1.2.3 Vías principales de exposición

En los seres humanos, el cadmio puede ser adquirido mediante dos vías de exposición: ingestión e inhalación. La primera es generalmente asociada a la contaminación ambiental, por el contrario, la segunda se estudia mayormente a nivel laboral (García Ríos, 2008); además existe la vía dérmica, la cual sólo es de importancia cuando se habla del cloruro de cadmio (Combariza Bayona, 2007).

El cadmio adquirido por ingestión se deriva principalmente de los alimentos, en segundo lugar del agua potable y por último de las partículas contaminadas que llegan inintencionadamente al tracto digestivo, como las partículas de polvo (OMS; IOMC; IPCS; , 1992).
En las especies vegetales, el cadmio se fija generalmente en las hojas si es atmosférico y en las raíces si está disponible en el suelo (García Ríos, 2008), acumulándose hasta los niveles permitidos por cada especie. Una vez fijado, el metal queda disponible para las especies animales, las cuales dependiendo de sus características fisiológicas lo acumulan en diferente proporción y en diferentes lugares. Por ejemplo, las ostras, mariscos y moluscos son la mayor fuente de cadmio en la dieta, conteniendo de 100 a 1000 µg/kg; en segundo lugar algunos granos contienen de 10 a 150 µg/kg y finalmente la carne, el pescado y las frutas contienen de 1 a 50 µg/kg (Combariza Bayona, 2007). En contraste a las altas concentraciones mencionadas en alimentos, la cantidad de cadmio consumido a través del agua potable usualmente es menor a 1 ug, basado en un consumo de 2 litros de agua al día (OMS; IOMC; IPCS; , 1992). En adición a lo anterior, Beckman et al. Citado por la OMS (1992) menciona que el uso de contenedores de cerámica esmaltada para almacenar alimentos, puede incrementar su contenido de cadmio, en especial en el caso de contener líquidos ácidos.

En la mayoría de las zonas no contaminadas con Cd la ingesta diaria media se encuentra entre 10-60 µg para una persona de 70 Kg, mientras en zonas contaminadas se han observado niveles de cientos de µg al día (Galvao & Corey, 1987) (Méndez Prieto, González Ramírez, Román Gutiérrez, & Prieto García, 2009) (OMS; IOMC; IPCS, 1992). Los niveles de cadmio pueden ser detectados médicamente con exámenes en la sangre o en la orina. Los niveles en la sangre indican una exposición reciente, mientras que los niveles en la orina indican tanto exposición reciente como pasada, así como un posible daño en los riñones (García Ríos, 2008). Las concentraciones normales de cadmio en el organismo son menores a 1ug/L ya sea en sangre u orina de no fumadores (Galvao & Corey, 1987), de 1,4 a 4ug/L en fumadores y superiores a 50 ug/L en trabajadores con exposición ocupacional. La exposición ambiental puede elevar los niveles sanguíneos por encima de 10 µg/L, a pesar de esto, las concentraciones máximas permisibles de cadmio son de 5 µg/L en sangre y de 5 µg/g de creatinina en orina (Combariza Bayona, 2007) (García Ríos, 2008).

2.1.2.4 Toxicocinética

Inicialmente, el cadmio es inhalado atravesando desde nariz hasta los alveolos, siendo absorbidos (10-40% de partículas inhaladas) por estos últimos y transportados hacia la sangre. (Galvao & Corey, 1987). Una parte del cadmio inhalado que no es absorbido vía pulmonar pasa accidentalmente al tracto digestivo y el resto se exhala a través de los pulmones. (ATSDR, 1999)

Por otro lado, cuando el cadmio es ingerido solo del 5 al 7% es absorbido por vía gastrointestinal, porcentaje que se eleva hasta en un 20% si se padece de anemia o se presentan otros factores como, deficiencia de proteínas y (Badillo Germán, 1985) otros metales como hierro, zinc, o calcio (Galvao & Corey, 1987).

El metal es incorporado al organismo por el estómago y los intestinos, y posteriormente transportado por la sangre (células hemáticas y albúmina) a diferentes órganos y tejidos, depositándose un 50% en hígado y riñones; mientras el resto se acumula en los músculos, el páncreas, las glándulas salivales, placenta y el Sistema Nervioso Central. Además este elemento metálico puede atravesar la barrera placentaria una vez se haya saturado (Pérez García & Azcona Cruz, 2012) (Galvao & Corey, 1987). En ocasiones donde la concentración de cadmio es pequeña, la mayor parte queda retenida en la mucosa intestinal, principalmente unida a la metalotioneína (MT) [1] -que debido a su gran número de grupos sulfidrilo (SH) es causante de un periodo de vida media biológica de 10 a 30 años para el cadmio- (Galvao & Corey, 1987) y es eliminada posteriormente con la descamación de la pared; de lo contrario el metal atraviesa la mucosa para pasar a la circulación sanguínea, almacenándose en el hígado y los riñones, como se mencionó anteriormente. Llega primero al hígado, para ser redistribuido hasta los riñones en forma de complejo de cadmio-metalotioneína (Cd-MT) o se combina con glutatión (GSH) y es excreta en la bilis. En el riñón sólo se excreta 1a 2% de cadmio (Pérez García & Azcona Cruz, 2012), provocando una acumulación a nivel de los túbulos proximales renales, lo cual con el tiempo tiene como consecuencia una disfunción tubular renal, que se manifiesta como proteinuria e hipercalciuria; lo que a su vez, altera la homeostasis del calcio y de los fosfatos, haciendo que a nivel óseo se presente osteomalacia (Combariza Bayona, 2007). El cadmio se

[1] proteína de bajo peso molecular con gran afinidad por metales como el cadmio y el cinc; generalmente es necesaria para el transporte de metales esenciales.[2] Por ello, en teoría, la acción tóxica del cadmio se debería a su afinidad por radicales de los grupos –SH, –OH, carboxilo, fosfatil, cisteinil e histidil y a su actividad competitiva con otros elementos funcionalmente esenciales como cinc, cobre, hierro y calcio.

acumula en el cuerpo hasta que alcanza un valor máximo que va de los 20-50 mg, generalmente cuando el individuo llega a los 50-60 años, descendiendo ligeramente después de esta edad (Badillo Germán, 1985).

En cuanto al transporte del cadmio a través de la placenta, la OMS (1992) menciona que es menor al 0,02%, que debido a su contenido de metalotioneína representa una barrera natural que evita la contaminación del feto.

Finalmente el cadmio de los alimentos o el agua que el cuerpo no retiene, se excreta por medio de las heces (ATSDR, 1999) o la orina, representando esta última solo alrededor de 0.005-0.01% de la carga total en el cuerpo (OMS. Regional Office for Europe, 2000).

2.1.2.5 Efectos en la salud

La intoxicación aguda puede producirse por la ingestión de altas concentraciones de cadmio procedente de bebidas o alimentos contaminados, ocasionando efectos como trastornos gastroduodenales con náusea, vómito, diarrea, salivación, dolor abdominal y muscular, y en los casos más graves la muerte. También puede producirse intoxicación aguda por vía respiratoria, en la cual los síntomas son neumonitis química (>0.5 mg/m3 (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009)) -con desenlace fatal en 15-20% de los casos)- (OMS. Regional Office for Europe, 2000), disnea, debilidad, fiebre, alteraciones digestivas (Desde 10, 15-30 mg (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009) hasta 100 mg (García Ríos, 2008) por ingestión de alimentos y >= 15 ppm (Pérez García & Azcona Cruz, 2012) por ingestión de líquidos), dolor torácico e insuficiencia respiratoria, que puede concluir con un edema agudo de pulmón o causar la muerte a concentraciones mayores a 350mg (Pérez García & Azcona Cruz, 2012). Adicionalmente, la hipertensión maternal y el bajo peso al nacer han sido asociados a altos niveles de cadmio (52.2 µg/L) en los neonatos (Huel et al., 1981). En la tabla 2 se pueden observar una síntesis de otros síntomas mencionados en la literatura consultada.

Así mismo, un envenenamiento crónico es provocado generalmente por exposición a bajas concentraciones de cadmio durante largos períodos de tiempo, en donde los principalmente afectados son los trabajadores en la industria de refinería del metal y las personas que viven cerca de fuentes de emisión de cadmio, vertederos o lugares de disposición de residuos peligrosos, entre otros (García Ríos, 2008).

Tabla 2. Efectos en la salud de la exposición al cadmio.

Órgano/ Toxicidad	Aguda	Crónica
Sistema digestivo	Trastornos gastroduodenales náuseas, vómitos y dolor abdominal, salivación diarrea y shock (García Ríos, 2008)	Alteraciones hepáticas, cambios en el metabolismo de los minerales.
Sistema nervioso	Cefalea, parestesia, contracciones musculares involuntarias, anosmia, vértigo, trastornos en el sueño, temblores, sudoración (OMS; IOMC; IPCS, 1992).	
Sistema Respiratorio	Neumonitis química disnea, insuficiencia respiratoria, edema agudo de pulmón (García Ríos, 2008). Muerte por insuficiencia respiratoria. (Pérez García & Azcona Cruz, 2012).	Bronquitis, enfermedad obstructiva pulmonar o enfisema pulmonar (OMS. Regional Office for Europe, 2000)
Sistema óseo	Trastornos en el metabolismo del calcio, hipercalciuria. (Combariza Bayona, 2007)	Osteomalacia y osteoporosis (García Ríos, 2008)
Sistema urinario	Disfunción tubular renal, Proteinuria glucosuria, aminoaciduria, cambios histopatológicos y falla renal (OMS; IOMC; IPCS, 1992).	Formación de cálculos renales
Sistema circulatorio	Incremento en la presión sanguínea, efectos en el miocardio (OMS; IOMC; IPCS, 1992)	Anemia
Otros	Debilidad, fiebre (García Ríos, 2008).	

Fuente: Adaptado de Galvao & Corey "ECO Serie de Vigilancia 4: Cadmio" 1987.

Entre los efectos crónicos de la inhalación de cadmio se encuentran la bronquitis, enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) o enfisema, para exposiciones mayores a 20 µg/m3 por más de 20 años (OMS. Regional Office for Europe, 2000). Adicionalmente se han observado otros efectos como anemia, alteraciones hepáticas, cambios en el metabolismo de los minerales y gran daño a los riñones, incluyendo enfermedad de los túbulos renales con proteinuria (producida por concentraciones de 140-260 ug/día por ingestión de alimentos), daño glomerular e insuficiencia renal (Pérez García & Azcona Cruz, 2012). También es conocida una enfermedad crónica producto de la exposición al cadmio (5-30 años), llamada "Itai-Itai" (1ug/g por ingestión de alimentos y 1-4 ug/g por ingestión de líquidos (Badillo Germán, 1985)), cuyos síntomas son similares a los de la osteomalacia caracterizado por dolor lumbar, mialgia y múltiples fracturas espontáneas con deformación del hueso; acompañado de efectos renales como proteinuria, glucosaria y aminoaciduria. (Wang, Chen, Hung, & Shammas, 2009).

En cuanto a las implicaciones cancerígenas, en 1993 la IARC (International Agency for Research on Cancer) clasificó el cadmio y sus compuestos como cancerígenos del grupo 1, es decir con suficiente evidencia científica para afirmar que produce cáncer en animales y humanos (OMS. Regional Office for Europe, 2000). Además, se le ha atribuido un incremento en la incidencia de

cáncer de próstata y asociaciones entre éste metal y la aparición de otros cánceres dependientes de hormonas, como los de mama y endometrio (Pérez García & Azcona Cruz, 2012).

2.1.2.6 Efectos Ambientales

Para empezar, las especies vegetales no tienen mecanismos para excretar el cadmio y una vez absorbido, se retiene en los tejidos, aunque generalmente se acumula en mayor medida en las raíces que en la parte aérea de la planta. Entre los efectos fitotóxicos del cadmio se encuentran la clorosis que incluye una reducción de clorofila, marchitez y, en ocasiones necrosis; debido a que el cadmio inhibe la fotosíntesis y la fijación de CO_2. (Badillo Germán, 1985). Además inhibe el crecimiento celular e interfieren en la absorción y transporte de elementos como Ca, Mg, P, K y del agua (Miranda, y otros, 2008).

Por otro lado, las especies animales también acumulan cadmio, ligado a metalotioneínas de diferentes tejidos, depositándose en el riñón, las branquias y el hígado (o sus órganos equivalentes en función); y eliminando la cantidad restante por vía renal. En organismos acuáticos, el cadmio inhibe la captación de calcio provocando hipocalcemia en peces, afecta el crecimiento y la reproducción de invertebrados; así como malformaciones en ambos. Adicionalmente es tóxico para algunas larvas de anfibios, lesiones renales en las aves (OMS; IOMC; IPCS, 1992). En otros organismos el Cadmio también produce efectos tóxicos, por ejemplo en los microorganismos el cadmio afecta el crecimiento y la replicación; mientras en algas y hongos solo las cepas resistentes sobreviven a su exposición.

2.1.3 Plomo

2.1.3.1 Generalidades

Plomo (Pb), deriva de la palabra *plumbum*, con número atómico 82 y peso atómico 207.19. Es un metal pesado, denso (densidad relativa, o gravedad específica, de 11.4 g/ml 16°C) de color azuloso, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico, se funde con facilidad a 327.4 °C y hierve a 1725 °C, las valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico (Emsley, 2001); (Wright, 2003).

El plomo es un producto muy importante en la industria moderna, debido a propiedades como bajo punto de fusión, alta densidad, baja dureza, resistencia a ácidos, estabilidad química en aire, agua y tierra, principalmente (Ubilus, 2003). Otra de las propiedades que posee el plomo es una alta resistencia a la corrosión, en donde encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química, otra de las aplicaciones del plomo es que forma aleaciones con muchos metales como: estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, cadmio y sodio que tienen importancia a nivel industrial.

Es un elemento poco abundante en la litosfera (de 10 a 20 µg/kg), y su mayor concentración se halla en el mineral denominado galena (sulfuro de plomo, PbS), aunque también está en forma de anglesita (PbSO4) y la cerusita (PbCO3). Se obtiene de ellos por métodos piro metalúrgicos o electroquímicos (Ministerio de Ambiente de España, 2006). Otra fuente importante de plomo en la atmosfera, es el plomo depositado a partir de las erupciones de la lava meteórica (Ubilus, 2003). A estas fuentes naturales anteriormente mencionadas, se han venido a sumar las emisiones antropogénicas a todo lo largo del ciclo de vida del plomo desde su extracción de las minas, fundición, procesamiento, almacenamiento, transporte, utilización, reciclado y eliminación final (Badillo Germán, 1985). En la actualidad, el consumo anual de plomo es el orden de 3 millones de toneladas, de las cuales el 40% se usa en la fabricación de acumuladores eléctricos y baterías que deben ser recicladas juguetes (Volesky & Holan, Biosorpcion of heavy Metals , 1995) (NAS/NRC, 1993). Las emisiones pueden producirse durante los procesos de recuperación y tratamiento de los residuos. También están las pinturas a base de plomo, cuyos residuos procedentes de viejas construcciones o aplicaciones especiales, siguen representando una fuente de contaminación (Patterson, 2001).

Por último, las emisiones originadas por otras aplicaciones del plomo son pequeñas y se produce por abrasión y corrosión del metal o de sus compuestos, también, existen productos que contienen plomo como soldaduras, vidrios, PVC, entre otros; gran parte de este material termina en los rellenos sanitarios o en los sistemas de alcantarillado y contribuye a la presencia de plomo en los lodos de depuración de aguas (Organización Panamericana de la Salud, 2010). El plomo, de cualquier forma, es muy inerte, por ende si es depositado en un vertedero de construcción moderna y bien mantenido, se liberará en muy pequeña proporción, pero con el tiempo, algo de

plomo y de otros metales podrán ser lixiviados, contaminando el suelo y aguas tanto superficiales como subterráneas (Navia, 2013).

2.1.3.2 Transporte en los compartimientos ambientales

En el aire

Las emisiones de plomo a la atmósfera son en forma de partículas finas (compuestos orgánicos) (Rubio, 2004) proceden de todas sus fuentes de emisión como fundiciones, industrias y vehículos motorizados (Navia, 2013); siendo la causa más importante de contaminación del aire y son en general unas 20 veces mayores que las emisiones naturales (Badillo Germán, 1985). El plomo también se presenta en compuestos gaseosos (compuestos inorgánicos), generados principalmente por la combustión de los aditivos transferidos del Pb. En EUA se ha calculado además que la contribución relativa del plomo del aire a niveles de plomo sanguíneo en poblaciones expuestas en áreas industrializadas varía de 25 a 50% (Matin, 2008). De acuerdo a lo anterior, la presencia del plomo en el aire adquiere interés por la facilidad con que puede ingresar por la vía respiratoria y ser absorbido por el organismo.

En el agua

El contenido de plomo en casi todas las aguas varía entre 0.001 y 0.01 µg/ml. Cantidad que es muy inferior al límite establecido por la organización mundial de la salud (OMS), el cual es de 0.1 µg/ml (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010). Sin embargo, en las zonas de aguas blandas con pH ligeramente acido, puede llegar a disolverse el plomo de las tuberías. En estas circunstancias, el contenido de plomo en el agua puede llegar hasta 3000 µg/l, lo que puede causar intoxicación por plomo (Bautista & Arnaud, 2006).

Hoy en día, en las ciudades, el transporte de plomo se lleva a cabo por la lluvia y las aguas negras (100-500 µg/l en áreas industriales) (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010), este proviene de las emisiones de los vehículos que llegan a la atmosfera y de ahí, se precipitan a los cuerpos acuático (Badillo Germán, 1985), a lo anterior se le suman las emisiones de plomo que se originan en los procesos de las minas, refinadoras y fundidoras también pueden contaminar las aguas superficiales (Nriagu, 1979).

En el suelo

Una vez que el plomo ha llegado al suelo permanece ahí indefinidamente y solo una pequeña parte es transportada por la lluvia. Por ello, se debe considerar al suelo como uno de los principales depósitos de este contaminante (Rubio, 2004).

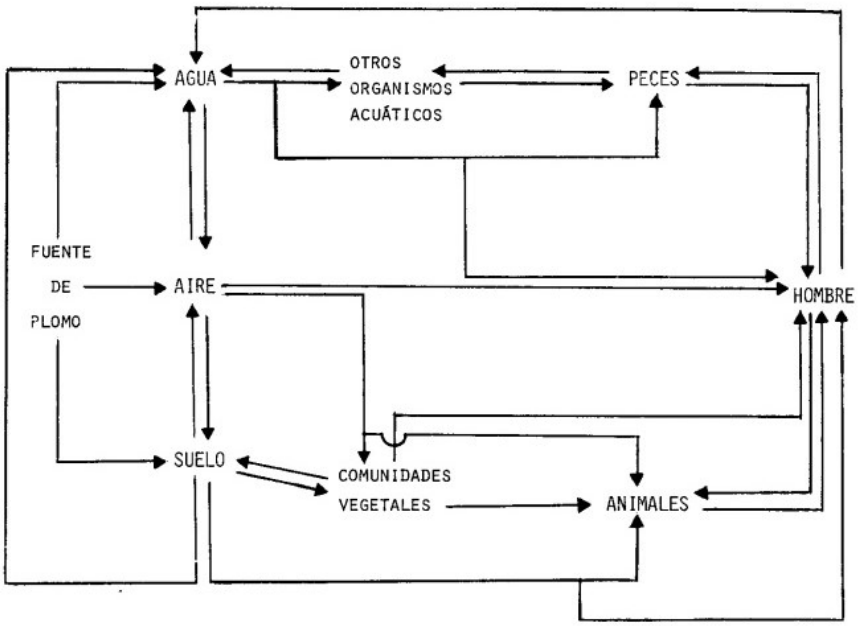
En los suelos las concentraciones de plomo varían de 2 a 200 µg/g, mientras que en suelos de sitios urbanos la concentración de plomo llega a ser extremadamente elevada. En algunas ocasiones, por ejemplo, el contenido medio de plomo en las calles de algunas zonas residenciales y comerciales llega a ser de 1600 a 2400 µg/g (Badillo Germán, 1985). Esto representa un serio problema para la salud. Estas concentraciones también suelen ser elevadas en suelos cercanos a carreteras, industrias y fundidoras (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010), (Badillo Germán, 1985), aunque lo anterior depende de la cantidad de plomo emitido, el tipo de vegetación, las condiciones atmosféricas, el viento, la lluvia, así como de otros factores como la distancia a la fuente de contaminación, la profundidad del suelo, entre otros (Volesky & Holan, Biosorpcion of heavy Metals , 1995).

La concentración anual de plomo proveniente de la atmosfera que se deposita en el suelo, es de 0.8 mg/m^2 para el hemisferio norte y de 0.4 mg/m^2 para el hemisferio sur (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010). En este caso, la principal causa de la contaminación del suelo por plomo de origen atmosférico son los vehículos (Badillo Germán, 1985).

El plomo también puede contaminar los alimentos; el metal que se encuentra en la tierra es absorbido a través de las raíces de los vegetales y el plomo que se encuentra en la atmósfera puede caer en las hojas de los mismos (Mushak , Davis , Crocetti, & Grant , 1989). El plomo puede contaminar los alimentos durante su procesamiento: las latas con costuras soldadas pueden contaminar su contenido (Mushak , Davis , Crocetti, & Grant , 1989).

En la figura 1 se muestra la dinámica de transporte del plomo en el ambiente según Badillo Germán, José Francisco en 1985.

Figura 1. Transporte de Plomo en el Ambiente.



Fuente: Tomado de Badillo Germán, José Francisco. Curso Básico de Toxicología Ambiental (1985).

2.1.3.1 Vías principales de exposición

Las principales vías de exposición corresponden a la inhalación y a la ingestión, la primera corresponde a todas las fuentes industriales y la segunda se da principalmente a través de los alimentos.

Inhalación

La inhalación es la segunda vía principal de exposición al plomo. Las concentraciones de plomo en el aire de algún lugar particular van a depender tanto del tipo de la extensión y distribución de las fuentes emisoras como de las condiciones naturales de dispersión (condiciones meteorológicas) (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010); es decir, en lugares muy remotos las concentraciones mínimas de plomo en aire encontradas son del orden de 0.1 ng/m^3. En regiones rurales alejadas de centros urbanos los valores suben a 0.1µg/m^3. En áreas rurales muy cercanas a ciudades se ha observado concentraciones medias de 0.21 µg/m^3. En ciudades con actividad industrial y vehicular importante los valores fluctúan entre 1 y 10 µg/m^3. En calles urbanas de alto transito los valores pueden sobrepasar los 10µg/m^3. Por últimos en zonas vecinas a industrias el aire puede llegar a contener sobre 100µg/m^3 de plomo (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010).

Ingestión

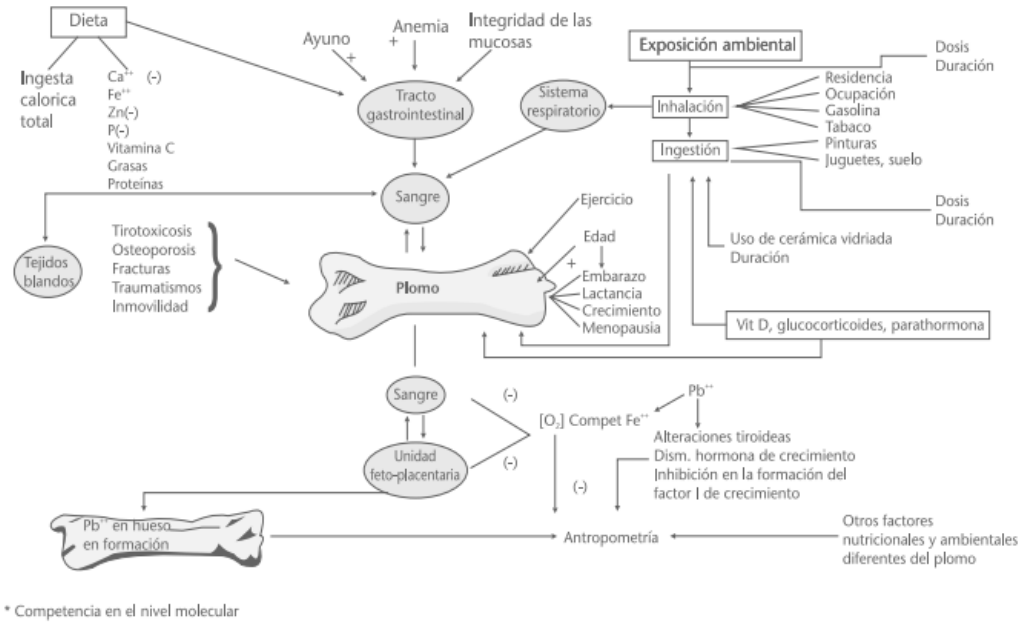
La principal fuente de contaminación de plomo por ingestión son los alimentos, alrededor del 90% del plomo ingerido con ellos es eliminado por las heces; de este modo la importancia de la ingestión de plomo es significativa solo cuando existe un muy alto índice de contaminación ambiental que repercuta en los alimentos (Sanín, H.; et.al, 1998); (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010). La cantidad de plomo ingerida a través de los alimentos varía mucho, según el tipo de producto. Las determinaciones en algunos países demostraron que el aporte de plomo puede ser de 1,5 mg/kg en condimentos, de 0,2 a 2,5 mg/kg en pescados y mariscos, de hasta 1,3 mg/kg en cereales y legumbres (Badillo Germán, 1985); estos últimos se contaminan como plomo ya sea absorbiéndolo a partir del suelo o bien recibiéndolo como depósito en sus superficies a partir del aire contaminado (Volesky & Holan, 1995). Otros mecanismos de contaminación de alimentos con plomo son los utensilios metálicos de cocina que tengan soldaduras o pintura con contenido de plomo, ya que se ha visto que libera el metal hacia el alimento, favoreciéndose en un pH acido (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010).

Los valores medios de ingestión total de plomo al día en la ración de alimentos han variado según el país y el autor (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010); los valores han sido de 17,8 µg/día para el mínimo de 518 µg/día para el máximo observado. Un promedio general estimado es del orden de 200 µg/día para adultos (Badillo Germán, 1985; Matin, 2008); (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010).

2.1.3.2 Toxicocinética

El plomo puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio o ingerido y absorbido por el tracto gastrointestinal; después de la ingestión de plomo, este se absorbe activamente, dependiendo de la forma, tamaño, transito gastrointestinal, estado nutricional y la edad; hay mayor absorción de plomo si la partícula es pequeña, si hay deficiencia de hierro y/o calcio, si hay gran ingesta de grasa o inadecuada ingesta de calorías, si el estómago está vacío y si es niño, ya que en ellos la absorción de plomo es de 30 a 50% mientras que en el adulto es de 10% (Valdivia M. , 2005). En la figura 2 se muestra el modelo biológico del plomo.

Figura 2 Modelo biológico del plomo en el cuerpo humano



Fuente: Tomado de Sanin, Helena y cols. "Acumulación de plomo en huesos y sus efectos para la salud". (1998).

Los huesos son el principal tejido en donde se almacena el plomo, ya que aproximadamente el 90% de la concentración corporal total se encuentra en este tejido, estimado entre 100 y 400 mg/kg (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010). Otros tejidos lo concentran en menor proporción; por ejemplo, se ha encontrado que las concentraciones en hígado son de 1 mg/kg, en tanto en la corteza y la medula renales son el 0.8 mg/kg y 0.5 mg/kg, respectivamente. En la sangre, el plomo se encuentra principalmente en los eritrocitos donde su concentración es aproximadamente 16 veces más alta que en el plasma (Badillo Germán, 1985).

El mecanismo toxico del plomo está dado por tres modalidades: una es compitiendo con los metales esenciales- específicamente el calcio y el zinc- en sus sitios de inserción; otra es mediante su afinidad por los grupos sulfhídricos (-SH) de las proteínas, lo que significa alteración de la forma y de la función de ellas dado que numerosas proteínas (entre ellas diversas enzimas) poseen grupos –SH, las alteraciones fisiológicas pueden ser muy generalizadas en el organismo; finalmente, también actúan alterando el trasporte de iones esenciales (Valdivia M. , 2005).

La eliminación del plomo ingerido se hace principalmente por las heces, como reflejo de la pobre absorción a nivel intestinal. En cambio, la eliminación del plomo absorbido ´por el organismo se

hace principalmente a través de la orina (75%), por la secreciones gastrointestinales (16%) y por cabello, uñas y sudor (8%). El plomo es también excretado a través de la leche materna, si bien los valores frecuentes encontrados no sobrepasan los 12 µg/l de leche, se han encontrado valores de hasta 115 µg/l de leche (Badillo Germán, 1985), (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010).

2.1.3.3 Efectos en la salud

En el hombre, la intoxicación depende del tipo de compuesto de plomo. La intoxicación crónica se presenta generalmente por la absorción de óxidos, carbonatos y otros compuestos solubles en agua a través del tracto digestivo. La intoxicación aguda es menos frecuente y suele resultar de la inhalación de partículas de óxido de plomo (Badillo Germán, 1985).

Las concentraciones de plomo en sangre asociadas con la intoxicación se encuentran en el intervalo de 80 a 100 µg/100ml y en ocasiones se han encontrado hasta 300µg/100ml de sangre (Navia, 2013).

La toxicidad aguda se presenta luego de una exposición respiratoria a altas concentraciones, con encefalopatía, insuficiencia renal y síntomas gastrointestinales. La toxicidad crónica es la más frecuente y se manifiesta con compromiso multisistémico: hematopoyético, del sistema nervioso, gastrointestinal, riñón y sistema reproductor (Valdivia M. , 2005). La tabla 3 muestra los efectos en la salud que tiene el plomo dependiendo de la concentración de este y del sistema en el cual se absorba. En la tabla 4 se muestra la relación entre las concentraciones sanguíneas de plomo en µg/dL y sus efectos adversos en niños y adultos.

Los trabajadores expuestos por mucho tiempo y sin medidas de protección personal pueden presentarse con una polineuropatia periférica (Rempel , 1989), que afecta predominantemente los miembros superiores, más los músculos extensores que los flexores y más el lado dominante, lo que se ha dado en llamar la mano del pintor por que se presentaba en estos trabajadores por el uso de pinturas con alto contenido de plomo. La encefalopatía plúmbica caracterizada por trastorno del sensorio y convulsiones se presenta en pacientes con plomo en sangre mayor de 100 mg/dL. El diagnóstico es difícil ya que el cuadro es sutil y los síntomas inespecíficos (Henretig, 2002).

Tabla 3. Efectos en la salud de la exposición al plomo.

Sistemas Sensibles al plomo	Concentraciones perjudiciales para la salud	Efecto en la salud
Neurológico	En adultos entre 100 y 200 µg/dL y en niños desde 80 µg/dL. (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1997)	Muerte o pérdida permanente del conocimiento. Principalmente en niños: incremento en la incidencia de desajuste psicológico y neurológico. Nota: En niños con niveles de plomo sanguíneo de 50-70µg/dL se han encontrado déficits de aprox. 5 puntos en el coeficiente intelectual
Hematológico	Adultos <20µg/dL y en Niños < 5 µg/dL Inhibe en la síntesis del hemo. (Sanín, H.; et.al, 1998)	• Acción toxica sobre los eritrocitos y la síntesis de la hemoglobina; esto causa una anemia hipocrómica y reduce la producción de eritrocitos y su vida media (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1997) • La inserción del hierro en la protoporfirina, que es catalizada por la ferroquelatasa • Inhibición en el nivel mitocondrial que ocurre a través de: la inhibición del transporte de hierro a través de la membrana y la acción directa inhibitoria sobre la ferroquelatasa. • Anemia franca • Reducción de la hemoglobina.
Cardiovascular	A niveles sanguíneos altos (Adultos <20µg/dL y en Niños < 5 µg/dL) (Sanín, H.; et.al, 1998)	Produce lesiones cardiacas y anormalidades en el electro-cardiograma. En adultos el incremento de plomo en sangre produce un aumento en la presión arterial (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1997)
Renal	40 y 100 µg/dL concentración en sangre (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1997)	Nefropatía: cambios mitocondriales y citomegalia de las células epiteliales e incremento de sodio con decremento en la excreción del ácido úrico.
Reproducción	40 y 50 µg/dL concentración en sangre (Saldivar, Tovar, & Namihira, 1997)	Afecta el esperma del hombre

Fuente: Adaptado de Sanín H. y otros "Acumulación de plomo en hueso y efectos en la salud" 1997 y Saldivar, Tovar & Namihira "Galvao & Corey "Introduccion a la toxicología ambiental" 1997.

Tabla 4. Concentraciones sanguíneas de Plomo para diferentes enfermedades en niños y adultos.

Efectos	Adultos µg/dL	Niños µg/dL
Encefalopatía	100-120	80-100
Anemia franca	80	70
Reducción de hemoglobina	50	40
Conducción nerviosa elevada	30	20
Alteraciones del SNC	40	<10

Fuente: Adaptado de EPA (1986-1990)

2.1.3.4 Efectos Ambientales

Con respecto a su incidencia en el ambiente, el plomo se encuentra de forma natural en él, pero las mayores concentraciones encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010).

La acumulación de plomo en los animales, puede causar graves efectos en su salud por envenenamiento, e incluso la muerte por paro cardio-respiratorio. Algunos organismos, como los crustáceos e otros invertebrados, son muy sensibles al plomo (dado que el plomo cuando se encuentra en exceso se deposita en los huesos y al no poseerlos queda retenido en su organismo), y en muy pequeñas concentraciones les causan graves mutaciones (Organizacion Panamericana de la Salud, 2010). Las plantas que crecen en suelos contaminados por plomo tienden a concentrarlo sobre todo en su sistema radicular (Badillo Germán, 1985).

Otro efecto significativo del plomo en las aguas superficiales, es que provoca perturbaciones en el fitoplancton, que es una fuente importante de producción de oxígeno en los océanos y de alimento para algunos organismos acuáticos de variado tamaño (desde ballenas hasta pequeños pececillos) (Badillo Germán, 1985).

2.2 Retamo Espinoso

2.4.1 Descripción taxonómica (sistemática) y botánica

Linaje completo: Reino: plantae; Division: Magnoliophyta; Clase: Magnoliopsida; Orden: Fabales; Familia: Fabaceae; Subfamilia: Faboideae; Tribu: Genisteae; Genero: Ulex; Especie: europaeus.

> **Nombre común:** Retamo espinoso, espino, espinillo, tojo, aulaga (I3N-Colombia Instituto Alexander von Humboldt), ajonc ó ajonc d'Europe (francés), chacay ó picapica (brazileño), furze ó gorse (inglés), Gaspeldoorn (holandés), Ginestra spinosa (Italiano), kolcolist zachodni (polaco), Stechginster (alemán) (IUCN SSC Invasive Species Specialist Group, 2015).

Ulex europaeus L.es un arbusto de hoja perenne, de 60 cm a 2 m de altura o más alto, armado con sobresalientes espinas. Los tallos son gruesos, verdes y con una inclinación que termina en espinas, estas son de 1-3 cm de longitud. Las espinas son rígidas y surcadas; las grandes espinas primarias tienden a ramificarse en espinas secundarias y terciarias (Acuña C, 2011). Las hojas

son aciculares (con forma de aguja) y, en general más cortas que las espinas. Las hojas son perennes, pero se reducen a escamas u hojas falsas de espinas en las plantas adultas. Las flores son solitarias, dispuestas en racimos en ramas exteriores, y 1.5-2.5 cm de largo. Las flores de color amarillo tienen forma de gota y presentan pedicelos pubescentes (estructura vellosa que une a la flor con la rama que la sostiene). Los pétalos son parcialmente cerrados por dos bractéolas grandes 2-4 mm de ancho. Las flores tienen un olor característico de aceite de coco (Rios A., 2008). En la figura 3 se visualiza el retamo espinoso.

Figura 3. Retamo espinoso (Ulex europaeus)

Fuente: Autoras, 2015

Dr. Otto Wilhelm Thomé *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz* 1885, Gera, Germany Permission granted to use under GFDL by Kurt Stueber

En cuanto a su reproducción, la regeneración del retamo espinoso ocurre tanto de manera vegetativa a través de rebrotes de las raíces rastreras, como sexual mediante la producción de semillas (Hoshovsky M. , 1989). Esta última es la estrategia principal para su desplazamiento e infestación (Sineiro, 1974), el cual varía de una región geográfica a otra, presentándose ciclos de producción monomodales -con un solo pico máximo durante el año-, o bimodales -un pico máximo en verano y un segundo de menor intensidad a principios de invierno- (Rios Alzate,

2006). En sus zonas de origen, un individuo puede producir alrededor de 8000 semillas por año (Clements, Peterson, & Prasad, 1998); mientras en un lugar de invasión se ha reportado una caída anual de 500 – 600 semillas/m^2 (MacCarter & Gaynor, 1980). Una vez las semillas son producidas, su dispersión primaria ocurre por explosión de los frutos en su fase de madurez, lanzándolas alrededor de 2 – 6 m de distancia (Hoshovsky M. , 1989), lo cual explica una distribución agregada o localizada de las poblaciones. Además, las semillas también pueden ser transportadas por hormigas, por el agua, o en el suelo adherido a la maquinaria y las botas de trabajadores en zonas infestadas con fuerte intervención humana.

2.4.2 Hábitat, ecología y distribución

Portugal es considerado como el centro de origen del género *Ulex*, y todas las especies de *Ulex* se dan en la Península Ibérica (Misset y Gourret 1996). *Ulex europaeus* L. se ha introducido de Europa a áreas en zonas costeras templadas y subtropicales en todo el mundo (Clements D. , 2000). *Ulex europaeus* L. es una especie originaria de Europa central, occidental y el norte de África, aunque es más frecuente cerca del Mar Mediterráneo; allí ha sido cultivada como cerca viva (Hoshovsky M. , 2001).

La especie crece en condiciones de luz, calor moderado, suelos secos y ácidos (pH 3,5-5,5) con porcentajes de materia orgánica menores a 4% (Menéndez Valderrey, Ulex europaeus L., 2015). Su distribución depende principalmente de la temperatura, ya que no sobrevive en condiciones extremas de calor o frío. Crece bien en pendientes con alta humedad y buen drenaje, así como en zonas con suelos degradados o intervenidos como costados de carreteras y canales, pastizales, terrenos inundables y bosques despejados (IUCN SSC Invasive Species Specialist Group, 2015).Su crecimiento óptimo se encuentra en el pH del suelo de 4.5-5.0., en condiciones de abundante humedad en el suelo y laderas sombreadas. Adicionalmente, el retamo espinoso presenta bacterias fijadoras de nitrógeno en los nódulos situados en sus raíces que crecen en condiciones aeróbicas (Hoshovsky M. , 2001).

En Europa se ha ido desplazando hasta incluir países de fuera de su área de distribución nativa, tales como Austria, Bélgica, Republica Checa, Dinamarca, Noruega y Suecia. En América del Norte, se encuentra en la costa este desde Massachusetts hasta Virginia y de la costa oeste el norte de California hasta la Columbia Británica. En Canadá, se encuentra sólo en la Columbia

Británica, donde es más frecuente en la parte sur de la Isla de Vancouver, desde el río Jordán hasta Victoria y cerca de las Islas del Golfo. *Ulex europaeus* L. se ha extendido a más de 15 países o grupos islas en todo el mundo con climas similares a su nativa Europa mediterránea, incluyendo Nueva Zelanda y Australia, donde se ha naturalizado por más de 150 años, Chile, las islas de Hawaii, Costa Rica, y Norteamérica (Clements D. , 2000), (Hoshovsky M. , 2001), (Bartholomaus, 1990).

En Colombia se ha observado entre 2.300 y 3.000 m.s.n.m (Bartholomaus, 1990). No se ha establecido la fecha de introducción de la especie vegetal a Colombia, aunque algunos autores presumen que el ingreso del retamo fue en la década de los 50. Se introdujo para su uso como cerca viva, y para control de zonas erosionadas. Adicionalmente, en Colombia la especie está siendo comercializada en forma de semillas para su uso como especie ornamental, cerca viva y rehabilitador de suelos (Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis., 2005). En consecuencia, durante la realización de los talleres regionales de Colombia (2007-2008) en los que participo la Pontificia Universidad Javeriana a través de la escuela de restauración ecología – Línea de Especies Invasoras- En la recopilación hecha por Acuña, C. en (2011) dice: "*esta especie fue una de las que presentó mayor cantidad de registros en los Departamentos de Boyacá, Santander, Antioquia, Cundinamarca, Cauca, Huila, Nariño, Tolima Caldas, Risaralda y Santander, asociado a desplazamiento de especies nativas al competir por nutrientes y espacio y a incendios forestales*".

2.4.3 Impactos

Ulex europaeus L. invade sitios estériles o perturbados, dunas de arena, bancos de grava, cercas, praderas pastoreadas, las zonas taladas y quemadas por las tierras. Forma matorrales densos, compactos y homogéneos que disminuyen la prosperidad de las especies adyacentes y pueden actuar como barreras que impiden el movimiento de fauna. Su habilidad de fijar nitrógeno le permite colonizar y dominar áreas con suelos pobres, así mismo su retención de nutrientes como Ca, Mg y Na cambia la dinámica de intercambio catiónico, acidifica y disminuye la calidad del suelo. Además, aumenta la erosión en pendientes donde su cobertura previa era de pastos y herbáceas, y afecta la calidad de los pastizales que invade debido a su estructura espinosa en su etapa adulta que limita la disponibilidad de alimento para el pastoreo,

aumentando a su vez los costos de poda y mantenimiento del terreno (IUCN SSC Invasive Species Specialist Group, 2015). En Colombia, sus vectores de dispersión son: el agua, el humano y la maquinaria, invadiendo preferentemente zonas de cerros, potreros, pastizales, paramos y bosque andino (Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis., 2005).

Adicionalmente, en términos económicos, *U. Europaeus* L. también tiene serios efectos. Por ejemplo, es una especie con alto riesgo para incendios, pues sus hojas y semillas contienen aceites y las hojas muertas, las cuales se descomponen muy lentamente, crean hojarasca seca (Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis., 2005) que incrementa el riesgo de incendios forestales, los cuales a su vez reducen la cantidad de nitrógeno disponible en el suelo afectando la sucesión natural del territorio y prolongando la permanencia del retamo. Esta especie es también capaz de regeneración vegetativa luego de daños como el fuego, través de las raíces rastreras (Clements D. , 2000).

En cuanto al manejo ambiental, generalmente consta en poda ya sea manual o mecánica y uso de herbicidas, sin embargo debido a la forma de sus hojas y el grosor de las cutículas de las espinas dificultan la adsorción de pesticidas, por lo tanto se recomienda que en su etapa adulta se usen ambos métodos, inicialmente una poda de los tallos y hojas más grandes y los residuos se rocíen con herbicida. Por otra parte, islas del pacífico como Hawaii y Australia han implementado una metodología para la evaluación del riesgo de la especie *U. Europaeus* L, como medida preventiva; del mismo modo, otros países como Nueva Zelanda toman medidas de corrección como plantar árboles de rápido crecimiento y tolerantes a las condiciones ácidas del suelo que puedan ensombrecer al retamo (IUCN SSC Invasive Species Specialist Group, 2015) o introducir agentes de control biológico como el gorgojo (*Apion ulicis*), las polillas *Agonopterix ulicetella* y *A. ptyroptera*, la araña *Tetranichus lintearius* y hongos como *Phytophtora cinnamomi, Amylostereum sacratum, Chondrostereum purpureum Septoria ulicis, Phomopsis ligulata, Gibberella tumida, Colletothichum spp, Colletothichum purpureum y Nectria spp,* entre otros (Buitrago Pabón, 2013). En Colombia, el Jardín Botánico José Celestino Mutis ha realizado investigaciones con el fin de encontrar alternativas para la restauración y manejo adecuado de la biomasa del retamo espinoso, entre los cuales se encuentran el compostaje y la producción de bioetanol.

2.4.4 Usos

Desde el abandono de las zonas rurales europeas en la segunda mitad del siglo 20, el retamo espinoso ha sido empleado como leña, fertilizante orgánico y combustible, producto de la agricultura itinerante (de tala y quema); sin embargo, actualmente estas zonas han sido abandonadas o replantadas con pino y eucalipto (Kaal, Martínez Cortizas, Reyes, & Soliño, 2012). También se ha empezado a investigar el potencial que tiene la especie vegetal en la generación de energías verdes, mediante la transformación de su biomasa en biocombustible (Buitrago Pabón, 2013). Tiene potencial en la recuperación de suelos, ha sido empleado como cerca viva cortavientos forraje, planta ornamental y en la adhesión de suelos de bancos de arena. De sus semillas se extraen lectinas, las cuales se unen selectivamente a ciertas glicoproteínas y glicolípidos y son ampliamente utilizadas en la clasificación de tejidos (Group, 2015). Por otro lado, sus flores son empleadas en reumatismos y afecciones hepáticas debido a sus propiedades diuréticas. Además sus ramas y flores contienen carotenoides y pigmentos flavónicos, sus vainas y semillas alcaloides hepatotóxicos (Menéndez Valderrey, 2015).

Adicionalmente, el retamo espinoso se ha reportado alto contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa en su estructura (Buitrago Pabón, 2013), macromoléculas reconocidas por la capacidad de retener metales pesados (Quiñones, Tejada, Arcia, & Ruiz, 2013) (Tejada, Villabona, & Ruiz, 2012) (Basso & Cukierman, 2004). El Jardín Botánico José Celestino Mutis en el (2013) realizó un análisis donde determino el porcentaje de contenido de estas sustancias, en la tablas 5 se muestran los resultados obtenidos en dicha prueba.

Tabla 5 Determinación del porcentaje de Lignina, Celulosa y Hemicelulosa en muestras de Ulex europaeus.

Muestra	Porcentaje Promedio		
	Lignina	**Celulosa**	**Hemicelulosa***
Muestra material vegetal con ramas gruesas, hojas, flores y semillas.	38,49%	41,175%	20,335%
Muestra de material vegetal de solo tronco y ramas lignificadas.	41,92%	53,765%	4,315%

Fuente: Tomado de Buitrago, L. C.; "Ensayo piloto para la obtención de bioetanol a partir de la biomasa de las especies vegetales invasoras Ulex europaeus Y Genista monspessulana". **(2013)**

*Determinación de Hemicelulosa. El cálculo del porcentaje de hemicelulosa se obtuvo de la sumatoria de la cantidad de celulosa y lignina y la diferencia de este resultado en base a 100.

2.3 Tecnologías para la remoción de metales pesados en aguas residuales

Los principales métodos empleados para remover metales pesados como el plomo y el cadmio de efluentes contaminados incluyen el intercambio iónico, la oxidación química, la precipitación química y procesos con membranas. Sin embargo, según Halim et al. (2003) citado por (Murithi G. L., 2010), dichos métodos pueden no ser efectivos para concentraciones de metal por encima de las 100 ppm ya que cuando las concentraciones son lo suficientemente bajas el tratamiento conlleva alto costo y gran generación de residuo. Con el fin de elegir el tratamiento más adecuado se debe tener en cuenta la composición del efluente, límites o estándares de evaluación, el rendimiento de la operación, la flexibilidad, factibilidad, confiabilidad e impacto ambiental (Izquierdo Sanchis, 2010). A continuación, en la tabla 6, se mencionan los métodos para la remoción de metales pesados más comunes.

2.3.1 Precipitación química

Según Eccles (1995) citado por (Izquierdo Sanchis, 2010), la precipitación química es el tratamiento fisicoquímico más ampliamente utilizado a nivel industrial. Esta consiste en la separación de un ion metálico de una disolución como consecuencia de la disminución de la solubilidad de los metales con el incremento del pH, causado generalmente por la adición de un reactivo de tipo alcalino como hidróxido sódico (NaOH), hidróxido cálcico (Ca(OH)2) o cal (CaO). Esta retención superficial es una adsorción debida a las fuerzas electrostáticas residuales en la superficie de una red cristalina que provocan la atracción de los iones de carga contraria presentes en la disolución (Driss Alami, 2010). Por ejemplo, para la remoción de plomo se añade hidróxido de sodio (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino, causando que el plomo se precipite en forma de hidróxido (matlock et al 2001 citado por (Ruiz Granada, 2012).

Este método no siempre es efectivo, ya que cuando el metal se encuentra en concentraciones menores a 10 mg/L se necesita un exceso de agente precipitante y en muchos casos la partícula formada no tiene la estabilidad suficiente para separarse de la disolución, por lo que se utiliza un agente coagulante, incrementando los costos del procedimiento (Ruiz Granada, 2012). Además puede ser afectado por la presencia de agentes complejantes, materia orgánica y genera lodos residuales que deben ser retirados por métodos físicos como sedimentación y/o filtración y posteriormente gestionados como compuestos peligrosos (Izquierdo Sanchis, 2010).

Tabla 6. Comparación entre bioadsorción y Bioacumulación.

Técnica	Cambio de pH	Selectividad	Influencia de sólidos suspendidos	Tolerancia a moléculas orgánicas	Concentración de metal (mg/L)	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	>10	Bajo costo de inversión, operación sencilla, alto nivel de eliminación de metales pesados	Generación de fango y costo de su tratamiento. Necesidad de agentes coagulantes. Su rendimiento se ve afectado por agentes orgánicos.
Oxidación-reducción	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	-	Disminución de la toxicidad de algunos metales	Costo por el consumo de reactivos.
Intercambio iónico	Tolerancia limitada	Alta Selectividad	Importante	Moderada	<100	No hay generación de fango, menor tiempo requerido. Recuperación de metales por electrólisis.	Elevado costo de inversión, competencia entre los iones de la solución. Los materiales orgánicos pueden dañar la resina. Tratamiento previo para eliminar sólidos en suspensión
Tratamientos electroquímicos	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	>10	Obtención del metal con mejores características para su recuperación	Dificultad en soluciones con varios metales.
Procesos de membrana	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	>10	Altos niveles de remoción. Proceso fácilmente automatizado. No hay cambio en la composición química de las aguas residuales. Posible recuperación del metal.	Deterioro de la membrana por microorganismos y bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas. Requiere de presiones altas y mantenimiento frecuente para su buen funcionamiento. Tratamiento previo para eliminar sólidos en suspensión
Extracción con disolventes	Algunos sistemas son tolerantes	Selectiva	Importante	Escasa	>100	Permite la recuperación del metal y la reutilización del solvente	Elevado costo por el gran consumo de solvente. Contaminación cruzada de la corriente acuosa con el solvente.
Adsorción con carbón activado	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<10	Alta eficiencia y fácil operación. La presencia de otros cationes no tiene gran influencia en el rendimiento. Posible recuperación del metal y regeneración del adsorbente.	El coste del adsorbente y su regeneración pueden ser altos. Tratamiento previo para eliminar sólidos en suspensión
Fitorremediación	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Escasa	-	El sistema se auto-restablece debido al crecimiento. Se pueden emplear dos o más organismos de una manera sinérgica. Se pueden mejorar las cepas por medio del aislamiento de mutantes o la manipulación genética.	Se necesitan nutrientes para el crecimiento. Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación. La recuperación de los metales por desorción es limitada, debido a que

							pueden formar uniones intracelulares.
Bioadsorción con microorganismos	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	-	Autorregulación del contenido del metal de acuerdo al crecimiento. Transformación de los compuestos por actividad metabólica. Manipulación genética para el mejoramiento de las cepas. Es posible emplear dos o más organismos sinérgicamente.	Alto costo de las cepas. Solo se pueden tratar metales a concentraciones que no sean tóxicas para los microorganismos. Se necesitan nutrientes para el crecimiento y sus residuos contienen productos metabólicos y nutrientes no consumidos. Recuperación limitada del metal. Dificultad a la hora de modelar matemáticamente los sistemas.
Bioadsorción con biomasa muerta	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<100	Bajo costo del material adsorbente, baja necesidad de reactivos y reducido consumo energético. No es afectada por la toxicidad ni por limitaciones biológicas. Elevada eficacia para bajas concentraciones (ppm). Permite la recuperación del metal y la regeneración del bioadsorbente mediante ciclos de adsorción-desorción. El único residuo es el bioadsorbente agotado. Valorización y reutilización de residuos como materiales adsorbentes.	Tecnología emergente, por lo que requiere mayor difusión y adaptación. Es necesario un tratamiento previo. La presencia de otros metales altera el rendimiento. La regeneración del adsorbente puede influir en el rendimiento del procedimiento.

Adaptado de Eccles (1995) y Kurniawan y col 2006, citado en (Inglezakis & Poulopoulos, 2006) (García Ríos, 2008) (Izquierdo Sanchis, 2010) Adaptado de Macaskie, 1990.43 (Cañizares-Villanueva R. O., 2000) Cañizares-Villanueva: “Bioadsorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana”. 2000

2.3.2 Intercambio Iónico

Es un mecanismo de interacción electrostática debido a las fuerzas de atracción de Coulomb (García Ríos, 2008), el cual consiste en la sustitución de iones presentes inicialmente en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran en el seno de la disolución, el cual está gobernado por una reacción química reversible y estequiométrica (Izquierdo Sanchis, 2010), como se observa en la reacción A. El intercambio se presenta debido a que la biomasa tienen su superficie cargada eléctricamente y, cuando está en contacto con el efluente, su carga provoca que iones de carga opuesta disueltos en el agua problema se concentren en la interfase solución- sólido, ya que estos iones se encuentran adsorbidos muy débilmente de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga (Driss Alami, 2010). Serrano Lastre (2004) ejemplifica el método de intercambio catiónico mediante la reacción (A) para el ablandamiento del agua:

$$\mathrm{Ca}^{+2} + 2\mathrm{NaR} \leftrightarrow \mathrm{CaR}_2 + 2\mathrm{Na}^{+} \qquad Rx.(A)$$

"En donde R representa el sitio de intercambio de la zeolita. La reacción es reversible, y después de la saturación de la zeolita se puede regenerar poniéndola en contacto con una solución salina".

Los intercambiadores o resinas de intercambio iónico, son materiales sólidos generalmente de tipo polimérico, capaces de tomar iones cargados de una solución y sustituirlos por una cantidad equivalente de otros iones de la misma carga contenidos en este, por lo cual la habilidad de intercambiar iones depende de la estructura del material (Inglezakis & Poulopoulos, 2006).

Específicamente, para la remoción de metales pesados, usualmente se emplean resinas catiónicas con una matriz de poliestireno cargada con grupos funcionales complejantes (Izquierdo Sanchis, 2010). Así por ejemplo, García Ríos (2008) reportó que se ha comprobado la eficacia de la climoptilotita para la recuperación de Cd y Pb (1.4 meq/g para el plomo y 1.1 meq/g para el cadmio), de la amberlita IR 120 para Pb y Cd (175 mg/g y 137 mg/g, respectivamente), así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas.

De acuerdo a Serrano Lastre (2004) la mayoría de estos materiales, son estables, de fácil regeneración y bajamente influenciados por la temperatura; no obstante, su alto costo de

adquisición y regeneración disminuye su accesibilidad. Adicionalmente, una vez la resina se regenera se produce un efluente con elevadas concentraciones de metales, el cual debe gestionarse como residuo peligroso.

2.3.3 Procesos de oxidación-reducción

Los procesos de oxidación-reducción se basan en la adición de un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, transfiriendo electrones y como consecuencia transformando el compuesto presente en la disolución. En la remoción de metales pesados, se emplea la reducción de cromo hexavalente Cr (VI) a cromo trivalente Cr (III), con el fin de transformar el primero en un elemento con menor toxicidad. Esta reacción se lleva a cabo mediante la adición agentes reductores como el dióxido de azufre (SO2) y sus sales, el bisulfito sódico (NaHSO3) o el ion ferroso (Fe (II)). Por ejemplo, la reducción de Cr (VI) a Cr(III) utilizando SO2 o algunas de sus sales se lleva a cabo en el intervalo de pH 2-3 (ver reacción B), mientras que si se utiliza NaHSO3 el pH de trabajo debe ser básico (pH>7). (Izquierdo Sanchis, 2010).

$$3SO_2 + 2H_2CrO_4 + 3H_2O \rightarrow Cr_2(SO_4)^3 + 5H_2O \qquad \text{Rx. (B)}$$

2.3.4 Extracción con disolventes

Consiste en el contacto de una fase orgánica que contiene un agente extractor (disolvente orgánico), con una fase acuosa que contiene el metal de interés. El agente extractor o ligando L^- reacciona químicamente con el ion metálico M^+ para formar un complejo neutro órgano-metálico ML el cual es soluble en la fase orgánica y es la única especie extraíble en la fase orgánica (ver reacción C); adicionalmente reacción depende fuertemente del pH, debido a que L^- puede aceptar un protón para formar un ácido libre HL (Valcárcel Cases & Gómez Hens, 1988). Posteriormente la fase orgánica es separada de la fase acuosa, el metal es recuperado y concentrado en otra fase acuosa por la reacción química inversa (Driss Alami, 2010). Con respecto a las desventajas, Izquierdo Sanchis (2010) menciona los costos por el gran consumo de disolvente y la contaminación cruzada de la corriente acuosa con el disolvente orgánico.

$$M^+ + L^- \rightarrow ML \qquad \text{Rx. (C)}$$

2.3.5 Procesos electroquímicos

Son reacciones de oxidación-reducción inducidas por la aplicación de energía eléctrica externa entre dos electrodos que se encuentran en una disolución conductora. El proceso electrolítico consiste en disolver una sustancia en una solución acuosa, a la cual posteriormente se le aplica una corriente eléctrica a través de unos electrodos cargados positiva (ánodo) y negativamente (cátodo), que a su vez atraen iones de carga opuesta (Rodríguez Mejía, 2012), como se ve en la figura 4. Según Heitz E. & Kreysa G., citado por Loiácono y otros (2005), tanto en el cátodo de la celda electrolítica como en el ánodo ocurren diferentes reacciones, como se muestra respectivamente en las reacciones D y F.

$$M^{z+} + Ze^{-} \rightarrow Me \qquad \text{Rx. (D)}$$

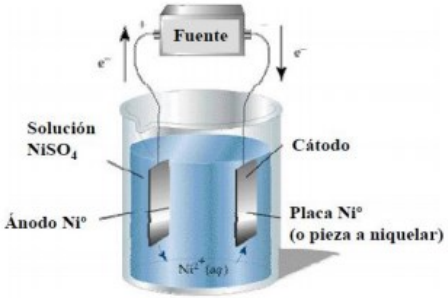
$$\mathrm{H_2O} \rightarrow + \frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} + 2H^{+} \qquad \text{Rx. (F)}$$

La reacción (G) global de la celda para el caso de precipitación de plomo, por ejemplo es (Domic Mihovilovic, 2001):

$$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{0} \qquad \text{Rx. (G)}$$

Con esta técnica se pueden obtener metales con mejores características para ser reutilizados, siempre y cuando la disolución solo presente un metal. Adicionalmente la eficacia de la operación se disminuye cuando la concentración del metal es menor a 10 mg dm-3 (Eilbeck y Mattochk, 1987) (Izquierdo Sanchis, 2010).

Figura 4. Explicación gráfica del proceso electroquímico.



Fuente: Tomado de Rodríguez Mejía "Eliminación del Arsénico (As) por Electroquímica, en Aguas Subterráneas para Consumo Humano. Caso de Estudio "Municipio San Salvador Hidalgo (2012).

2.3.6 Procesos de membranas

Consisten en una separación física de los solutos presentes en una solución acuosa agua residual al pasar a través de una membrana selectiva a cierto tipo de iones. Los procesos de membrana se dividen en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, diálisis y electrodiálisis. En la eliminación de metales pesados se emplean la ultrafiltración, la nanofiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis (Izquierdo Sanchis, 2010).

Las membranas de ultrafiltración son permeables al solvente, generalmente agua, y a los compuestos de bajo peso molecular, mientras que las moléculas de tamaño superior al tamaño de poro de la membrana quedan retenidas en ésta. Las membranas de ultrafiltración retienen partículas con un tamaño comprendido entre 0.005 y 0.2 μm (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003). Retienen solutos con peso molecular comprendido en el rango 300−500 000. Los materiales de las membranas más habituales son el acetato de celulosa, las poliamidas y las polisulfonas (Seader & Henley, 2006). Mientras tanto, las membranas de nanofiltración se caracterizan por un menor tamaño de poro (0.001−0.01 μm) y su carga superficial (Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2006).

Por otro lado, en la osmosis inversa se aplica una presión hidrostática superior a la presión osmótica de la corriente alimentada, de manera que los compuestos son retenidos (con tamaño de poro de 0,001-0,0001 μm) por la membrana y el agua pasa a través de ésta. Para esto se emplea una membrana de acetato de celulosa o de poliamidas aromáticas, de espesor suficiente para soportar presiones de trabajo entre 100 y 1000 psi (Seader & Henley, 2006). En la actualidad se ha combinado monoclorotriazinil con membranas de polivinilalcohol para retener metales pesados como mercurio, plomo y cadmio; cuya regeneración se realiza con ácido nítrico (García Ríos, 2008). Finalmente, en la electrodiálisis los metales en forma iónica se separan mediante el uso de membranas selectivas a través de la aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos, causando la migración de iones hacia los electrodos.

En cuanto a los aspectos negativos de los procesos de membranas, el más importante se conoce como “fouling” o ensuciamiento de la membrana, que limita la capacidad del sistema reduciendo el flujo del agua, por lo cual se requiere un pretratamiento del agua y de un mantenimiento continuo de las membranas (Izquierdo Sanchis, 2010), incrementando los costos de operación (Driss Alami, 2010).

2.3.7 Métodos no convencionales utilizados para el tratamiento de aguas residuales

En los últimos años, las nuevas tecnologías van conquistando espacio, para la reducción y eliminación de los contaminantes existentes en el agua como la Biorremediación y la biotecnología, estos radican en aplicar procesos naturales de remediación, detallados a continuación (ALAMI, 2010):

La Biorremediación hace referencia al uso de organismos vivos o sus derivados en procesos de degradación, acumulación y/o transformación de contaminantes, para lo cual se valen de su propio metabolismo. Generalmente se utilizan microorganismos como bacterias (biorremediación), hongos (micorremediación) y especies vegetales (fitorremediación) para transformar contaminantes en compuestos más simples y menos tóxicos, con el fin de revertir un daño en cualquiera de los compartimientos ambientales (Garbisu, Amézaga, & Alkorta, 2002). Por otro lado la biotecnología ambiental se encarga de estudiar las interacciones metal-microbiota, con el fin de implementar métodos de biorremediación. En el caso de los metales pesados, un microorganismo puede inmovilizarlos (pasarlos de un estado soluble inicial a uno insoluble) o movilizarlos (pasarlos de un estado insoluble inicial a uno soluble), proceso conocido como lixiviación microbiana. Ambos procesos dependen del estado de oxidación en que se presente un metal y la especie que este conformando. Así mismo, algunas especies pueden bioacumular los contaminantes, los cuales son efectivamente retenidos cuando interactúan con los fosfatos, proteínas y lípidos en el citoplasma celular compitiendo con los iones sodio, potasio y calcio en los mecanismos biológicos (Soto, Gutiérrez, Rey León, & González Rojas, 2010).

2.4 Adsorción

La palabra “sorción” se emplea para describir los diferentes mecanismos de captura de una sustancia por superficies externas de sólidos y líquidos, así como en la superficie interna de solidos porosos o líquidos. Dependiendo del tipo de enlace, la sorción puede ser física (fisisorción), química (quimisorción) o electrostática (intercambio iónico). En la fisisorción

no hay intercambio de electrones, el adsorbato o soluto es retenido débilmente en la superficie debido a las fuerzas de Van der Waals y se pueden formar varias capas con aproximadamente el mismo calor de adsorción, por lo tanto el proceso solo es estable a temperaturas menores de 150°C; por el contrario, la quimisorción implica un intercambio de electrones entre el soluto y sitios específicos de la superficie del líquido o sólido, formando un enlace químico más fuerte y estable a altas temperaturas (Inglezakis & Poulopoulos, 2006). Para terminar, el intercambio iónico envuelve las fuerzas atractivas de Coulomb entre los iones de la solución y los grupos funcionales del material adsorbente, estos últimos presentan iones de la misma carga que los contenidos en la fase líquida, de tal forma que son capaces de ser intercambiados (Walter, 1979) (Dávila Guzmán, 2012). Sin embargo, Dávila Guzmán (2012) afirma que la mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas anteriormente mencionadas, por lo cual no es fácil distinguir entre ellos.

Es importante aclarar que el término "adsorción" hace referencia también a un fenómeno superficial, sin embargo los átomos, iones o moléculas (adsorbato o soluto) son retenidos solamente en materiales sólidos porosos (adsorbente), separándolos de la fase líquida o gaseosa en que se encontraban inicialmente (McCabe *et al*., 1993). En consecuencia, la capacidad de adsorción de un adsorbente está determinada por el número total de poros, su forma y tamaño (Inglezakis & Poulopoulos, 2006).

Uno de los materiales adsorbentes más utilizados es el carbón activado (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003), siendo ideal debido a su gran área superficial por unidad de peso, la cual va de 300 a 1500 m2/g dependiendo del insumo con que se hizo el carbón activado (Knaebel, 1995). (Ver tabla 7). Existen además, otros materiales que se emplean comúnmente como adsorbentes como la silica gel, la alumina, la zeolita, cuyas características se encuentran resumidas en la tabla 7. No obstante, se requiere de un alto costo de operación y mantenimiento, por lo cual en los últimos años se ha estado investigando procesos de adsorción con otros materiales de menor costo como el quitosan, la turba, las cenizas volantes (Babel and Kurniawan, 2003) y los residuos lignocelulósicos.

Tabla 7. Características de los adsorbentes más comunes.

Adsorbente	Propiedades físicas			Ventajas	Desventajas
	Área superficial (m2/g)	Densidad aparente (g/cm3)	Capacidad de adsorción (g/g)		
Carbón activado	300-1800	250-700	0.3-0.7	Costo Hidrofóbico	Dificultad y riesgo de incendio en la regeneración. No es selectivo.
Alumina activada	200-400	700-930	0.1-0.33	Mayor capacidad de adsorción que las zeolitas	No tan efectivo en la remoción de trazas de agua presentes en gases
Silica gel	300-850	700-820	0.35-0.50		
Zeolitas	600-700	580-680	0.21-0.36	Puede como por su estructura separar tanto por su polaridad	Menor capacidad de adsorción que muchos otros adsorbentes

Fuente: Adaptado de Inglezakis & Poulopoulos: "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications" (2006).

2.4.1 Bioadsorción

La bioadsorción es una interacción física indirecta entre iones y componentes celulares ya sea de organismos vivos o muertos como microorganismos, hongos, levaduras, algas, residuos vegetales, entre otros (Murithi G. L., 2010). Por lo tanto, el proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (bioadsorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (adsorbato, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos que serán explicados posteriormente. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido (Andrango Caizapanta, 2011).

Según Volesky (2001) la aplicación de esta tecnología se ha estudiado ampliamente como solución alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (Schiewer y Volesky, 1995; Gabaldón y col., 2000; Palma y col., 2003; Vilar y col., 2008), siendo capaz de disminuir su concentración en disoluciones a niveles de ppb (µg /L). Adicionalmente, en los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, como los residuos vegetales, ya que además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes (Cañizares-Villanueva R. , 2000). Sin embargo, las

aguas residuales contienen varios metales disueltos, lo que produce competitividad entre los iones por los sitios activos presentes en la estructura del bioadsorbente; no obstante, cada material es afín a diferentes iones y esta selectividad puede ser potenciada o modificada con determinados tratamientos. Por las razones anteriores, es imprescindible el estudio previo de sistemas con un solo metal con el fin de determinar el comportamiento de los distintos bioadsorbentes ante cada metal de interés (Romera, González, Ballester, Blázquez, & Muñoz, 2007). Una vez seleccionado el material adsorbente adecuado para la captación de la sustancia de interés y evaluado el comportamiento entre estos, el proceso de bioadsorción puede ser aplicado a escala real (ver numeral 2.3.2.2).

2.4.2 Tipos de procesos y equipos

En la bioadsorción generalmente se utilizan dos técnicas de laboratorio: Unidades por lotes (experimentos en reactores batch) y columnas de lecho fijo. Las primeras corresponden a una operación discontinua, mientras las segundas a un sistema de funcionamiento continúo; las cuales serán explicadas con mayor claridad a continuación.

2.4.2.1 Bioadsorción en discontinuo

Llamada también operación por lotes o ensayos tipo Reactor Batch, la bioadsorción en discontinuo consiste en la adición del adsorbente a un volumen determinado de solución que es agitada posteriormente hasta alcanzar el equilibrio entre la fase líquida y la fase sólida, con el fin de analizar el comportamiento del adsorbente en la solución problema (Perry, 2001). Una vez retenido, el metal contenido en el bioadsorbente, es retirado mediante un sistema de separación sólido-líquido; así mismo dicho metal puede ser recuperado mediante el proceso de desorción o dispuesto apropiadamente, dependiendo del costo del material adsorbente, el valor económico del metal retenido y su toxicidad (García Ríos, 2008).

Este tipo de experimentos permiten obtener los valores óptimos de los distintos parámetros que influyen en el proceso de adsorción (ver numeral 2.4.4), a partir de los cuales es posible estudiar las condiciones aplicables a un proceso real mediante ensayos en continuo. Además tienen las ventajas de obtener resultados con rapidez y requerir de bajas cantidades

tanto de adsorbato como de bioadsorbente, razones por las cuales serán empleados en la primera fase del presente estudio.

2.4.2.2 Bioadsorción en continuo

Se denomina bioadsorción en continuo, debido a que un volumen determinado de solución problema fluye a velocidad constante a través de una columna de lecho fijo hasta que el adsorbente se satura y es necesario regenerarlo (ver figura 5). Este tipo de operación es la más utilizada en aplicaciones industriales ya que trabaja eficientemente a bajas concentraciones del contaminante, se puede adecuar a diferentes condiciones de operación, se puede automatizar fácilmente y da la posibilidad de recuperar las sustancias retenidas (Helfferich, 1962) (Kratochvil, Volesky, & Demopoulos, 1997) si son de interés económico, así como regenerar el material adsorbente (Serrano Lastre, 2004).

Por otro lado, se requiere información previa acerca del equilibrio entre el adsorbato y el bioadsorbente, de esta forma es posible modelar el sistema y posteriormente simular el proceso con diferentes condiciones de operación, con el fin de optimizar la remoción de la sustancia de interés, reducir el número de experimentos en laboratorio y a su vez el presupuesto necesario para determinada investigación o proyecto (Volesky & Naja, 2010). Además del equilibrio, la operación en columnas de lecho fijo está influenciada por la cinética del proceso y su comportamiento hidráulico, los cuales si no son controlados apropiadamente pueden generar efectos negativos como espacios vacíos, mala distribución de la fase líquida, entre otros (Inglezakis & Poulopoulos, 2006) . Con el fin de garantizar un flujo continuo y evitar el taponamiento de la columna, el tamaño de partícula del material adsorbente usualmente se encuentra en el rango de 0,25mm a 3mm (Inglezakis & Poulopoulos, 2006). El comportamiento dinámico de la columna se describe por medio de perfiles de concentración del adsorbato Vs el tiempo o volumen de la solución tratada, obteniendo una curva que a su vez es una función de la geometría del adsorbente, las condiciones de operación y los datos del proceso de adsorción en equilibrio, conocida como *curva de ruptura* (Muñoz Torres, 2007).

Como se ve en la figura 5, la solución problema con el adsorbato desciende a través del adsorbente empacado en la columna, saturando inicialmente la capa superior de partículas

del lecho, fenómeno conocido como transferencia de masa desde la solución hacia el adsorbente.

Figura 5. Columna de lecho fijo

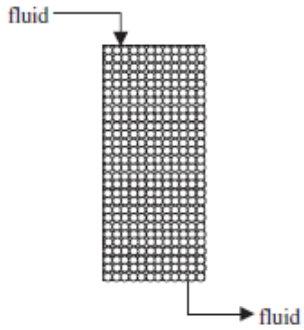


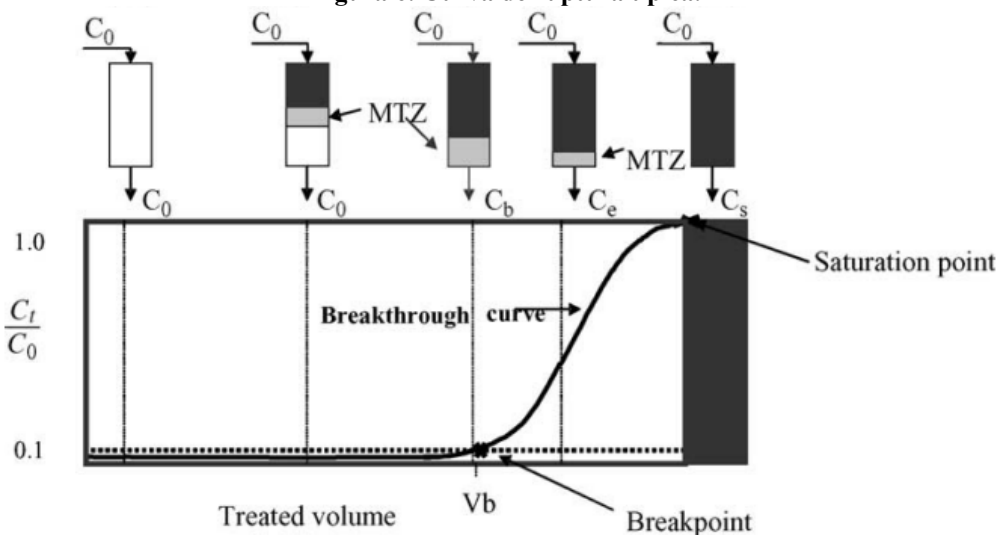
Figure 3.7 The fixed-bed reactor.

Fuente: Adaptado de Inglezakis & Poulopoulos "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications" (2006).

La zona en que ocurre con mayor intensidad el fenómeno anterior es llamada "zona de transferencia de masa o zona de adsorción (MTZ por sus siglas en ingles)", considerada como la región dentro de la columna en la cual la concentración del adsorbato cambia de 90% a 10% de su valor inicial; y al igual que el fluido, esta se va desplazando a velocidad constante hacia la parte inferior de la columna a medida que transcurre el tiempo de operación. Sin embargo cabe aclarar que la velocidad de MTZ es menor a la del fluido y tarda cierto tiempo en establecerse, por lo cual el comportamiento inicial de la columna no puede ser considerado ya que representa un régimen transitorio e inestable. Cuando la MTZ se desarrolla por completo en el lecho, puede ser seguida a lo largo de la columna, hasta este momento el efluente está libre de adsorbato, sin embargo al llegar al final del lecho la concentración del adsorbato empieza a incrementar gradualmente, momento conocido como el *punto de ruptura* (Naja & Volesky, 2006). A este punto le corresponde un tiempo llamado *tiempo de ruptura* t_b o de servicio, a partir del cual la columna debe ser regenerada ya que aumenta la concentración del adsorbato en el efluente hasta alcanzar la concentración de entrada, es decir hasta llegar a la saturación la columna; así mismo, la cantidad de sólido retenido en el punto de ruptura se conoce como *concentración de ruptura*. Cuando el frente de adsorción alcanza la salida de la columna y el adsorbente queda totalmente saturado con el adsorbato se alcanza el *punto se saturación*, en el cual las

concentraciones de entrada y salida del efluente son iguales; sin embargo, de forma más práctica se establece el tiempo al que ocurre la saturación t_s cuando la concentración del efluente es mayor al 90% o 95% de la concentración inicial (Ruiz Granada, 2012). Este comportamiento se refleja en la *curva de ruptura*, la cual se grafica a partir de una concentración normalizada $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el efluente a un tiempo determinado C_t y la concentración inicial de alimentación C_0en funcion del tiempo de operación o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija (ver figura 6); con la cual es posible obtener una descripción de la velocidad de transferencia de masa del adsorbato al adsorbente. Usualmente una columna de lecho fijo se opera hasta el punto de ruptura, posteriormente se regenera el material adsorbente con el fin de mejorar la eficiencia del proceso.

Figura 6. Curva de ruptura típica.



Fuente: Tomado de G. Tchobanoglous & F. L. Burton "Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse" 1991 citado en (Taty-Costodes, Fauduet, Porte, & Ho, 2005)

En la figura 6 se puede observar una curva de ruptura típica, donde C_b la *concentración de ruptura*, C_e la *concentración en equilibrio*, C_s la concentración en el punto de saturación y V_b el volumen de solución tratada hasta el punto de ruptura. Este último puede ser cambiado por el tiempo de ruptura. Adicionalmente, la forma de la curva está determinada por la isoterma del proceso de adsorción y se ve influenciada por los procesos de transporte en la columna y en el material absorbente, lo cuales son la advección y la difusión. El

primero se debe al movimiento en masa del agua en el sentido en que opera la columna, mientras tanto la difusión es el resultado del movimiento al azar de las moléculas a una determinada temperatura. La difusión es el transporte del contaminante desde puntos de mayor concentración a zonas de menor concentración, produciéndose un frente difuso, el cual aumenta cuando es mayor el gradiente de concentración. Por otro lado, debido al empaquetamiento del lecho se puede producir un movimiento al azar provocado por la posibilidad de recorridos o velocidades diferentes dentro del medio poroso, proceso llamado dispersión hidrodinámica, el cual se presenta por una velocidad desigual dentro de un mismo poro, entre los diferentes poros o la existencia de distintos caminos posibles entre los poros. El proceso de bioadsorción en continuo es más eficaz cuando no hay difusión ni dispersión y el soluto no encuentra un camino preferencial para avanzar con mayor rapidez; este último es consecuencia de la existencia de macroporos o heterogeneidades en el empaquetamiento (Muñoz Torres, 2007).

2.4.3 Equilibrio de adsorción

En el equilibrio del proceso de adsorción, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida (López 2009) y es posible determinar la efectividad del material adsorbente a partir de la evaluación de la capacidad máxima de adsorción. Gráficamente, la cantidad de materia adsorbida en la fase sólida se determina como función de la concentración de metal restante en la fase líquida (concentración de equilibrio) a temperatura constante, expresión conocida con el nombre de isoterma de adsorción. Según Herrero (2008), citado por Murithi (Murithi G. L., 2010), idealmente los modelos matemáticos empleados para describir las isotermas de adsorción son capaces de predecir el proceso de bioadsorción, reflejando el mecanismo involucrado y la influencia de parámetros como pH, fuerza iónica, presencia de iones competitivos, entre otros (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006).

Los modelos matemáticos más utilizados en la representación de la adsorción de un solo soluto transferible a una superficie homogénea (sistema monovariante), son los de Langmuir (1915), Freundlich (1926), BET (Brunauer-Emmett-Teller) y Redlich-Peterson; debido a su simplicidad, fácil correlación, y su pertinencia en aquellos casos en los cuales

se desconoce el mecanismo de enlace . Los dos primeros modelos se emplean tradicionalmente en procesos de adsorción en monocapa, se pueden aplicar a pH constante y describir una amplia gama de equilibrios de adsorción, permitiendo una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre el adsorbato y el material adsorbente (García Ríos, 2008) ; (Serrano Lastre, 2004); por el contrario, el modelo BET asume la formación de capas sucesivas o multicapa. Finalmente, el modelo de Redlich-Peterson incorpora características de las expresiones de Langmuir y Freundlich (Izquierdo Sanchis, 2010). Del mismo modo, según Fulekar (2010), la mayoría de estas ecuaciones pueden ser aplicadas en formas linearizadas. Las formas linearizadas de los modelos Langmuir y Freundlich son las expresiones más simples conocidas (Murithi G. L., 2010), de tal modo que sus constantes son fácilmente interpretables y por esta razón son ampliamente utilizadas para la descripción del equilibrio de adsorción (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006).

En el caso de Langmuir (1918), se desarrolló en su estudio una ecuación para adsorción sobre gases y su uso está restringido a las isotermas de Tipo I, sin embargo existen numerosos ejemplos en la bibliografía de aplicaciones de este modelo en estudios de bioadsorción de metales pesados como los de Surisetty y otros (2013) y Pandey y otros (2014) , entre otros. La ecuación del modelo de Langmuir y sus formas lineales se presentan en las ecuaciones 1, 2a y 2b (Weber, 2003):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_e}{1 + bC_e} \qquad \text{(Ec. N°1)}$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{b}{q_{max}} . \frac{1}{C_e} \qquad \frac{C_e}{q_{eq}} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad \text{(Ec. N°2a y 2b)}$$

Donde q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mg/g) o máxima cantidad de iones metálicos retenidos por unidad de peso de adsorbente en su completa saturación, C_0 la concentración inicial del soluto, C_e la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/l), b la constante de equilibrio relacionada con la afinidad del adsorbato con los sitios activos (l/mg). Los términos de la ecuación se determinaron a partir de la gráfica lineal de $\frac{1}{q_{eq}}$ en

función de $\frac{1}{C_e}$ (Huamán Pino, Souza de Mesquita, Torem, & Saavedra Pinto, 2006). Adicionalmente, se caracterizó la isoterma de Langmuir en términos del parámetro de separación R_L, el cual indica la forma de la isoterma a partir de la cual es posible conocer si es proceso de adsorción es o no favorable, como se ve en la ecuación 14. Cuando $R_L > 1$, la isoterma es desfavorable; cuando el valor está entre $0 < R_L < 1$ es favorable; lineal si $R_L = 1$ e irreversible si $R_L = 0$ (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014)

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \qquad \text{(Ec. N°3)}$$

Por otro lado, el modelo de Freundlich asume una superficie adsorbente heterogénea con una distribución de calor de adsorción no uniforme sobre la superficie, la cual consiste en sitios activos con diferentes potenciales de adsorción y cada uno absorbe una molécula, como en la expresión de Langmuir (Perry, 2001). Está limitada para un rango pequeño de concentraciones y en particular para soluciones diluidas (Serrano Lastre, 2004). La expresión del modelo de Freundlich (1906) y su forma lineal empleadas se observan en las ecuaciones 4 y 5 (Andres, Bawalan, Galang, & Solidum, 2012):

$$q_{eq} = K_f C_e^{\frac{l}{n}} \qquad \text{(Ec. N°4)}$$

$$Log(q_{eq}) = Log(K_f) + \frac{1}{n} Log(C_e) \qquad \text{(Ec. N°5)}$$

Donde q_{eq} y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, K_f es la constante de equilibrio de Freundlich que indica la capacidad de adsorción del material y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, de tal forma que cuando n= 1 la adsorción es lineal; mientras que valores de n diferentes a la unidad indican la naturaleza del proceso de adsorción, siendo química cuando n < 1 y si n >1 existe una elevada tendencia a la adsorción en concentraciones bajas de soluto en la disolución y

el fenómeno es de tipo físico (Izquierdo Sanchis, 2010). Gráficamente se puede expresar como $log(q_{eq})$ en función de $log(C_{eq})$ (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014).

2.4.4 Mecanismos de Bioadsorción

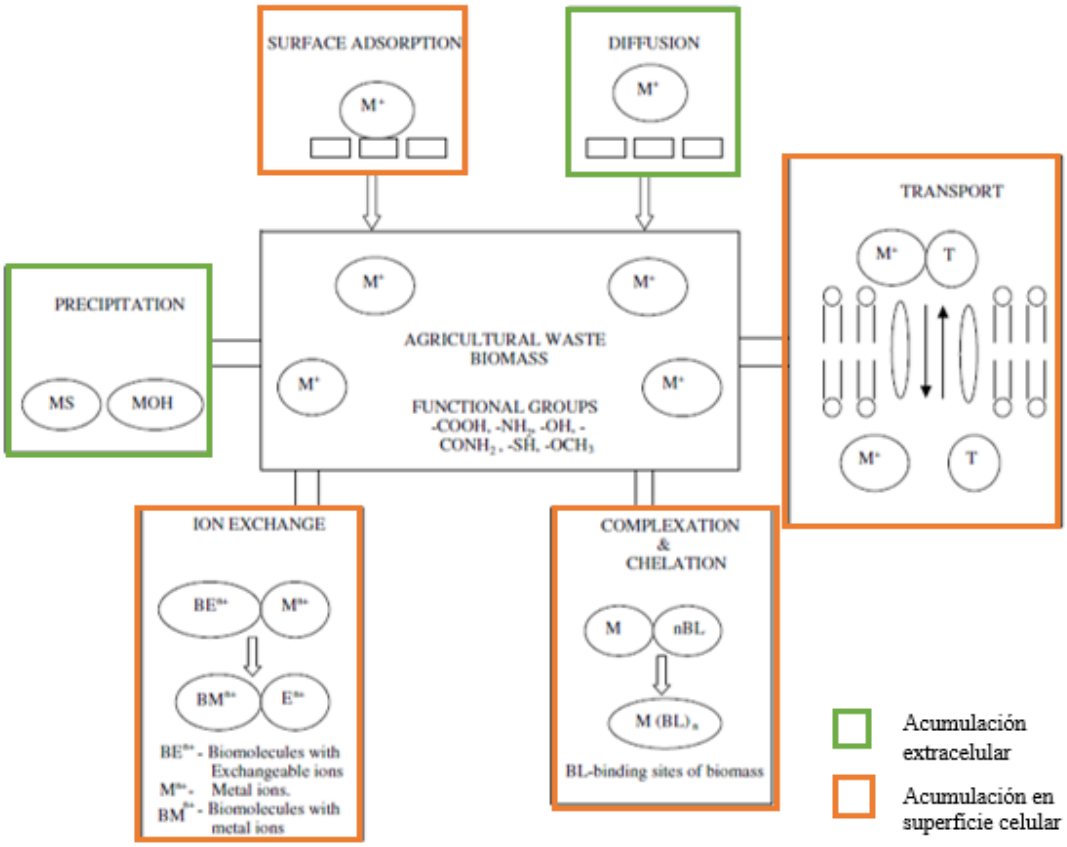
La complejidad que las estructuras bioadsorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que el metal sea capturado por las paredes celulares de estos. Los mecanismos implicados en el proceso de bioadsorción son por tanto variados y dependen en cada caso del metal y de los grupos funcionales presentes en el material adsorbente (Han et al., 2006). En la figura 7 se muestran esquemáticamente los distintos mecanismos de bioadsorción que se han sugerido para explicar la retención del metal por parte del bioadsorbente (Sud, Mahajan, & Kaur, 2008). Estos pueden ocurrir a nivel extracelular o en la superficie celular, además de que pueden darse varios mecanismos simultáneamente (Volesky B. , 2003) (Vallejo Figueroa, 2008).

A nivel extracelular se presentan la difusión y la precipitación, la primera se refiere al transporte del adsorbato desde la fase líquida al interior o la superficie de los poros del material sólido, impulsado por la diferencia de concentración entre ambas fases (Izquierdo Sanchis, 2010); por otro lado, la precipitación del metal es consecuencia de un cambio generalmente de pH debido a la propia presencia del adsorbente, provocando que otros iones disueltos puedan ser retenidos en el precipitado por fuerzas electrostáticas (Driss Alami, 2010), puede ocurrir también al interior de la célula (Ercole, 1994 citado por Según Shumate *et al*. (1978) citado por (Vallejo Figueroa, 2008), otra posibilidad es que los iones metálicos reaccionen con las células para formar un precipitado estable o formar un coloide que posteriormente es fijado por los polímeros extracelulares. De acuerdo a lo anterior, Izquierdo Sanchiz (2010) plantea que si el estudio es específicamente del mecanismo de adsorción, se deben controlar los límites de solubilidad de los metales, ya que la microprecipitación daría lugar a una sobreestimación de la capacidad de bioadsorción del material; en cambio, desde el punto de vista de la aplicación industrial, la aparición de la microprecipitación puede tener un efecto beneficioso al aumentar la eficacia de eliminación, y por tanto el rendimiento de la operación.

En cuanto a los mecanismos que se desarrollan en la superficie o al interior de la estructura celular, son mencionados el intercambio iónico, la quelación y la adsorción. Como se había

mencionado anteriormente el intercambio iónico es básicamente una reacción de sustitución –reversible y estequiométrica- de iones entre una fase sólida y una fase líquida, en la cual los iones del material adsorbente (con enlaces débiles) pasan a la solución y otros iones equivalentes en carga contenidos en la solución se acumulan en la superficie del sólido. Esta se presenta generalmente en adsorbentes de origen vegetal que contienen sales de Na, K, Ca (II) y Mg (II) en sus estructuras, cuyos cationes son intercambiados con los iones metálicos (Hernández Sanchez, 2008).

Figura 7. Mecanismos implicados en la bioadsorción.



Fuente: Adaptado de Volesky B.:"Biosorption process simulation tools". 2003 y Sud, Mahajan & Kaur "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review". 2008

Por ejemplo, Leyva Ramos (2005) determinó que la adsorción de Cd(II) por maíz natural y modificado previamente con ácido, ocurre por intercambio entre los protones H+ liberados por los grupos carboxilos de la superficie de la biomasa y los iones de Cd(II); así mismo Yasemin et al., 2007, consideraron al intercambio iónico como el principal mecanismo de

bioadsorción de plomo, cadmio y níquel en aserrín de madera de nogal, basados en la estructura del bioadsorbente, el cual está constituido principalmente de lignina, taninos y otros compuestos fenólicos. Por otra parte, de acuerdo a Clemens (2001) citado en (Mendoza & Pérez, 2008), "la quelación puede ser definida como la capacidad de una molécula para formar un complejo con un metal y así formar un nuevo compuesto con propiedades químicas diferentes del original". En dicho proceso pueden participar dos tipos de moléculas: las transportadoras, encargadas de transferir los iones metálicos a organelos celulares como las vacuolas, cloroplastos y mitocondrias; y los ligandos de alta afinidad como las fitoquelatinas, metalotioneínas, los ácidos orgánicos, las proteínas de estrés térmico y los aminoácidos. En el caso de los metales pesados, Driss Alami (2010) afirma que existe una tendencia a formar complejos con ligandos orgánicos que pueden ser sustancias húmicas o compuestos poliméricos de composición variable que contienen grupos aptos para la coordinación del tipo de alcoholes, fenoles, aminas, ácidos carboxílicos, o ácidos orgánicos como el cítrico, oxálico, fumárico, láctico y málico (Murithi G. L., 2010). Para terminar, la adsorción física es un fenómeno rápido y reversible asociado a las fuerzas de Van der Waals (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003).

A pesar de los referentes teóricos, es difícil afirmar con exactitud los mecanismos involucrados en cada proceso, para lo cual algunos autores han utilizado valoraciones potenciométricas, Difracción de Rayos X (DRX) y/o análisis FTIR (Fourier Transformation Infra Red), con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en cada estructura adsorbente y determinar el mecanismo con el cual están reteniendo determinados iones (Panda et al., 2008 citados en (Fulekar, 2010). El conocimiento de los mecanismos de bioadsorción permite una reducción en la cantidad de ensayos de laboratorio, ya que la investigación puede enfocarse mejor; así como la formulación de tratamientos previos que optimicen la estructura del material adsorbente y en consecuencia el desarrollo de adsorbentes económicamente atractivos en comparación a los productos empleados en la actualidad.

2.4.5 Factores que afectan el proceso de bioadsorción

La eliminación de metales pesados mediante bioadsorción sobre solidos adsorbentes, requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno. La capacidad de bioadsorción se ve afectada principalmente por la naturaleza de la sustancia a eliminar, la estructura y características del solido adsorbente, así como por las condiciones experimentales como el pH, la temperatura, concentración de metal, la competencia con otros iones, el tamaño de partícula y la presencia de ligandos (Matin, 2008). Del mismo modo, en aplicaciones industriales el proceso se ve afectado por condiciones de operación como el caudal de alimentación y la altura del lecho además de otros parámetros mencionados previamente.

2.4.5.1 Tipo de material adsorbente

Como se ha mencionado previamente, la estructura del material adsorbente influye la capacidad de adsorción y en el tipo de mecanismo de bioadsorción. En el primer caso, la capacidad de bioadsorción se ve favorecida por un material poroso, ya que dispone de una mayor superficie para la retención del adsorbato. Sin embargo, si la superficie del material no es tan amplia, el proceso puede ser dominado por otros mecanismos que dependen de los grupos funcionales disponibles en el adsorbente y no se sus propiedades físicas, como el intercambio iónico (Konstantinou, Kolokassidou, & Pashalidis, 2007).

La importancia de cada grupo funcional en el proceso de bioadsorción depende de la cantidad de centros activos y de su accesibilidad, de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato (Izquierdo Sanchis, 2010). La presencia de grupos funcionales con oxígeno como los fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo favorecen la bioadsorción de metales pesados (Plette, Benedetti, & Van Riemsdijl, 1996) (Mashitah, Zulfadhly, & Bhatia, 1999); especialmente los grupos ácidos como carboxílicos y fenólicos, ya que pueden disociarse e intercambiar protones por iones metálicos de la disolución si el pH de la disolución es superior al logaritmo de la constante de disociación del grupo ácido (pKa) (Cox, Smith, Warren, & Ferris, 1999). Por otro lado, se ha comprobado una asociación entre iones metálicos y algunos polisacáridos presentes en la estructura de la pared celular de hongos y algas como la celulosa, quitina, alginato, glicano, entre otros Así mismo, se ha comprobado

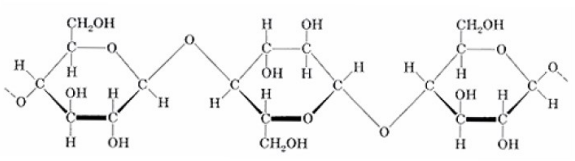
que los grupos funcionales con nitrógeno, azufre y fósforo también participan en la retención de algunos metales (Fulekar, 2010). Así, por ejemplo Sharma (2006) utilizó la semilla de Moringa oleífera como adsorbente de Cd (II), encontrando que las interacciones amino-Cd son las responsables de su proceso de bioadsorción.

La búsqueda de nuevos bioadsorbentes competitivos, eficientes y de bajo costo ha llevado a los investigadores a desarrollar en los últimos años estudios con residuos de la industria agroalimentaria con contenido de lignocelulosa o materiales lignocelulósicos. La lignocelulosa es el principal constituyente de la biomasa y representa el recurso orgánico renovable más abundante en el suelo. A su vez, el mayor componente de los materiales lignocelulósicos es la celulosa, seguido de la hemicelulosa y la lignina (ver figura 8); los cuales se ha determinado que tienen capacidad de bioadsorción, según Laszlo & Dintzis (1994) citado en (Fulekar, 2010). (Gaballah and Kilbertus, 1994; Gaballah et al., 1997; Hunt, 1986). (Huamán Pino, Souza de Mesquita, Torem, & Saavedra Pinto, 2006)

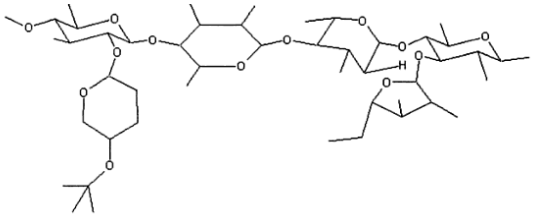
La celulosa, principal componente de las paredes celulares de las células vegetales, es un polisacárido constituido por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces β (1-4) glucosídicos que tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa. De igual modo, la hemicelulosa es un polisacárido de gran abundancia en el reino vegetal, sin embargo su estructura esta constituida por monosacáridos de 5 y 6 átomos de carbono (glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa y ácidos glucurónicos) enlazados por diferentes tipos de enlaces acetálicos o glicosídicos del tipo α y β (Sjöström, 1993). A diferencia de los compuestos anteriores, la lignina es un polímero aromático constituido por unidades de fenilpropano, encargado de dar rigidez, impermeabilidad y flexibilidad a la pared celular (Fengel & Wegener, 1989); además contiene los grupos funcionales hidroxilo, carbonilo, carboxilo, alcoxi y compuestos fenólicos que le permiten asociarse a varios iones metálicos (Sen Gupta, Curran, Hasan, & Ghosh, 2009).

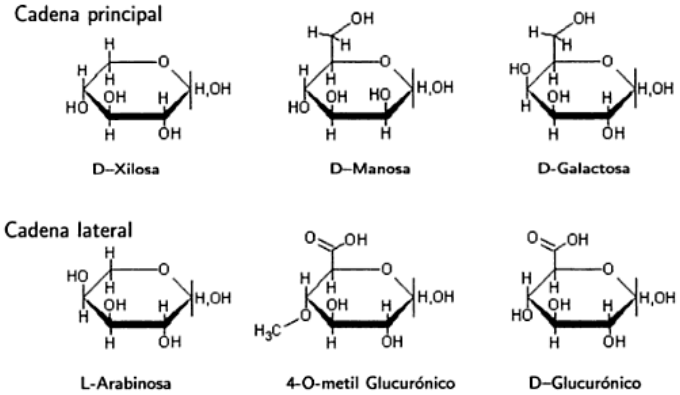
Figura 8. Estructura de las principales macromoléculas de los materiales lignocelulósicos. A) Una fibra de celulosa. B) Hemicelulosa y sus principales monosacáridos. C) Lignina.

A)

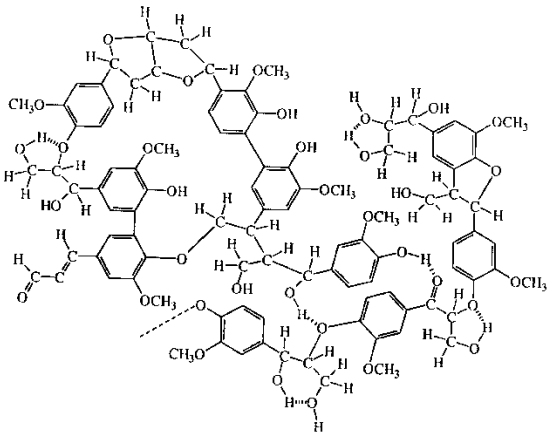


B)





C)



Fuente: Adaptado de Sjöström:"Wood Chemistry, Fundamentals and Applications". 1993 & Pabón R. "Bioquímica ruminal" 2004.

2.3.4.2 Dosis del adsorbente

La concentración en solución del adsorbente influencia la capacidad y la eficiencia de adsorción de la sustancia de interés (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003). Un aumento en la cantidad del adsorbente incrementa la eficiencia de adsorción, debido a que existe una mayor área superficial y más sitios activos dispuestos a retener el adsorbato. Sin embargo, la capacidad de adsorción se ve afectada como resultado de una menor cantidad de adsorbato en relación con los sitios activos que interactúa; a su vez, es favorecida cuando hay una disminución en la dosis del adsorbente, ya que el número de iones adsorbidos por unidad de masa del adsorbente es mayor (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014). En cuanto a las aplicaciones reales, Veneu y otros (2013) mencionan que la dosis de bioadsorbente más favorable para desarrollar, es definida como la menor cantidad que permita la mayor eficiencia de remoción posible, de tal modo que el efluente se ajuste a la normatividad ambiental local.

2.3.4.3 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula del bioadsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. Al disminuir el tamaño de partícula, se aumenta el área superficial y asimismo los sitios activos con los cuales el adsorbato puede tener contacto (Izquierdo Sanchis, 2010).

En el estudio realizado por Saueprasearsit y otros (2010), se evidencia un aumento en el porcentaje de remoción de plomo con la disminución del tamaño de partícula del adsorbente, concluyendo que el tamaño de partícula adecuado para la adsorción de plomo por fibras de Luffa cylindrical está entre los 250 y 600 micrómetros. No obstante, en sistemas continuos el lecho debe ser poroso con el fin de permitir que la solución fluya con una mínima resistencia pero maximizando la transferencia de masa al adsorbente. Por lo tanto, las partículas deben ser tan pequeñas como para que la columna presente una caída de presión razonable, es decir alrededor de 0,7 – 1,5mm (Volesky B. , 2001). También es importante tener en cuenta el efecto pared, ejercido por las paredes internas de la columna sobre la circulación del fluido, el cual aumenta con una menor relación entre el diámetro de

la columna y el diámetro de partícula; pero es despreciable cuando la relación es igual o superior a 10 (Nemec & Levec, 2005).

2.3.4.4 Naturaleza del adsorbato

Hace referencia a su estructura química y las propiedades fisicoquímicas que esta le confiere, lo cual condiciona su comportamiento en disolución y a su vez su interacción con la superficie del adsorbente. Por esta razón los estudios de bioadsorción con varios metales y un solo adsorbente señalan a uno de los metales como el de mayor afinidad con el adsorbente (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014) (Dávila Guzmán, 2012) (Murithi G. L., 2010). Según las referencias citadas por Izquierdo Sanchis (2010), esta preferencia del material adsorbente por determinado metal se ha relacionado con la electronegatividad del metal (Allen y Brown, 1995) y con el valor de la constante de equilibrio de la primera reacción de hidrólisis del metal (Corapcioglu y Huang, 1987; Dzombak y Morel, 1990).

En el caso de los metales, otro factor importante es el radio atómico del metal, pues se cree que a mayor tamaño de este disminuye la afinidad por los ligandos de la pared (Morales & Ruiz, 2008).

2.3.4.5 pH de la disolución

El pH es el parámetro más importante en los procesos de bioadsorción (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003) (Pagnanelli, Toro, & Vegliò, 2002) (Kumar Meena, Kadirvelu, Mishraa, Rajagopal, & Nagar, 2008) (Huamán Pino, Souza de Mesquita, Torem, & Saavedra Pinto, 2006), afectando tanto la química del adsorbente como de la solución acuosa. En el caso del adsorbente, se ve afectado el estado químico del sitio activo (lugar de interacción entre el catión metálico y la superficie del adsorbente), cambiando su disponibilidad para grupos de unión del metal débilmente ácidos o básicos (Schiewer, 1996). Así por ejemplo, un aumento en el pH favorece la desprotonación de los grupos funcionales presentes en la estructura del bioadsorbente, haciendo que este se comporte como la fracción cargada negativamente y atraiga los iones cargados positivamente de la

solución. Por el contrario, a bajos niveles de pH la superficie se carga positivamente, disminuyendo su disponibilidad como adsorbente (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014).

Ahora bien, en la fase líquida, un cambio en el pH modifica principalmente la especiación (formación de nuevas especies) debido a que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos Morrison (1987). Por ejemplo, los iones libres de cadmio (II) y plomo (II) son las especies predominantes formadas en pH entre 3,5 y 5; a valores de pH mayores que 5 para el plomo y 8 para el cadmio se forman especies de hidróxidos poco solubles como $Cd(OH)_2, Cd(OH)_3^-$ o $Pb(OH)_2$ (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006). Además, el pH afecta la competencia de los iones metálicos y la química de la solución de los metales pesados: que comprende la hidrólisis, Complejación, reacciones redox y precipitación (Fulekar, 2010).

Como resultado de lo anterior, el pH de la solución afecta notablemente la capacidad de bioadsorción, ya que cada sistema de bioadsorción presenta un pH óptimo, en el cual se presenta la capacidad máxima de bioadsorción del metal para un tiempo determinado. Por tal razón, cuando el pH se incrementa por encima del valor óptimo, la eficiencia de la biomasa decrece hasta el punto en el que el metal se precipita (generalmente en soluciones alcalinas); mientras a valores bajos de pH los iones metálicos y los protones compiten por los mismos sitios de intercambio, dando como resultado una menor retención del metal (Hidalgo Vazquez, 2010).

2.3.4.6 Concentración inicial del metal

La concentración inicial del metal en la solución desempeña un papel esencial como fuerza impulsora capaz de vencer la resistencia a la transferencia de masa entre la fase líquida y la fase sólida del sistema (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014). Este parámetro afecta de manera inversa la eficiencia de remoción, es decir que este decrece con un incremento en la concentración del metal debido a que a mayor cantidad de soluto los sitios activos del adsorbente se saturan más fácilmente; sin embargo, en este mismo caso la capacidad de adsorción aumenta como resultado de una mayor cantidad de soluto dispuesto a ser retenido por el adsorbente, hasta que se llega a la cantidad máxima que soporta el material o

capacidad máxima de adsorción, establecida en el equilibrio de las dos fases (Fourest & Roux, 1992). Los materiales establecen diferentes equilibrios de adsorción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal, los cuales dependen de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura (equilibrios isotérmicos), generalmente descritos por modelos teóricos (Morales & Ruiz, 2008), que serán aclarados posteriormente.

2.3.4.7 Tiempo de contacto

El tiempo de contacto generalmente es un parámetro determinado por cada autor basado en experiencias similares anteriores. Sin embargo es de gran importancia ya que a partir de este es posible determinar el tiempo óptimo para alcanzar la máxima capacidad de adsorción o tiempo de equilibrio entre las fases líquida y sólida del sistema; el cual es uno de los más importantes factores para seleccionar un sistema de tratamiento de aguas. La capacidad de bioadsorción y la tasa se eficiencia de remoción son altas inicialmente debido a una mayor área disponible para la retención del adsorbato, pero gradualmente decrece con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio (Abdel-Ghani & El-Chaghaby, 2014). En cuanto a la bioadsorción de metales pesados, normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Izquierdo Sanchis, 2010).

2.3.4.8 Temperatura

La temperatura a la cual el proceso de bioadsorción tiene lugar influye tanto en la velocidad de bioadsorción como en el grado en que la bioadsorción se produce. Su efecto depende del calor de adsorción (cambio de entalpia), siendo diferente para cada clase de sitio activo y contribuyendo de forma distinta a la unión del metal (Hidalgo Vazquez, 2010).

(Van Ness y Abbott, 1997) describen termodinámicamente la dependencia de la constante de equilibrio aparente de adsorción (K_c) con la temperatura, mediante ecuación 6:

$$Ln\ K_c = \frac{\Delta S^0}{\mathrm{R}} - \frac{\Delta H^0}{\mathrm{R}T} \qquad (\mathrm{Ec.\ N°6})$$

Donde ΔS° representa el cambio de entropía (J**,** mol-1**,** °C-1), ΔH° el calor de adsorción o cambio de entalpía (J**,** mol-1), T la temperatura (°C) y R la constante universal de los gases ideales (J**,** mol-1**,** °C-1).

Según Volesky (2003) citado por (Izquierdo Sanchis, 2010), cuando la adsorción es de tipo exotérmico, el calor de reacción es negativo (ΔH°<0) y por tanto está favorecida a bajas temperaturas (fisisorción). En cambio, si la adsorción es endotérmica (ΔH°>0), se ve favorecida a elevadas temperaturas (quimisorción).

En la literatura se encuentran estudios que reflejan procesos de adsorción tanto exotérmica como endotérmica y otros en los que la temperatura no parece influenciar significativamente la capacidad de adsorción. Así, por ejemplo, Leyva Ramos y Acosta Rodríguez (2005) estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de Cd (II) determinando las isotermas a temperaturas de 15, 25 y 40 ◦C, obteniendo que la capacidad de bioadsorción es ligeramente dependiente de la temperatura ya que en un cambio de 25°C solo se adsorbe cerca de 1mg de cadmio por gramo de adsorbente. En este caso, la bioadsorción de cadmio es favorecida por el incremento en la temperatura, indicando un proceso de tipo endotérmico. Este beneficio es atribuido a un aumento en la disponibilidad de sitios activos del adsorbente o la disolución del adsorbato y la disminución de la resistencia a la transferencia de masa. Además, la posibilidad de difusión del soluto entre los poros de la superficie adsorbente no puede ser descartada debido a que también es un proceso endotérmico y se esperaría un incremento en la capacidad de bioadsorción a altas temperaturas (Kumar Meena, Kadirvelu, Mishraa, Rajagopal, & Nagar, 2008) (Murithi G. L., 2010).

Por el contrario, Sari y col. (2007) citados por (Izquierdo Sanchis, 2010) determinaron que la adsorción de Cu y Pb sobre perlita era un proceso exotérmico y que el aumento de la temperatura en el intervalo 20−50°C provocó la disminución de la capacidad de adsorción. También se han reportado estudios en donde prácticamente la temperatura es independiente de la capacidad de adsorción, como el de Bosco *et al.* (2005) citado por (Murithi G. L., 2010) y el de (Aksu et al. 1992) citado por (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003).

A pesar de las variaciones observadas en la capacidad de bioadsorción, Según Izquierdo Sanchis (2010) este hecho no tiene una importancia relevante para aplicaciones industriales de esta tecnología, ya que un cambio en la temperatura encarece la operación, razón por la cual forma habitual de operar es a temperatura ambiente.

2.3.4.9 Presencia de otros metales en la disolución

En aplicaciones reales las aguas residuales presentan más de un tipo de iones de metales., por lo tanto la remoción de un ion metálico se ve influenciada por la presencia de los otros iones, generándose una competencia por los sitios activos de la superficie del adsorbente. Según Driss Alami (2010), la inhibición o el favorecimiento de la bioadsorción de un metal por otros depende de las condiciones del agua a tratar, de la concentración de los metales y de la afinidad del adsorbente con cada uno de los iones metálicos. Como ejemplo, Naja y Volesky (2006) estudiaron y modelaron la bioadsorción multicomponente de Cu, Zn y Cd en columnas de lecho fijo, mostrando que la biomasa de *Sargassum fluitans* tiene mayor afinidad por el Cu que por el Zn y el Cd; de tal modo que el metal menos fuertemente retenido, en este caso el Cd, es el primero en ser detectado en el efluente, pero a medida que transcurre la operación los iones inicialmente retenidos de Cd y Zn son reemplazados por iones de Cu y por lo tanto aparecen de nuevo en el efluente, evidenciando la afinidad del material por el Cu. También Seo y otros (2008) citado por (Izquierdo Sanchis, 2010), estudiaron la bioadsorción multicomponente de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn en discontinuo y en columna de lecho fijo, observando una disminución de la capacidad de retención de todos los metales respecto a la de cada uno en las pruebas con soluciones monometálicas.

2.3.4.10 Presencia de agentes complejantes

La presencia de agentes complejantes en las aguas residuales con metales pesados modifica la especiación de los metales presentes en la disolución, y, en consecuencia, afecta el proceso de bioadsorción; dependiendo del bioadsorbente y las condiciones físico−químicas de la disolución. Aunque no se ha estudiado ampliamente, de este factor es de gran importancia a la hora de aplicar el proceso de bioadsorción en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que existen numerosas industrias que emplean agentes

complejantes en su proceso productivo, como las pertenecientes al sector de Tratamiento de superficies metálicas (Izquierdo Sanchis, 2010).

2.3.4.11Caudal de alimentación en columnas de lecho fijo

El caudal ejerce una influencia importante en el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo. Un aumento en el caudal de alimentación provoca una disminución del tiempo de servicio y un aumento de la pendiente de la curva de ruptura, como consecuencia del incremento de la velocidad de fluido por el interior de la columna (Izquierdo Sanchis, 2010). Como ejemplo se puede mencionar el estudio de Dávila Guzmán (2012) cuyo objetivo era evaluar la capacidad de bioadsorción y la eficiencia de los residuos sólidos de café en una columna empacada para la remoción de iones Cd (II), Cu (II) y Pb (II) presentes en soluciones acuosas, en el cual se evaluó el efecto del flujo volumétrico empleando 4 diferentes valores (5.5, 7.3, 11 y 22 mL/min); obteniendo que una disminución en la velocidad de flujo volumétrico produce mayores tiempos de ruptura y un aumento en la eficiencia de remoción, lo cual se explica por un mayor tiempo de contacto entre los iones metálicos y los sitios activos de la biomasa.

2.3.5 Estado del arte

Actualmente se conocen una gran cantidad de bioadsorbentes que son efectivos para la separación de los metales pesados. Su aplicación a escala piloto o industrial depende en gran medida del volumen y la calidad de agua a tratar; 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 bioadsorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante mientras que en el segundo, el bioadsorbente debe tener

una elevada capacidad de retención de metales pesados en general. (Kratochvil & Volesky, 1998).

Los primeros intentos en el campo de la bioadsorción se atribuyen a Adams y Holmes (1935) Los cuales describieron la eliminación de iones Ca2+ y Mg2+ por resinas de tanino. Desde entonces, se han realizado numerosos estudios probando con diferentes materiales, en especial para la eliminación de especies metálicas presentes a bajas concentraciones en efluentes líquidos, utilizando bioadsorbentes de bajo costo (Pinzón-Bedoya & Vera, 2009). Debido al bajo coste y a la eficacia del empleo de materiales naturales, son muchas las investigaciones que han trabajado con biomasas naturales o los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas en una industria, como bioadsorbentes de distintos metales. Entre estos se encuentran los siguientes materiales: algas (Kuyucak, 1989), (Hao, 1994), (Leusch, 1995), bacterias (Remacle, 1982), (Urrutia, 1993), (Sag, 1995), (Singleton , 1996), (Thomas, 1996), hongos y levaduras (Roux, 1990), (Fourest, 1992),(Gardea, 1996a), chitosan (Jaanson, 1996), (Verbych , 2005), substancias húmicas (Gardea, 1996), lodos (Solari , 1996), (Hammaini, 2003) y especies vegetales acuáticas (Keskinkan, 2004), (Ahluwalia, 2007); citados por (Saka & Al, 2012). También se han empleado desechos de la agricultura como el helecho de árbol (Ho y Wang, 2004), coco verde cáscara de polvo, desengrasado granos de café (Kaikake et al,. 2007), aserrín de madera (Sciban et al., 2007), los residuos de naranja (Pérez-Marín et al., 2007), la corteza y la madera de enebro (Shin et al., 2007), cáscara de naranja (Li et al., 2007), hoja de maíz (Babarinde et al., 2007), hojas de Ulmus y su ceniza (Mahvi et al, 2008 la biomasa de residuos agrícolas (.), Garg et al., 2008), trigo molido tallos (Tan y Xiao, 2009), la cáscara de pomelo (Saikaew et al., 2009), biomateriales carbonizados (Li et al., 2010), y los argumentos de café sin tratar (Azouaou et al., 2010); todos los anteriores mencionados por Saka (2012); semilla de algodón (Marshall y Champagne, 1993,1995), los residuos de té (Mahavi et al.; 2005), Azadirachta indica (Neem) polvo de hoja, cáscara de granada, bagazo de oliva y avellana (Hadmohammadi, 2011). Arena (Muhammad et al., 1998), residuos de procesamiento de sagú (Quek et al., 1998), semillas de mango y sus cáscaras (Ajmal et al., 1998), cáscara de coco (Tan et al, 1985), cáscara de arroz (Munah y Zayn, 1997), la cáscara de almendra (Hasar y Cuci, 2000), entre otros; los cuales menciona Nandal (2014). Adicionalmente se han trabajado otros residuos como Cascara de maní

(Ricordel, Taha, Cisse, & Dorange G, 2001), Madera de papaya (Basha, Murthy, & Jhaa, 2009), Aserrín, Bagazo de caña, Cascara de arroz, Pajas de trigo (Osman, Badwy, & Ahmad, 2010) y residuos de manzana (Lee, Jung, Chung, Lee, & Yang, 1998), entre otros citados por (Nandal & Al, 2014). Los residuos de origen vegetal anteriores, tienen en común el contenido de macromoléculas como la lignina, celulosa y hemicelulosa; las cuales son unas de las principales estructuras involucradas en el proceso de bioadsorción de metales, por lo que el uso de materiales lignocelulósicos como el aserrín y la poda de algunos árboles han sido estudiados como potenciales bioadsorbentes (Quiñones, Tejada, Arcia, & Ruiz, 2013) (Tejada, Villabona, & Ruiz, 2012).

En Colombia, recientemente se han realizado estudios de bioadsorción de metales pesados principalmente para Cromo empleando residuos como cáscara de naranja (Pinzón Bedoya & Cardona Tamayo, 2008), cáscara de naranja modificada con quitosano (Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz, & Wilfredo, 2014) (Garcés Jaraba & Coavas Romero, 2012), hojas de café (Higuera Cobos, Florez García, & Arroyabe Londoño, 2009), quitosano (Duarte R., Jaramillo C., & Olivero Verbel, 2009) (Ricardo, 2011); para Arsénico con materiales derivados del maracuyá (Iliná, Martínez-Hernández, Segura-Ceniceros, Villarreal-Sánchez, & Gregorio-Jáuregui, 2009); para plomo y cadmio (Tejada, Villabona, & Ruiz, 2012) (Garzón Gutiérrez, Hernández Gómez, & La Rotta La Rotta, 2010) (Lombada Gonzalez & Oidor Marquez, 2013) (Hueso, 2013). Específicamente, en la Universidad Distrital se desarrollaron los estudios "Evaluación de la capacidad de bioadsorción de plomo II presente en efluentes sintéticos, utilizando bioadsorbentes de origen vegetal" (Garzón Gutiérrez, Hernández Gómez, & La Rotta La Rotta, 2010), "Evaluación De La Corteza De Eucalipto Y La Cascarilla De Arroz De Colombia Como Adsorbentes De Cd (II) Y Pb (II) Presentes En Una Solución Sintética Aplicando Pruebas De Adsorción En Columna" (Lombada Gonzalez & Oidor Marquez, 2013) y "Determinación de la remoción de cromo (VI) en las aguas residuales de galvanotecnia utilizando quitosano" (Ricardo, 2011); todos desde el proyecto curricular de ingeniería ambiental.

Según la amplia revisión bibliográfica realizada por las autoras, el proceso de bioadsorción con retamo espinoso ha sido mínimamente estudiado, hasta el momento solo se encontraron dos investigaciones relacionadas. En la primera se genera un carbón activado a partir del

retamo espinoso, como adsorbente de cromo (VI) cuya eficiencia de remoción se compara con la del carbón activado comercial y una segunda versión de carbón activado del retamo, esta vez cubierto con gel de quitosano (Rozas Riquelme, 2008). La segunda investigación, Cadena-Sánchez y otros (2011) evalúan el desempeño de un carbonizado de carbón mineral colombiano (coque) y un carbonizado de retamo espinoso (Ulex europaeus) en la remoción del plaguicida Dimetomorf. Sin embargo, el retamo espinoso ha sido catalogado como especie efectiva en la bioacumulación de plomo en minas abandonadas de la península ibérica (Gomes, y otros, 2014) y el Reino Unido (Lottermoser, Glass, & Page, 2011); además se han realizado estudios de los procesos de bioadsorción de plomo y cadmio con especies de la familia de las fabáceas (a la cual pertenece el retamo espinoso) como *Acacia tortilis* (Ackacha & Elsharif, 2012), poda de *Albizia lebbeck* (Raju, Sarala Kumari, Satya, Rao, & Tukaram Bai, 2012), cáscara de maní (*Arachis hypogaea*) y vaina de arveja (Garzón Gutiérrez, Hernández Gómez, & La Rotta La Rotta, 2010).

2.3.5.2 Bioadsorbentes de cadmio

Por otro lado en los procesos de bioadsorción de cadmio, según lo referencia (Awwad & Salem, 2011), se han utilizado bioadsorbentes como helecho de árbol (Ho y Wang, 2004), polvo de cáscara del coco verde (Pino et al., 2006), granos de café (Kaikake et al,. 2007), aserrín de madera (Sciban et al., 2007), residuos de naranja (Pérez-Marín et al., 2007), corteza y madera de enebro (Shin et al., 2007), celulosa de cáscara de naranja (Li et al., 2007), hojas de maíz (Babarinde et al., 2007), hojas de Ulmus y su ceniza (Mahvi et al, 2008), la biomasa de residuos agrícolas (Garg et al., 2008), tallos de trigo molidos (Tan y Xiao, 2009), la cáscara Pomelo (Saikaew et al., 2009), biomateriales carbonizados (Li et al., 2010), y los cunchos de café sin tratar (Azouaou et al., 2010).

2.3.5.3 Bioadsorbentes de plomo

Más específicamente, según la revisión de Raju (2012), en cuanto a la bioadsorción de plomo se han empleado bioadsorbentes como corteza de pino (Gundogdua et al., 2009), aserrín de Pino (Taty-Costodes et al., 2003), aserrín de meranti (Rafatullaha et al., 2009), cáscara de maní (Qaiser et al., 2009) (También Shih-Wei et al., 2011), bagazo de caña de azúcar modificado (Karnitz & Alves, 2009), cáscara de manzana blanca (Onwu & Ogah,

2010), tallos de maíz (García-Rosales & Colín-Cruz, 2010), hojas de alcanforero (Chen et al., 2010), hojas de bael (Chakravarty et al., 2010), cáscaras de plátano (Anwar et al., 2010), cáscara de naranja modificada con ácido nítrico (Lasheen et al., 2012), cáscara de naranja modificadas con NaOH (Tapia et al., 2003).

2.5 Espectrofotometría de Adsorción Atómica

Los principios básicos de la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) se establecieron gracias a Kirchhoff y Bunsen en 1840, siendo el primer el que formula la ley general "Cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda". Posteriormente, con la aparición de la teoría atómica de Planck (ver ecuación 7), se deduce que un átomo podrá absorber solamente radiación de una longitud de onda específica, que corresponde a una transición entre el estado fundamental del átomo (en el que su configuración electrónica es más estable) y el primer estado excitado, conocida como longitud de onda de resonancia (Razmilic, 2015).

$$E = E_1 - E_0 = hv = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{(Ec. N°7)}$$

Donde E_1 y E_0 son las energías radientes emitidas en el estado excitado y el estado fundamental respectivamente; h es la constante de Planck, v es la frecuencia, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. La absorción de esta radiación de resonancia es la que se mide por el método de EAA, haciéndola pasar a través de átomos libres en estado fundamental, los cuales a su vez absorberán parte de la radiación en forma proporcional a su concentración atómica, como se define en la ley de Lambert-Beer expuesta en la ecuación 8 (Razmilic, 2015).

$$A = \varepsilon d C \qquad \text{(Ec. N°8)}$$

En donde "A" es la absorbancia, "ε" es el coeficiente de absorción constante (característica de las especies que absorben), "d" es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción, y "C" es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción. Cuando las absorbancias de las soluciones estándar de valor conocido son medidas y los datos de absorbancia son graficados contra concentración, la región de la gráfica que sigue la ley de Beer se podrá identificar como una línea recta (Harris, 1992).

Como lo muestra la figura 9, el equipo de absorción atómica consta de 3 partes principales: una fuente de radiación, un medio para la obtención de átomos libres (llama u horno) y un sistema para medir el grado de absorción de la radiación.

En el proceso de absorción atómica el haz de luz a la longitud de onda con una intensidad inicial I_0, ésta es disminuida en una cantidad determinada por la concentración de los átomos en la llama. Luego la luz es dirigida sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida, I, la cantidad de luz absorbida se define como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial o transmitancia, como se ve en la ecuación 9 (Harris, 1992).

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad \text{(Ec. N°9)}$$

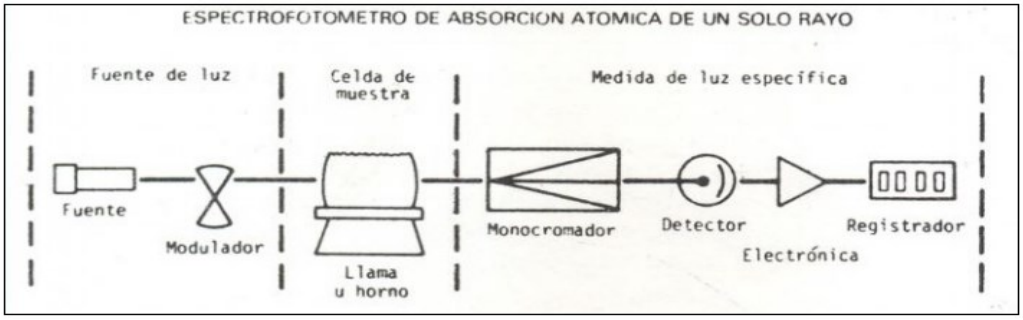
La transmitancia (T) es una medida de la fracción de luz inicial que pasa a través de la llama para incidir en el detector. El porcentaje de transmisión se puede observar en la ecuación 10:

$$\%T = 100\frac{I}{I_0} \qquad \text{(Ec. N°10)}$$

Finalmente, el porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión y define el porcentaje de luz inicial que es absorbida en la llama.

$$\%A = 100 - \%T \qquad \text{(Ec. N°11)}$$

Figura 9. Espectrofotómetro de Absorción Atómica



Fuente: Adaptado de Beaty, D.: "Conceptos, instrumentación y técnicas de espectrofotometría por absorción atómica. Curso de Perkin Elmer. 40-54" 2004.

CAPITULO 3.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo describe de manera detallada los diferentes materiales y métodos empleados para alcanzar los objetivos establecidos en el capítulo uno. Inicialmente se describe la recolección y tratamiento previo del retamo espinoso, seguido de las pruebas de bioadsorción en discontinuo, las cuales incluyen la evaluación de la influencia del pH y el estudio del equilibrio del proceso; posteriormente se detallan los ensayos en sistema continuo, en los cuales se estudia principalmente la influencia de la altura de relleno en el tiempo de servicio de la columna. Los procedimientos mencionados se realizaron en las instalaciones de Sena Tecnoparque, Nodo Central, Bogotá.

3.1 Equipos y reactivos

La tabla 8 muestra los instrumentos y reactivos necesarios para llevar a cabo el presente estudio.

Tabla 8. Instrumentos y reactivos utilizados en el proyecto de investigación.

INSTRUMENTO	REACTIVOS
Dispositivo GPS	Agua destilada por el sistema (Distinction Water Still - D4000 para el lavado y preparación de todos tipos de disoluciones
Guantes de carnaza	
Tijeras de jardinería	
Espátula o pala de mano	
Cámara digital	Ácido clorhídrico, HCl, 37%, PANREAC
Lupa	
bolsas de plástico con cierre hermético	Ácido sulfúrico, H2SO4, 96%, PA- ISO PANREAC
polisombra	
Molino de martillos	
Procesador de alimentos doméstico Home Elements. 2 velocidades 2 L110V 60Hz 350 W	Hidróxido sódico, NaOH. 98%, RA-CHEMICALS
Mallas antitrips de antitrips de 21x17 (0.89mm x 0.994mm) mesh y 50 (0.297mm) mesh	
Mufla Nabertherm L15/12/P 330 Muffle Furnace with flap door. 15L y hasta 1200°C	Nitrato de plomo anhidro (E. Merck: Pb (NO3)2; 99,5% de pureza
Autoclave Tuttnauer 3850 EA 15 Psi 120°C-15 min	
Baño termostatado TECHNE TSBS40 marca selecta, modelo ultraterm.	Solución buffer marca Crison de pH 4,01 y pH 7,00(25ºC)
Balanza digital WeiHeng-B Series Electronic Kitchen Scale. 3Kg-0,1g	

INSTRUMENTO	REACTIVOS
Balanza analítica ADAM Nimbus NBL-214i 210 g x 0,0001 g	Sulfato de cadmio anhidro, Cd (SO4) J.T. BAKER. 99% de pureza
pH-metros SCHOTT instruments, prolab 1000	
Tester Medidor de pH/EC/TDS HI98129 HANNA INSTRUMENTS Waterproof Family	Ácido nítrico, HNO3 65%, MERCK
Micropipetas Acumax 20 – 200 ul y 100 – 1000 ul	
Termómetro 200°C -/+ 2°C	
Pipetas de 1- 5 – 10 – 20 ml	
Balones volumétricos de fondo plano BRAND Clase A NS 12/21 +/- 0,1 ln 20°C de 50, 100, 250 y 1000 ml	
Erlenmeyers de 50, 100 y 250ml BRIXCO	
Papel de filtro Schleicher & Schuell 595 (diámetro de 110mm) y 602 H (diámetro 125mm).	
Probeta graduada BRIXCO ex. 20°C, 100 ml: 1	
Beaker SCHOT DURAN DIN 12331, ISO 3819, A/120°C de 100 y 1000 ml	
Probeta Aforada GLASSCO DIN A 25 ml: 0,5 +/-0,25 ml.	
Vidrio de reloj BRIXCO	
Pipeta LMS GERMANY Clase AS ISO 835 Ex. +5s 20°C, 10 ml: 0,1 +/- 0,05	
Picnómetro LMS GERMANY 5 ml ln 20 20°C	
Soportes universales, pinzas y nueces	
Montaje de filtración al vacío: Bomba ROCKER 600 730 mm HG, 60 L/min. Matraz Kitasato PYREX 500 ml. Embudo Buchner de porcelana 100 mm	
Bureta GLASSCO clase AS 25 ml: 0,1 +/- 0,05 ml Ex. +30S 20°C.	
Bureta BRIXCO clase B 25 ml: 0,1 +/- 0,1 ml Ex. 20°C con diámetro interno de 1,2 mm.	
Lana de vidrio	
Tanques de plástico de 20L de capacidad, con sus correspondientes mangueras de alimentación	
Recipientes de plástico de 20L de capacidad	

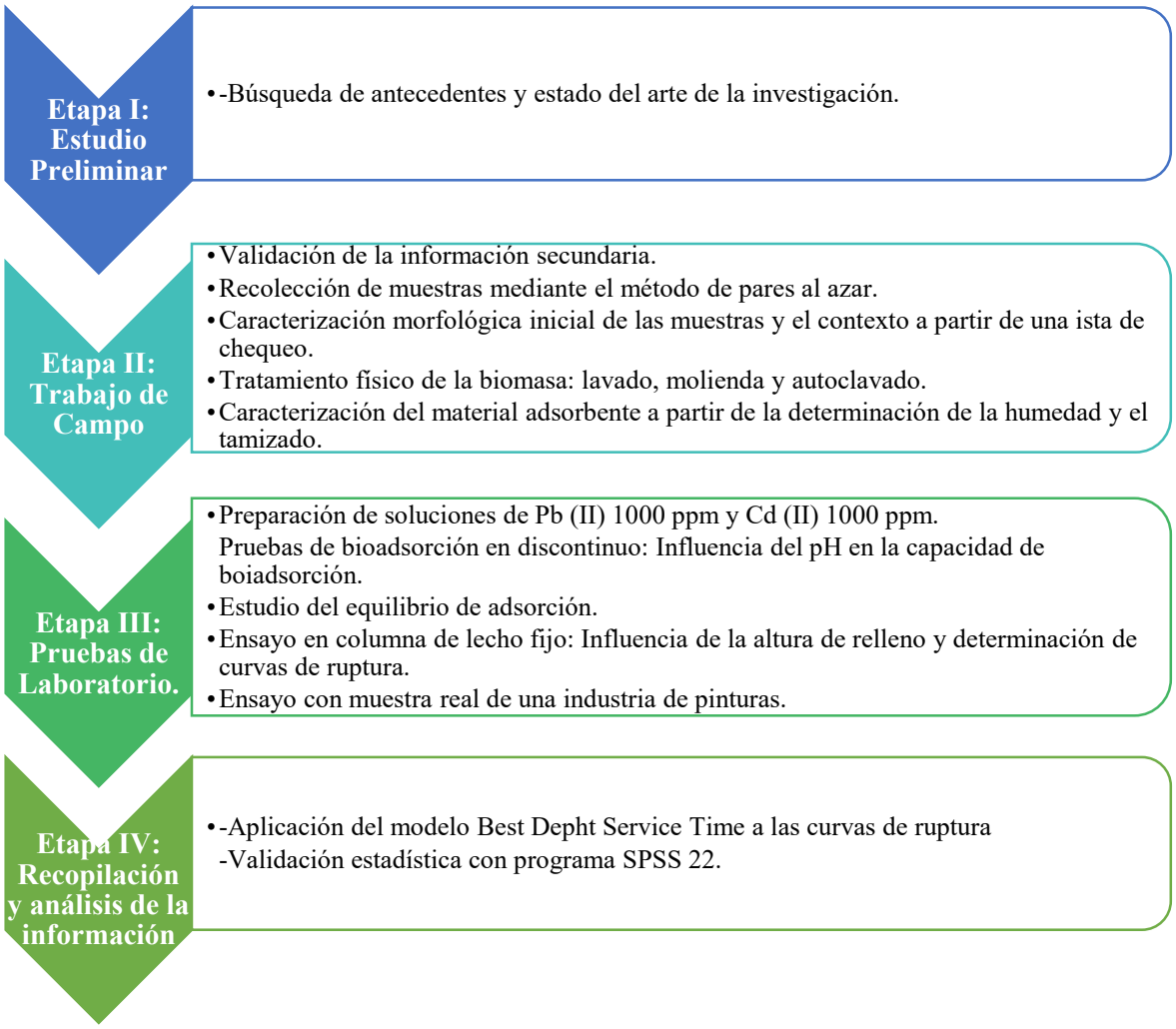
Fuente: Autoras, 2014.

Los instrumentos de vidrio fueron lavados con ácido nítrico al 65% y posteriormente tres veces con agua destilada antes de su uso, con el fin de evitar agentes contaminantes de otros procedimientos (Vallejo Figueroa, 2008).

3.2 Metodología

Enmarcado en una investigación de tipo experimental y método deductivo, el resumen de la metodología para la obtención de los datos del estudio se divide en cuatro grandes etapas, como se observa en la figura 10.

Figura 10. Procedimiento empleado en el proyecto de investigación.



Fuente: Autoras, 2015.

3.2.1 Métodos analíticos

Las muestras fueron acidificadas con HNO_3 concentrado hasta pH menor a 2, y almacenadas en envases de polietileno de alta densidad previamente lavados con el mismo compuesto según la norma NTC 4254 (ICONTEC, 1997) y debidamente rotulados.

Para la determinación de plomo y cadmio en las muestras resultantes se solicitaron los servicios de Asafranco y Cia. Ltda., Laboratorio acreditado por el IDEAM según la resolución No 1733 de 15 de julio de 2014, el cual aplica la absorción atómica con llama directa aire-acetileno bajo el método estándar S.M. 311-B (lectura directa de metales solubles) y S.M. 3030-F (metales totales con digestión ácida), con un espectrofotómetro de

absorción atómica PERKIN ELMER AA 2380 serie N°123341. En la tabla 9 se presentan los intervalos de lectura del equipo.

Tabla 9. Intervalos de lectura del método S.M 311-B para determinación de metales solubles y 3030-F para metales totales con digestión.

Metal	λ (nm)	Límite de detección (mg/L)	Rango óptimo* (mg/L)	Desviación estándar*	Sensibilidad* (mg/L)	% error
Metales pesados solubles – Lectura Directa						
Cadmio	228,8	0,02	0,2 -20	0,008-0,09	0,0313-0,061	10
Plomo	217	0,05	0,05-2	0,004-0,059	0,2448-0,3417	10
Metales pesados solubles – Lectura Directa-Muestra Real						
Plomo	217	0,05	0,05-5	0,16	0,0423	10

*Los valores cambian de acuerdo al lote de muestras.

Fuente: Autoras, 2015. Basada en información proporcionada por el laboratorio Asafranco y Cia. Ltda.

Es importante señalar que en la espectrofotometría de absorción atómica se pueden presentar interferencias en el análisis de los metales, por ejemplo con el cadmio interfieren las altas concentraciones de silicato y la materia orgánica; mientras los contenidos de cromo (VI), manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata y cadmio superiores a 5 mg/L y de hierro superior a 1 mg/L pueden interferir la señal del plomo, así como la materia orgánica (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2015). El equipo reporta la concentración de cada ion metálico en mg/L de acuerdo a la curva de calibración que define el rango óptimo de trabajo, sin embargo cuando la concentración de la muestra se encuentra por fuera de estos límites la muestra debe diluirse y aplicar la ecuación 12, aportando un porcentaje de error del % por cada dilución.

$$\frac{mg\ de\ metal}{L\ de\ muestra} = Cdi * \frac{Volumen\ final}{Volumen\ alícuota} \qquad \text{(Ec. N°12)}$$

Donde *Cdi* corresponde a la concentración (mg/L) de metal en la alícuota diluida o muestra procesada de la curva de calibración.

3.2.2 Descripción y Preparación previa del material adsorbente

La recolección se desarrolló en el barrio Bochica, localidad de Engativá, en la ciudad de Bogotá D.C., Colombia; bajo las instrucciones de la "Guía para la Recolección de Muestras Botánicas de Campo", del Herbario de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas y

el "Protocolo de bioseguridad para el manejo de compost o sustratos resultantes de la transformación de los residuos del retamo espinoso y el retamo liso, para su incorporación a los procesos de propagación de material vegetal, bajo condiciones controladas" del Jardín Botánico José Celestino Mutis, el cual establece actividades específicas para evitar la propagación de la especie. Se realizó un muestreo basado en el método de pares al azar mencionado, en el libro "Técnicas de muestreo para manejadores de Recursos Naturales" Capítulo 13 Flora y Vegetación (Bautista Zuñiga, 2011), el cual consiste en determinar una línea en el área de estudio y localizar una serie de puntos de muestreo al azar, o en este caso en donde se encuentran las especies de interés. Cada muestra se georreferenció con un dispositivo GPS, fue etiquetada y almacenada; además, se contrastó la información secundaria con las observaciones en campo a partir de una lista de chequeo (ver anexo 2) y se apartó una de las muestras para ser debidamente identificada en el Herbario de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas (ver anexo 3).

Una vez almacenadas las muestras vegetales se procedió con la preparación previa del material adsorbente, la cual incluyó solamente un tratamiento físico mediante un proceso de chipeado (picar en trozos pequeños) con un molino industrial de martillos, en las instalaciones de Maat S.A.S. A continuación, la biomasa del retamo se lavó tres veces con agua destilada con el fin de retirar el material particulado o elementos solubles presentes y se secó en una mufla Nabertherm L15/12/P 330 a 105 °C hasta alcanzar peso constante (Rozas Riquelme, 2008); luego fue molida con procesador de alimentos doméstico Home Elements y finalmente fue pasada por la autoclave Tuttnauer 3850 EA durante 15 minutos a una presión de 15 lb/in^2 (1 kg/cm^2) y a una temperatura de 120-121°C, con el fin de evitar la proliferación de hongos y microorganismos.

Por otro lado, se determinó la concentración de Pb (II) y Cd (II) presentes en una muestra homogénea de retamo, con el objetivo de establecer la existencia de estos metales en la especie vegetal y poderla comparar posteriormente con la cantidad adsorbida a partir de la muestra sintética; para lo cual se emplearon los servicios de Instituto Agustín Codazzi (ver anexo 4).

3.2.3 Caracterización de la biomasa

La caracterización de la biomasa se realizó por medio de un análisis granulométrico (mediante el paso mallas de polipropileno de 21x17 y 50 mesh) y la determinación de la humedad bajo la NTC 1495. El material adsorbente restante se guardó en bolsas de papel en el interior de un desecador, evitando aumentar el contenido de humedad para posteriores ensayos. A continuación se detallan los procedimientos anteriormente mencionados.

3.2.3.1 Determinación de la humedad

La humedad se calculó por la diferencia de peso entre la muestra húmeda y después de haberse secado en la estufa a 105° hasta obtener un peso constante, siguiendo la metodología descrita por Pepper et al., (1952) citada por (Ruiz Granada, 2012). Se empleó la ecuación 13:

$$\%\,Humedad = \frac{(Peso\ inicial - Peso\ final)}{Peso\ inicial} x100 \qquad \text{(Ec. N°13)}$$

3.2.3.2 Análisis granulométrico

Se tomaron 100 g de material adsorbente y después se pasaron por una serie de tamices con diferentes pasos de luz (21x17 y 50 mesh), de acuerdo a las Normas Técnicas Colombianas 77 (ICONTEC, 2007) y 32 (ICONTEC, 2002) establecidas teniendo en cuenta los estudios realizados por Rabanal, M. (2006) y Hernández, A & Millares, N. (2008) - citados por Garzón Gutiérrez (2010)-, los cuales determinaron que la bioadsorción se ve favorecida utilizando diámetros comprometidos entre 0,1mm y 0,8mm. A partir del peso de muestra retenida en cada tamiz, se determina el porcentaje que representa cada fracción de tamaños con respecto al total de muestra inicial tamizada. (Ruiz Granada, 2012). Con estos se determinó el porcentaje de peso retenido por cada malla y así mismo el diámetro de partícula medio, definido como el valor del diámetro correspondiente al 50% en peso de la muestra (Izquierdo Sanchis, 2010).

3.2.4 Preparación de soluciones metálicas

Para la preparación de las soluciones metálicas se utilizaron únicamente reactivos de grado analítico. Las soluciones de Pb y Cd fueron preparadas a partir de una solución patrón de 1000 ppm, la cual se hizo disolviendo la cantidad apropiada de Sulfato de cadmio anhidro (Cd (SO4) J.T. BAKER. 99% de pureza) y nitrato de plomo anhidro (E. Merck: Pb (NO3)2; 99,5% de pureza) en agua destilada (ver anexo 6), de forma independiente. Para la calibración del pH-metro se emplearon soluciones buffer, así como soluciones de Hidróxido de Sodio (NaOH; 0,01N) y ácido nítrico (HNO3; 1N) para el ajuste del pH de las soluciones.

3.2.5 Bioadsorción de metales pesados en sistema por lotes

En la ejecución de los experimentos en discontinuo se contó con un baño termostatado, un pH-metro y un montaje de filtración al vacío, como se muestra en la Figura 11. Para todos los experimentos en discontinuo se pesaron 0,1 g de retamo espinoso y se agregaron a un Erlenmeyer de 250 ml con 50ml de solución de una concentración conocida plomo, o cadmio, ajustando el pH con soluciones de ácido nítrico (HNO3; 1N) o hidróxido de sodio (NaOH; 0,01N) y verificando con un pH metro SCHOTT Instruments Prolab 1000. Los Erlenmeyer fueron colocados en el baño termostatado a 200 rpm, 20°C por 60 minutos cada una, verificando periódicamente la temperatura con un termómetro. Una vez finalizado el tiempo de contacto, cada solución se filtró mediante un papel de filtro Schleicher & Schuell 595 (diámetro de 110mm), desechándose el material adsorbente como residuo peligroso; mientras la solución resultante se envasó para su posterior análisis por medio espectrofotometría de adsorción a atómica en el laboratorio certificado de ASAFRANCO Y CIA LTDA. Para cada prueba se realizó un blanco, con las mismas condiciones experimentales anteriormente mencionadas pero sin material adsorbente y otro con Agua destilada en vez de solución metálica. La cantidad de iones adsorbidos q_i y la eficiencia de adsorción $\%q$ de cada metal se calcularon mediante las ecuaciones 14 y 15:

$$q_i = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \qquad \text{(Ec. N°14)}$$

$$\%q = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \qquad \text{(Ec. N°15)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial del metal (mg/L), C_e es la concentración en equilibrio del metal (mg/L), M es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (Murithi, Onindo, Wambu, & Muthakiac, 2014).

Figura 11. Montaje experimental para los ensayos de bioadsorción en discontinuo.

Fuente: Autoras, 2015.

3.2.5.1 Diseño Experimental

Según Vilar Fernández (2006) ”Los modelos de Diseño de Experimentos son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es averiguar si unos determinados factores influyen en la variable de interés y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla”. De acuerdo a lo anterior diseño de experimentos está realizado con el fin de encontrar las condiciones con las cuales se consigue la capacidad máxima de adsorción en mg/g (variable de interés o respuesta) que presenta el retamo espinoso, para lo cual se ha determinado el pH como factor de tratamiento (fuentes de variación cuyo efecto es de interés para el experimento), considerado como el de mayor relevancia en los procesos de bioadsorción (Kumar Meena, Kadirvelu, Mishraa, Rajagopal, & Nagar, 2008); (Huamán Pino, Souza de Mesquita, Torem, & Saavedra Pinto, 2006); (Farinella, Matos, Lechmann, & Arruda, 2008); entre otros); mientras el factor bloqueo[2] es el metal estudiado, aplicando un diseño en bloques completamente aleatorizado. En este diseño se agrupan las unidades experimentales en

[2] es un factor en el que no se está interesado en conocer su influencia en la respuesta pero se supone que ésta existe y se quiere controlar para disminuir la variabilidad residual.

bloques con una única observación por cada tratamiento. En este caso cada metal corresponde a un bloque diferente, se asigna al azar los valores de pH que se estudiaran para cada metal y se realiza una medición por cada combinación pH-Metal, es decir 4 para cada metal y 8 en total para este parámetro (ver tabla 10).

Tabla 10. Diseño experimental para la etapa de ensayos en discontinuo.

	Pb	Cd
pH*	4	4
	5	5
	6	6
	7	7

Fuente: Autoras, 2014.

*Los valores de pH determinados corresponden a aquellos en que se presenta una mayor capacidad de adsorción para los metales estudiados, (Evbuomwan & Atuka, 2014); (Hasan, Srivastava, & Talat, 2010); (Murithi, Onindo, Wambu, & Muthakia, 2014); (Pandey, Ansari, Prasad, & Murhty, 2014); entre otros).

3.2.5.2 Influencia del pH

Con el fin de determinar el valor de pH en el cual se presenta mayor capacidad de bioadsorción de cada metal (valor óptimo) y analizar la influencia de este parámetro en el proceso, se realizó una serie de pruebas a diferentes valores de pH de acuerdo al siguiente procedimiento (Hidalgo Vazquez, 2010):

Se pesaron 0,1g de retamo espinoso y se agregaron a un Erlenmeyer de 250 ml con 50ml de solución de 11mg/L de plomo o bien 8,84mg/L de cadmio, de forma separada a diferentes valores de pH (4, 5,6, 7), ajustando el pH con soluciones de ácido nítrico (HNO3; 1N) o hidróxido de sodio (NaOH; 0,01N) y verificando con un pH metro SCHOTT Instruments Prolab 1000. Los Erlenmeyer fueron colocados en el baño termostatado a 200 rpm, 20°C por 60 minutos cada una, verificando periódicamente la temperatura con un termómetro. Una vez finalizado el tiempo de contacto, cada solución se filtró mediante un papel de filtro Schleicher & Schuell 595 (diámetro de 110mm), desechándose el material adsorbente como residuo peligroso; mientras la solución resultante se envasó para su posterior análisis por medio espectrofotometría de adsorción a atómica en el laboratorio certificado de ASAFRANCO Y CIA LTDA.

3.2.5.3 Estudio del equilibrio

Definiendo el pH óptimo para cada metal, se realizó el estudio de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración de adsorbato en el bioadsorbente a una temperatura determinada (Serrano Lastre, 2004), en el cual la variable es la concentración inicial de cada metal. Para el presente estudio se tomaron soluciones de 11mg/L de plomo o bien 8,84mg/L de cadmio de forma separada a diferentes valores de concentración inicial: 10, 25, 50, 75, y 100 mg/L, de acuerdo con lo sugerido por Romera y otros autores (2007) para sistemas con un solo metal. En un Erlenmeyer de 250ml se agregaron 50ml de cada solución y posteriormente 0,1g de material adsorbente, ajustando el pH a 4 y 6, para Pb y Cd respectivamente, con soluciones de ácido nítrico (HNO3; 1N) o hidróxido de sodio (NaOH; 0,01N) y verificando con un pH metro, de acuerdo a lo obtenido en los ensayos anteriores. A continuación, los Erlenmeyer fueron colocados en las planchas de agitación a 200 rpm, 20°C, por 120 minutos cada una, verificando periódicamente la temperatura de con un termómetro Una vez finalizado el tiempo de contacto, cada solución se filtró mediante un papel de filtro, desechándose el material adsorbente como residuo peligroso; mientras la solución resultante se envasó para su posterior análisis por medio espectrofotometría de absorción atómica.

Se midió la concentración residual del soluto en la fase líquida, y a partir de los datos obtenidos se calculó la capacidad de adsorción del bioadsorbente mediante la ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio, como se observa en la ecuación 16:

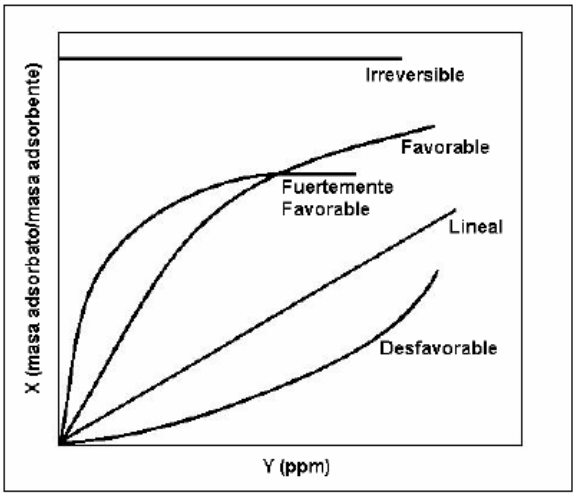
$$q = \frac{(m_0 - m_{eq})}{M} \qquad \text{(Ec. N°16)}$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg/g), m_{eq} la masa del adsorbato en el equilibrio (mg), m_0 la masa inicial del adsorbato (mg) y M es la masa de adsorbente (g) (Vallejo Figueroa, 2008).

Gráficamente, la cantidad de materia adsorbida en la fase sólida q se determinó como función de la concentración de metal restante en la fase líquida C_e (concentración de equilibrio) a una temperatura constante de 20°C (ver figura 12). De acuerdo a la forma de la isoterma se determinó la favorabilidad del proceso de adsorción para cada metal, de modo que las curvas que son convexas hacia arriba y en toda la longitud de la curva (tipo I según

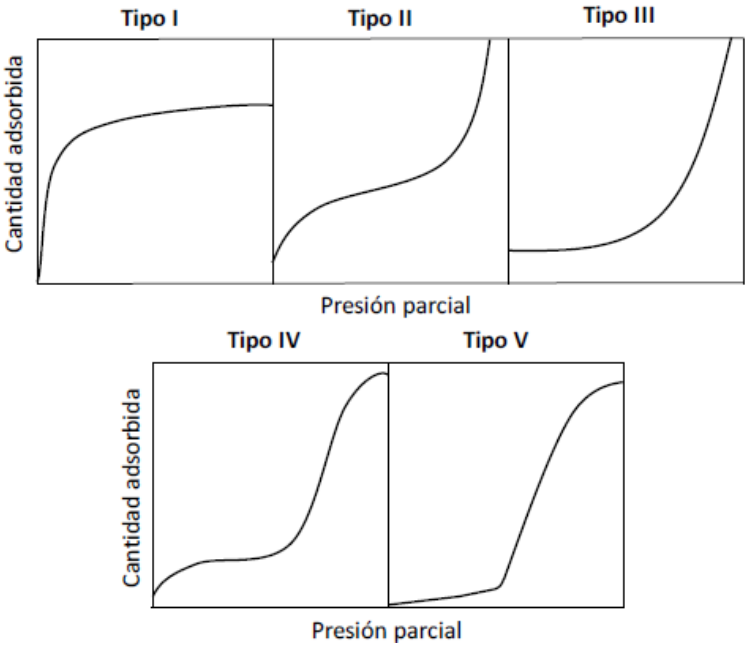
la clasificación IUPAC) se designan como favorables para la captación del soluto; las que son cóncavas hacia arriba en toda su longitud (tipo III) son desfavorables para la captación del soluto (Perry, 2001), como lo indica la figura 13. De esta forma, fue posible determinar que metal es tiene mayor afinidad al material adsorbente propuesto.

Figura 12. Isotermas de adsorción.



Fuente: Tomado de McCABE, W, y otros:" Operaciones Unitarias en Ingeniería Química" 2002 citado por (Serrano Lastre, 2004)

Figura 13. Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC



Fuente: Tomado de Perri:" Manual del Ingeniero Químico" 2001.

Finalmente, se determinaron los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich empleando las formas linearizadas de los modelos (ecuaciones 2a, 2b y 5 respectivamente) mediante un análisis de regresión lineal con el programa SPSS, con el fin de describir de la forma más sencilla -matemáticamente hablando- el equilibrio del proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II)**,** así como lo reportaron diferentes autores como Evbuomwan & Atuka (2014), Surisetty y otros (2013), Goncalves y otros (2013), Farhan y otros (2013), Saikaew y otros (2010), Saueprasearsit y otros (2010).

3.2.6 Bioadsorción de metales pesados en columnas empacadas

Conociendo la capacidad máxima de adsorción (mg/L) del retamo espinoso, las pruebas en columna de lecho fijo se realizan con el fin de reproducir el proceso de adsorción en unas condiciones que se ajusten más a una aplicación real, maximizando el tiempo de servicio de la columna (variable de interés). Como resultado se obtiene una curva de ruptura, la cual a su vez permite obtener parámetros de operación del sistema continuo como el tiempo de ruptura, el tiempo de saturación, la cantidad de iones adsorbidos totales, la cantidad de iones adsorbidos al tiempo de ruptura, así como la eficiencia de remoción (Dávila Guzmán, Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café, 2012).

3.2.6.1 Montaje Experimental para los experimentos en continuo

Consistió en una columna de lecho fijo y flujo por gravedad. Las dimensiones de la columna fueron 30.0 cm de longitud y 1.2 cm de diámetro, establecidas de acuerdo a lo anteriormente mencionado por otros autores (Lombada Gonzalez & Oidor Marquez, 2013) (Driss Alami, 2010) (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, 2009) (Ruiz Granada, 2012). Como se ve en la figura 14, el montaje de bioadsorción en continuo para cada metal incluyó un tanque de alimentación de 20 litros, conectado a una columna de vidrio -considerando que la relación apropiada entre el tamaño de partícula y el ancho de la columna debe ser mayor o igual a 10 (Nemec & Levec, 2005)- que contiene el bioadsorbente empacado en mallas antitrips de 21x17 (0.89mm x 0.994mm) mesh y 50 (0.297mm) mesh y soportado en una capa de lana de vidrio para evitar derrames y finalmente un Beaker de 1L como recipiente colector. Una vez realizado el montaje, se ajustó el caudal manualmente y posteriormente se hizo circular una por una las soluciones

preparadas anteriormente de 9,55 mg/L de plomo o bien 8,47 mg/L de cadmio durante 270 minutos, tomando alícuotas en la parte inferior de la columna a los 0, 7, 20, 45, 90, 135, 180, 225 y 270 minutos (Lombada Gonzalez & Oidor Marquez, 2013) para su posterior análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica en ASAFRANCO Y CIA. LTDA.

Figura 14. Sistema de adsorción en columna de lecho fijo.

Fuente: Autoras, 2015. Adaptado de Suresh Gupta, B. V. Babu: Experimental Investigations and Theoretical Modeling Aspects in Column Studies for Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Activated Tamarind Seeds". (Suresh Gupta, 2010)

Adicionalmente, a cada prueba se agregó una muestra de agua desionizada y otra de agua destilada con el pH ajustado al óptimo de cada metal, como blancos de referencia para determinar la cantidad de metal aportará ya sea por el agua empleada en los ensayos o por la biomasa; así como una muestra de la disolución metálica inicial, con el fin de disponer de un valor de referencia. Además, se realizaron procedimientos de control como la verificación del caudal cada 30 minutos mediante un picnómetro. Además, se filtraron las muestras tomadas antes de ser analizadas con el fin de evitar contaminar la solución con fracciones del material adsorbente. Finalmente, se controlaron el pH y el tiempo de operación con pH-metro y un cronómetro digital respectivamente.

3.2.6.2 Determinación de curvas de ruptura

La curva de ruptura se obtuvo a partir de una concentración normalizada $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el efluente a un tiempo determinado C_t y la concentración inicial de alimentación C_0en funcion del tiempo de operación o del volumen de efluente, para una altura de lecho fija; con la cual fue posible obtener una descripción de la velocidad de transferencia de masa del adsorbato al adsorbente. Para el presente estudio se optó por emplear una concentración de ruptura C_b de 0.1 mg/L para el plomo y 0.05mg/l para el cadmio de acuerdo a los límites máximos permisibles de cada metal en vertimientos industriales, definidos en la resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

El objetivo principal de la experimentación con sistemas en continuo fue predecir el *tiempo de ruptura* t_b o el volumen de solución tratada hasta el punto de ruptura V_b, con el fin de ajustarlos a diferentes condiciones de operación reales. En el presente estudio se tomó el *tiempo de ruptura* t_b como variable de interés, por esta razón se elige un modelo empírico basado en este parámetro como el de Best Depth Service Time para describir el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo, el cual será explicado en el siguiente numeral. Debido a que en las condiciones que se lanteó el experimento no fue posible llegar a la saturación del lecho, se determinó como límite de integración el tiempo total de operación (Yagnentkovsky, 2011), es decir 270 minutos.

Otros de los parámetros que se determinaron a partir de la curva de ruptura fueron la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de operación de la columna $m_{ads,tf}$ (mg), la cantidad de iones totales que pasan por la columna tanto en el tiempo final de operación como en el tiempo de ruptura $m_{total,tf}$ y $m_{total,tb}$ (mg), la cantidad de metal adsorbido por gramo de adsorbente o capacidad de adsorción para el tiempo final de operación de la columna q_f, la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna en un tiempo determinado $\%q$, V_{ef} V_b (ml) y la tasa de uso del material adsorbente (TUA), calculados por las ecuaciones 17 a la 27 (Dávila Guzmán, 2012) (Gupta & Babu, 2010) (Cruz-Olivares, y otros, 2013) (Pérez Morales, 2013) (Ruiz Granada, 2012):

$$m_{ads,tf} = \frac{Q_v}{1000M} \int_{t=0}^{t=tf} Cadm\ dt \qquad \text{(Ec. N°17)}$$

$$m_{ads,tb} = \frac{Q_v}{1000} \int_{t=0}^{t=tb} Cadm\ dt \qquad \text{(Ec. N°18)}$$

$$C_{adm} = \frac{C_{ad,t} + C_{ad,t-1}}{2} \qquad C_{ad} = C_0 - C_{ef} \qquad \text{(Ec. N°19)}$$

$$m_{total,tb} = \frac{Q_v t_b C_0}{1000} \qquad \text{(Ec. N°20)}$$

$$m_{total,tf} = \frac{Q_v t_f C_0}{1000} \qquad \text{(Ec. N°21)}$$

$$q_{tf} = \frac{m_{ads,tf}}{M} \qquad \text{(Ec. N°22)}$$

$$q_{tb} = \frac{m_{ads,tb}}{M} \qquad \text{(Ec. N°23)}$$

$$V_{ef} = Q * t_f \qquad \text{(Ec. N°24)}$$

$$V_b = Q * t_b \qquad \text{(Ec. N°25)}$$

$$\%q_t = \frac{m_{ads}}{m_{total}} * 100\% \qquad \text{(Ec. N°26)}$$

$$TUA = \frac{1000M}{Q_v t_b} \qquad \text{(Ec. N°27)}$$

Donde $m_{ads,tb}$ es la capacidadiones adsorbidos por la columna hasta el tiempo de ruptura (mg), q_{tb} es la capacidad de bioadsorción hasta el tiempo de ruptura (mg de metal adsorbido/g de adsorbente), t_b es el tiempo de ruptura (min), C_0 la concentración inicial o de entrada a la columna (mg/dm), C_{ad} es la concentración de metal retenido (mg/L), C_{ef} es la concentración del efluente (mg/L), C_{adm} es la concentración media retenida por el bioadsorbente entre dos instantes de tiempo (mg/L), $\%q_t$ la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para un tiempo determinado, Q_v es el caudal o flujo volumétrico (ml/min), M es la masa del adsorbente y el valor de 1000 corresponde a un factor de conversión (Taty-Costodes, Fauduet, Porte, & Ho, 2005) (García Ríos, 2008).

3.2.6.3 Efecto de la altura de lecho sobre la eficiencia de la columna empacada

En el presente estudio se empleó el modelo matemático BDST (Bed Depth Service Time), el cual permite extrapolar los valores de tiempo de servicio obtenidos experimentalmente a condiciones reales de operación; es decir, para otros caudales de alimentación y otras concentraciones iniciales de cada metal, sin necesidad de realizar experimentación adicional (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, 2009). Para aplicar este modelo fue necesario realizar pruebas mínimo con 3 diferentes alturas de lecho (Kumar & Bandyopadhyay, 2006) (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, 2009) (Dávila Guzmán, 2012), para lo cual se planteó un diseño experimental en bloques completamente aleatorizado, siendo la altura del lecho el factor de tratamiento y como en la fase anterior el factor bloqueo es el metal estudiado (ver tabla 11).

Tabla 11. Diseño experimental para la estada de ensayos en discontinuo.

	Pb	Cd
Altura del lecho*	5	5
	10	10
	15	15

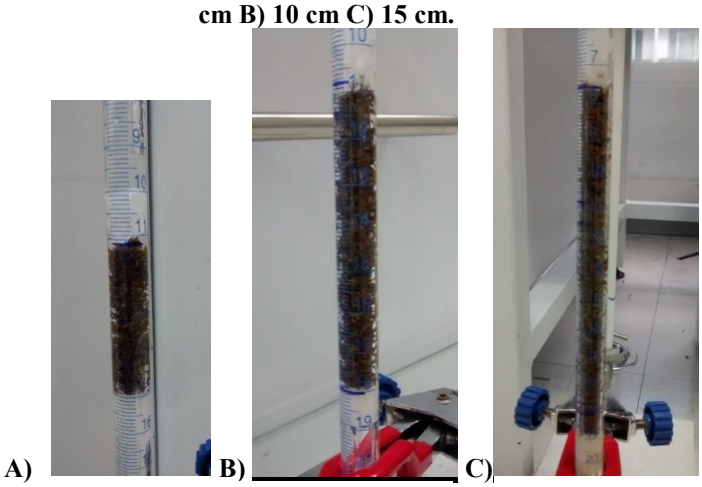
Fuente: Autoras, 2014.

*Los valores de altura de lecho determinados corresponden a aquellos empleados por otros autores para el mismo tipo de pruebas (Cruz-Olivares J. P.-A.-D.-M., 2011); (Kumar & Bandyopadhyay, 2006); (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013); entre otros).

De acuerdo con lo anterior, se analizó el efecto de la cantidad de material adsorbente en el proceso de bioadsorción a partir de pruebas con tres alturas de lecho para cada metal, según el siguiente procedimiento: Inicialmente se preparó una columna con 5cm de altura del lecho, por la cual se hizo pasar aproximadamente 3 litros de solución de 9,55 mg/L de plomo o bien 8,47 mg/L de cadmio a un pH de 4 y 6 respectivamente para plomo y cadmio, ajustado con soluciones de ácido nítrico (HNO3; 1N) o hidróxido de sodio (NaOH; 0,01N) y verificando con un pH metro. La columna operó de forma descendente, a temperatura ambiente y con un caudal de 10 ml/min durante 270 minutos; tomando alícuotas en la parte inferior de la columna a los 0, 7, 20, 45, 90, 135, 180, 225 y 270 minutos. Una vez finalizado el tiempo de contacto, cada solución se filtró al vacío, desechándose el material adsorbente como residuo peligroso; mientras la solución resultante se envasó para su

posterior análisis por espectrofotometría de adsorción atómica en ASAFRANCO Y CIA. LTDA. El procedimiento se repitió para alturas de lecho de 10 cm y 15 cm (ver figura 15).

Figura 15. Columnas de adsorción empleadas en los ensayos de bioadsorción en sistema continuo. A) 5 cm B) 10 cm C) 15 cm.



Fuente: Autoras, 2015.

3.2.6.4 Modelación matemática de la bioadsorción en columna de lecho fijo

En columnas de lecho fijo, el principal criterio de diseño es predecir cuanto tiempo es necesario para que el material adsorbente sea capaz de retener determinada concentración de iones antes de que deba ser regenerado, conocido como tiempo de servicio del lecho (Hasan, Srivastava, & Talat, 2010).

El modelo Bed Depth Service Time se basa en el que Bohart y Adams propusieron en el año 1920, el cual supone que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa son insignificantes, de tal forma que el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente directamente; además el modelo considera que la *zona de adsorción* se mueve a velocidad constante a lo largo de la columna y por lo tanto la capacidad de dinámica del lecho N permanece constante (Serrano Lastre, 2004); además la cinética de adsorción está controlada por la reacción superficial entre adsorbato y el adsorbente que no ha sido usado. A partir de este modelo, Hutchins (1973) propone una relación lineal entre la altura del lecho de la columna y el tiempo de servicio (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013), empleada en el presente estudio como se observa en las ecuaciones 28 y 29.

$$t = \frac{N_o}{C_o U} Z - \frac{1}{K C_o} ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad \text{(Ec. N°28)}$$

$$U = \frac{Q}{A_T} \quad \text{(Ec. N°29)}$$

Donde t es el tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), N_o es la capacidad dinámica del lecho (mg/dm^3), Z es la altura del lecho (cm), U es la velocidad de flujo lineal (cm/min), definida como la razón entre el flujo volumétrico Q (cm^3/min) y el área de la sección transversal de la columna A_T (cm^2), K es la constante de velocidad de adsorción (dm^3/min.mg), C_0 es la concentración inicial del adsorbato (mg/dm^3) y C_t es la concentración a un tiempo determinado. La anterior puede simplificarse mediante la ecuación 30:

$$t = aZ + b \quad \text{(Ec. N°30)}$$

$$a = \frac{N_o}{C_o U} \quad \text{(Ec. N°31)}$$

$$b = -\frac{1}{K C_o} ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad \text{(Ec. N°32)}$$

N se evaluó a partir de la pendiente de la gráfica (a), y K a partir de la ordenada en el origen (b).

Para el modelo BDST, fue necesaria la información de la variación del tiempo de servicio con respecto a mínimo tres diferentes alturas de lecho (Kumar & Bandyopadhyay, 2006) (Serrano Lastre, 2004), resultado de las pruebas realizadas anteriormente para este parámetro. Esta expresión fue utilizada para obtener el tiempo de servicio para otras condiciones de operación, es decir, para otros caudales de alimentación y otras concentraciones iniciales del metal de interés, sin necesidad de realizar experimentación adicional (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo, 2009).

3.2.7 Prueba con muestra real

Como aplicación del presente estudio se realizó una prueba con una muestra real bajo las mismas condiciones de los ensayos en columna, tomando los valores de tiempo y cantidad de bioadsorbente que presentaron una mayor capacidad de adsorción. Se preparó una columna con 15 cm de altura del lecho de acuerdo a los resultados de las pruebas

anteriores, por la cual se hizo pasar aproximadamente 3 litro de muestra 4,79 mg/L de plomo a un pH de 4 (ver figura 16), ajustado con soluciones de ácido nítrico (HNO3; 1N) o hidróxido de sodio (NaOH; 0,01N) y verificando con un pH metro. La columna operó de forma descendente, a temperatura ambiente y con un caudal de 10 ml/min durante 270 minutos; tomando alícuotas en la parte inferior de la columna a los 0, 7, 20 y 45, 90, 135, 180, 225 y 270 minutos. Una vez finalizado el tiempo de contacto, cada solución se filtró al vacío, desechándose el material adsorbente y la solución sobrante como residuos peligrosos; mientras la solución resultante se envasó para su posterior análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica en ASAFRANCO Y CIA. LTDA..

Figura 16. Montaje experimental para el ensayo con muestra real

Fuente: Autoras, 2015.

3.2.8 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos de bioadsorción se llevó a cabo con el programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) en su versión número 22. La bondad del ajuste de la regresión lineal de los diferentes modelos de isotermas propuestos y del modelo Best Depth Service Time a los datos obtenidos experimentalmente se calculó por medio del coeficiente de correlación (R^2), el cual representa el porcentaje de la variabilidad total de la variable dependiente (Y) respecto a su media, que se explica por la asociación entre las dos variables que realiza el modelo de regresión (Fernández S. & Díaz S., 1997) (Martínez Rodríguez, 2005). Por otro lado, los parámetros de los modelos utilizados para ajustar los datos experimentales de bioadsorción fueron obtenidos mediante regresión lineal, minimizando la suma de los errores al cuadrado (SSE, por sus siglas en inglés) (Dávila Guzmán, 2012) a partir de la ecuación 33:

$$SEE = \sum_{i=1}^{n} (q_{sim} - q_{exp})^2 \qquad \text{(Ec. N°33)}$$

Donde q_{sim} y q_{exp} representan la capacidad de adsorción teórica y experimental (mg/g), respectivamente.

CAPITULO 4.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Descripción y Preparación previa del material adsorbente

Las muestras de retamo espinoso fueron recolectadas en la ciudad de Bogotá D.C., en la Localidad de Engativá, Barrio Bochica II (04°42´32,3" N 74°06´35,7" W); a una altitud de 2569 m.s.n.m. Al norte se observó ganado bovino y tránsito de personas por caminos improvisados hasta el portal de la 80. Al sur se encuentra la calle 80 y una pequeña plaza de artesanos. Al oriente queda ubicado el barrio Bachué y un parqueadero de SITP; mientras al occidente el portal de la 80, así como el centro comercial del mismo nombre (ver figuras 17 y 18).

En el lugar se encontraron varios arbustos en etapa de crecimiento, de 30-40cm de altura, sin tallo visible ni olor característico. Se observaron características morfológicas similares a las reportadas por Menéndez (2015): "Las espinas primarias miden hasta 4 cm de largo, son rígidas y rectas, las cuales poseen a su vez espinas secundarias y terciarias, más o menos fasciculadas. Hojas alternas, sin estípulas, trifoliadas y pecioladas. Inflorescencias sobre las espinas primarias; cáliz amarillento, aplanado lateralmente, con pelos gruesos y corola amarilla"; razón por la cual se procedió a realizar el muestreo de la especie vegetal (ver anexo 2).

La recolección se llevó a cabo en tres ocasiones: la primera el 14 de noviembre de 2014, estas muestras se guardaron en bolsas plásticas aireadas y con cierre ziploc; sin embargo se vieron afectadas por un hongo blancuzco de tipo lignocelulítico, citado por Buitrago Pabón (2012) como *Histoplasma capsulatum*. Debido a lo anterior, las muestras perdieron su rigidez característica y fue necesario un segundo muestreo, el cual se realizó el 09 de diciembre de 2014. En esta oportunidad fueron almacenadas en un costal de lona para evitar que sucediera lo mismo que con las primeras muestras; sin embargo ya que la cantidad recogida no fue suficiente, el 26 de marzo de 2015 se llevó a cabo un tercer

muestreo que fue guardado, de igual manera y llevado junto con el muestreo dos a las instalaciones de Tecnoparque para ser sometido al proceso respectivo de preparación del material adsorbente. Es necesario aclarar, que las muestras 4 y 5 (pertenecientes al muestreo uno) se emplearon para la identificación de la especie en el Herbario de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas confirmando que la especie vegetal pertenece al género *Ulex* y especie *europaeus*, de la familia de las fabáceas como se ve en el anexo 3.

Figura 17. Ubicación geográfica del punto de recolección del retamo espinoso

Fuente: Tomado de Google Maps el 23 de septiembre de 2015.

Figura 18. Punto de recolección del retamo espinoso

Fuente: Autoras 2014.

4.2 Caracterización del material adsorbente

Inicialmente, empleando los servicios de Instituto Agustín Codazzi se determinaron concentraciones de 0,69 mg/Kg de Pb (II) y 0,09 de Cd (II) presentes en una muestra homogénea de 30g retamo (ver anexo 4). La presencia de metales pesados en el retamo espinoso obedece posiblemente a partículas depositadas en el suelo, por aplicación de plaguicidas (Pb) (ATSDR, 2007) y fertilizantes (Cd) (ATSDR, 1999), aérea que se acumularon a través del tiempo cuando el terreno pertenecía a las Haciendas Santa Teresita y Caldas (Alcaldía Local de Engativá, 2015); cuando los combustibles contenían trazas de plomo o a quemas pasadas de residuos con trazas de metales pesados (ATSDR, 2007) (ATSDR, 1999). A partir de los resultados obtenidos en el IGAC, fue necesario realizar dos blancos por prueba, con los cuales se pudiera determinar la concentración de cada metal que aporta una misma cantidad de retamo a una muestra de agua desionizada y a otra de agua destilada, obteniendo los resultados que se muestran en las tablas 12 y 13.

Con los resultados de las tablas 12 y 13 se evidencia que el retamo espinoso aporta a las pruebas una cantidad promedio de 0,1635 ppm de plomo y 0,0565 ppm de cadmio. Así mismo, se confirma que el plomo tiene una mayor afinidad con el retamo espinoso, razón por la cual se encuentra acumulado en mayor proporción que el cadmio, como ya se había observado en los resultados del IGAC (ver anexo 4). Además, se puede observar que no existe una relación clara entre el comportamiento de la concentración de cada metal por cantidad de retamo y el tipo de agua que se utilizó en cada prueba, por lo tanto se descarta que el agua destilada aporte plomo o cadmio a las pruebas y se atribuyen los valores obtenidos al lavado con agua desionizada y destilada a pH óptimo a la concentración acumulada inicialmente en cada muestra de retamo espinoso. La cantidad de plomo (II) y cadmio (II) acumulado en cada muestra de retamo difiere debido a que a pesar de haber homogenizado la muestra inicial de retamo, no existe la misma proporción de flores, raíces, hojas y tallos; y del mismo modo no se conoce cuál de estas partes mencionadas presenta el mayor porcentaje de bioacumulación respecto al total de la biomasa empleada.

Tabla 12 y Tabla 13. Concentración de cada metal contenida en el retamo espinoso.

SISTEMA DISCONTINUO						
Blanco	**Determinación de Plomo**			**Determinación de Cadmio**		
	Muestra N°	**Cantidad de retamo (mg)**	**Concentración de Pb (ppm)**	**Muestra N°**	**Cantidad de retamo (g)**	**Concentración de Cd (ppm)**
Agua destilada sola	0,00	0,0000	<0,05	0,00	0,0000	<0,02
Agua destilada a pH óptimo	0,10	0,1001	<0,05	1,00	0,1001	<0,05
Agua desionizada	0,20	0,1000	<0,05	2,00	0,1000	<0,02

SISTEMA CONTINUO								
Blanco	**Determinación de Plomo**				**Determinación de Cadmio**			
	Muestra N°	**Cantidad de retamo (mg)**	**Concentración de Pb (ppm)**	**Concentración de Pb por Cantidad de retamo**	**Muestra N°**	**Cantidad de retamo (g)**	**Concentración de Cd (ppm)**	**Concentración de Cd por Cantidad de retamo**
Agua desionizada	3,00	0,6378	0,0500	0,0784	3,00	0,5561	0,0700	0,1259
Agua destilada a pH óptimo	3,01	0,6459	0,1000	0,1548	6,01	0,5561	0,0400	0,0719
Promedio columna 5 cm				**0,1166**				**0,0989**
Agua desionizada	3,02	1,1973	0,3800	0,3174	6,02	1,2384	0,0300	0,0242
Agua destilada a pH óptimo	3,03	1,1973	0,3300	0,2756	6,03	1,2384	0,0200	0,0161
Promedio columna 10cm				**0,2965**				**0,0202**
Agua desionizada	3,04	1,6169	0,1200	0,0742	6,04	1,8836	0,1600	0,0849
Agua destilada a pH óptimo	3,05	1,6169	0,1300	0,0804	6,05	1,8836	0,0300	0,0159
Promedio columna 15cm				**0,0773**				**0,0504**
Promedio total				**0,1635**				**0,0565**

Fuente: Autoras, 2014.

Por otro lado, las muestras de retamo tenían un tamaño entre 10 y 15cm, sin embargo con el paso por el molino de martillos se lograron reducir hasta un valor menor a 5cm. Después del lavado con agua destilada, se requirió un tiempo de secado de 5 horas a 105 +/- 3°C para alcanzar el peso constante y determinar la humedad de la biomasa. La humedad

representa la cantidad de agua que contiene el material vegetal, que puede variar entre el 60 y el 15% dependiendo del secado al aire libre; lo anterior influye en la dureza y la porosidad de la madera, siendo las maderas livianas las más porosas y por lo tanto las que más espacio tienen disponible para retener agua (Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa, 2008). Para el presente estudio, peso inicial total de la biomasa fue de 2640.4 g, dividido en 8 muestras, determinando la humedad para cada una se obtuvo un valor promedio de 58.3% y un peso final total de la biomasa de 1100.6 g, como se puede observar en el anexo 5.1. De acuerdo a lo anterior, el contenido de humedad del retamo espinoso da una aproximación acerca de la porosidad del material influyendo en el espacio disponible para retener los metales de interés, ya que el agua libre se almacena en las cavidades de los vasos conductores y por las células parenquimatosas, mientras el agua de saturación se almacena principalmente en la sustancia leñosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa, 2008); toda esta agua almacenada se evapora con el secado de la biomasa quedando el espacio disponible, que posteriormente se satura con el agua de prueba. Adicionalmente, el conocimiento del contenido de agua en la muestra es de interés práctico ya que influye en el transporte del material y su pretratamiento (Albin A. & Roberto, 1980). En el primer caso, luego del corte se puede hacer un secado a temperatura ambiente para reducir el peso que tendrá en material en el vehículo de carga, lo cual permitiría disminuir los costos de transporte; así mismo se ahorraría energía al reducir el tiempo necesario para el secado del material.

Adicionalmente, a partir de la molienda y el tamizado se pudieron determinar tres tamaños de partícula: mayores a 0.994 mm, de 0.994mm a 0.297mm y menores a 0.297, como se ve en la tabla 14. Se seleccionó el rango de 0.994 a 0.297mm, debido a que corresponde al diámetro medio de partícula, conserva la relación diámetro de la columna – diámetro de partícula mayor o igual a 10, recomendada por Nemec y Levec (2005); además se ha demostrado valores por debajo 1mm presentan mayor capacidad de adsorción, aumentando el tiempo de servicio de la columna. Por ejemplo, en la investigación de García Ríos (2008) se observa que los mayores valores de capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) se presentan en el rango de partículas de 0.5-0.8 mm, siendo estos 69.86 y 32.16 mg/g respectivamente para la bioadsorción con raspo de uva. También se calculó un porcentaje

de pérdida de los procesos de molienda y tamizado (ver anexos 5.2 y 5.3) de 13.2% y 1.44% respectivamente.

Tabla 14. Proceso de Tamizado.

Malla	Tamaño de partícula (mm)	Peso retenido (g)	% Peso Retenido Parcial	% Peso retenido Acumulado
21x27	0,994	164,4	17,203851	17,203851
50	0,89	511,7	53,5475094	70,75136
Fondo	0,297	265,7	27,8045207	98,555881
Total		941,8	98,5558811	
% pérdida =	1,444118878			

Fuente: Autoras, 2014.

A partir de la determinación de la humedad y el tamizaje, es posible hacer una relación entre el peso inicial recolectado (2640.4 g) y el peso resultante de la preparación de la biomasa, restándole el porcentaje de humedad después del secado (1100.6 g), con el fin de extrapolar los datos a cualquier muestreo y determinar la cantidad aproximada de recolección necesaria para obtener cierto volumen de material adsorbente. La relación se ve reflejada en la ecuación 34.

$$BT = \frac{BN}{1 - \frac{58,3}{100}} \qquad \text{(Ec. N°34)}$$

Donde BT es la biomasa total a recolectar y BN es la biomasa neta necesaria.

4.3 Bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en sistema por lotes

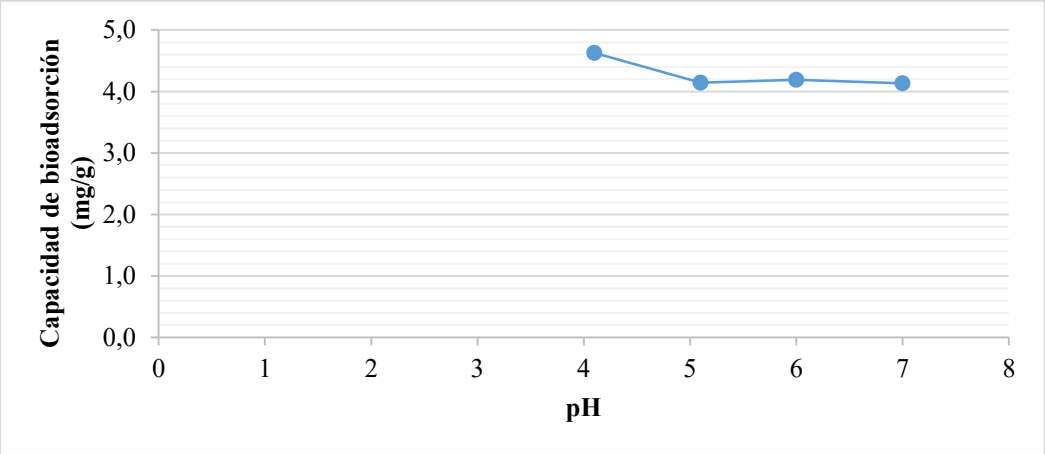
A continuación se discuten los resultados de la influencia en el proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) de parámetros como el pH y la concentración inicial del metal, así como el estudio del equilibrio.

4.3.1 Influencia del pH

Como se mencionó anteriormente, el pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes en los procesos de bioadsorción, controlando las características químicas y disponibilidad tanto del adsorbato como del material adsorbente (Kapoor & Viraghavan, 1998) (Murithi G. L., 2010); así mismo, es imprescindible determinar su valor óptimo en el proceso de adsorción para una subsecuente evaluación de los parámetros de equilibrio (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006). La influencia del pH en la adsorción de Pb (II) y Cd (II) (de forma independiente) por la biomasa seca de retamo espinoso se estudió variando el pH en el rango de 4 a 7; del mismo modo los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20 +/- 2 °C), a 200 revoluciones por minuto, durante 60 minutos, con 0,1 g de material adsorbente (0.994mm a 0.297mm) y una concentración inicial de 11 ppm para el plomo y 8,84 ppm para el cadmio.

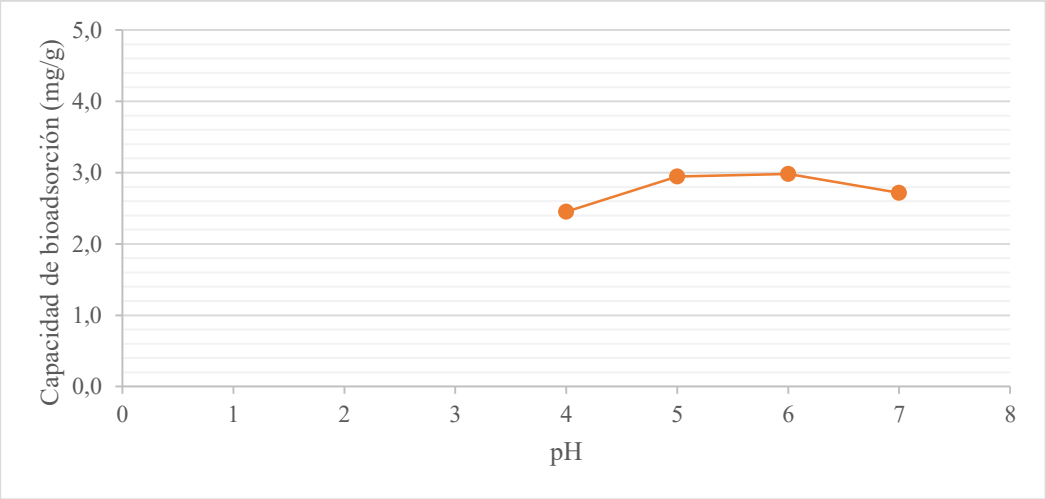
En las figura 19 y 20, se evidencia que el pH óptimo para el proceso de adsorción de cada metal se alcanza cuando la capacidad de bioadsorción es máxima. Para el caso del plomo, la capacidad máxima de bioadsorción es de 4,63 mg/g de adsorbente y se alcanza a pH 4, mientras el pH óptimo para la bioadsorción de cadmio fue de 6, con una capacidad de bioadsorción de 2,98 mg/g de adsorbente. Por otro lado, los porcentajes de adsorción fueron de 84,55% y 67,65%, respectivamente para plomo y cadmio, como se observa la figura 21.

Figura 19. Influencia del pH en la capacidad de adsorción de plomo



Fuente: Autoras 2015

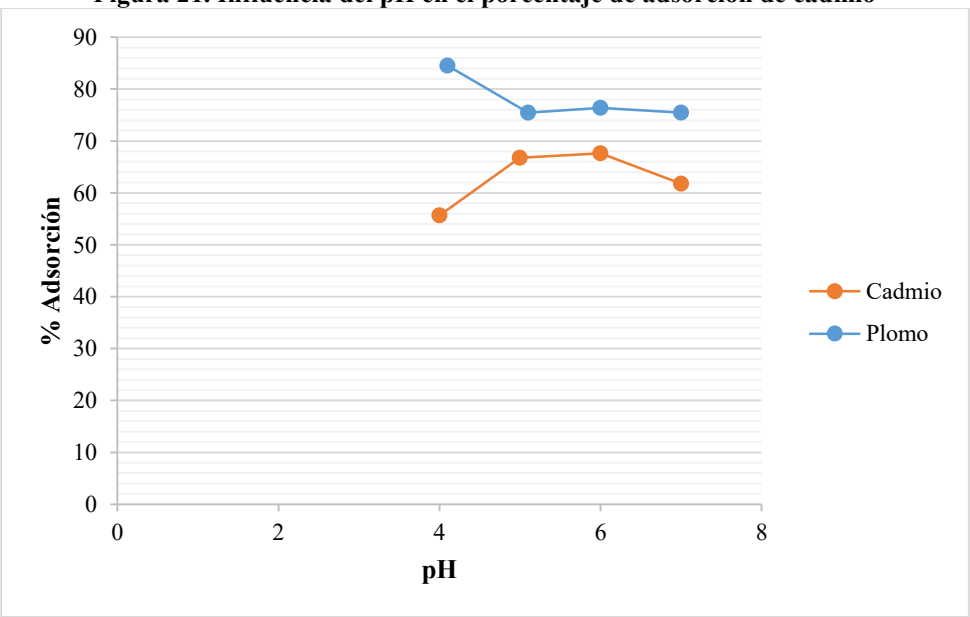
Figura 20. Influencia del pH en la capacidad de adsorción de cadmio



Fuente: Autoras 2015

A valores de pH superiores e inferiores al óptimo se observa una disminución en la capacidad de bioadsorción de ambos metales por el retamo y del mismo modo se reduce el porcentaje de adsorción como se puede ver en la figura 21. La relación entre el pH y la capacidad de bioadsorción de los metales indican que existe una atracción entre los iones de cada metal y los grupos funcionales superficiales del material adsorbente, que en este caso es más fuerte con el plomo.

Figura 21. Influencia del pH en el porcentaje de adsorción de cadmio



Fuente: Autoras 2015

A bajos valores de pH (soluciones muy ácidas) hay una competencia entre los iones de hidrogeno (H^{+}), y los iones del metal (M^{+2}), teniendo los primeros una mayor proporción en la solución, lo cual limita el acercamiento de los iones metálicos como consecuencia de una fuerza de repulsión que se forma entre ambos. Con el incremento del pH la superficie del adsorbente se carga negativamente, quedando expuestos los sitios activos y por lo tanto la bioadsorción del metal aumenta (Ozsoy & Kumbur, 2006); sin embargo si se encuentra en un medio alcalino, la adsorción disminuye debido a la formación de especies menos solubles del metal como los hidroxicompuestos –Cd(OH)2, Cd(OH)3, Pb(OH)2- (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006) y el cambio de carga del material adsorbente.

La relación entre el pH y la capacidad de adsorción de los metales estudiados, es también observada por otros autores como Andres y otros (2012), Saueprasearsit y otros (2010), Murithi y otros (2014), (Gelvez & Cáceres, 2013), (Awwad & Farhan, 2012) y Ackacha & Elsharif (2012), quienes reportan un pH óptimo de 4 para la bioadsorción de plomo por fibras de *Citrus grandis*, *Luffa cylindrical, Eichhornia crassipes, Zantedeschia aethiopica, hojas de olivo en polvo* y hojas de *Acacia tortilis* respectivamente; Así mismo, resultados similares al presente estudio para el pH óptimo del cadmio fueron reportados empleando como bioadsorbente hojas de *Ficus carcia* por Farhan y otros (2013), *Eichhornia crassipes* por Murithi (2010) , hojas de *Myrtus communis* por Dhabab y otros (2014).

A partir de los resultados anteriores se definieron 4 y 6 como pH´s óptimos para la remoción de Pb (II) y Cd (II) con *Ulex europaeus*, por lo que para las etapas siguientes de la investigación las soluciones fueron ajustadas a dicho valor.

4.3.2 Estudio de equilibrio

La modelación de las isotermas de adsorción es ampliamente utilizada con el fin de determinar la relación entre el adsorbato (ion metálico) y la fase líquida (solución con adsorbente) en su estado de equilibrio. Este equilibrio se establece cuando la concentración del adsorbato se encuentra en un balance dinámico con la superficie del material adsorbente (Murithi G. L., 2010). Así mismo, la determinación de los parámetros de equilibrio facilita el diseño de sistemas de bioadsorción futuros, también permiten la comparación de la capacidad del adsorbente para la retención de diferentes contaminantes (Abdel-Ghani & El-

Chaghaby, 2014). De esta forma, es posible determinar que material adsorbente es el más adecuado para cada uno de los contaminantes que puedan presentarse en un determinado efluente (Romera, González, Ballester, Blázquez, & Muñoz, 2007).

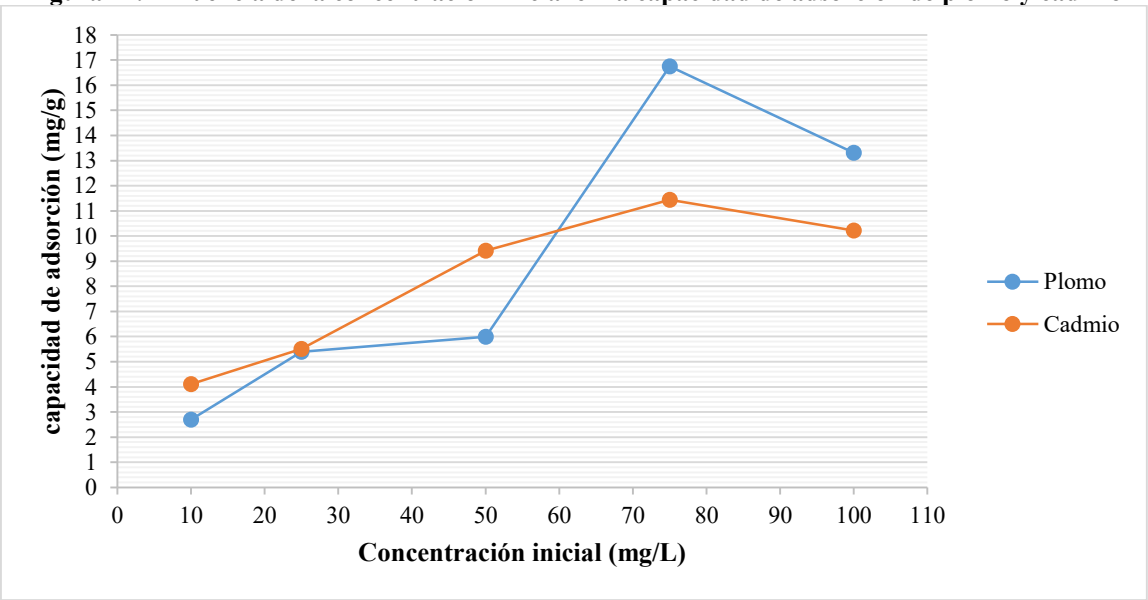
Para analizar el equilibrio del proceso de bioadsorción, se ajustaron las soluciones metálicas de 50 ml (de forma independiente) a cuatro diferentes concentraciones de inicio en el rango de 10 a 100 mg/L; del mismo modo los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20 +/- 2 °C), a 200 revoluciones por minuto, durante 120 minutos, con 0.1 g de material adsorbente (0.994mm a 0.297mm) y pH ajustado a un valor de 4 para las soluciones de plomo y 6 para las de cadmio. Posteriormente, se ajustan los datos experimentales a las ecuaciones de Freundlich y Langmuir expuestas en el numeral 3.2.5.3.

La representación gráfica de la influencia de la concentración en la capacidad de bioadsorción y el porcentaje de adsorción se observan en las figuras 22 y 23; del mismo modo, las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir -en sus dos formas linearizadas- de los metales plomo y cadmio por la biomasa de retamo espinoso se presentan en las figuras 24, 25, 26 y 27, así como los datos calculados se pueden apreciar en los anexos 7.3 y 7.4.

De acuerdo a las representaciones gráficas de los datos obtenidos experimentalmente, la capacidad de adsorción aumenta con el incremento en la concentración inicial del metal hasta el valor de 75 mg/L, posterior a este, se percibe una disminución en la capacidad de adsorción para la concentración de 100 mg/L, como se ve en la figura 22. Por el contrario, en la figura 23 se evidencia que el porcentaje de adsorción disminuye con el aumento en la concentración inicial, obteniéndose los mayores valores en la concentración de 10 mg/L, 54% y 82.2% para plomo y cadmio respectivamente; mientras en la concentración de 100 mg/L se observan los niveles más bajos de adsorción para ambos metales, 26.64% para el plomo (II) y 20.45% para el cadmio (II). La influencia de la concentración inicial en la capacidad de bioadsorción y el porcentaje de adsorción son similares para los dos metales pero en diferente magnitud, destacándose **la bioadsorción de plomo con un valor máximo de 16,75 mg/g para una concentración de 75 mg/L, mientras el cadmio presenta un valor máximo de 11,44 mg/g para la misma concentración inicial** (ver anexos 7.3 y 7.4); sin embargo a valores más bajos de concentración, el cadmio presenta mejores niveles de

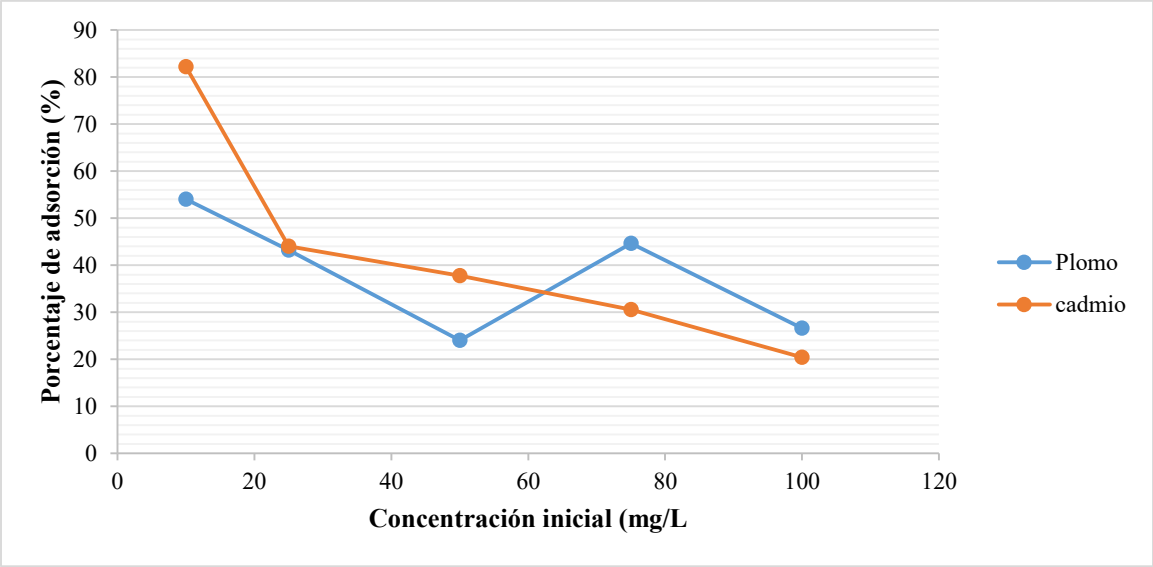
capacidad de bioadsorción en comparación con el plomo. Lo cual evidencia en ambos metales la existencia de dos comportamientos diferenciados, el primero a bajas concentraciones iniciales del metal (0 – 50 mg/L) y el segundo a concentraciones más altas (75 – 100 mg/L). Del mismo modo, los resultados indican que la superficie del material adsorbente tiende a saturarse a medida que la concentración inicial del metal aumenta, debido a que los sitios activos disponibles para la adsorción disminuyen (Evbuomwan & Atuka, 2014) y en consecuencia el área superficial no es suficiente para la cantidad de metal disponible, por lo cual el porcentaje de adsorción decrece (Surisetty, Kozinski, & Nageswara, 2013). No obstante, la capacidad de adsorción aumenta a con el incremento en la concentración inicial del metal como resultado de un incremento progresivo de la fuerza impulsora, que es la relación entre la concentración y la solubilidad del adsorbato (Costa López, y otros, 2004), la cual vence la resistencia a la transferencia de masa entre la fase líquida y la fase sólida, resultando en una mayor adsorción del metal. Se ha observado una tendencia similar en la relación de la capacidad de bioadsorción y el porcentaje de adsorción con el aumento en la concentración inicial del metal en los estudios de Murithi (2010), Surisetty y otros (2013), Pandey y otros (2014), Evbuomwan y Atuka (2014), Raju y otros (2012); empleando otros bioadsorbentes como *Eichhornia crassipes, Ficus benghalensis,* cáscara de *Cucumis sativus,* Garden Grass, *Albizia lebbeck* respectivamente.

Figura 22. Influencia de la concentración inicial en la capacidad de adsorción de plomo y cadmio



Fuente: Autoras 2015

Figura 23. Influencia de la concentración inicial en el porcentaje de adsorción de plomo y cadmio



Fuente: Autoras 2015

La isoterma de adsorción describe el fenómeno de adsorción en la interface sólido-líquido, considerándose esencial para comprender la relación entre el adsorbato y el material adsorbente, así como el diseño práctico de sistemas de adsorción a gran escala (Murithi G. L., 2010). Las isotermas de adsorción de plomo (II) y cadmio (II), aún sin ajustar a ningún modelo, se presentan en la figura 24. En esta se observan que la curva de cadmio (II) es convexa hacia arriba en toda su longitud (tipo I según la clasificación IUPAC), mientras la de plomo (II) parece seguir más una trayectoria lineal hasta una concentración del metal en equilibrio de 41.50 mg/g (ver anexo 7.3), a partir de la cual la capacidad de bioadsorción decrece notablemente. Razón por la cual fue necesario calcular el factor de separación R_L -definido por la ecuación 14-, el cual define si la isoterma de Langmuir es te tipo irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) (Evbuomwan & Atuka, 2014). Los valores calculados de R_L expuestos en la tabla 15 están en el rango de 0.11-0.01 para el plomo y 0.42-0.07 para el cadmio, confirmando que el proceso es favorable para ambos metales debido a que todos los valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación.

En cuanto al cadmio, la isoterma evidencia un comportamiento favorable para la captación del soluto, el cual según Giles y Smith (1974) citado por (Driss Alami, 2010) se observa cuando un aumento en la concentración de adsorbato, resulta en un gran incremento en la

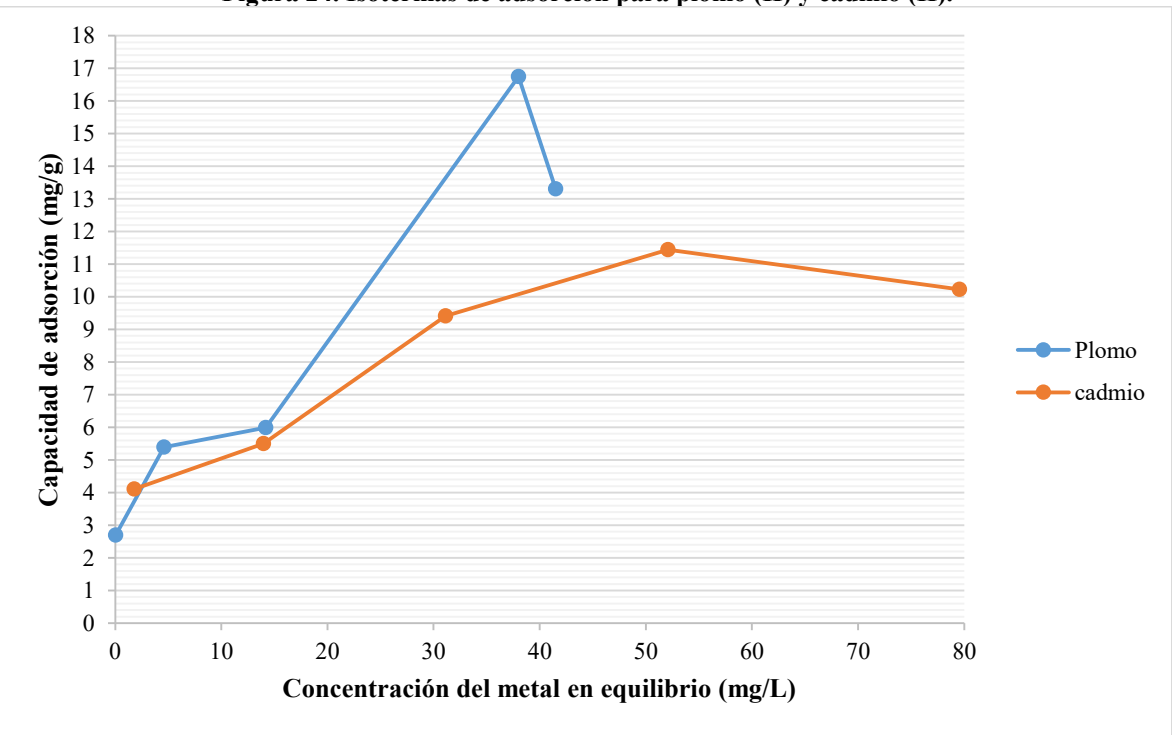
cantidad retenida. Este comportamiento se verá reflejado en la zona de transferencia de masa de la columna de lecho fijo, como un frente de adsorción de menor espesor, obteniendo una curva de ruptura con mayor pendiente (Izquierdo Sanchis, 2010).

Tabla 15. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de plomo (II) y cadmio (II).

Co	Plomo (II)	Cadmio (II)
	R_L	R_L
10	0,1132	0,4274
25	0,0486	0,2299
50	0,0249	0,1299
75	0,0167	0,0905
100	0,0126	0,0695

Fuente: Autoras 2015

Figura 24. Isotermas de adsorción para plomo (II) y cadmio (II).



Fuente: Autoras 2015

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de equilibrio de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) con *Ulex europaeus,* se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich

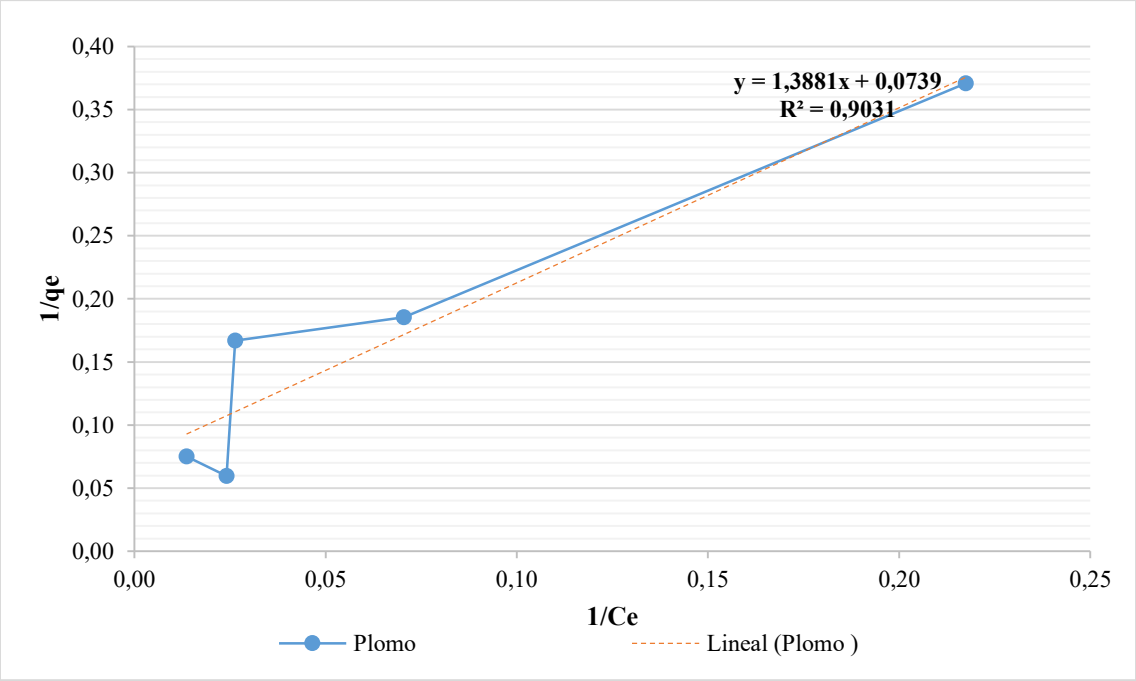
como se describe en las figuras 25, 26 y 27. En la tabla 16 se presentan los parámetros calculados a partir del ajuste lineal de estos modelos.

Tabla 16. Parámetros calculados de las isotermas Freundlich y Langmuir para plomo (II) y cadmio (II) por *Ulex europaeus*.

Isoterma	Parámetros					
	R^2	n	K_f	Qmax (mg/g)	b	RL
Adsorción con plomo						
Freundlich	0,7788	1,6784	1,0919			
Langmuir Ec. 13 a	**0,9031**			13,5318	18,7835	0,0053
Langmuir Ec. 13 b	0,4792			18,8679	0,0277	0,7832
Adsorción con cadmio						
Freundlich	0,8859	3,6023	3,2961			
Langmuir Ec. 13 a	0,7752			9,2166	2,2977	0,0417
Langmuir Ec. 13 b	**0,9653**			11,6009	0,1340	0,4274

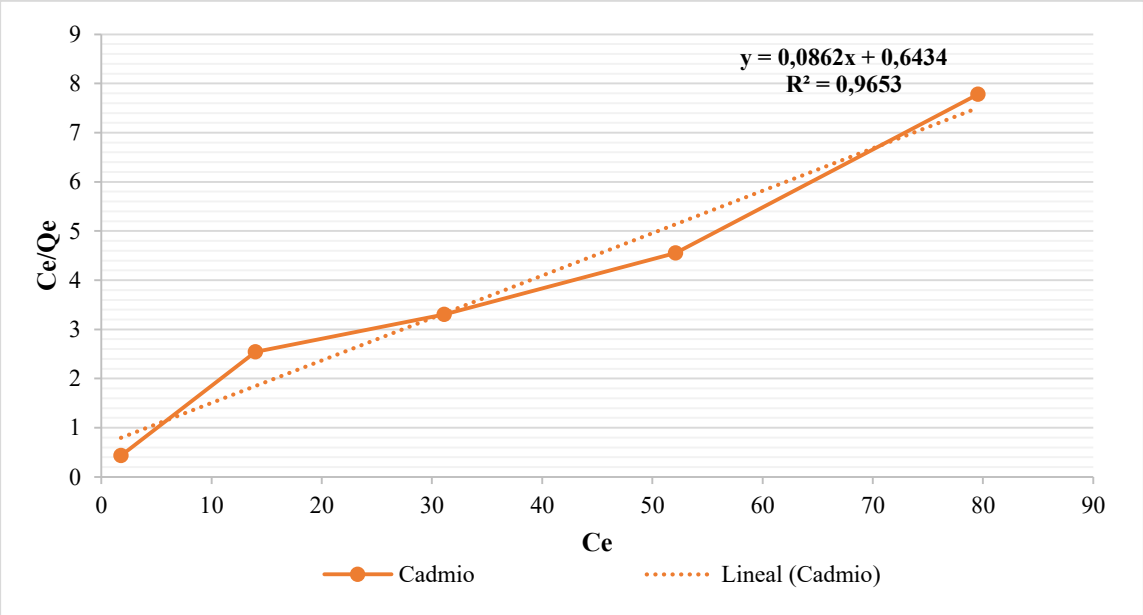
Fuente: Autoras 2015

Figura 25. Representación gráfica de la ecuación Langmuir (2 a).



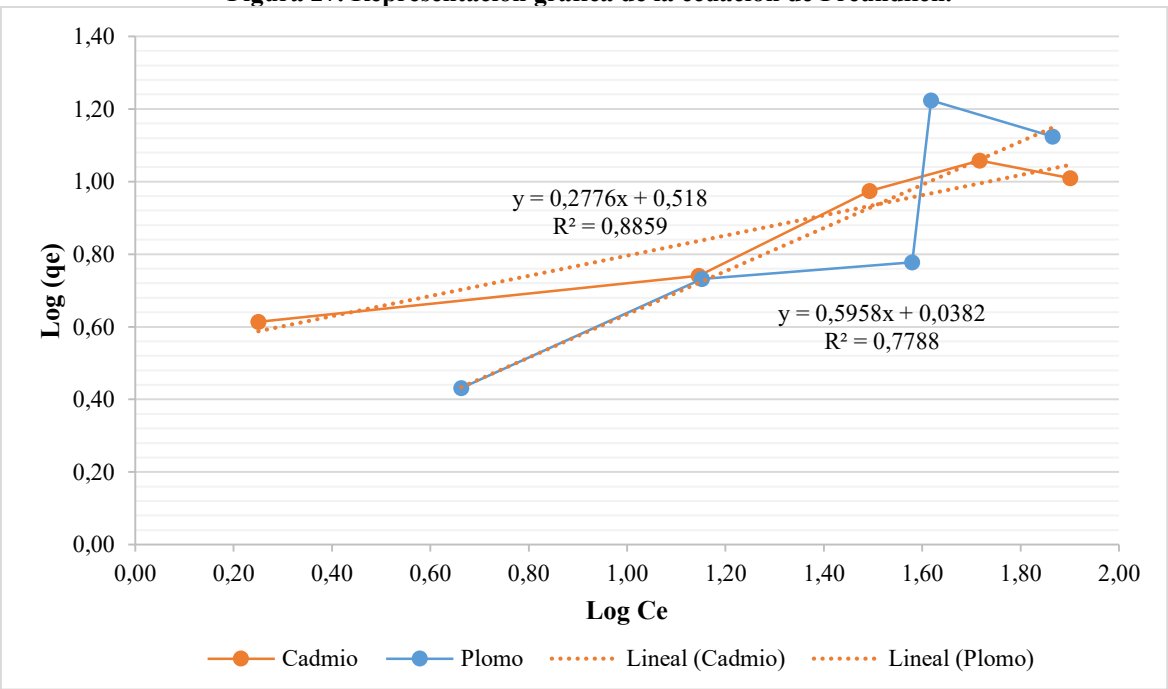
Fuente: Autoras 2015

Figura 26. Representación gráfica de la ecuación Langmuir (2 b).



Fuente: Autoras 2015

Figura 27. Representación gráfica de la ecuación de Freundlich.



Fuente: Autoras 2015

Para determinar el modelo de isoterma que mejor se ajusta a los datos experimentales, se compararon los coeficientes de correlación de ambos modelos, teniendo en cuenta que según Villanueva (2006) los valores del coeficiente R^2 superiores a 0,6 representan un ajuste aceptable del modelo y aquellos mayores a 0,9 representan un elevado ajuste; sin embargo, según Morales Enriquez (2001) "los valores bajos de R^2 se deben a una mala explicación de las variables independientes en la variación de la variable dependiente", es decir que existen otras variables que modifican y explican la variabilidad de la variable dependiente (Fernández S. & Díaz S., 1997) que en este caso corresponde a la capacidad de adsorción. En este sentido, en el caso de la bioadsorción de plomo (II) por la biomasa seca de retamo espinoso, la ecuación 2a del modelo de Langmuir corresponde al mejor ajuste de los datos experimentales de este metal, con un coeficiente de correlación de 0.9031, indicando que el modelo representa en un 90% la variabilidad de la capacidad de adsorción asociada a la concentración en equilibrio (Morales Enriquez, 2001); mientras los valores de R^2 para las ecuaciones 2b de Langmuir y el modelo de Freundlich fueron 0.4792 y 0.7788, como se observa en las figuras 25, 26 y 27. Por otro lado, en la bioadsorción de cadmio (II) existe un mejor ajuste con la ecuación 2b del modelo Langmuir, con un R^2de 0.9653, lo cual indica que la variabilidad de los datos se explica aproximadamente en un 97% por el modelo, siendo un ajuste bastante satisfactorio; así mismo para las ecuaciones 2a de Langmuir y el modelo de Freundlich los coeficientes fueron 0.7752 y 0.8859. Valores similares del coeficiente R^2 se reportaron por autores como Ordoñez Vinueza (2013), Amuda y otros (2007), Kaewsarn y otros (2008) y Sulaymon y otros (2014) para materiales adsorbentes como tallos de rosa, cáscara de semillas del árbol *Chrysophyllum aldidum,* cáscara de banano y césped de jardín respectivamente. Por otra parte, en la tabla 16 se presentan los parámetros calculados de las isotermas para ambos metales. Para el modelo de Langmuir se determinó qmax y b, a partir del cálculo de la ordenada al origen y la pendiente de cada ecuación la recta (2a y 2b); de igual modo se calcularon los parámetros del modelo de Freundlich, n con la pendiente de la recta $\frac{1}{n}$ y K_f con la ordenada en el origen $Log\ (K_f)$.

Según Muñoz Torres (2007), el desempeño de un adsorbente que sigue el modelo de isoterma de Langmuir se mide por su qmax. También es deseable una alta afinidad

adsorbato-adsorbente, reflejado en altos valores de q para bajas concentraciones Ce, es decir cuando la curva de qmax con respecto a Ce tiene alta pendiente cerca al origen y del mismo modo se representa a través de un mayor valor para el coeficiente de b. Como resultado se lograron niveles de capacidad máxima de bioadsorción (qmax) de plomo (II) y cadmio (II) de 13.5318 mg y 11,6009 mg por gramo de retamo espinoso (mg/g), lo cual sugiere una mayor afinidad de los iones de plomo con el material adsorbente, con una diferencia calculada de 1,9309 mg/g con respecto al cadmio (II). Además, como se evidencia en la figura 23, la pendiente del proceso de adsorción de plomo es más pronunciada que la del cadmio, confirmando una mayor afinidad con el material adsorbente para el plomo (II) definida por un valor de b mayor (18.78) que el del cadmio (II) (0.13). El ajuste del proceso de adsorción de plomo (II) y cadmio (II) al modelo de isoterma de Langmuir también ha sido descrito por autores como Murithi (2010), Oliveira y otros (2008), Mosavi y otros (2010), Saueprasearsit y otros (2010), Riaz (2012), Farhan y otros (2013), Surisetty y otros (2013), (Saikaew & Kaewsarn, Durian Peel as biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution, 2010) Pandey y otros (2014), Gong y otros (2011), Raju y otros (2012), Hidalgo Vazquez (2010), Solidum (2013), Vallejo Figueroa (2008), con diferentes bioadsorbentes como *Eichhornia crassipes,* cáscaras de café *(Coffea), Medicago sativa* (alfalfa), fibras de *Luffa cynlindrical, Gossypium hirsutum,* hojas de *Ficus carcia, Ficus benghalensis, Cucumis sativus, cáscara de mani,* poda de *Albizia lebbeck , aserrín de pino, Ananas comosus* (L.) *Sandoricum koetjape, Citrus nobilis* y *Ulva lactuca (lechuga de mar)* respectivamente. Según estos estudios, la afinidad del plomo (II) con el material adsorbente se ve favorecida por su radio iónico hidratado de menor tamaño, el cual soporta una mayor densidad de carga que atrae las interacciones electrostáticas entre ambos.

En definitiva, los datos experimentales indican que la isoterma de Langmuir (1918) se ajusta mejor a los procesos de bioadsorción para ambos metales, demostrando que existe una buena relación de los metales con la superficie del retamo espinoso en las soluciones acuosas, como resultado de la afinidad entre estos (Martin, 2008). En este modelo la atracción entre los iones metálicos y la superficie del material adsorbente se basa

principalmente en fuerzas físicas (fuerza electrostática o Van der Waals) y en las siguientes suposiciones (Vallejo Figueroa, 2008):

- La superficie del adsorbente es homogénea y contiene un número fijo de sitios de adsorción, en cada uno de los cuales sólo puede ser adsorbida una molécula, formando una monocapa completa; es decir, que una vez el ion ocupa un lugar, el sitio no puede volverse a ocupar por otro.
- En el equilibrio, a temperatura y concentración del adsorbente determinadas, habrá una fracción "q" de sitios ocupados y una fracción (1-q) de sitios libres.
- La energía de adsorción es idéntica en todos los sitios e independiente de presencia de especies adsorbidas en los alrededores.
- La probabilidad de que una molécula se adsorba en un sitio libre, o que abandone un sitio ocupado, es independiente de la presencia de otras moléculas adsorbidas en su vecindad que a su vez no presentan interacciones entre sí.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas (Cabrera, 1975).

En relación con el modelo de Freundlich, como muestra la figura 27, se presenta un coeficiente de correlación de 0.7788 para la bioadsorción de plomo (II) y 0.8859 para la de cadmio (II), lo cual puede ser explicado por los grupos hidroxilos de la celulosa que contribuyen a un intercambio con los iones metálicos, reemplazándose los hidrógenos de los hidroxilos por el plomo o el cadmio (Espinheira Martins & Rocha Boaventura). Según Villanueva (2006), este ajuste aceptable debido a que el coeficiente de correlación se encuentra entre 0.6 y 0.9, lo cual sugiere que también existen sitios activos que presentan una distribución heterogénea (Karaca *et al*. 2008) y que algunos sitios de adsorción pueden tener diferentes afinidades, ocupándose en primer lugar las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto (Ruiz Granada, 2012). De igual manera, n es un indicador del grado de desviación de la linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción, cuando $n = 1$, la adsorción es lineal, $n < 1$ si el proceso es de tipo químico (quimisorción) y $n > 1$ si la naturaleza del proceso es física (fisisorción) (Evbuomwan & Atuka, 2014). Los valores de n en el modelo Freundlich para cada metal fueron de 1.6784 para el plomo (II) y 3.6023

para el cadmio, con lo cual queda demostrado que el proceso de adsorción de dichos metales por la biomasa seca de retamo espinoso es de naturaleza física.

Estos valores sugieren que la biomasa seca del *Ulex europaeus* tiene una capacidad de bioadsorción similar para ambos metales y del mismo modo esta cantidad es suficiente para ser comparada con otros materiales bioadsorbentes. En la tabla 17 se presentan datos de la máxima capacidad de adsorción (qmax) para diferentes materiales adsorbentes producidos a partir de residuos vegetales no modificados. Además se describen las condiciones de operación en que se realizó cada estudio, con el fin de compararlos con los resultados obtenidos en el presente estudio. Se observa que la biomasa seca del retamo espinoso *Ulex europaeus,* de acuerdo a sus valores de qmax para plomo de 13,53mg/g y cadmio de 11,60 mg/g, tiene una mejor capacidad de bioadsorción de que el césped, la cáscara de café, y las biomasas de *Ananas comosus*, *Sandoricum koetjape* y *Citrus nobilis Lour;* a su vez, se presenta una diferencia cercana o menor a los 10 mg/g con materiales adsorbentes como el alga *Ulva lactuca,* la cáscara de *Durio sp.,* cáscara de *Citrus grandis,* poda de *Albezia lebbeck* y madera de papaya. Sin embargo hay grandes diferencias con bioadsorbentes como las algas *Eichhornia crassipes y Cystoseira baccata,* los tallos de rosa*,* cáscara de maní, las hojas de olivo *Eriobotrya japónica* y las hojas de *Acacia tortilis;* las cuales generalmente son resultado de las condiciones de operación empleadas como mayores concentraciones iniciales de metal o dosis de adsorbente. Cabe resaltar que la razón por lo cual estos bioadsorbentes presentan una capacidad de adsorción superior a la obtenida con el retamo espinoso en el presente estudio, se debe a las diferencias en los parámetros establecidos por cada investigación que influencian la capacidad de adsorción como la temperatura, el diámetro de partícula, la dosis de adsorbente y la concentración inicial del metal empleado. De este modo, al emplear concentraciones de metal mayores y/o dosis de adsorbente superiores conlleva a obtener capacidades de adsorción igualmente mayores.

La bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de retamo espinoso se explica por su contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, haciendo posible la formación de diferentes complejos (Cruz-Olivares, y otros, 2013) mediante grupos funcionales

orgánicos presentes en su estructura como ácidos carboxílicos (Dávila Guzmán, 2012), grupos hidroxílicos de carácter fenólico (Basso & Cukierman, 2004), alcoholes, aldehídos, metilo, carbonilos, aromáticos, cetonas, y éteres (Kaal, Martínez Cortizas, Reyes, & Soliño, 2012); los cuales permiten la unión con los iones metálicos donando un par de electrones (Saikaew & Kaewsarn, Durian Peel as biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution, 2010). El plomo, por ejemplo, según Valencia Ríos & Castellar Ortega (2013) de acuerdo a la teoría ácido base, es considerado un ácido blando de Lewis que puede unirse con grupos funcionales que contienen azufre S=O, presentes en el adsorbente. Los ácidos blandos de Lewis son captadores de electrones, que generalmente presentan un radio mayor a 90 pm, carga positiva parcial o baja, electronegatividad intermedia (1.9-2.5 KJ/mol) y tienden a unirse formando enlaces covalentes con bases blandas como RSH, RS^-, R_2S, I^-, CN^-, SCN^-, $S_2O_3^-$, R_3P, R_3As $(RO)_3P$, RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6, R^-, H^- siendo R la representación de una cadena carbonada en compuesto alifáticos, es decir, no aromáticos (Marusak, Doan, & Cummings, 2007). El cadmio también es considerado ácido blando de Lewis, formando complejos con ligandos de oxígeno, nitrógeno y azufre (Sigel, Sigel, & Sigel, 2013).

De acuerdo a lo anterior, el retamo espinoso se muestra como una opción adecuada debido a su disponibilidad, su bajo costo y el beneficio ambiental que implica aprovechar una especie invasora para la adsorción de plomo (II) y cadmio (II) presentes en soluciones acuosas.

Tabla 17. Comparación de la máxima capacidad de bioadsorción (qmax) de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de *Ulex europaeus* cono otros materiales adsorbentes de origen vegetal.

Biomasa	Metal	Concentración inicial (mg/L)	Temperatura de Trabajo (°C)	Diámetro de partícula (mg)	Dosis adsorbente (g)	qmax (mg/g)	Referencia
Ulex europaeus	Pb (II)	**10-100**	**20**	**0.994 -0.297**	**0,1**	**13,53**	**Presente estudio**
	Cd (II)		**20**		**0,1**	**11,60**	
Eichhornia crassipes	Pb (II)	10-600	25+/-1	0,5-1	0,1	163,90	(Murithi G. L., 2010)
	Cd (II)		25+/-1		0,1	104,16	
Garden grass	Cd (II)	10-100	25	1,7	0,4	3,82	(Evbuomwan & Atuka, 2014)
Ulva lactuca	Pb (II)	39-250	30	0,235	0,13	19,841	(Vallejo Figueroa, 2008)
	Cd (II)	30-227				18,149	
Tallos de rosa	Cd (II)	905,74	ambiente	0,5-1	10-25	55,55	(Ordóñez Vinueza, 2013)
Cáscara de *Durio sp.*	Cd (II)	25-50	25	0,150-0,212	0,1	18,55	(Saikaew & Kaewsarn, Durian Peel as biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution, 2010)
Hojas de *Acacia tortilis*	Pb (II)	0-1000	30	0,05-0,15	/	704.8	(Ackacha & Elsharif, 2012)
Hojas de *Ficus carcia*	Pb (II)	10-100	20	0,044	/	37,74	(Farhan, Al-Dujaili, & Awwad, 2013)
	Cd (II)					34,13	
Hojas de *Ficus benghalensis*	Pb (II)	-	30	0.225-0.715	0,1	28,636	(Surisetty, Kozinski, & Nageswara, 2013)
Cáscara de *Citrus grandis*	Cd (II)	25-100	25	0,150-0,212	0,1	21,83	(Saikaew & Kaewsarn, Durian Peel as biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution, 2010)
Cucumis sativus	Pb (II)	5-150	25	0,160-0,250	5	28,25	(Pandey, Ansari, Prasad, & Murhty, 2014)
Cáscara de *Citrus grandis*	Pb (II)	25-100	28	1,5-2	0,1	20,73	(Andres, Bawalan, Galang, & Solidum, 2012)
Polvo de hoja de Pompón haitiano Erythrina Variegata	Pb (II)	14,52	31		9,43	18,075	(Subba Rao, Alpitha Suhasini, & Venkateswarlu, 2012)

Cáscara de maní	Cd (II)	50-400	20	0,08-0,1	0,5	87,72	(Gong, Tang, Tang, & Chen, 2011)
Poda de *Albezia lebbeck*	Pb (II)	25-160	30	0,053	40	17,70	(Raju, Sarala Kumari, Satya, Rao, & Tukaram Bai, 2012)
Madera de papaya	Cd (II)	5-500	ambiente	0,150-0,212	1	17,32	(Saeed, Akhter, & Iqbal, 2005)
Cáscara de café	Cd (II)	50-100	25		1	6,854	(Oliveira, Franca, Oliveira, & Rocha, 2008)
Hojas de olivo *Eriobotrya japonica*	Cd (II)	/	/	0,044	5	90,09	(Awwad & Salem, 2011)
	Pb (II)					119,05	
Cystoseira baccata	Pb (II)	10-2000	25	0,5-1	0,1	186	(Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006)
	Cd (II)	10-350	25		0,1	101	
Ananas comosus	Pb (II)	12,5-50	28	1,5-2	0,5	6,534	(Solidum, 2013)
	Cd (II)					0,795	
Sandoricum koetjape	Pb (II)					1,112	
	Cd (II)					0,378	
Citrus nobilis Lour	Pb (II)					3,170	
	Cd (II)					2,064	

Fuente: Autoras 2015

4.4 Bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en columnas empacadas

La fase anterior de la investigación proporciona información acerca del equilibrio y los parámetros influyentes en la capacidad de adsorción como el pH y la concentración inicial del metal, la cual es imprescindible en la determinación de la eficiencia de adsorción de los de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de retamo espinoso. Los ensayos de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de retamo espinoso empacado en columnas de adsorción se realiza como una aplicación de los resultados obtenidos anteriormente a un sistema con flujo continuo, con el fin de acercarse a un comportamiento real que pueda ser posteriormente extrapolado a un proceso industrial. Estos sistemas dinámicos se describen gráficamente mediante una *curva de ruptura* (ver figuras 28 y 29), la cual se obtiene a partir de una concentración normalizada $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el efluente a un tiempo determinado C_t y la concentración inicial de alimentación C_0en funcion del tiempo de operación, para tres alturas de lecho fijas 5, 10 y 15 cm. El objetivo principal de la experimentación con sistemas en continuo fue predecir el *tiempo de ruptura* t_b, con el fin de ajustarlos a diferentes condiciones de operación reales.

4.4.1 Influencia de la Altura del Lecho Empacado

La altura del lecho de la columna, es uno de los parámetros más influyentes en el proceso de bioadsorción de metales en columna de lecho fijo (Ruiz Granada, 2012), ya que la cantidad de iones adsorbidos en una columna de lecho se encuentra altamente asociada a la cantidad de material adsorbente utilizado (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014).

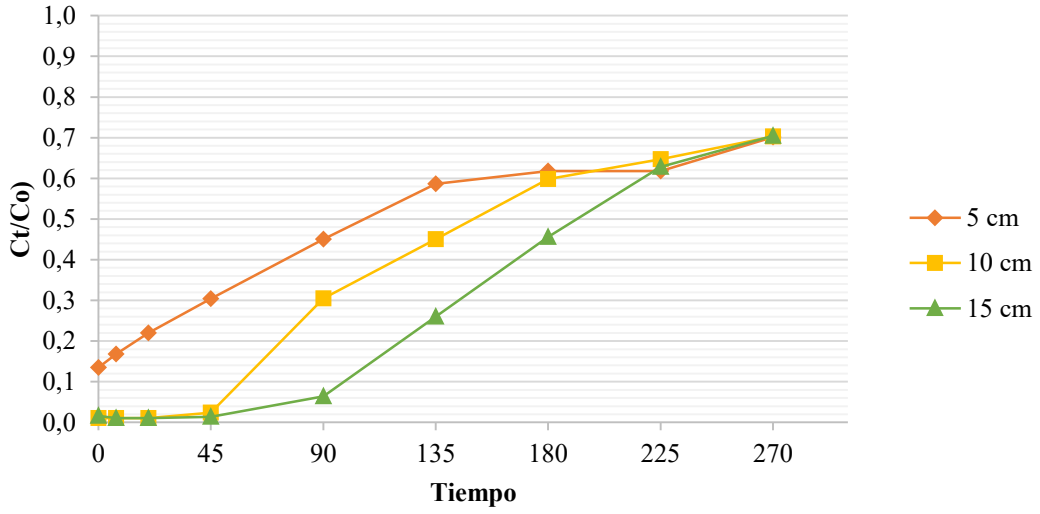
Para analizar la influencia de la altura del lecho (dosis del adsorbente) en el proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de retamo espinoso, se emplearon soluciones metálicas de 9.55 y 8.47 mg/L respectivamente, ajustadas al

pH óptimo de cada metal determinado en la etapa anterior. Así mismo, los ensayos se realizaron un el montaje descrito en el numeral 3.2.6. A temperatura ambiente (20 +/- 3 °C), con un flujo por gravedad de 10 ml/min y alturas de material adsorbente (0.994mm a 0.297mm) de 5, 10 y 15 cm. Es importante tener en cuenta que la concentración de ruptura, para el presente estudio se definió como 0.1 mg/L para el plomo y 0.05mg/l para el cadmio, de acuerdo a los límites máximos permisibles de cada metal en vertimientos industriales definidos en la resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible; lo cual se traduce en concentraciones finales equivalentes al 1% y 0.5% de las concentraciones iniciales de plomo y cadmio respectivamente, es decir gráficamente en relaciones $\frac{C_t}{C_0}$ igual a 0.01 y 0.005, mucho menores a la de 0.1 (10%) empleada normalmente en este tipo de estudios (Taty-Costodes, Fauduet, Porte, & Ho, 2005).

En las figuras 28 y 29 se pueden observar las curvas de ruptura a tres diferentes alturas de lecho 5, 10 y 15 cm para el plomo (II) y el cadmio (II), respectivamente. Las curvas presentan forma de S, característica de los procesos de bioadsorción en condiciones de no idealidad (Naja & Volesky, Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column, 2006). Además, se puede observar que la pendiente cambia con respecto a la altura de relleno, inicialmente en las curvas de ruptura para una altura de lecho de 5 cm la pendiente es poco pronunciada, es decir que la columna no es eficiente debido a que el área de la columna sin utilizar es mayor (área bajo la curva); sin embargo al aumentar la altura de lecho a 15 cm se aprecia una pendiente más cercana a 1, lo cual se traduce en que la columna se utiliza en mayor proporción y en consecuencia la eficiencia de remoción de los metales es mayor (Gupta V. S., 1997) (Gosh & Wong, 2006). De acuerdo a Dávila Guzmán (2012), la pendiente de una curva de ruptura puede disminuir por fenómenos como la dispersión axial, que es la prolongación del tiempo ruptura en el flujo unidireccional (Gallardo, Maioco, & Francois, 2014) provocada por un mezclado longitudinal, la canalización del fluido

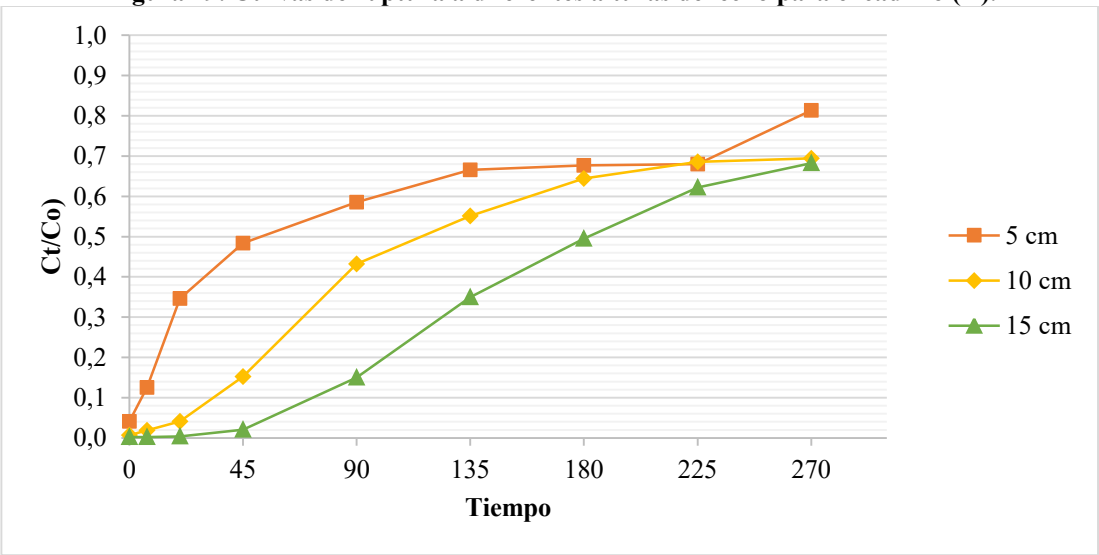
resultado de un mal empaquetamiento del lecho o la dispersión radial, causada por patrones de flujo que circulan en ese sentido.

Figura 28. Curvas de ruptura a diferentes alturas de lecho para el plomo (II).



Fuente: Autoras 2015.

Figura 29. Curvas de ruptura a diferentes alturas de lecho para el cadmio (II).



Fuente: Autoras 2015.

En las figuras 28 y 29 se observa que un aumento en la altura de relleno de 5 a 15 cm para ambos metales, manteniendo el caudal, el tiempo de contacto y la concentración inicial de los metales constantes, resulta en el incremento de la capacidad de bioadsorción para el tiempo de ruptura, así como el mejoramiento del porcentaje de adsorción para este mismo instante, como se observa en el anexo 8.El aumento de la cantidad de material adsorbente eleva los porcentajes de adsorción debido a un incremento en la superficie de adsorción y por lo tanto en la cantidad de sitios activos. De tal forma que los iones de plomo (II) y cadmio (II) (en columnas independientes) se demoran más en saturar una mayor superficie, disminuyendo paulatinamente la proporción de iones adsorbidos, obteniendo bajas concentraciones finales en los primeros minutos y conforme la columna sigue recibiendo solución metálica la concentración del efluente va aumentando. Lo anterior se ve reflejado en el tiempo de saturación de la columna ya que a mayor altura de relleno la concentración del efluente se demora más en acercarse a la concentración de la solución de alimentación, es decir $\frac{C_t}{C_0}$ en llegar a la unidad, indicando una zona de transferencia de masa más amplia (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013). Así mismo, el tiempo de ruptura se incrementa con el aumento en la altura de relleno ya que la zona de transferencia de masa se expande y se crea una mayor distancia para alcanzar la salida de la columna (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014), siendo la altura de 15 cm la que presenta mejores resultados ambos metales con valores de 45 min para el plomo y 20 min para el cadmio; mientras a 5cm se alcanza el tiempo de ruptura en los primeros 3 minutos para ambos metales, debido a una predominancia del fenómeno de dispersión axial en la transferencia de masa que reduce la difusión del soluto y en consecuencia los iones metálicos no tienen el suficiente tiempo para distribuirse en todo el material adsorbente (Hasan, Srivastava, & Talat, 2010).

Más específicamente, en el caso del plomo como se ve en la figura 29, la curva realizada a 5cm de altura es muy rápida con un tiempo de ruptura de 0 min, lo cual

significa que la concentración del efluente inmediatamente se igualó o superó la concentración de ruptura (0.1 mg/L) antes del primer muestreo. Este comportamiento puede ser explicado debido a que la masa del adsorbente utilizada para la altura de relleno de 5cm fue de 0.6908 g, razón por la cual los sitios de adsorción disponibles es menor con respecto a las demás alturas empleadas, haciendo que los iones de Pb (II) ocupen rápidamente la superficie del retamo espinoso y del mismo modo disminuyendo la proporción de iones de Pb (II) adsorbidos a través del tiempo de operación, lo cual se refleja en la concentración del efluente determinada para cada muestreo (ver anexo 8). Por otra parte, la curva de ruptura para una altura de relleno de 10 cm, tiene un tiempo de ruptura de 20 min, resultado de un aumento de 0.5065 g en la cantidad de adsorbente, es decir para esta altura de relleno se empleó un total de 1.1973 g. Por último, en la curva de ruptura para una altura de lecho de 15 cm se puede observar que el tiempo de ruptura aumentó 2.25 veces en comparación a la altura de relleno anterior, debido a una mayor disponibilidad de sitios de bioadsorción generada nuevamente por el incremento en la biomasa hasta 1.6169 g, lo cual se traduce en un mayor tiempo requerido para saturar los sitios activos de la superficie del retamo espinoso. Este mismo comportamiento ha sido reportado por otros investigadores como Dávila Guzmán (2012), Bermúdez de Castro y otros (2009), Cruz-Olivares y otros (2013), Qaiser y otros (2009) para bioadsorbentes como residuos sólidos de café, hueso de aceituna respectivamente, residuos de pimienta inglesa y hojas de higuera sagrada.

En cuanto a la influencia de la altura de lecho en la bioadsorción de Cd (II), la figura 29 presenta las curvas de ruptura de 5, 10 y 15 cm. En el primer caso, se presenta un tiempo de ruptura de 0 min, al igual que con el plomo debido a la reducida cantidad de biomasa empleada en la prueba (0.5561 g). Este tiempo es el menor, en comparación con los valores de las curvas de ruptura a alturas de 10 (1.2384 g) y 15 cm (1.8836 g), con tiempos de ruptura de 2 y 20 min respectivamente. Lo anterior también obedece a que se necesita emplear una mayor cantidad de biomasa para

incrementar la altura de lecho y en consecuencia existen más sitios activos disponibles para la bioadsorción de los iones metálicos de cadmio. Este mismo comportamiento ha sido reportado por otros investigadores como (Dávila Guzmán, 2012), Abdul Aziz y otros (2014), (Kumar & Bandyopadhyay, 2006), (Muñoz Torres, 2007) para bioadsorbentes como residuos sólidos de café, cenizas volantes de aceite de palma, cascarilla de arroz modificada y la biomasa de la macrofita acuática *Eleocharis aciculars.* Cabe resaltar que según los resultados obtenidos se observa que existe mayor afinad con los iones de plomo que con los cadmio y esto se demuestra en mayores tiempos de ruptura obtenidos para las curvas de ruptura de cada altura de lecho empleada. A partir del caudal y el tiempo de operación, se calculó un volumen del efluente de 2700 ml para todos los experimentos en continuo. De igual forma se observa en la tabla 18 el volumen del efluente para cada tiempo de ruptura en el proceso de bioadsorción de cada metal.

Debido a que los datos experimentales representados en las curvas de ruptura no alcanzaron la saturación del lecho, no fue posible obtener el tiempo de saturación. El tiempo de saturación de la columna t_s (min), es aquel en donde la concentración del efluente es igual a la concentración inicial, es decir en el cuál la columna se ha saturado y no es posible adsorber más iones. Por tal motivo, los parámetros de operación del sistema continuo se determinaron para un tiempo de operación total de 270 minutos y el tiempo de ruptura (ver anexo 8), los cuales se encuentran resumidos en la tabla 18, donde $m_{ads,tf}$ y $m_{ads,tb}$ (mg) son la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de operación de la columna y el tiempo de ruptura, $m_{total,tf}$ y $m_{total,tb}$ (mg) son la cantidad de iones totales que pasan por la columna tanto en el tiempo final de operación como en el tiempo de ruptura, q_{tf} y q_{tb} la cantidad de metal adsorbido por gramo de adsorbente o capacidad de adsorción para el tiempo final de operación de la columna y el tiempo de ruptura, $\%q_t$ la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para un tiempo

determinado, V_{ef} V_b (ml) el volumen del efluente tratado durante la operación y hasta el tiempo de ruptura y TUA (g/L) la tasa de uso del material adsorbente.

Tabla 18. Parámetros característicos de las curvas de ruptura correspondientes a las figuras 27 y 28.

Altura de lecho (cm)	TUA (g/L)	t_b (min)	V_b (ml)	$Mads$ t_b(mg)	$Mads$ t_f(mg)	$m_{total\,tb}$ (mg)	$m_{total\,tf}$ (mg)	q_{tb} (mg/g)	q_{tf} (mg/g)	$\%q_{tb}$	$\%q_{tf}$
	Proceso de bioadsorción de plomo (II) en columna de lecho fijo										
5	0	0	0	0	14,86	0	25,78	0	21,51	0	57,64
10	5,99	20	200	1,89	16,59	1,91	25,78	1,58	13,86	98,95	64,35
15	3,59	45	450	4,24	16,57	4,30	25,78	2,62	10,25	98,64	64,24
	Proceso de bioadsorción de cadmio (II) en columna de lecho fijo										
5	0	0	0	0	13,10	0	22,87	0	23,55	0	57,26
10	61,92	2	20	0,17	14,85	0,17	22,87	0,14	11,99	99,29	64,94
15	9,41	20	200	1,69	15,03	1,70	22,87	0,90	7,98	99,64	65,76

Fuente: Autoras 2015.

En cuanto a la dinámica de cantidad de iones de plomo (II) y cadmio (II), se puede observar en primer lugar que para cada proceso de bioadsorción se determina una cantidad de iones totales m_{total} que pasan por la columna durante tiempo de operación de la columna, los cuales son 25.78 mg para el plomo (II) y 22.87 mg para el cadmio. Este valor es el mismo para todas las alturas de lecho debido a que depende de la concentración inicial, el caudal y el tiempo sin embargo se calculó para un mismo tiempo de 270 minutos, parámetros que se tomaron como constantes en los ensayos en continuo. Sin embargo, se ha reportado por Dávila Guzmán (2012) y Cruz

Olivares (2013), entre otros que teniendo los tiempos de saturación para cada altura de relleno, la cantidad de iones totales y adsorbidos aumentaría con el incremento del tiempo de saturación resultado del aumento en la altura de relleno. Por otro lado, la cantidad de iones adsorbidos m_{ads} representa el área bajo la curva de ruptura para las diferentes alturas de lecho. De tal manera que a una altura de 5 cm de lecho, no hubo iones adsorbidos en el tiempo de ruptura para ninguno de los metales, ya que al darse un tiempo de ruptura de cero no fue suficiente para que existiera adsorción de iones en este espacio de tiempo; en cambio, para las demás alturas se reflejó una mayor afinidad con los iones de plomo que con los de cadmio. En las altura de lecho de 10 cm se adsorbieron 1.89 mg de iones de plomo (II) y 0.17 mg de cadmio en el tiempo de ruptura y un aumento de 5 cm (0,5 g en promedio) más a la altura de lecho, incrementó a más del doble la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de ruptura, obteniendo valores de 4.24 mg para el plomo y 1.69 mg para cadmio. El comportamiento anterior obedece al incremento en el área superficial y la disponibilidad de sitios activos, consecuencia de emplear una mayor cantidad de material adsorbente (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, 2009) (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013) (Suresh, y otros, 2014). Así mismo, según Abdul y otros (2014) cuando se aumenta la altura de relleno la zona de transferencia de masa se ensancha, creando una mayor distancia requerida para alcanzar el final de la columna y por lo tanto aumentando el área de adsorción.

Es importante recalcar que un ninguno de los casos hubo saturación de las columnas y en consecuencia no fue posible calcular la máxima capacidad de bioadsorción de la columna ni la capacidad de bioadsorción en equilibrio. Por esta razón la capacidad de bioadsorción calculada para el tiempo de operación (q_{tf}) y la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de operación ($Mads_{tf}$), podrían ser mayores o tener un comportamiento diferente en tanto la columna siguiera operando hasta el punto de

saturación (Yagnentkovsky, 2011). En relación con la capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa del retamo espinoso en el tiempo de ruptura (q_{tb}), se evidencia un aumento conforme se incrementa la altura del lecho debido a que se amplía la superficie de adsorción y por ende en la cantidad de sitios activos (Gupta & Babu, 2010). La q_{tb} esta dada por el tiempo en que se inició la prueba (tiempo 0) y el tiempo de ruptura (como se muestra en la ecuación 18); empezando por la altura del lecho de 5 cm que para plomo como para cadmio el valor dio 0, esto se debió a que el tiempo de ruptura fue cero y es tan corto que la columna es utilizada mínimamente, por lo que la capacidad de la misma para este punto no alcanza a ser mayor a 0; no obstante, la situación cambia para las demás alturas, de forma que en la columna de 10 cm la q_{tb} es 1.58 mg/g y para la de 15 cm es 2.62 mg/g para el plomo (II) y 0.14 mg/g a 0.90 mg/g para el cadmio (II) en las alturas de 10 y 15 cm respectivamente, este comportamiento es similar a lo reportado por Taty-Costodes y otros (2005) y Hasan y otros (2010).

Por otro parte, la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para el tiempo de operación $\%q_{tf}$ también se ve afectada por la ausencia de saturación. Para la bioadsorción de plomo se observa que el valor se incrementa de 57.64% a 64.34% con el aumento en la altura de relleno de 5 a 10 cm, respectivamente; sin embargo para el aumento de 10 a 15 cm el porcentaje de adsorción tiene un cambio menor a la unidad debido a que este valor se calcula a partir de la cantidad de iones totales que pasan por la columna y la cantidad de iones adsorbidos por esta, presentándose en estos últimos un cambio menor a una décima, lo cual se ve reflejado en porcentajes de adsorción con poca variación para las últimas dos alturas. En cambio en el caso del cadmio sí se alcanza a percibir un aumento en la $\%q_{tf}$ con el incremento en la altura de lecho, pasando de 57.26% para una altura de 5cm, 64.94% para 10 cm hasta 65,76% a 15 cm. Además, como era de esperarse de acuerdo a las concentraciones de ruptura determinadas, 0,1 mg/L para el plomo y

0,05 mg/L para el cadmio, las eficiencias de adsorción para el tiempo de ruptura $\%q_{tb}$ presentan cifras mayores al 98% en todos los casos. Lo anterior se debe a que el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo para plomo (II) y cadmio (II) está proyectado para tener una eficiencia mayor al 98% en el tiempo de vida útil del lecho, es decir antes de alcanzar el tiempo de ruptura, por tanto el interés del estudio del proceso radica en incrementar el tiempo de ruptura. Adicionalmente, se determinó un porcentaje de adsorción para cada tiempo de muestreo con respecto a la concentración inicial de cada metal, como se puede observar en el anexo 8, el cual presenta los mismos valores de $\%q_{tb}$ y una vez se alcanza punto de ruptura se evidencia una disminución hasta finalizar las pruebas, esto sucede en cada una de las alturas evaluadas para ambos metales. Para plomo el mayor porcentaje de adsorción calculado fue de 98.95% y esto fue constante en las tres alturas estudiadas con una concentración final del metal de 0.1 ppm, en cambio, para el cadmio fue de 99.64% en la columna de 15 cm seguido de la altura de 5 cm con 99.52% y por último la columna de 10 cm con 99.29% con una concentración final menor a 0.05 ppm. Este mismo comportamiento ha sido reportado por otros investigadores como Bermúdez de Castro y otros (2009), Abdul Aziz y otros (2014), (Saueprasearsit, Nuanjaraen, & Chinlapa, 2010) (Naja & Volesky, 2006) (Dávila Guzmán, 2012). Es importante resaltar que la concentración inicial de los metales era diferente 9.55 ppm Pb (II) y 8.47 ppm Cd (II), por lo cual no es posible comparar los porcentajes de adsorción de ambos metales ya que la concentración inicial del metal influye en este valor (Hasan, Srivastava, & Talat, 2010) (Villada-Villada, Hornaza-Anaguano, & Casis, 2014).

Finalmente, la tasa de uso del material adsorbente (TUA) indica la cantidad de bioadsorbente requerida para obtener una unidad de volumen (L) de efluente limpio (Pérez Morales, 2013), el cual disminuyo al incrementarse la altura del lecho, es decir que con un aumento en la altura de lecho es posible obtener una unidad de volumen de efluente en menor tiempo. En ambos metales se obtuvo un TUA de 5.99 y 61.92 g/L en la columna de 10 cm, y de 3.59 y 9.42 g/L en la columna de 15cm para plomo

y cadmio respectivamente. Esto se debe a que la tasa está en función del tiempo de ruptura, por lo que esta fue mayor cuando el tiempo de ruptura fue menor, y por el contrario su valor decreció cuando el tiempo de ruptura aumento; así mismo, por esta razón en el caso de la columna de 5 cm en ambos metales este valor no fue posible determinarlo debido a que tiene un tiempo de ruptura de cero.

De manera que, como resultado del estudio de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en columna de lecho fijo se obtiene una capacidad de bioadsorción máxima para el tiempo de ruptura de 2.62 mg de plomo (II) y 0.90 mg de cadmio (II) por gramo de retamo espinoso; así como un porcentaje de adsorción hasta el tiempo de ruptura de 64.24% y 65.76% respectivamente, para una altura de lecho de 15 cm, caudal de 10 ml/min y temperatura de 20 +/- 2°C. En comparación con la fase de experimentos en discontinuo, se obtienen valores menores de capacidad de adsorción ya que la q_{max} calculada por el modelo de Langmuir fue de 11.60 mg/g para el cadmio y 13.53 mg/g. Según Castellar y otros (2013), la diferencia se debe a que en un proceso en discontinuo el material adsorbente permanece más tiempo en contacto con la disolución, lo cual permite alcanzar el equilibrio y además la agitación permanente proporciona una mejor interacción entre los sitios activos del adsorbente y adsorbato, favoreciendo la velocidad de transferencia de masa y en consecuencia se presenta un mayor porcentaje de adsorción. Más aún, la información obtenida en esta fase de la investigación puede ser ajustada a un modelo matemático con el fin de ser empleada para predecir y evaluar el comportamiento de columnas de bioadsorción a escala piloto (Calero, Blázquez, Hernáinz, Ronda, & Martín-Lara, 2012).

4.4.2 Aplicación del modelo de Best Depth Service Time (BDST)

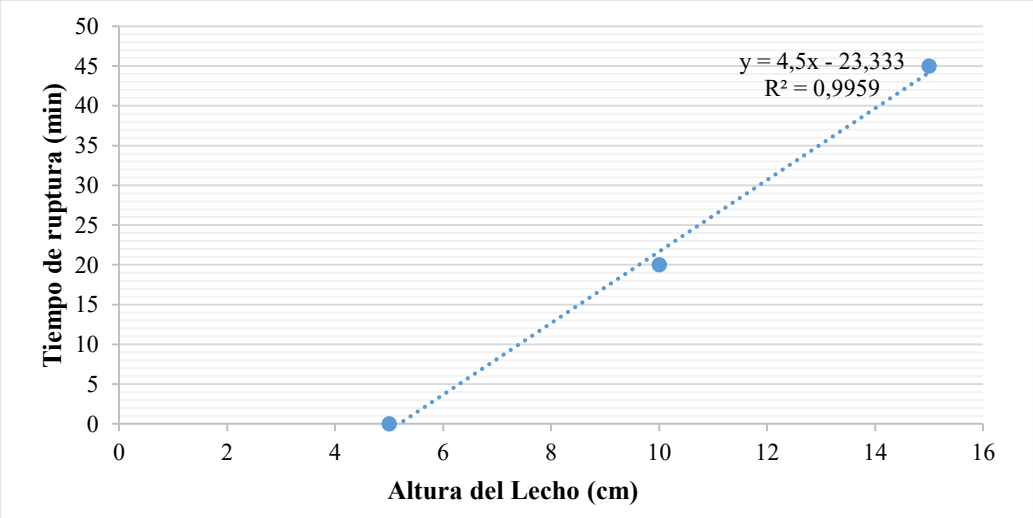
La aplicación comercial de los procesos de bioadsorción se ha propuesto a través de sistemas continuos empelando columnas de lecho fijo, las cuales se han empleado hasta el momento con carbón activado. Para emplearlas con diferentes materiales

adsorbentes como el retamo espinoso, es necesario modelar el comportamiento dinámico del proceso de bioadsorción en términos de la concentración del efluente y el tiempo de la operación, es decir mediante las curvas de ruptura del proceso (Chu, Feng, Kim, & Hung, 2011). Además debe considerarse que este proceso está influenciado por factores del equilibrio, la cinética y la hidráulica, por lo cual un modelo predictivo requiere de gran cantidad de información experimental y herramientas matemáticas, que en conjunto incrementan la dificultad de su modelación matemática (Inglezakis V. J., 2010). Actualmente, existen varios modelos que describen el comportamiento de las curvas de ruptura, entre estos el modelo Best Depth Service Time (BDST) provee una descripción real del proceso de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) por la biomasa seca del retamo espinoso, suponiendo una adsorción directa del soluto en la superficie del adsorbente que ignora la transferencia de masa intraparticular y la resistencia externa (Cruz-Olivares, y otros, 2013). Adicionalmente, a partir del modelo BDST se puede predecir la altura de lecho o el tiempo de ruptura para otras condiciones específicas de la solución de alimentación (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014).

De acuerdo a los resultados en la fase anterior, se realizó una gráfica del tiempo de ruptura a diferentes alturas de lecho para cada metal con el fin de establecer su relación lineal, como se observa en las figuras 30 y 31. Las gráficas evidencian el ajuste del modelo BDST a la bioadsorción en un sistema continuo de Pb (II) y Cd (II) por la biomasa del retamo, en las cuales se evidencia un buen ajuste de los datos experimentales al modelo ya que el coeficiente de correlación se encuentra entre 0.6 y 0.9 (Villanueva Huerta, 2006); también se observa que el plomo presenta un mejor coeficiente de correlación R^2 que el cadmio, con valores de 0.996 y 0.824 respectivamente, indicando un mejor ajuste de los datos experimentales para la bioadsorción de plomo (II) bajo el modelo BDST que para la del cadmio (II). El menor ajuste que representa el modelo para el cadmio es consecuencia de la insuficiencia de puntos en la curva, lo cual se ve reflejado en la determinación de los

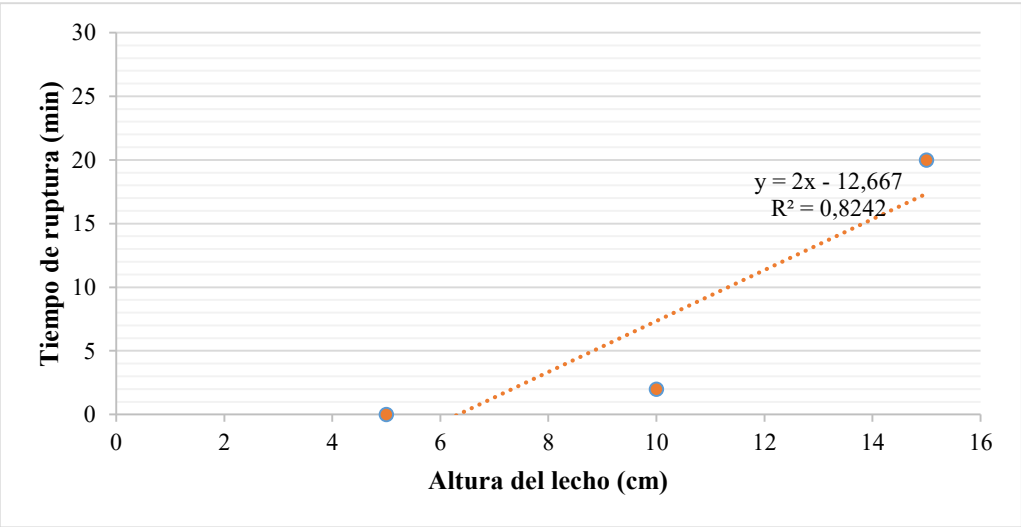
puntos de ruptura a partir de una concentración diferente a la determinada como concentración de ruptura, es decir que ninguna de las concentraciones del efluente para los tiempos de muestreo fue exactamente 0.05 mg/L por lo cual se tomó un valor aproximado (como se ve en el anexo 8).

Figura 30. Ajuste de los resultados experimentales del proceso de bioadsorción de plomo (II) en sistema continuo al modelo BDST.



Fuente: Autoras 2015

Figura 31. Ajuste de los resultados experimentales del proceso de bioadsorción de cadmio (II) en sistema continuo al modelo BDST.



Fuente: Autoras 2015

Los parámetros del modelo calculados a partir de las gráficas se encuentran resumidos en la tabla 19, donde t es el tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), N_o es la capacidad dinámica del lecho (mg/L), Z es la altura del lecho (cm), U es la velocidad de flujo lineal (cm/min), definida como la razón entre el flujo volumétrico Q (ml/min) y el área de la sección transversal de la columna A_T (cm^2), K es la constante de velocidad de adsorción (L/min.mg), C_0 es la concentración inicial del adsorbato (mg/L) y C_t es la concentración a un tiempo determinado.

Tabla 19.Parámetros del modelo Best Depht Service Time para cada metal.

Parámetros	Plomo	Cadmio
R2	0,9959	0,8242
intercepto	4,5000	2,0000
U (cm/min)	8,8419	8,8419
Pendiente	-23,3330	-12,6670
N (mg/L)	379,9824	149,7825
K (L/mg.min)	0,0204	0,0478

Fuente: Autoras 2015

La capacidad dinámica del lecho N (mg/L) se determinaron a partir de las pendientes de la gráfica, y la constante de velocidad de adsorción K (dm^3/min.mg) a partir de la ordenada en el origen. Los valores de la capacidad dinámica del lecho representan la cantidad de iones del metal (mg) que serían adsorbidos con un litro de material adsorbente para las condiciones de operación establecidas en el presente estudio, siendo 379,982 g/L para el plomo y 149,7825 g/L para el cadmio, lo cuales se comparan con los obtenidos por otros autores en la tabla 20. La constante Ka influencia la forma de la curva de ruptura, de tal modo que cuando los valores son bajos es un indicador de que se requiere una mayor altura de relleno para evitar la llegada al punto de ruptura; mientras con altos valores de Ka el punto de ruptura puede eliminarse incluso con menores alturas de relleno (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014). En este caso se obtuvieron valores de 0.0204 (L/mg min) para el plomo y 0.0478 (L/mg min) para el cadmio, evidenciando en ambos

casos la necesidad de una mayor altura de relleno para evitar la llegada al punto de ruptura. También se puede apreciar que el valor de la velocidad de flujo lineal U, igual a 8.842 cm/min, es independiente del metal empleado, ya que por definición solo depende del caudal y el área de la sección transversal de la columna.

Se observa en la tabla 20 que el resultado de la capacidad dinámica del lecho N (mg/L) para el proceso de bioadsorción de plomo (II) por la biomasa seca del retamo espinoso en un sistema continuo es menor en comparación a materiales adsorbentes como pimienta inglesa, hojas de *Ficus religiosa* y cascarilla de arroz, lo cual se debe a que estos han sido tratados previamente con soluciones de ácido nítrico 0.1 M-etanol al 99%, ácido nítrico 0.1 M-cloruro de calcio, y carbonato de sodio respectivamente; estas soluciones aumentan la capacidad de adsorción del adsorbente de acuerdo su estructura química, por esta razón se presenta gran diferencia con materiales empleados sin tratamiento químico alguno como el retamo espinoso. Por el contrario, el valor de la capacidad dinámica del lecho es mayor con respecto a los valores de bioadsorbentes que no han sido tratados previamente, como el hueso de aceituna y el carbón activado granular, siendo este último uno de los adsorbentes más utilizados a través del tiempo de forma exitosa (Ahmad, Lam, Nora´aini, & M. J. M. M., 2007).

En este sentido, la biomasa seca del retamo espinoso se muestra como una opción pertinente y competitiva debido a su disponibilidad, su bajo costo –teniendo en cuenta que el costo de un kilogramo de carbón activado para uso industrial ha sido reportado como US $20-22 (Kumar & Acharya, 2013)- y efectividad en la bioadsorción de plomo (II) presente en soluciones acuosas creadas en laboratorio. Sin embargo, es necesaria una segunda etapa en la investigación en donde se realice una evaluación de factibilidad y viabilidad de la producción y comercialización de un material adsorbente creado a partir de la biomasa seca del retamo espinoso.

Tabla 20. Comparación de la capacidad dinámica del lecho (No) de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca de *Ulex europaeus* en sistema continuo con otros materiales adsorbentes.

Biomasa	Metal	Concentración inicial (mg/L)	Caudal (ml/min)	Diámetro de partícula (mg)	Temperatura (°C)	No (mg/L)	Referencia
Ulex europaeus	Pb (II)	**10**	**10**	**0.994 - 0.297**	**20**	**379,98**	**Presente estudio**
	Cd (II)		**10**		**20**	**149,78**	
Pimienta inglesa pretratada *Pimenta dioica*	Pb (II)	15	20	0,836	25	2435,4	(Cruz-Olivares, y otros, 2013)
Hueso de aceituna	Pb (II)	10	6	<1	25	199,5	Bermúdez et. Al (2009)
Hojas de *Ficus religiosa* pretratadas	Pb (II)	100	10	0,06-0,08		1756	(Qaiser, Saleemi, & Umar, 2009)
Carbón Activado Granular (GAC Norit)	Pb (II)	24,9	1	0,2-1,7	27	221	(Valencia Ríos & Castellar Ortega, 2013)
Cascarilla de arroz pretratada	Cd (II)	10	9,5	0,425-0,600	28	889	(Kumar & Bandyopadhyay, 2006)

Fuente: Autoras 2015

Por otro lado, la altura crítica del lecho Z_0 es el valor teórico de altura de adsorbente necesaria para garantizar que la concentración del efluente en el tiempo 0 sea mayor a la concentración de ruptura C_b, la cual se expresa mediante la ecuación 35.

$$Z_0 = \frac{U}{NK} ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \qquad \text{(Ec. N°35)}$$

A partir de la ecuación 35 se determinó la altura crítica del lecho Z_0 para la bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II), con valores de 5.19 cm y 6.33 cm respectivamente, indicando la longitud teórica de la zona de transferencia de masa del

lecho de retamo espinoso empacado para el sistema continuo empleado en el presente estudio (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014).

Más aún, sustituyendo los valores de N y K en la ecuación 28 se obtienen as ecuaciones 36 y 37 para el plomo y el cadmio respectivamente, posteriormente se reemplazan las condiciones del proceso, concentración inicial C_0, la velocidad lineal del flujo U y la relación entre concentración inicial y la concentración del efluente $\frac{C_0}{C_t}$ respectivas para cada metal, obteniendo las ecuaciones 38 y 39.

$$t = \frac{379{,}982}{C_o U} Z - \frac{1}{0{,}0204 C_o} ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \qquad \text{(Ec. N°36)}$$

$$t = \frac{149{,}78}{C_o U} Z - \frac{1}{0{,}0478 C_o} ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \qquad \text{(Ec. N°37)}$$

$$t = 4{,}5\, Z - 23{,}333 \qquad \text{(Ec. N°38)}$$

$$t = 2\, Z - 12{,}667 \qquad \text{(Ec. N°39)}$$

A partir de las expresiones anteriores se calculan los tiempos de ruptura para cada altura de lecho, con el fin de establecer una comparación entre los valores experimentales y los calculados, como se observa en la tabla 21. Se observa que las ecuaciones del modelo BDST se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales dado que refleja la influencia positiva de la altura de relleno en el tiempo de ruptura. De acuerdo con Bermúdez de Castro y otros (2009) confirmando esta relación, en condiciones de bajos caudales se cumple la condición que permite que la difusión intraparticular y la resistencia de masa externa no sean significativas (Castellar Ortega G. C., 2012).

Tabla 21. Comparación de los tiempos de ruptura experimentales y calculados por el modelo BDST

Altura de lecho (cm)	Plomo		Cadmio	
	Tb observado	Tb calculado	Tb observado	Tb calculado
5	0	-0,833	0	-2,667
10	20	21,667	2	7,333
15	45	44,167	20	17,333

Fuente: Autoras 2015

Según el enfoque del modelo BDST (Valencia Ríos & Castellar Ortega, 2013), los parámetros N y K presentados en las ecuaciones 36 y 37 pueden ser empleados para obtener el tiempo de ruptura en otras condiciones diferentes de operación en cuanto a velocidad lineal y concentración inicial de cada metal, sin necesidad de experimentación adicional (Bermúdez de Castro, Blázquez García, Calero de Hoces, Martín-Lara, & Leyva Díaz, 2009). En el primer caso, solo es necesario multiplicar el valor de la pendiente original (a) por la relación entre la velocidad de flujo lineal (U) original y la nueva (U_n), asumiendo que el cambio en la velocidad de flujo no afecta significativamente el valor del intercepto (b) y en consecuencia no es necesario ajustarlo, como se lo expresa la ecuación 40.

$$a_n = a\left(\frac{U}{U_n}\right) \qquad \text{(Ec. N°40)}$$

Donde a_n es la pendiente para un nuevo valor de velocidad lineal U_n. En cuanto a una nueva concentración inicial del metal C_o^*, se ajustan los valores de la pendiente y el intercepto como lo muestran las ecuaciones 41 y 42 (Valencia Ríos & Castellar Ortega, 2013). En las tablas 22 y 23, se pueden observar nuevos valores de tiempo de ruptura calculados para un proceso de bioadsorción de plomo (II)[3] en sistema continuo para una altura de lecho de 15 cm, caudal y concentración inicial del metal diferentes a las empleadas en el presente estudio; usando las constantes conocidas N y K del modelo BDST.

[3] Se eligió el plomo debido a que presentó el mejor ajuste al modelo BDST, definido por el coeficiente de correlación.

$$a_n^* = a\left(\frac{C_0}{C_o^*}\right) \qquad \text{(Ec. N°41)}$$

$$b_n^* = b\left(\frac{C_0}{C_o^*}\right) \qquad \text{(Ec. N°42)}$$

Tabla 22. Tiempo de ruptura calculado a diferente caudal.

Z (cm)	a(min/cm)	b (min)	U (cm/min)	a_n(min/cm)	U_n(cm/min)	Tb (min)
15	4,50000	-23,33300	8,84190	0,00067	59417,84540	-23,32295

Fuente: Autoras 2015

Tabla 23. Tiempo de ruptura calculado a diferente concentración inicial.

Z (cm)	a_n^*(min/cm)	b (min)	C_0 (mg/L)	a_n(min/cm)	C_o^* (mg/L)	b_n^*(min)	Tb (min)
15	3,79856	-23,33300	9,55000	4,50000	11,31350	-19,69595	37,28244

Fuente: Autoras 2015

En la tabla 22, se calculó un tiempo de ruptura para un proceso de bioadsorción de plomo (II) en una fábrica metalmecánica cuyos vertimientos tienen una concentración de 9,55 mg/L que pasan por una columna con 15 cm de altura de lecho a una tasa de 1,12 L/s. El valor del caudal fue tomado de la base de datos proporcionada por la Secretaría Distrital de Ambiente (2015). Se observa que el tiempo de ruptura determinado es negativo, lo cual indica que antes del tiempo cero se alcanza el punto de ruptura, es decir que la altura de lecho no es suficiente para reducir la concentración inicial del metal hasta la concentración de ruptura (0.1 mg/L). Por esta razón se despeja Z de la ecuación 38 y con el nuevo valor de a_n(0,00067 min/cm) se calcula que es necesaria una altura de lecho de 1244,44 m para obtener un tiempo de ruptura de 1 hora. Igualmente, a partir de los cálculos realizados es notable que un aumento del caudal resulta en una disminución del tiempo de ruptura, comportamiento que ha sido también reportado por otros investigadores como Gupta & Babu (2010) y Yagnentkovsky (2011).

Del mismo modo, el nuevo valor de la concentración inicial de plomo 11.3135 mg/L, se obtuvo a partir de la base de datos de la Secretaría Distrital de Ambiente (Secretaría Distrital de Ambiente, 2015), resultado de la búsqueda de la mayor

concentración de plomo presente en vertimientos reportada hasta el año 2008, la cual corresponde a una empresa del sector metalmecánico. En la tabla 23, se presenta un valor de 37.28 min que corresponde al tiempo ruptura para una altura de relleno de 15cm, una concentración inicial del metal de 11,31 mg/L y un caudal de 10 ml/min; mientras que a 9,55 mg/L se obtuvo experimentalmente un valor de 45 min. Este comportamiento hace evidente la existencia de una influencia negativa de la concentración inicial del soluto en el tiempo de ruptura, lo cual según Valencia Ríos & Castellar Ortega (2013) es la consecuencia de un incremento en la fuerza motriz del proceso de adsorción, que es la diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la disolución, causando un aumento del coeficiente de difusión, lo cual se traduce en que se emplea un menor tiempo para saturar los sitios activos de la superficie adsorbente. Al igual que en el caso anterior, se despeja Z de la ecuación 38 y reemplazan los nuevos valores de a_n^*(3,79856min/cm) y b_n^* (-19,69595 min) con el fin de determinar una altura de relleno adecuada para que el tiempo de servicio de la columna se pueda extender a 360 minutos, obteniendo un valor de 99.96 cm.

Es importante recordar que los valores de Z determinados son para un área transversal equivalente a la columna de 1,2 cm de diámetro empleada en los ensayos en continuo. Por esta razón se emplea la ecuación 43, la cual convierte el valor de Z (cm) obtenido anteriormente en una dosis de adsorbente equivalente D_a (g) a partir de la densidad aparente del retamo espinoso ρ_{ap} -calculada por el método del cilindro como la cantidad de gramos del material que ocupan un centímetro cúbico de volumen-, cuyo promedio fue de 0.107 g/cm^3.

$$D_a = \rho_{ap} * A_T * \mathrm{Z} \qquad \text{(Ec. N°43)}$$

De este modo, empleando la ecuación 43 se determina que son necesarios 537.786 g de retamo espinoso con el fin de mantener una concentración de ruptura de 0,1 g/L

durante 360 minutos de servicio de la columna de lecho fijo y flujo por gravedad empleada para la bioadsorción de plomo (II), mientras el caudal del vertimiento sea de 10 ml/min y la concentración inicial del metal sea de 11.31 mg/L.

Con esta información es posible recrear el proceso de bioadsorción de plomo (II) para diferentes tiempos de ruptura que se puedan presentar en situaciones reales con otras condiciones de operación en cuanto a caudal y/o concentración inicial del metal. Así, por ejemplo, se calcula la cantidad de biomasa necesaria para un tiempo de ruptura más acorde a una condición actual. Para lo cual se empleó la concentración de una muestra del vertimiento intermitente resultante del lavado tanques en una fábrica de pinturas ubicada en la ciudad de Bogotá, cuyo valor es de 4.79 mg de plomo/L. Con este nuevo valor de concentración inicial son necesarios 0.89 Kg de retamo espinoso para mantener una concentración de ruptura de 0,1 g/L durante un periodo de 24 horas suponiendo un flujo continuo por gravedad de 10 ml/min.

4.5 Prueba con muestra real

Inicialmente se utiliza una base de datos proporcionada por la Secretaría Distrital de Ambiente (2015), de la cual se extraen las industrias generadoras de vertimientos con contenido de plomo (II) y/o cadmio (II), sus concentraciones en mg/L y flujo con el cual son depositadas al alcantarillado local; además se asocia otra información pertinente como la actividad a la que se dedica la empresa, el origen de la descarga y el límite máximo permitido para cada metal de acuerdo con las últimas dos normas de vertimientos. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 24, a partir de la cual se emprende la búsqueda de una muestra real procedente de alguna de estos sectores industriales.

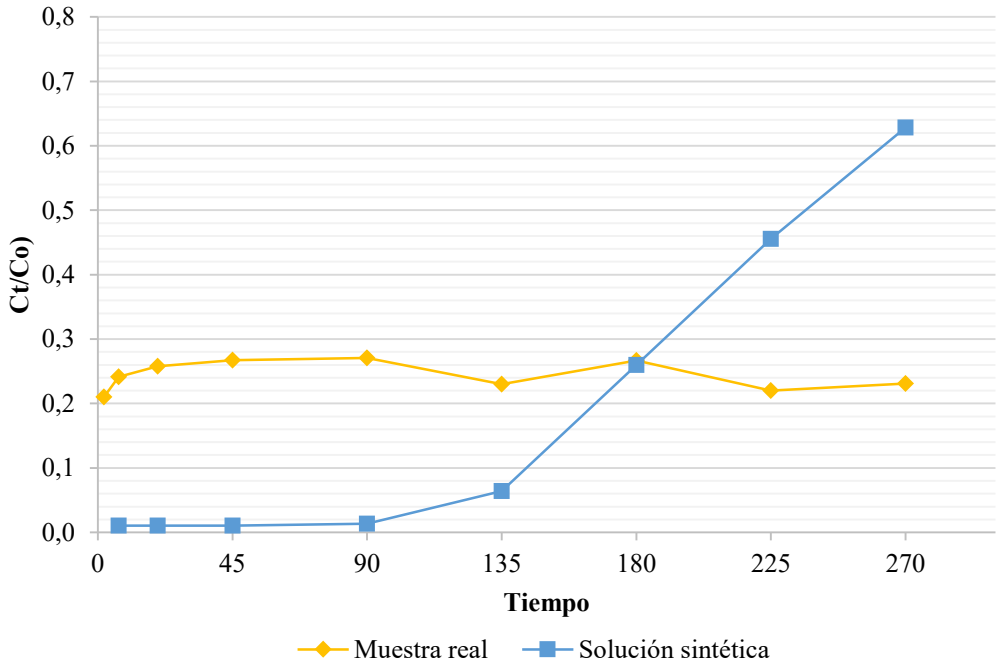
Tabla 24.Vertimientos de plomo (II) y cadmio (II) generados por diferentes sectores industriales en el período de 2008 a 2013.

Sector	Tema Principal	Origen de la descarga	Caudal Promedio (L/Seg)	Cadmio Total mg/L	Límite máximo (mg/L) 3957/2009	Límite máximo 0631/2015	Plomo Total mg/L	Límite máximo (mg/L) 3957/2009	Límite máximo 0631/2015
Hidrocarburos	Estaciones de Servicio	Área de lavado, estación de servicio, islas, montallantas, proceso.	0,12 - 3,4		**0,0200**	**NA**	**0,0200 - 1,700**	**0,1000**	**NA**
Química	Actividades de impresión y conexos	Pozeta lavado de marcos, de rodillos, pozeta de revelado de plantas, tanque de neutralización.	1,59			0,1000	**0,0060 - 0,1200**		0,5000
	Farmacéuticos	Agua residual, equipo de tratamiento de agua potable, áreas de proceso lavado de equipos, utensilios e instalaciones.	0,0080 - 44	**0,0010 - 0,0030**		0,1000	**0,0200 - 0,1940**		NA
	Metalmecánica	Casino, planta de motores, planta de tableros, proceso industrial; lavado, fosfatado y pasivado de piezas, desengrase y enjuagues.	0,0086 - 38,8	**0,0020 - 0,1920**		0,0500	**0,0100 - 11,3135**		0,2000
	Pinturas	Agua residual, lavado de instalaciones, equipos y recipientes.	0,009	**0,0020**		0,0500	**0,0200**		0,2000
	Textil	Actividades productivas, moldeo, descarga del tanque de lavado, sección de rodillos, tanque de tintura, y estampado, agua residual industrial.	0,0264 - 32,88	**0,0010 - 0,0500**		0,0200	**0,0100 - 0,1500**		NA

Fuente: Autoras 2015

La muestra empleada en la presente prueba proviene del lavado de tanques en donde se producen pinturas, según el análisis de EAA realizado por el laboratorio ASAFRANCO Y CIA. LTDA. La solución tiene 17.70 mg/L de plomo y menos de 0.02 mg/L de cadmio. Por esta razón se realiza un ensayo en columna de lecho fijo de 15 cm (0.994mm a 0.297mm), ajustada a pH 4, de acuerdo a los parámetros óptimos para el proceso de bioadsorción de plomo determinados en la etapa anterior. Así mismo, los ensayos se realizaron un el montaje descrito en el numeral 3.2.7. A temperatura ambiente (20 +/- 2 °C) y con un flujo por gravedad de 10 ml/min.

Figura 32. Comparación de las curvas de ruptura de la muestra real y la bioadsorción de plomo (II) en soluciones sintéticas



Fuente: Autoras 2015

En la figura 32 se puede observar la curva de ruptura de la muestra real, comparada con los datos experimentales obtenidos para la bioadsorción de plomo (II) bajo las mismas condiciones de pH, altura de lecho, caudal y temperatura; la cual sobrepasa la concentración de ruptura (0.1 mg/L) antes del primer muestreo con un valor de 3.73 mg/L, es decir que no se alcanza ni tiempo de ruptura y ni el de saturación. Además, se hace evidente un comportamiento anormal de la muestra real, ya que a pesar de notarse un

incremento entre los dos primeros tiempos de muestreo, el resto de la curva se hace prácticamente constante a una concentración de 4 mg/L aproximadamente, con un valor máximo de 4.79 mg/L. Lo cual, según la información teórica consultada acerca del comportamiento de las curvas de ruptura corresponde a la saturación del lecho, es decir que para el lapso de tiempo en que se hizo la prueba la concentración de la muestra pasó a ser 4.79 mg/L y en consecuencia se llegó al punto de saturación a los 90 minutos, como se observa en el anexo 9. El tiempo de saturación de la columna es aquel en donde la concentración del efluente es igual a la concentración inicial, es decir en el cuál la columna se ha saturado y no es posible adsorber más iones.

Adicionalmente, se presenta un fenómeno en la columna de adsorción en el cual la lana de vidrio actúa como filtro de las partículas suspendidas de la pintura, resultando con un color intenso, como se observa en la figura 33. Este fenómeno se presenta debido al alto contenido de partículas en suspensión en la muestra, el cual afecta el proceso de bioadsorción aumentando la presión de flujo y taponando el lecho progresivamente (Ruiz Granada, 2012). Así mismo, se observa al final de la prueba que en el tanque de alimentación queda parte de la muestra decantada. Por razones como estas se ve afectada la concentración del efluente, ya que se conoce que la industria de pinturas debido a sus partículas sedimentables produce lodos considerados peligrosos por su contenido de plomo (REPAMAR, 2016) y en consecuencia algunos iones del metal quedan retenidos en el tanque de alimentación o la lana de vidrio antes de pasar a través de la columna. Lo anterior indica que es totalmente obligatorio un tratamiento primario y secundario del vertimiento, de modo que el proceso de bioadsorción se realice como tratamiento terciario y sus respectivos cálculos no se vean afectados por otras sustancias que no son de interés para el proceso. En este sentido, la Comisión Nacional del Medio Ambiente (1998), sugiere realizar una separación inicial de los efluentes base agua de los base solvente, adicionalmente se requiere un tratamiento fisicoquímico (remoción de aceites y grasas, neutralización, floculación, aireación, clarificación) para la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y de fósforo, así como uno biológico, principalmente oxidación anaeróbica, con el fin de disminuir la demanda biológica de oxígeno (DBO) y el nitrógeno orgánico; además, es necesario un tratamiento terciario, el cual usualmente se realiza mediante columnas de adsorción con lecho de carbón activado. Sin embargo, luego de su

optimización a escala piloto, el lecho de las columnas podría ser sustituido por otro material adsorbente como el retamo espinoso planteado por el presente estudio. Este tipo de tratamientos para la industria de pinturas también fue estudiado por autores como Aboulhassan y otros (2014), Mohsen y otros (EL Shazly, Hasanin, & Kamel, 2010), Mousa y El-Rakshy (s.f.) enfocados principalmente a la reducción de la DQO, DBO y los sólidos suspendidos totales (SST), obteniendo eficiencias mayores al 80%.

Figura 33. Lana de vidrio afectada por las partículas en suspensión

Fuente: Autoras 2015

Por otro lado, una muestra real procedente de la industria de fabricación de pinturas presenta concentraciones adicionales de diferentes compuestos como sustancias volátiles (disolventes), ligantes (responsables de la formación de película, resinas y plastificantes), colorantes, pigmentos, diluyentes y aditivos (secantes, conservantes, antisedimentables), cuyas fórmulas varía de acuerdo a cada empresa (Fundación Entorno Empresa y Medio Ambiente, 1998). Generalmente, dentro de las materias primas utilizadas por la industria se encuentran el amonio, pigmentos a base de cromo, plomo, mercurio, aluminio, zinc, dióxido de titanio, sulfato de bario, negro de humo y óxido de hierro, entre otros; sustancias de origen mineral como baritas, tizas, caolines, sílice, micas, y talcos; resinas sintéticas alquídicas, acrílicas fenólicas, vinílicas, epóxicas, de caucho clorado, de poliuretano y de silicona; sustancias secantes como sales orgánicas de diferentes elementos metálicos

(cobalto, manganeso, plomo, calcio, zinc, hierro, vanadio, cerio y zirconio); sustancias antisedimentables como lecitina, estearato de aluminio y anhídrido de silicio; sustancias plastificantes como ftalatos, aceites vegetales no secantes y polímeros resinosos de bajo peso molecular (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana, 1998) (Aboulhassan, Souabi, Yaacoubi, & Baudu, 2014). De acuerdo a lo anterior, la cantidad de metales presentes en la muestra pueden generar competencia por los sitios activos en el material adsorbente (Naja & Volesky, 2006), por lo que una caracterización del vertimiento es imprescindible para determinar el tratamiento previo requerido y optimizar el proceso de bioadsorción del metal de interés.

Debido a que los datos experimentales representados en las curvas de ruptura alcanzaron la concentración de ruptura antes del primer muestreo, no fue posible obtener el tiempo de ruptura. Por tal motivo, los parámetros de operación del sistema continuo se determinaron para el tiempo de saturación t_s (min) de 90 minutos (ver anexo 9), los cuales se encuentran resumidos en la tabla 25, donde $m_{ads,ts}$ (mg) es la cantidad de iones adsorbidos hasta el tiempo de saturación de la columna, $m_{total,ts}$ (mg) es la cantidad de iones totales que pasan por la columna en el tiempo de saturación y $\%q_s$ la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para el tiempo de saturación.

Tabla 25. Parámetros característicos de la curva de ruptura correspondientes a la muestra real.

T_s (ml)	$Mads\ t_s$(mg)	$m_{total\ ts}$ (mg)	q_{ts} (mg/g)	$\%q_{ts}$	q_e(mg/g)	C_e (mg/L)	Muestra
90	0,482	4,311	0,298	11,169	0,184	4,255	Real

Fuente: Autoras 2015

De acuerdo a la tabla 25, se puede observar que la cantidad de iones totales m_{total} que pasan por la columna hasta tiempo de saturación fue de 4.311 mg, mientras la cantidad de iones de plomo (II) adsorbidos fue 0.482 mg, indicando una rápida saturación del lecho, sin embargo la baja cantidad de iones adsorbidos se atribuye a que los sitios activos del material adsorbente se ocupan con otros elementos más afines, como lo reportan teóricamente autores como Naja y Volesky (2006), Gupta y Babu (2010); y Serrano Lastre (2004) quien en su estudio demuestra que la presencia de otros componentes redujeron en un 58% la q_{ts} (mg/g). Por otra parte, debido a que se alcanzó la saturación de la columna fue posible calcular la capacidad de bioadsorción en equilibrio q_e y la concentración en equilibrio C_e con valores de 0.184 mg/g y 4.255 mg/L respectivamente, de acuerdo a las

ecuaciones 44 y 45 (Calero, Blázquez, Hernáinz, Ronda, & Martín-Lara, 2012) (Abdul Aziz, Abd Manaaf, Che Man, & Siva Kumar, 2014) (Dávila Guzmán, 2012).

$$q_e = \frac{q_t}{M} \qquad \text{(Ec. N°44)}$$

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} * 1000 \qquad \text{(Ec. N°45)}$$

La concentración en equilibrio es acorde con la figura 32, en la cual se observa que la mayoría de puntos de la curva se encuentran cercanos a esta concentración, lo cual representa la cantidad de iones que llegan al efluente cuando se alcanza un equilibrio entre las fases sólida y líquida del sistema.

En cuanto a la capacidad de bioadsorción hasta el tiempo de saturación q_{ts} fue de 0.298 mg/g y la eficiencia de adsorción o porcentaje total de metal retenido por la columna para el tiempo de saturación $\%q_{ts}$ fue de 11.169%. El análisis de la capacidad de bioadsorción de plomo (II) por la biomasa seca del retamo espinoso empleando la muestra de procedencia industrial en columnas de relleno, es complejo y resultados encontrados por diversos autores utilizando este tipo de muestra con distintos bioadsorbentes son muy dispares. Aunque por lo general en la mayoría de los casos se determina que el material adsorbente presenta siempre una mayor afinidad por un compuesto de la muestra y que frecuentemente se produce una competición entre los distintos compuestos presentes en el medio por los lugares de unión, lo que la mayoría de los autores atribuyen a las propias características de los iones (radio, ion, formación de especies hidratadas, electronegatividad, etc.) y a los diferentes mecanismos de unión de estos con la superficie del solido(Asku & Gonen, 2006; Ghimire & al, 2007; Hawari & Mulligan, 2006); debido a que en este caso no se tiene una caracterización de la muestra procedente de la industria de pinturas, no se pudo determinar si esta competición entre los sitios activos influyo en la eficiencia de o si los resultados son producto de la falta de tratamiento previo como ya se mencionó antes.

Los resultados anteriores sugieren que la biomasa seca del retamo espinoso no es apropiada para remover iones de plomo (II) presentes en un vertimiento real de una industria de pinturas debido a la cantidad de elementos contenidos en la muestra ya que no fue tratada

previamente. Sin embargo, es posible obtener mayores eficiencias de remoción aumentando la dosis de adsorbente empleado ya sea de forma simple en una sola columna, con montajes de columnas en continuo o en serie (Yagnentkovsky, 2011) .

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES

Inicialmente, mediante la identificación, recolección, tratamiento físico y caracterización del retamo espinoso se obtuvo un material adsorbente con diámetro de partícula de 0.994 a 0.297mm; estableciendo además una relación matemática que permite determinar la cantidad aproximada de recolección necesaria para obtener cierto volumen de biomasa, con el fin de extrapolar los datos a cualquier muestreo y de esta forma calcular adecuadamente los costos asociados a esta actividad.

Los resultados del presente estudio sugieren que la biomasa seca del retamo espinoso constituye un material adecuado para el desarrollo del proceso de bioadsorción en discontinuo de iones metálicos presentes de forma independiente en soluciones acuosas, con valores de 16.75 mg/g para la máxima capacidad de bioadsorción de plomo (II) y 11.44 mg/g para el cadmio (II), observándose que la cantidad de plomo retenida es mayor en comparación con el cadmio para una misma concentración inicial de 75 mg/L, un tiempo de contacto de 120 minutos y pH´s óptimos de 4 y 6 respectivamente; así mismo, se obtienen altos porcentajes de adsorción 84.55% y 82.20 % respectivamente, son comparados favorablemente con otros bioadsorbentes. Además se determinó que el proceso de bioadsorción en discontinuo depende de parámetros como el pH, la concentración inicial y la cantidad de adsorbente.

Adicionalmente, los datos experimentales de la bioadsorción de iones de plomo (II) y cadmio (II) por la biomasa seca del retamo espinoso se ajustaron al modelo de isotermas de Langmuir con coeficientes R^2 de 0.9031 y 0.9653 respectivamente; del mismo modo la máxima capacidad de bioadsorción (qmax) calculada fue 13.53 mg/g para plomo y 11.60

mg/g para el cadmio a 20°C, en soluciones con concentración inicial del 75 mg/L, un tiempo de contacto de 120 minutos. Los parámetros determinados en el estudio del equilibrio indican que el proceso de adsorción es de naturaleza física y se da en forma de monocapa sin interacción entre moléculas.

Las pruebas realizadas en el sistema con flujo continuo, evidencian que un aumento en la altura del lecho genera un incremento el porcentaje de adsorción y el tiempo de ruptura de la columna para ambos metales. En cuanto al plomo (II), el aumento de 5 a 15cm produjo un cambio en el porcentaje inicial de adsorción de 86,49 a 98,74 % y en el tiempo de ruptura de 45 minutos; mientras en el cadmio el porcentaje de adsorción pasa de 95,87 a 99,76% y el tiempo de ruptura aumenta 20 minutos. Por otro lado, debido a que el tiempo de operación no fue suficiente para alcanzar la saturación del lecho se calculó la capacidad máxima de bioadsorción en el punto de ruptura también, la cual se vio influenciada por la altura de relleno debido a que se amplía la superficie de adsorción y por ende existe mayor disponibilidad de sitios activos para la bioadsorción, aumentando de 0 a 2.626 mg/g para el plomo y de 0 a 0.897 mg/g para el cadmio, reafirmando una mayor afinidad del material adsorbente por los iones de plomo.

El modelo de Best Depth Service Time fue ajustado a los datos obtenidos experimentalmente en las pruebas de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) en sistema continuo, obteniendo un mejor ajuste para el plomo con un coeficiente R^2 de 0.99, mientras el cadmio presentó un valor de 0.82. Del mismo modo, a partir del modelo se determinaron parámetros importantes del proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo como la capacidad dinámica del lecho N (g/L) con valores de 379,982 g/L para el plomo y 149,7825 g/L para el cadmio; mientras la constante de velocidad de adsorción K (L/mg min) se obtuvieron valores de 0.0204 (L/mg min) para el plomo y 0.0478 (L/mg min) para el cadmio. Los cuales presentan el material adsorbente obtenido a partir de la biomasa seca del retamo espinoso como una opción pertinente y competitiva debido a su disponibilidad, costo de producción y efectividad en la bioadsorción de iones de plomo (II) y cadmio (II) presentes de forma independiente en soluciones acuosas creadas en laboratorio, obteniendo mejores resultados para el plomo (II) como se evidenció también en el estudio en discontinuo.

Finalmente, para la aplicación del proceso de bioadsorción de plomo (II) con la biomasa seca del retamo espinoso en un sistema continuo a escala real para una industria de pinturas es imprescindible caracterizar el efluente y tratarlo previamente con el fin de evitar la interacción del material con otros metales como aluminio, zinc, hierro, cobalto, manganeso, calcio, vanadio, cerio y zirconio, que interfieren en la capacidad de bioadsorción del plomo; de esta forma será posible obtener resultados mejores a los determinados en el presente estudio, con un valor de 0.298 mg de plomo por cada gramo de retamo espinoso y 11.169 % de eficiencia de adsorción.

CAPITULO 6.

RECOMENDACIONES

La investigación indica que la biomasa seca del retamo espinoso constituye un material adecuado para el desarrollo del proceso de bioadsorción de iones de plomo (II) y cadmio (II) presentes en soluciones acuosas y reales. Sin embargo, al ser un material adsorbente sin antecedentes de uso, no fue posible caracterizarlo en su totalidad. En consecuencia se hacen las siguientes recomendaciones para estudios posteriores de bioadsorción que deseen seguir empleando este bioadsorbente.

Realizar el estudio empleando retamo espinoso de diferentes lugares, ya sea a nivel local (en la ciudad de Bogotá) o departamental y en distintas etapa de crecimiento, ya que en el presente estudio sólo se emplearon individuos jóvenes que a pesar de su edad ya presentaban contenidos de plomo (II) y cadmio (II) en su estructura vegetal. Esta acumulación de metales puede estudiarse con el fin de determinar si el retamo espinoso puede ser empleado en procesos de fitorremediación. Así mismo es importante profundizar en el conocimiento de los factores fisicoquímicos y ambientales que afectan el crecimiento y reproducción de la especie con el fin de darle un manejo agronómico adecuado en caso de ser una especie promisoria para la remoción de contaminantes.

Realizar el estudio de la capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) comparando la capacidad de bioadsorción de las diferentes partes del retamo (espinas, tallos, flores y

raíces), debido a que aun cuando en el presente estudio se empleó la misma cantidad de adsorbente la capacidad de bioadsorción variaba, razón por la cual es necesario determinar que parte del retamo espinoso es la más influyente en el proceso de adsorción.

Caracterizar en su totalidad el material adsorbente tanto en sus propiedades físicas como químicas. Además del contenido de humedad y el tamaño de partícula determinados en el presente estudio (0.994 a 0.297mm), propiedades físicas como densidad de partícula, densidad aparente, área superficial, porcentaje de porosidad (Pandey, Ansari, Prasad, & Murhty, 2014); y químicas como el porcentaje de cenizas, el análisis elemental. Además, la caracterización se puede complementar con análisis más específicos como el FITR (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier), el cual identifica los componentes y grupos funcionales responsables de la adsorción (Evbuomwan & Atuka, 2014) y/o las imágenes con Microscopia Electrónica de Barrido, que permiten observar la superficie antes y después del proceso de adsorción (Maita Rodríguez, 2008). De esta forma es posible conocer características más específicas de la superficie y de igual forma relevantes a la hora de conocer los mecanismos presentes en el proceso de bioadsorción y la forma en que el adsorbente puede ser aplicado a nivel industrial; así como evaluar los tratamientos que se pueden realizar a la biomasa con el fin de aumentar la capacidad de bioadsorción de esta.

Determinar la influencia de otros parámetros en la capacidad de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) con biomasa seca de retamo espinoso en sistema discontinuo como el tamaño de partícula, la temperatura y tiempo de contacto; así como la concentración inicial del metal y el flujo volumétrico para sistemas en continuo. También es posible determinar la interacción de las variables mediante un diseño estadístico multivariado de experimentos que señale la importancia de cada factor, permitiendo la optimización del proceso (Villada-Villada, Hornaza-Anaguano, & Casis, 2014).

Realizar un nuevo estudio de equilibrio de adsorción empleando modelos de isotermas de adsorción para soluciones de un solo componente diferentes a los observados en el presente estudio, tales como el modelo de Sips (Langmuir-Freundlich), Temkin, Redlich-Peterson y BET (Brunauer-Emmet-Teller), con el fin de evaluar si el proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) con biomasa seca de retamo espinoso puede ajustarse mejor; ya

que el uso de formas linearizadas de modelos no lineales para la estimación de parámetros puede alterar la varianza del error (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006) y se ha ido desestimando con el tiempo y la aparición de algoritmos computacionales como la optimización por enjambre de partículas o el algoritmo genético (Chu, Feng, Kim, & Hung, 2011).

Complementar el presente estudio con una investigación de la cinética del proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) con biomasa seca de retamo espinoso, ajustando los datos experimentales a modelos teóricos como Lagergren primer orden, Pseudo-segundo-orden, Elovich, difusión intraparticular; los cuales describen la velocidad de adsorción del adsorbato en el material adsorbente y permiten predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve de la solución tratada (Hidalgo Vazquez, 2010).

Realizar ensayos de desorción con diferentes compuestos en disolución, tales como ácidos inorgánicos (HNO3, HCl, H2SO4), ácidos orgánicos (ácido acético, ácido nítrico) y/o sales inorgánicas (CaCl2, NaNO3, Ca (NO3)2) (Dávila Guzmán, Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café, 2012), con el fin de recuperar los metales adsorbidos y reciclar el bioadsorbente. De esta forma es posible confirmar el mecanismo de adsorción (un alto porcentaje de recuperación del metal indica que la bioadsorción se dio por intercambio iónico) y plantea la posibilidad de realizar ciclos de bioadsorción-desorción en procesos industriales a escala real (Lodeiro, Barriada, Herrero, & Sastre de Vicente, 2006).

Emplear un sistema de bioadsorción en continuo que disponga de dos o más columnas, ya sea en serie o en paralelo, con el fin de aumentar la eficiencia de adsorción, así como la capacidad de bioadsorción del sistema y brindando la posibilidad de regenerar el sistema con mayor facilidad y sin interrupciones, ya que cuando una columna esté reteniendo el soluto, las demás pueden ser regeneradas paulatinamente.

Emplear diferentes pretratamientos como soluciones de ácido nítrico 0.1 M-etanol al 99%, ácido nítrico 0.1 M-cloruro de calcio, carbonato de sodio, entre otros; las cuales maximizan la capacidad de adsorción del adsorbente de acuerdo su estructura química, presentando gran diferencia con materiales empleados sin tratamiento químico alguno.

Para la aplicación del proceso de bioadsorción de plomo (II) y cadmio (II) por biomasa seca de retamo espinoso a escala real, es necesario una caracterización preliminar del efluente en términos físicos y químicos como pH, contenido de humedad, contenido de metales por digestión ácida, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, cenizas, determinación del área superficial (mediante el método BET); con el fin de diseñar un tratamiento previo personalizado, ya que las columnas de adsorción se ven afectadas por los todos los elementos presentes en solución como los sólidos en suspensión, los cuales se depositan en la parte superior del lecho aumentando la presión de flujo y taponando el lecho que puede resultar en el rompimiento de la columna. (Ruiz Granada, 2012). Así mismo, es pertinente un prueba a escala piloto con el fin de validar los resultados de los parámetros obtenidos en la aplicación del modelo BDST y las ecuaciones resultantes ya que por ejemplo los valores de Z determinados fueron para un área transversal equivalente a la columna de 1,2 cm de diámetro empleada en los ensayos en continuo y aún cuando se extrapola a una cantidad en gramos puede existir una variación debido a las dimensiones y distribución del flujo en la nueva columna.

En relación con la experimentación con muestras reales, es imprescindible realizar una caracterización preliminar de la muestra con el fin de identificar sus componentes y de acuerdo a estos determinar un óptimo tratamiento, el cual debe hacérsele a la muestra antes de su paso por la columna de bioadsorción, de tal modo que los elementos que puedan llegar a competir por los sitios activos del material adsorbente sean removidos totalmente; además de que interfieren en el lectura con el espectrofotómetro de adsorción atómica, y en consecuencia los resultados pueden variar en gran medida de una muestra a otra, así estas pertenezcan a la misma muestra problema a tratar. Del mismo modo, se recomienda emplear otras tipo de muestras con contenidos de metales pesados como aquellas procedentes de las industrias de hidrocarburos, textiles, impresión o metalmecánica; en aras el área del sector productivo que mejor se acopla al tratamiento de bioadsorción con biomasa seca de retamo espinoso.

Finalmente, para la implementación a escala real del proceso de bioadsorción como tratamiento terciario para la remoción de plomo (II) y cadmio (II) por biomasa seca del retamo espinoso, enfocado a pequeñas y medianas empresas, es necesaria una segunda

etapa en la investigación en donde se realice una evaluación de factibilidad y viabilidad de la producción y comercialización de un material adsorbente creado a partir de la biomasa seca del retamo espinoso; teniendo en cuenta factores como la disponibilidad del material adsorbente (localización, cantidad), transporte, almacenamiento, manejo, costos de producción, impactos ambientales posibles y disposición final. En cuanto a la disposición final, Yagnentkovsky (2011) sugiere que debido a que los residuos del material adsorbente se han contaminado con metales pesados, es necesario destruir la parte biodegradable y posteriormente movilizar o inmovilizar los metales pesados ya que estos últimos no pueden ser degradados; para esto se sugieren procesos como la transferencia de los contaminantes a una solución de lavado (para metales ligados débilmente en forma de hidróxidos, óxidos y carbonatos), la solidificación o estabilización a partir de la captura del residuo en un sólido monolítico de alta integridad estructural, la encapsulación por medio de la contención del material contaminado en capas de baja permeabilidad (tejidos sintéticos o arcillas), procesos electrocinéticos, intercambio iónico mediante resinas o procesos de oxidación y reducción del metal.

En cuanto a las recomendaciones de la metodología:

Realizar los experimentos de cada prueba ininterrumpidamente y en el menor tiempo posible, asegurando el control de todas las variables de operación y el mínimo cambio en los materiales y reactivos empleados.

Realizar duplicados o triplicados de las muestras, de acuerdo al presupuesto de la investigación, con el fin de verificar la precisión tanto de la metodología empleada por los investigadores como del método de cuantificación de los metales.

En cuanto a las pruebas en columna, se sugiere aumentar el tiempo de contacto en columna hasta llegar a saturación con el fin de determinar la capacidad máxima de la columna y demás parámetros asociados al tiempo de saturación. Además es necesario aumentar el número de muestras por prueba, obteniendo una curva de ruptura más definida y por lo tanto un ajuste a determinado modelo más cercano a la realidad. Por último, los experimentos en sistema continuo se pueden reproducir cambiando los valores de caudal y concentración inicial, analizando la influencia de estos parámetros en el proceso de bioadsorción; así como ensayar con un montaje en donde la columna de adsorción opere

con flujo ascendente, comparando la capacidad máxima de la columna y la eficiencia de adsorción resultantes con los obtenidos a flujo por gravedad.

BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Ghani, N. T., & El-Chaghaby, G. A. (2014). Biosorption for metal ions removel from aqueous solutions: A review of recent studies. *International Journal of Latest Research in Science and Technology Vol. 3, Issue 1*, 24-42.

Abdul Aziz, A. S., Abd Manaaf, L., Che Man, H., & Siva Kumar, N. (2014). Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd(II) and Cu(II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA). *Environmental Science Pollution Research*.

Abollino, O. A. (2002). Distribution and Mobility of Metals in Contaminated Sites. Chemometric Investigation of Pollutant Profiles. . *Environmental Pollution*, 119: 177.

Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A., & Baudu, M. (2014). Treatment of paint manufacturing wastewater by the combination of chemical and biological processes. *International Journal of Science, Environment and Technology, Vol. 3, No 5*, 1747-1758.

Acherman, J. (2007). *Análisis del estado de alteración y contaminación del Humedal Jaboque.* Bogotá D. C.: Trabajo de pregrado de la Pontificia Universidad Javeriana.

Ackacha, M. A., & Elsharif, L. A. (2012). Adsorption removal of lead ions by Acacia tortilis leaves: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Science and Development, Vol. 3, No. 6*, 584-589.

Acosta de Armas, M. M., & Montilla Peña, J. X. (2011). *Evaluación de la Contaminación por Cadmio y Plomo en agua, suelo, y sedimento y análisis de impactos ambientales en la subcuenca del río Balsillas afluente del río Bogotá.* Bogotá D.C: Proyecto de grado, Universidad de la Salle.

Acuña C, A. (2011). *Recopilacion de Informacion sobre Especies Vegetales Invasoras.* Bogotá D.C.: Pontificia Universidad Javeriana.

Adams, B. A., & Holmes, E. L. (1935). Adsorptive properties of synthetic resins. *LJ. Society of Chemical Industry (54)*, 1-6.

Adelaja, O. A., Amoo, I. A., & Aderibigde, A. D. (2011). Biosorption of Lead (II) ions from aqueous solution using Moringa oleifera pods. *Archives of Applied Science Research 3 (6)*, 50-60.

Agencia para sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2007). *Resúmenes de Salud Pública = Plomo (Lead).* Atlanta, GA.: Division of Toxicology and Environmental Medicine.

Ahalya, N., Ramachandra, T. V., & Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal Of Chemistry and Environment Vol. 7 (4)*, 71-79.

Ahmad, J., Lam, S. S., Nora´aini, A., & M. J. M. M., N. (2007). A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination 206*, 9–16.

Ahmad, T., Rafatullah, M., & Ghazali, A. (2011). Oil Palm Biomass–Based Adsorbents for the Removal of Water Pollutants—A Review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C, 29:3*, 177-222.

Al Othman, Z. A., Hashem, A., & Habila, M. A. (2011). Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes. *Molecules 16*, 10443-10456.

ALAMI, S. D. (2010). Aprovechamiento de Hueso de Aceituna (Biosorcion de Iones Metalicos). Universidad de Granada.

Albin A., R., & Roberto, J. L. (1980). Observaciones de la variación del contenido de humedad en madera industrial astillable de Pinus radiata (D. Don). *Bosque 3 (2)*, 101-114.

Alcaldía Local de Engativá. (25 de septiembre de 2015). Obtenido de Bachué: Una urbanización levantada por sus habitantes: Bachué: Una urbanización levantada por sus habitantes

Alves Gurgel, L. V., Pereira de Freitas, R., & Gil, L. F. (2008). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers 74*, 922-929.

Amaya Pulido, P. J. (25 de Noviembre de 2014). *Problemas Críticos Colombianos.* Obtenido de Universidad Nacional de Colombia: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/economicas/2007072/lecciones/capitulo%203/segunda%20parte/cap3_sparte_c1.htm

Ambiental, E. (1 de Septiembre de 2015). *Balance del Programa Zonas Piloto de Recuperación Ambiental (ZOPRA)*. Obtenido de http://blog.estrategiaambiental.com/2011/10/25/balance-del-programa-zonas-piloto-de-recuperacion-ambiental-zopra/

Amuda, O. S., Ojo, O. I., & Edewor, T. I. (2007). Biosorption of Lead From Industrial Wastewater Using Chrysophyllum Albidum Seed Shell. *Bioremediation Journal*.

Andrango Caizapanta, D. X. (2011). *Estudio Isotérmico de Biosorción de cromo y cadmio en solución acuosa utilizando residuos de césped.* Quito: Universidad Politécnica Salesiana.

Andres, K. A., Bawalan, J. B., Galang, N. K., & Solidum, J. N. (2012). Use of Citrus grandis (L.) Osbeck (Fam. Rutaceae) Peels Waste Material as a Biosorbent for Lead Contaminated Water. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering Volume 3, No.2*, 15-20.

Aranguren Z., F. (1999). El Plomo en el medio Geográfico: una Amenaza Silente. *GEOENSEÑANZA Vol 4*, 121-155.

Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa. (2008). *Manual de Combustibles de Madera: Producción, Requisitos de Calidad y Comercialización.* Valladolid: AVEBIOM .

ATSDR. (1999). *Resumen de Salud Pública: Cadmio.* Atlanta: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

ATSDR. (2005). *American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) 2005.* Signature publications. Cincinnati, OH.

ATSDR. (2007). Resúmenes de Salud Pública - Plomo (Lead) CAS#: 7439-92-1 . *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades* .

Awwad, A. M., & Salem, N. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto loquat (Eriobotrya japonica) leaves. *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-8.

Awwad, A., & Farhan, A. (2012). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions fromAqueous Solutions ontoOlive Leaves Powder. *American Journal of Chemistry*, 238-244.

Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B97*, 219-243.

Badillo Germán, J. F. (1985). *Curso básico de toxicología ambiental.* Metepec: Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos.

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially Low-Cost sorbents for heavy metals. *Water Resoruces Vol. 33 No.11*, 2469-2479.

Bartholomaus, A. e. (1990). *El Manto de la Tierra: Guia de las 150 especies de la flora andina.* Bogota D.C: Panamericana Formas e Impresos S. A.

Basso, M. C., & Cukierman, A. L. (2004). Bioosrción de Especies Metálicas a Partir de aguas Contaminadas Empleando resursos lignocelulósicos. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente Vol. 8, N° 1*, 01.07-01.12.

Bautista Zuñiga, F. (2011). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales. Segunda Edición.* México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Bautista, A., & Arnaud, M. (2006). Elementos potencialmente tóxicos en suelos agrícolas con manejo de riesgo contaminante. *Naturaleza y Desarrollo*, 4(1), 36-42.

Bayo, J. E. (2011). The use of native and protonated grapefruit biomas (Citrus paradisi L.) for cadmioum (II) biosorption: equilibrium and kinetic modelling. *Environmental Technology*.

Bedoya Contreras, J. F. (2007). *Modelo de Simulación de transporte de metales pesados en la cuenca baja del río Tunjuelo.* Bogotá D. C.: Proyecto de grado, Universidad de la Salle.

Beleño, I. (2011). El 50% del agua en Colombia es de mala calidad. *Universidad Nacional Periódico Ed.142*.

Bermúdez de Castro, F. H., Blázquez García, G., Calero de Hoces, M., Martín-Lara, M. d., & Leyva Díaz, J. C. (2009). Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo. *Afinidad LXVI, 543, Septiembre-Octubre*, 365-371.

Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., & Ruiz-Núñez, L. (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry 40(8)*, 2649-2654.

Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Tenorio, G., & Calero, M. (2011). Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal 168*, 170-177.

Buitrago Pabón, L. C. (2013). *Protocolo de Bioseguridad para el Manejo del Compost o Sustratos resultante de la transformación de los residuos de retamo espinoso y retamo liso, para su*

incorporación a los procesos de propagación de material vegetal, bajo condiciones controladas. Bogotá D.C: Jardín Botánico José Celestino Mutis.

Cabezas, J., Alonso, J., Pastor, J., Sastre-Conde, I., & Lobo, M. C. (2004). Absorción y acumulación de metales pesados en tres especies vegetales en suelos enmendados con lodos de depuradora. *Environmental Biotechnology and Engineering*.

Cadena Sanchez, A. O., Bernal Escobar, D. M., Guerra Rodríguez, H. A., Peñaloza Rocha, R. Y., & Valderrama García, A. (2011). Remediación Ambiental: Remoción de plaguicidas en sistemas acuosos empleando materiales carbonosos. *Memorias Congreso Colombiano de Energías Verdes*, 43-44.

Calero, M., Blázquez, G., Hernáinz, A., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A. (2012). Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho fijo: Optimización de las variables del proceso. *AFINIDAD LXIX 559*, 175-184.

Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología 42*, 131-143.

CAR, C. A. (2011). *Río Bogotá: Adecuacion Hidráulica y Recuperación Ambiental.* Bogotá D.C.

Cárdenas, C. (2004). *Invasiones por Ulex europaeus: Germinación y Estrategias de Control en Fases Tempranas.* Barcelona, España: Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Barcelona.

Castellar Ortega, G. C. (2012). *Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna.* Bogotá D.C.: Tesis de posgrado Universidad Nacional de Colombia.

Castellar Ortega, G. C., Cardozo Arrieta, B. M., Suarez Guerrero, J. F., & Vega Taboada, J. E. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect. Vol. 11, No. 1*, 66-75.

Centers for Disease Control and Prevention. (1997). *Screening young children for lead poisoning: guidance for state and local public health officials. .* Atlanta: Departamento de Salud y Servicios Humanos, Public Health Service, CDC Childhood Lead Poisoning Prevention Program.

Chu, K. H., Feng, X., Kim, E. Y., & Hung, Y.-T. (2011). Biosorption Parameter Estimation with Genetic Algorithm. *Water 2011, 3*, 177-195.

Clements, D. (2000). The biology of Canadian weeds. 112. Ulex europaeus L.

Clements, D., Peterson, D., & Prasad, R. (1998). The Biology of Canadian Weeds. 112. Ulex europaeus. *L. Can. J. Pl. Sci.78.*

Colmenares Rodríguez, H. J., & Torres Guerrero, V. (2012). *Evaluación de contaminación en agua, suelo y sedimentos, asociada a plomo y cadmio en la subcuenca embalse del Muña, Rio Bogotá.* Bogotá D. C.: Proyecto de grado, Universidad de la Salle.

Combariza Bayona, D. A. (2007). *Contaminación por metales pesados en el embalse del Muña y su relación con los niveles en sangre de plomo, mercurio y cadmio y alteraciones de salud en los habitantes del municipio de Sibaté.* Bogotá D.C.: Tesis de grado presentada como

requisito para optar al título de Magister en Toxicología de la Universidad Nacional de Colombia.

Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana. (1998). *Guía para el control y prevención de la contaminación industrial: Inudstria Elaboradora de Pinturas.* Santiago.

Contraloría General de la República. (2009-2010). *Estado de los Recursos Naturales y del Ambiente.* Bogotá D. C.

Contraloría General de la República. (2010-2011). *Estado de los Recursos Naturales y Ambiente.* Bogotá D. C.

Contraloría General de la República. (2011-2012). *Informe del estado de los resursos Naturales y del Ambiente.* Bogotá D.C.

Costa López, J., Cervera March, S., Cunill García, F., Esplugas Vidal, S., Mans Teixidó, C., & Mata Álvarez, J. (2004). *Curso de Ingeniería Química. Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte.* Barcelona: Editorial Rverté, S. A.

Cox, J., Smith, D., Warren, L., & Ferris, F. (1999). Characterizing heterogeneous bacterial surface functional groups using discrete affinity spectra for proton binding. *Environ. Sci. Technol. 33*, 4514−4521.

Cruz-Olivares, J. P.-A.-D.-M. (2011). Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorptiononto Pimenta dioica. . *Chemical Engineering Journal* , 166: 814-821.

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Chaparro-Mercado, M. C., & Bilyeu, B. (2013). Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal 228*, 21-27.

Cubas, P., & Pardo, C. (1988). Morfología de las semillas del género Ulex L. (Genisteae, Papilionaceae). *Lagascalia 15 (Extra)*, 275-283.

Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Biotecnología 13 (3)*, 11-25.

Dávila Guzmán, N. E. (2012). *Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café.* Nuevo León: Tesis de Doctorado de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

de Armas, T., & Castro, D. (2007). Impacto de la Contaminación ambiental sobre los cultivos: Metales Pesados. *Ciencia y Tecnología de Alimentos Vol. 17, No.1*, 75-80.

De Bruin, M. (1990). Indicadores Biológicos y Análisis por Activación Neutrónica en Estudio de la Contaminación Atmosférica con Metales Pesados. *Boletín del OIEA, 4*, 22-27.

Delgadillo-López, A. E.-R.-G.-I.-S. (2011). Fitorremediación, una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems, 14.*, 597–612.

Dhabab, J. M., Hussien, K. A., & Abbas, H. A. (2014). Removal of Cadmium (II) Ion from Wastewater using Natural and Modified myrtus communis leaves. *Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences/ No.(3)/ Vol.(22)*.

Díaz-Álvarez, J. C., Sánchez-Infamte, C. I., Ramírez-Calderón, J. É., Cartagena-Torres, É., Molano-Polanía, J., Méndez-Fajardo, S., & Lara Borrero, J. A. (2009). Implementación de estrategias promocionales en salud que contribuyan a la genereación de estilos de vida saludable en la población localizada en la panicie aluvial baja del río Bogotá, expuesta a la contaminación por mercurio, plomo y cadmio. *Investigación en Enfermería y Desarrollo, vol. 11, num. 1*, 7-31.

Domic Mihovilovic, E. (2001). *Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones.* Santiago de Chile.

Driss Alami, S. B. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna Biosorción de iones metálicos.* Granada: Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

Duarte R., D., Jaramillo C., B. E., & Olivero Verbel, J. (2009). Bioadsorción de Cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosano obtenido del exoesqueleto de camarón. *Revista Productos Naturales, Vol 3, No 1*.

Duffus, J. H. (2002). "Heavy Metals"- A meaningless term? (IUPAC Technical Report). *International Union of Pure and Applied Chemistry., Vol. 74, No. 5*, 793-807.

Duygu Ozsoy, H., & Kumbur, H. (2006). Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials Volume 136, Issue 3*, 911–916.

EAAB. (2011). *IX fase del programa de seguimiento y monitoreo de efluentes industriales y afluentes al recurso hídrico de Bogotá.* Bogotá D.C.

EL Shazly, M. A., Hasanin, E. A., & Kamel, M. (2010). Appropriate Technology for Industrial Wastewater Treatment of Paint Industry. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci., 8 (5)*, 597-601.

Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks: An A-Z guide to the Elements.* Oxford: Oxford University.

Espinheira Martins, R. J., & Rocha Boaventura, R. A. (s.f.). *Biosorption of lead from simulated industrial wastewaters by aquatic bryophytes.* Porto: University of Porto Publications.

Evbuomwan, B. O., & Atuka, M. M. (2014). Kinetics and Thermodynamic Studies of Biosorption of Cadmium (ii) from Aqueous Solution onto Garden Grass (GAG. *Journal of Chemistry and Materials Research Vol. 1 (1)*, 12-22.

Farhan, A. M., Al-Dujaili, A. H., & Awwad, A. M. (2013). Equilibrium and kinetic studies of cadmium(II) and lead(II) ions biosorption onto Ficus carcia leaves. *International Journal of Industrial Chemistry 4:24*, 8.

Farinella, N. V., Matos, G., Lechmann, E. L., & Arruda, M. A. (2008). Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials 154*, 1007-1012.

Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* . Walter De Gruyter Inc. Publishers.

Fernández S., P., & Díaz S., P. (1997). Relación entre variables cuantitativas. *Cad Aten Primaria 4*, 141-144.

Forzza, R. C., & al, e. (2010). *ista de espécies Flora do Brasil*. Recuperado el 02 de Septiembre de 2014, de http://floradobrasil.jbrj.gov.br/2010

Fourest, E., & Roux, J. C. (1992). Heavy metal biosorption by fungal mycelial byproducts: Mechanisms and influence of pH. . *Applied Microbiology and Biotechnology. Volume 37, Issue 3*, 399-403.

Freundlich, H. M. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry, vol 57A*, 385−470.

Fulekar, M. H. (2010). *BIOREMEDIATION TECHNOLOGY Recent Advances.* New Delhi: Springer.

Fundación Entorno Empresa y Medio Ambiente. (1998). *Informe Medioambiental del Sector Pinturas y Barnices.*

Gallardo, E., Maioco, S., & Francois, N. (2014). Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita. *Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles - Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires*.

Galvao, L. A., & Corey, G. (1987). *ECO Serie de Vigilancia, 4: Cadmio.* Metepec: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud.

Garbisu, C., Amézaga, I., & Alkorta, I. (2002). Biorremediación y ecología. *Ecosistemas 11 (3)*, 2.

Garcés Jaraba, L. E., & Coavas Romero, S. C. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales.* Cartagena de Indias D.T. : Proyecto de grado, Universidad de Cartagena.

García Ríos, M. (2008). *Biosorción de cadmio con raspo de uva. Aproximación a la monitorización del proceso mediante sensores químicos.* Cataluña: Tesis de grado de la Universidad Politécnica de Cataluña.

García-Fayos, B., Arnal Arnal, J. M., & Alandia, S. (2012). Estudio de la descontaminación de efluentes líquidps con elevada concentración de metales pesados mediante bioadsorbentes de Moringa oleífera. *XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos*, 1098-1108.

Garzón Gutiérrez, J. M., Hernández Gómez, R. C., & La Rotta La Rotta, V. M. (2010). *Evaluación de la Capacidad de Bioadsorción de Plomo (II) presente en afluentes sintéticos, utilizando bioadsorbentes de origen vegetal.* Bogotá D. C.: Proyecto de grado, Universidad Distrital Franciso José de Caldas.

Gaviria S, P. G. (1998). El geoecosistema en la región del Tequendama (Cundinamarca), cuenca baja del río Bogotá. En: Situación de las ciencias de la tierra en Colombia. . *Bogotá: Sociedad Geográfica de Colombia*, 147-164.

Gomes, P., Valente, T., Pamplona, J., Sequeira Braga, M. A., Pissarra, J., Grande Gil, J. A., & De la Torre, M. L. (2014). Metal uptake by native plants and revegetation potencial of mining sulfide-rich waste-dumps. *International Journal of Phytoremediation 16:11*, 1087-1103.

Gómez, C. H. (2010). *Evaluación de la capacidad de bioadsorción de plomo (II) presente en efluentes sintéticos, utilizando bioadsorbentes de origen vegetal.* Bogotá D.C.: Universidad Distrital Francisco José de Caldas.

Goncalves Jr., A. C., Rubio, F., Meneghel, A. P., Coelho, G. F., Dragunski, D. C., & Strey, L. (2013). The use of Crambe abyssinica seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.17, n.3*, 306–311.

Gong, Z., Tang, C., Tang, L., & Chen, J. (2011). Removal of Cadmium from Aqueous solution by adsorption on Peanut Shell. *Advances in Biomedical Engineering, Vol. 3-5*, 190-194.

Gosh, R., & Wong, T. (2006). Effect of module design on the efficiency of membrane chromatographic separation processes. *J. Membrame Sci*, 281: p. 532-540.

Group, I. S. (16 de Noviembre de 2015). *Global Invasive Species Database*. Obtenido de Ulex europaeus (tree, shrub): http://www.issg.org/database/species/ecology.asp?si=69&fr=1&sts=&lang=EN

Gupta, S., & Babu, B. V. (2010). Experimental Investigations and Theoretical Modeling Aspects in Column Studies for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Activated Tamarind Seeds. *J. Water Resource and Protection 2,* , 706-716.

Gupta, V. S. (1997). Design parameters for fixed bed reactor of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Manage*, 517-522.

Harris, C. (1992). Análisis químico cuantitativo. México D.F: Editorial Iberoamericana.

Hasan, S. H., Srivastava, P., & Talat, M. (2010). Biosorption of lead using immobilized Aeromonas hydrophila biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. *Journal of Hazardous Materials 177*, 312-322.

Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *Housing and Building National Research Center Journal 9*, 276-282.

Henretig, F. (2002). Lead en Goldfrank, Flomembaum, Lewin, Howland, Hoffman y Nelson. *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*.

Hernández Sanchez, A. (2008). *Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con raspo de uva.* Tesis de grado de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Hidalgo Vazquez, A. R. (2010). *Biosorcion de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrin de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio).* Michoacán: Editorial de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.

Higuera Cobos, O. F., Florez García, L. C., & Arroyabe Londoño, J. F. (2009). Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café. *Revista Ingeniería e Investigación Vol. 29 No. 2*, 59-64.

Ho, Y.-S., Chiu, W.-T., Hsu, C.-S., & Huang, C.-T. (2004). Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy 73*, 55-61.

Hoshovsky, M. (1989). *Element Stewardship Abstract (ESA) for Ulex europaeus*. Obtenido de The Nature Conservancy: http://tncweeds.ucdavis.edu/esadocs/ulexeuro.html

Huamán Pino, G., Souza de Mesquita, L. M., Torem, M. L., & Saavedra Pinto, G. A. (2006). Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering 19*, 380-387.

Hueso, M. R. (2013). *Bioadsorción de cadmio por biomasa de opuntia.* Cartagena de Indas: Proyecto de grado, Universidad de Cartagena.

Hutchins, R. A. (1973). New method simplifies design of activated carbon systems. *Am. J. Chem. Eng., 80*, 133-138.

ICONTEC. (2002). *NTC 32 Tejido de alambre y tamices para propósitos de ensayo.* Bogotá.

ICONTEC. (2007). *NTC 77 Método de ensayo para el análisis por tamizado de los agregados finos y gruesos.* Bogotá D. C.

ICONTEC, I. C. (1997). *NTC 4254 Gestión Ambiental. Calidad de Agua. Determinación de Cobalto, Níquel, Cobre, Cinc, Cadmio y Plomo. Métodos espectrométricos de absorción stómica de llama.* Bogotá, D.C.

Iliná, A., Martínez-Hernández, J. L., Segura-Ceniceros, E. P., Villarreal-Sánchez, J. A., & Gregorio-Jáuregui, K. M. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados del maracuyá . *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*.

Inga Manchola, P. A. (2012). *Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzote (raquis) de plátano (Musa paradisiaca L.).* Quito: Trabajo de pregrado de la Universidad Politécnica Salesiana.

Inglezakis, V. J. (2010). Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment. *Journal of Engineering Studies and Research – Volume 16 No.3*, 29-41.

Inglezakis, V. J., & Poulopoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications.*

Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (25 de Septiembre de 2015). *Metales pesados en agua por Absorción Atómica (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).* Obtenido de http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Metales+en+agua+por+Absorci%C3%B3n+At%C3%B3mica..pdf/e233a63d-378c-4f83-9311-d9375043cf2a

IUCN SSC Invasive Species Specialist Group. (16 de Noviembre de 2015). *Global Invasive Species Database*. Obtenido de Ulex europaeus (tree, shrub): http://www.issg.org/database/species/ecology.asp?si=69&fr=1&sts=&lang=EN

Izquierdo Sanchis, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso.* Valencia, España: Tesis Doctoral de la Universidad de Valencia.

Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Reyes, O., & Soliño, M. (2012). Molecular characterization of Ulex europaeus biochar obtained from laboratory heat treatment experiments–A pyrolysis–GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 95*, 205-212.

Kaewsarn, P., Saikaew, W., & Wongcharee, S. (2008). Dried Biosorbent Derived from Banana Peel: A Potential Biosorbent for Removal of Cadmium Ions. *The 18h Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference October 20-21, Pattaya Thailand*.

Kapoor, A., & Viraghavan, T. (1998). Removal of heavy metals from aqueous solutions using inmobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research*.

Konstantinou, M., Kolokassidou, K., & Pashalidis, I. (2007). Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions from aqueous solution by olive cake. *Adsorption. Volumne 13, Issue 1*, 33-40.

Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 291-300.

Kratochvil, D., Volesky, B., & Demopoulos, G. (1997). Optimizing Cu Removal/Recovery in a Biosorption Colum. *Water Research Vol. 31, No. 9*, 2327-2339.

Kumar Meena, A., Kadirvelu, K., Mishraa, G. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2008). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *Journal of Hazardous Materials 150*, 619-625.

Kumar, U., & Acharya, J. (2013). Fixed Bed Column Study for the Removal of Lead from Aquatic Environment by NCRH. *Research Journal of Recent Sciences Vol 2(1)*, 9-12.

Kumar, U., & Bandyopadhyay, M. (2006). Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *Journal of Hazardous Materials B129*, 253-259.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. . *Chem. Eng. J. 118*, 83-98.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc. 40*, 1361−1403.

Lanphear, B., & al, e. (2002). Environmental lead exposure during early childhood. *J Pediatr.*, 140:40–47.

Leyva-Ramos, R., A., B.-J. L., & Acosta-Rodríguez, I. (2005). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology 45*, 41-49.

Lodeiro, P., Barriada, J. L., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2006). The marine macroalga Cystoseira baccata as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution 142, Issue 2*, 264-273.

Loiácono, R., Vuanello, O., Solorza, B., Millán, M. E., & Tejada, J. (2005). *Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Industriales por Método Electroquímico.* San Juan: Universidad Nacional De San Juan.

Lombada Gonzalez, L. &. (2013). *Evaluación de la Corteza de Eucalipto y la cascarilla de arroz de Colombia como adsorbentes de Cd (II) y Pb (II) presentes en una solución sintética, aplicando pruebas de adsorción en columna.* Bogotá D.C: Ediciones de la Universidad Distriatal Francisco José de Caldas.

Lombada Gonzalez, L., & Oidor Marquez, J. D. (2013). *Evaluación de la Corteza de Eucalipto y la cascarilla de arroz de Colombia como adsorbentes de Cd (II) y Pb (II) presentes en una solución sintética, aplicando pruebas de adsorción en columna.* Bogotá D.C: Proyecto de grado, Universidad Distriatal Francisco José de Caldas.

Lottermoser, B. G., Glass, H. J., & Page, C. N. (2011). Sustainable natural remediation of abandones tailings by metal-excluding heather (Calluna vulgaris) and gorse (Ulex europaeus), Carnon Valley, Cornwall, UK. *Ecological Engineering 37*, 1249-1253.

Low, K. S., Lee, C. K., & Liew, S. C. (2000). Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry 36*, 59-64.

M., H. (1989). *Element Stewardship Abstract for Ulex europaeus.*

MacCarter, L., & Gaynor, D. (1980). Gorse: A Subject of Control in New Zealand. N. Z. Journal of. *Experimental Agriculture*, 8: 321-330.

Macch, G., Marani, D., & Tiravanti, G. (1986). Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environmental Technology Letters Volume 7, Issue 1-12*, 431-444.

Maita Rodríguez, A. J. (2008). *Evaluación de la adsorción de Cd (II) y Cu (II) mediante la utilización de la biomasa obtenida de la sábila (Aloe vera).* Cumaná: Trabajo de pregrado de la Universidad de Oriente.

Maldonado Malaver, G. Y., & Castelblanco Marcelo, M. A. (2008). *Determinación de la Concentración Letal Media (CL 50-40) de los Vertimientos de Cadmio y Cinc de Una Industria Galvánica mediante pruebas toxicológicas.* Bogotá D.C.: Tesis de pregrado de la Universidad de la Salle.

Martínez Rodríguez, E. (2005). Errores frecuentes en la interpretación del coeficiente de determinación lineal. *Anuario Jurídico y Económico Escurialense, XXXVIII*, 315-332.

Marusak, R. A., Doan, K., & Cummings, S. D. (2007). *Integrated Approach to Coordination Chemistry: An Inorganic Laboratory Guide.* John Wiley & Sons.

Mashitah, M., Zulfadhly, Z., & Bhatia, S. (1999). Binding mechanism of heavy metals biosorption by Pycnoporus sanguineus. *J. Artifi cial Cells, Blood Substitutes and Immobilization Biotechnology 27*, 441- 445.

Matin, M. (Junio de 2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados.* Granada.

Medina M., M. (2002). *Microvegetación Bioindicadora de Contaminación Atmosférica.* Bogotá D.C: Departamento de biología Universidad Nacional de Colombia.

Méndez Fajardo, S., Lara Borrero, J. A., Moreno, G., & Ayala, Á. (2007). Estudio Preliminar de los niveles de cadmio en arroz, fríjoles y lentejas distribuidos en supermercados de Bogotá y plazas de Manizales. *Fitotecnia Colombiana. Volumen 7 No. 2*, 40-47.

Méndez Prieto, J., González Ramírez, C. A., Román Gutiérrez, A. D., & Prieto García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and subtropical Agroecosystems, vol. 10, núm. 1*, 29-44.

Méndez S, L. J. (2007). Estudio preliminar de los niveles de cadmio en arroz, fríjoles y lentejas, distribuidos en supermercados de Bogotá y plazas de mercado de Manizales. *Fitotecnia Colombiana. 7(2)*, 40-7.

Mendoza, D. G., & Pérez, O. Z. (2008). Mecanismos de tolerancia a elementos potencialmente tóxicos en plantas. *Boletín de la Sociedad Botánica de México No. 82*, 53-61.

Menéndez Valderrey, J. L. (10 de 9 de 2015). *Ulex europaeus L.* Obtenido de Asturnatura.com Num.114 27/01/07: http://www.asturnatura.com/especie/ulex-europaeus.html

Ministerio de Ambiente de España. (2006). *Ministeraio de Ambiente*. Obtenido de http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/temas/conservacion-de-especies-amenazadas/cap1_1_tcm7-20809.pdf

Miranda, D., Carranza, C., Rojas, C. A., Jerez, C. M., Fischer, G., & Zurita, J. (2008). Acumulación de metales pesados en suelo y plantas de cuatro cultivos hortícolas, regados con agua del río Bogotá. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas, Vol. 2, No. 2*, 180-191.

Morales Enriquez, E. E. (2001). *Introducción a la econometría.* Quito: Abya-Yala.

Morales, F. D., & Ruiz, T. K. (2008). *Determinación de la capacidad de remoción de cadmio y plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados.* Bogotá, Colombia.: Tesis de pregrado. Pontificia Universidad Javeriana.

Mousa, I., & El-Rakshy, N. (s.f.). Paints industry wastewater treatment through biological aerated filtering technology, case study. 8.

Muñoz Torres, M. C. (2007). *Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (Eleocharis acicularis) muerta.* Querétaro: Ttabajo de grado de la Universidad Autónoma de Querétaro.

Murithi, G. L. (2010). *The water Hyacinth Eichhornia crassipies (mart) solms as a biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium.* Kenyatta: Tesis de la Universidad de Kenyatta.

Murithi, G., Onindo, C. O., Wambu, E. W., & Muthakiac, G. K. (2014). Removal of Cadmium(II) Ions from Water by Adsorption using Water Hyacinth (Eichhornia crassipes) Biomass. *BioResources 9(2),* , 3613-3631.

Mushak , P., Davis , J., Crocetti, A., & Grant , L. (1989). Prenatal and postnatal effects of low-level lead exposure: Integrated summary of a report to the US Congress on childhood lead poisoning. *Environ Res*, 50:11-36.

Nagy, B. Á. (2013). *New bioremediation Techniques of heavy metals from aqueous solutions using biosorption and phytoextraction methods.* Cluj-Napoca: PhD Thesis Abstract from ‘’Babeş-Bolyai’’ University.

Naja, G., & Volesky, B. (2006). Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environmental Science and Technology 40*, 3996-4003.

Naja, G., & Volesky, B. (2006). Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 281*, 194-201.

Nandal, M., & Al, e. (2014). Tea Wastes as a Sorbent for Removal of Heavy Metals from wastewater. *International Journal of Current Engineering and Technology*.

Navarro-Aviñó, J. P., Aguilar Alonso, I., & López-Moya, J. R. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas 16 (2)*, 10-25.

Navia, C. (2013). *SALUD DE NUESTRO PLANETA*. Obtenido de Quimica: http://saluddelplanetatierra.weebly.com/index.html

Nemec, D., & Levec, J. (2005). Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow. *Chem Eng. Sci. 60*, 6947−6957.

Nriagu, J. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279:409-411.

Okieimen, F., & Okundaye, J. N. (1989). Removal of cadmium and copper ions from aqueous solutions with thiolated maize (Zea mays) cob meals. *Biol Wastes 30*, 225-230.

Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials Volume 152, Issue 3*, 1073–1081.

OMS. Regional Office for Europe. (2000). *Cadmium.* Copenhagen: OMS Regional publications, european series.

OMS; IOMC; IPCS. (1992). *OMS environmental health criteria 135: Cadmium, environmental aspects.* Geneva: International Programme on Chemical Safety.

OMS; IOMC; IPCS; . (1992). *Environmental Health Criteria 134: Cadmium.* Ginebra: International Programme on Chemical Safety.

Ordóñez Vinueza, J. L. (2013). *Estudio del aprovechamiento de residuos orgánicos de cultivos de flores (tallos de rosa) como biosorbente de cadmio para el tratamiento de aguas residuales.* Cuenca: Trabajo de grado de la Universidad Politecnica Salesiana.

Orellana, J. A. (02 de Enero de 2016). *Ingeniería Sanitaria- UTN - FRRO. Unidad Temática Nº 8*. Obtenido de Características de los Liquidos Residuales: http://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/civil/ing_sanitaria/Ingenieria_Sanitaria_A4_Capitulo_08_Caracteristicas_de_Liquidos_Residuales.pdf

Organizacion Panamericana de la Salud. (2010). *Bilioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental*. Obtenido de PLOMO: http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/eco/020751/020751.htm

Orosco Verdezoto, V. P., & Soria Guano, M. M. (2008). *Bioremediación de vegetación contaminada con petróleo por derrames en el campamento Guarumo - Petroproducción.* Escuela Superior técnica de Chimborazo.

Oyedepo, T. A. (2011). Biosorption of Lead (II) and Copper (II) Metal Ions on Calotropis procera (Ait.). *Science Journal of Purel & Applied Chemistry*, 1-7.

Ozsoy, H. D., & Kumbur, H. (2006). Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials B136*, 911–916.

Pacheco Tanaka, M. E., Pimentel Frisancho, J. P., & Roque Villanueva, W. F. (2010). Cinética de la bioadsorción de iones Cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas pr biomasa residual de café (Coffea arabica L.). *Revista Sociedad Química del Perú 76 (3) 2010*, 279-292.

Pagnanelli, F., Toro, L., & Vegliò, F. (2002). Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. . *Waste Management Volume 22, Issue 8*, 901–907.

Pandey, R., Ansari, N. G., Prasad, R. L., & Murhty, R. C. (2014). Pb(II) Removal from Aqueous Solution by Cucumis sativus (Cucumber) Peel: Kinetic, Equilibrium & Thermodynamic Study. *American Journal of Environmental Protection, vol. 2, no. 3*, 51-58.

Patel, S. (2012). Potential oh fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 11*, 365-380.

Patterson, C. (2001). Contaminated and natural lead environments of man. *Archives of environmental health*, 11: 344-360.

Pérez García, P. E., & Azcona Cruz, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas, vol. 17, núm. 3, julio-septiembre*, 109-205.

Pérez Morales, J. M. (2013). *Bioadsorción de azul de metileno por Salvinia minima en un sistema de columnas empacadas.* Xalapa, Veracruz: Tesis de pregrado Universidad Veracruzana.

Perez, J. (Junio de 2013). BIOADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO POR Salvinia minima EN UN SISTEMA DE COLUMNAS EMPACADAS. Xalapa: UNIVERSIDAD VERACRUZANA.

Perry, R. H. (2001). *Manual del ingeniero químico. Sexta edición.* Mexico: McGraw-Hill.

Pezo D., R., Paredes A., H., & Bedayán A., N. (1992). Determinacion de metales pesados Bioacumulables en especies de consumo humano en la amazonia peruana. *Folia Amazonica* .

Pinto, P. A.-A. (2011). Biosorption of heavy metals from mining influenced water onto chitin products. . *Chemical Engineering Journal*.

Pinzón Bedoya, M. L., & Cardona Tamayo, A. M. (2008). Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Revista Bistua* , 1-23.

Pinzón Uribe, L. F. (2009). Interacción de los metales pesados entre el sedimento y la columna de agua en el caso del río Bogotá. *Revista Gestión Integral en Ingeniería Neogranadina Vol. 1 No.1*.

Pinzón-Bedoya, M. L., & Vera, V. L. (2009). *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja.* Universidad de Pamplona.

Plette, C., Benedetti, M., & Van Riemsdijl, W. (1996). Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a Gram-positive soil bacterium. *Environ. Sci. Technol. 30*, 1902−1909.

POMCA. (2006). *Plan de ordenamiento y manejo de la cuenca del río Bogotá.* Bogotá.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2010). *Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe* .

Qaiser, S., Saleemi, A. R., & Umar, M. (2009). Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electronic Journal of Biotechnology Vol. 12 No. 4*, 1-17.

Qaiser, S., Saleemi, A. R., & Umar, M. (2009). Biosorption of lead from aqueous solution by Ficus religiosa leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials 166*, 998-1005.

Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., & Ruiz, V. (2013). Remoción de plomo y níquel en soluciones acuosas usando biomasas residuales lignocelulósicas: una revisión . *Revista U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica 16 (2)*, 479-489.

Raju, C. A., Sarala Kumari, R., Satya, C. V., Rao, P. J., & Tukaram Bai, M. (2012). Biosorption performance of Albezia lebbeck pods powder for the removal of lead: Application of statistical method. *International Journal of Modern Engineering Research*, 1297-1305.

Ramirez C., M., Oviedo L., J. C., Salazar M., S., & Giraldo A., W. (2008). Biomonitoreo de Metales Pesados Empleando Herrmanietas del SIG en el Vallé del Aburrá. *Investigaciones Aplicadas N° 3*, 7-14.

Razmilic, B. (26 de Agosto de 2015). *Depósito de documentos de la FAO*. Obtenido de Espectrofotometría de Absorción Atómica: http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/ab482s04.htm

Rebollo Soto, J. M. (2012). *Eliminación de cadmio (II) de efluentes urbanos tratados mediante procesos de bioadsorción: Efecto competitivo de otros metales pesados.* Cartagena: Trabajo de grado de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Rempel , D. (1989). The lead-exposed worker. *JAMA*, 262:532-4.

REPAMAR. (2 de Enero de 2016). *Manejo Ambientalmente Adecuado de Lodos Provenientes de Plantas de Tratamiento*. Obtenido de http://www.bvsde.ops-oms.org/eswww/repamar/gtzproye/lodos/lodos.html

Ricardo, L. J. (2011). *Determinación de la remoción de cromo (VI) en las aguas residuales de galvanotecnia utilizando quitosano.* Bogotá D. C.: Proyecto de grado, Universidad Distrital Francisco José de Caldas.

Rios Alzate, H. F. (2006). *Anotaciones sobre el Potencial de Reproducción de Ulex europaeus y Teline monspessulana em coberturas vegetales contrastantes en Bogota D.C., Colombia.* Bogotá D.C.: ardín Botánico José Celestino Mutis. Subdirección Científica. Grupo de Ecología de la Restauracion.

Ríos, A. (2001). Eliminación de la especie invasora Ulex europaeus L, como estrategia experimental de restauración de la vegetación en el Cerro de Monserrate. Bogotá D.C., Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias.

Rodríguez Mejía, J. R. (2012). *Eliminación del Arsénico (As) por Electroquímica, en Aguas Subterráneas para Consumo Humano. Caso de Estudio "Municipio San Salvador Hidalgo".* México D. F.: Tesis de Maestría del Instituto Politécnico Nacional .

Rodríguez Mellado, J. M., & Marín Galvin, G. (1999). *Fisicoquímica de Aguas.* Madrid: Ediciones Días de Santos.

Rodríguez Ortiz, J. C., & Fuentes, R. (2006). Capacidad de seis especies vegetales para acumular plomo en suelos contaminados. *Rev. Fitotec. Mex. Vol. 29 (3)* , 239-245.

Rodríguez Pinilla, L. M., & Sierra Vargas, D. F. (2011). *Evaluación preliminar del impacto ambiental por contaminación de plomo y cadmio en agua, suelo y sedimento den 4 puntos de la sub-cuenca del río Tunjuelo.* Bogotá D.C.: Proyecto de grado, Universidad de la Salle.

Rodríguez Susa, M. S., Porras, L., Martínez León, A. J., & Ramírez, N. (2014). *Calidad del recurso hídrico de Bogotá (2012-2013).* Bogotá D.C.: Ediciones Uniandes: Alcaldía Mayor, Secretaría Distrital de Ambiente.

Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. I., & Muñoz, J. A. (2007). Equilibros Químicos en bioadsorción. *Revista de Metalurgia 43 (1)*, 29-41.

Roy, S. L. (2005). Phytoremediation of heavy metal and PAH- contaminated brownfield sites. *Plant and Soil, 272*, 277–290.

Rozas Riquelme, P. A. (2008). *Estudio de adsorción para Cr (VI) utilizando chacay (Ulex europaeus) como carbon activo cubierto con quitosan.* Puerto Montt: Editorial de la Universidad de los Lagos.

Rubio, C. e. (2004). El plomo como contaminante alimentario. *Revista de Toxicologia*, 21 (2-3), 72-80.

Ruiz Granada, E. D. (2012). *Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción.* Granada: Tesis Doctoral de la Universidad de Granada.

Saeed, A., Akhter, M. W., & Iqbal, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology 45*, 25-31.

Saikaew, W., & Kaewsarn, P. (2010). Durian Peel as biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Research 32 (1)*, 17-30.

Saikaew, W., Kaewsarn, P., & Saikaew, W. (2009). Pomelo Peel: Agricultural Waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *World Academy of Science, Engineering and Technology 56*, 287-291.

Saka, C., & Al, e. (2012). Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. *International Journal of Environmental Sciences and Technolog*, 379-394.

Saldivar, L., Tovar, A., & Namihira, D. (1997). Plomo. En *Introduccion a la toxicologia ambiental* (págs. 177-196). Metepec; ECO.

Sanín, H.; et.al. (Octubre de 1998). Acumulacion de plomo en hueso y efectos en la salud. *Salud publica de mexico*, 359-368.

Saueprasearsit, P., Nuanjaraen, M., & Chinlapa, M. (2010). Biosorption of Lead (Pb) by Luffa cylindrical Fiber. *Environmental Research Journal 4 (1)*, 157-166.

SDA. (2008). *Calidad del Sistema Hidrico de Bogotá.* Bogotá D.C.

Seader, J. D., & Henley, E. J. (2006). *Separation process principles.* New Jersey: 2ª Edición, editado por Welter, J., McFadden, P., Kulesa, T., John Wiley & Sons, Inc.

Secretaría Distrital de Ambiente. (2015). *Base de datos Sectores Productivos Oficio.* Bogotá D. C.

Sen Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., & Ghosh, T. (2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management, 90*, 954-960.

Seolatto, A., Silva Filho, C. J., & Freitas Motta, D. L. (2012). Evaluation of the efficiency of biosorption of lead, cadmium and chromium by the biomass of pequi fruit skin (Caryocar brasiliense camb.). *Chemical Engineering Transactions 27*, 73-78.

Serrano Lastre, I. Y. (2004). *Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerias utilizando adsorbentes desarrollados en paises iberoamericanos.* Bucaramanga: Trabajo de pregrado de la Universidad Industrial de Santander.

Sierra Carmona, M. I., & Zárate Delgadillo, A. F. (2008). *Determinación de la concentración letal media (CL 50-48) del plomo y la plata en los vertimientos de una industria galvánica, mediante ensayos toxicológicos sobre Daphnia magna.* Bogotá D. C.: Tesis de Pregrado de la Universidad de la Salle.

Sigel, A., Sigel, H., & Sigel, R. K. (2013). *Metal Ions in Life Sciences 11. Cadmium: From Toxicity to Essentiality.* Springer Science & Business Media.

Sineiro, F. (1974). Eradication and control of Gorse (Ulex europaeus L). *Agric. Sci. Massey Universiity. New Sealand*, 115 pp.

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Second Edition.* San Diego, California: Academic Press.

Sociedad Nacional de Mineria Petroleo y Energia. (2012). *Informe Quincenal de la snmpe.* Lima . Obtenido de http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/23plomo.pdf

Solidum, J. N. (2013). Peel Wastes of Ananas comosus (L.) Merr., Sandoricum koetjape Merr., Citrus nobilis Lour. as Lead and Cadmium Biosorbent in Manila Tap Water. *Journal of Environmental Science and Management 16 (2)*, 28-35.

Soto, C., Gutiérrez, S., Rey León, A., & González Rojas, E. (2010). Biotransformación de Metales Pesados presentes en Lodos Ribereños de los Ríos Bogotá y Tunjuelo. *NOVA - Publicación Ciencias Biomédicas Vol 8. No. 14*, 121-240.

Subba Rao, D., Alpitha Suhasini, J., & Venkateswarlu, P. (2012). Experimental and Theoretical Studies on Biosorption of Lead by Erythrina Variegata Orientalis Leaf Powder. *The IUP Journal of Chemical Engineering, Vol. III, No. 4*, 40-65.

Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology 99*, 6017-6027.

Sulaymon, A. H., Mohammed, A. A., & Al-Musawi, T. J. (2014). Biosorption of Cadmium Ions onto Garden Grass. *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN) Vol. 04, Issue 01*, 16-25.

Suresh Gupta, B. V. (2010). Experimental Investigations and Theoretical Modeling Aspects in Column Studies for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Activated Tamarind Seeds. *Journal of Water Resource and Protection Vol. 2 No. 8*, 706-715.

Suresh, C., Kumar Reddy, D. H., Harinath, Y., Naik, B. R., Seshaiah, K., & Ramana Reddy, A. V. (2014). Development of Wood Apple Shell (Feronia acidissima) Powder Biosorbent and Its Application for the Removal of Cd(II) from Aqueous Solution. *The Scientific World Journal*, 8.

Surisetty, V. R., Kozinski, J., & Nageswara, L. R. (2013). Biosorption of Lead Ions from Aqueous Solution Using Ficus benghalensis L. *Journal of Engineering*, 1-8.

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Ho, Y.-S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinus sylvestris sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials B123*, 135–144.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewaster Engineering: Treatment and Reuse.* New York: Metcalf & Eddy, Inc., 4ª edición, McGraw-Hill.

Tejada, C., Villabona, Á., & Ruiz, V. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*, 11-21.

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, & Wilfredo, M. (2014). Biosorción de Cromo (VI) en aguas usando material lignocelulósico modificado. *Educación en Ingeniería Vol 9, N° 17*, 86-97.

Ubilus, J. (2003). *Estudio sobre la Presencia del plomo en el medio ambiente.* Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Universidad de los Andes. (2009). *Concentraciones de Referencia para los Vertimientos Industriales Realizados a la Red de Alcantarillado y de los Vertimientos Industriales y Domésticos Efectuados a Cuerpos de Agua de la Ciudad de Bogotá. Primer Informe.* Bogotá.

Uzunosmanoglu, O., Uyanik, A., & Engin, M. S. (2011). The removal of Cadmium (II), cooper (II) and lead (II) from aqueous solutions by olive tree prunning waste. *Fresenius Environmental Bulletin Volumne 20 - No. 12*, 3135-3140.

Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1988). *Téncicas Analíticas de Separación.* Barcelona: Editorial Reverté, S. A.

Valdivia, M. (2005). Intoxicacion por PLomo. *Soc. Per. Med. Inter*, 22-27.

Valencia Ríos, J. S., & Castellar Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.° 66*, 141-158.

Vallejo Figueroa, K. D. (2008). *Estudio de la adsorción de Cd (II) y Pb (II), usando como adsorbente la Ulva lactuca (Lechuga de mar).* Cumaná: Trabajo de grado de la Universidad de Oriente.

Veneu, D. M., Torem, M. L., & Pino, G. a. (2013). Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a Streptomyces lunalinharesii strain. *Miner Eng 48*, 44 - 50.

Vilar Fernández, J. M. (2006). *Modelos Estadísticos Aplicados.* Coruña: Publicaciones de la Universidad da Coruña.

Villada-Villada, Y. A., Hornaza-Anaguano, A., & Casis, N. (2014). Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado. *Tecno Lógicas, vol. 17, no. 33*, 43-54.

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).* Lima: Tesis de pregrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy 59*, 203-216.

Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 179-190.

Volesky, B., & Holan, Z. (1995). Biosorpcion of heavy Metals . *Biotechnol*, 235-250.

Volesky, B., & Naja, G. (2010). Biosorption technology: starting up an enterprise. *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation 6 (6)*, 196-211.

Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (2009). *Heavy Metals in the Environment.* Boca Raton: Taylor & Francis Group.

Weber, W. J. (2003). *Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos.* Barcelona: Editorial Reverté, S. A.

Wright, J. (2003). *Environmental Chemistry.* Hardcover.

Yagnentkovsky, N. (2011). *Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados.* Tesis doctoral de la Universidad NAcional de la Plata.

Yoonaiwong, W., Kaewsarn, P., & Reanprayoon, P. (2011). Biosorption of lead and cadmium ions by non-living aquatic macrophyte, Utricularia aurea. *Sustain. Environ.*, 369-374.

Zambrano García, Á. (2006). *Estudio de las Emisiones de la Zona Industrial de Tula y su Impacto en la Calidad del Aire Regional.* Instituto Mexicano del Petróleo.

Zorrilla Domenichi, M. (2011). Estado del Arte sobre la Presencia de Metales pesados en Tejidos y Agallas de Peces. Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia.