



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

“Maestría en Toxicología Industrial y Ambiental”

**“Determinación toxicológica y biosorción de aluminio en aguas
residuales de la industria cerámica”**

**Tesis previa a la obtención del título de Magister en toxicología
industrial y ambiental**

DIRECTORA: Luisa Mayra Vera Cabezas, Ph.D.

C.I. 0151512225

AUTOR: Ing. Quim. Andrés Sebastián Bermeo Chiriboga

C.I. 0104775549

CUENCA, ECUADOR

2018



RESUMEN

En esta investigación se presenta la alternativa de remoción de aluminio con bagazo de caña y la toxicidad generada sobre dos biomodelos como son la *Lactuca sativa* y la *Artemia salina*. Se encontró una remoción de 48 % de aluminio utilizando como biosorbente el bagazo de caña transcurrido los primeros 20 minutos de experimentación; de la modelación matemática se obtuvo que el modelo de Yoon Nelson es el que mejor reproduce la curva de ruptura experimental.

Para la evaluación de la toxicidad se utilizó la semilla de *Lactuca sativa*, presentando un porcentaje de germinación del 98%. Las semillas fueron expuestas a diferentes concentraciones que fueron comparadas con un blanco de agua destilada. Para el blanco el porcentaje de germinación fue del 100% mientras que para el resto de concentraciones existió estimulación del crecimiento. Con la concentración máxima muestreada de 377.85 mg/L se obtuvo estimulación en el crecimiento de radícula e hipocotilo por el orden del 200%. La *Artemia salina* presentó una mortalidad del 82.35% de individuos en estudio.

Estos resultados indican que el aluminio puede producir estimulación del crecimiento del hipocotilo y de la radícula de las semillas de *Lactuca sativa* y la mortalidad de los individuos de *Artemia salina*.

PALABRAS CLAVES: BIOSORCIÓN, ALUMINIO, AGUA RESIDUAL, CERÁMICA



ABSTRACT

The study is to show the alternative of removing aluminum and the toxicity generated in two biomodels such as *Lactuca Sativa* and *Artemia Salina* using sugarcane husks. It founded a 48% aluminum remotion using sugarcane husks as biosorbent after the first 20 minutes of experimentation; about mathematical modeling it shows that the Yoon Nelson model is the best alternative to reproduce the curve of experimental rupture.

To evaluate the toxicity was used *Lactuca Sativa* seed showing a 98% germination percentage. The seeds were exposed to a different concentration that were compared with a target of distilled water. For the target the germination percentage was of 100% meanwhile for the rest of the concentrations there was an estimation in the growing.

With the maximum concentration tested of 377.85 mg/L, it gets the estimation in the growing of radicle and hipocotyl by 200%. *Artemia Salina* showed a 82.35% percentage of the sample in the study.

These results shows that aluminum can produce estimation of hipocotyl and *Lactuca sativa* radicle seeds by making them growing, and the mortality of the sample of *Artemia Salina*.

Key words: biosorption, aluminum, residual water, ceramic.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
TABLA DE CONTENIDO.....	3
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE ANEXOS.....	8
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL	9
CLÁUSULA DE LICENCIA Y AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL	10
AGRADECIMIENTOS	11
DEDICATORIA.....	12
ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA.....	13
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	14
HIPÓTESIS GENERAL Y ESPECÍFICAS	16
OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS.....	17
CAPITULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Agua residual.....	18
2.1.1 Clasificación de las aguas residuales.....	18
2.1.2 Criterios a considerar en un proceso industrial que genera desechos líquidos.....	18
2.1.3 Caracterización de aguas residuales industriales.....	19
2.2 La cerámica.....	20
2.2.1 La industria cerámica local.....	20
2.2.2 Proceso de fabricación de la cerámica.....	20
2.2.3 El agua y la industria cerámica.....	23
2.2.3.1 Agua como materia prima en la industria cerámica.....	23
2.2.3.2 Agua en la limpieza de instalaciones y equipos de la industria cerámica....	23
2.2.4 Procesos que generan agua residual en la industria cerámica.....	23
2.2.5 Sistemas de tratamiento de agua residual en la industria cerámica.....	27



2.2.6 Alternativas para la reducción del agua residual.....	27
2.3 Metales en el ecosistema.....	29
2.3.1 El aluminio.....	30
2.3.1.1 El aluminio en las especies acuáticas.....	30
2.3.1.2 El aluminio en el suelo.....	31
2.3.1.3 El aluminio en el ser humano.....	31
2.4 Biosorción.....	32
2.4.1 Ventajas y desventajas de la biosorción.....	32
2.4.2 Biosorbentes utilizados en la remoción de metales pesados.....	33
2.4.3 Biosorción en sistema continuo	34
2.4.3.1 Funcionamiento de un sistema continuo de lecho fijo.....	35
2.4.3.2 Comportamiento dinámico de la columna.....	35
2.4.4 Mecanismos de biosorción.....	36
2.4.5 Modelación matemática del comportamiento de biosorción en una columna de lecho fijo.....	37
2.4.6 Modelo de Thomas.....	37
2.4.7 Modelo de Dosis respuesta.....	38
2.4.8 Modelo de Yoon- Nelson.....	39
2.5 Ecotoxicología.....	39
2.5.1 Bio ensayos.....	40
2.5.2 Tipos de bio ensayos.....	41
2.5.3 Selección de especies de prueba.....	41
2.5.3.1 Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga <i>Lactuca sativa</i>	41
2.5.3.2 Ensayo de toxicidad aguda en crustáceos de aguas salobres y saladas <i>Artemia salina</i>	42
CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
3.1 Muestreo de agua residual industrial.....	43
3.1.1 Muestreo de efluentes.....	43
3.2 Metodología para pruebas de biosorción.....	45
3.2.1 Preparación de biosorbente.....	45
3.2.2 Caracterización del biosorbente de bagazo de caña.....	47
3.2.2.1 Determinación de propiedades físicas.....	47



3.2.2.2 Determinación de propiedades químicas.....	48
3.2.3 Pruebas de biosorción en columna o lecho fijo.....	49
3.2.3.1 Estudio hidrodinámico de la columna.....	51
3.2.3.2 Estudio de remoción de aluminio.....	51
3.2.3.3 Curva de ruptura.....	51
3.2.3.4 Variables del proceso de biosorción.....	52
3.2.3.4.1 Volumen del efluente.....	52
3.2.3.4.2 Capacidad máxima de columna.....	52
3.2.3.4.3 Capacidad de adsorción del biosorbente de bagazo de caña.....	52
3.2.3.4.4 Cantidad total de aluminio que pasa por la columna de lecho fijo.....	53
3.2.3.4.5 Porcentaje de metal retenido en la biosorción.....	53
3.2.4 Modelación matemática.....	53
3.2.4.1 Modelo de Thomas.....	53
3.2.4.2 Modelo de Dosis Respuesta.....	53
3.2.4.3 Modelo de Yoon-Nelson.....	54
3.3 Metodología para pruebas de ecotoxicología.....	54
3.3.1 Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga <i>Lactuca sativa</i>	54
3.3.2 Ensayo de toxicidad aguda en crustáceo de aguas salobres y saladas <i>Artemia salina</i>	57
CAPITULO IV: RESULTADOS.....	61
4.1 Resultados del muestreo de agua residual de la industria cerámica.....	61
4.2 Resultado de la caracterización del biosorbente de bagazo de caña.....	62
4.2.1 Resultados de las propiedades físicas del biosorbente.....	62
4.2.2 Resultado de las propiedades químicas del biosorbente.....	63
4.2.3 Estudio hidrodinámico de la columna.....	67
4.2.4 Remoción de aluminio con biosorbente de bagazo de caña.....	68
4.2.5 Curva de ruptura.....	68
4.2.6 Modelación matemática.....	70
4.2.6.1 Modelación en función del tiempo.....	70
4.2.6.2 Modelo de Yoon Nelson.....	70
4.2.6.3 Modelo de Thomas.....	71
4.2.6.4 Modelo de Dosis Respuesta.....	72
4.2.6.5 Modelación en función del volumen.....	74



4.2.6.6 Modelo de Thomas.....	74
4.2.6.7 Modelo de Dosis Respuesta.....	75
4.3 Resultado de ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga <i>Lactuca sativa</i>	77
4.3.1 Resultado de elongación de la radícula de la semilla de <i>Lactuca sativa</i>	78
4.3.2 Resultado de elongación del hipocotilo de la semilla de <i>Lactuca sativa</i>	79
4.4 Resultado de mortalidad de <i>Artemia salina</i> expuesta a diferentes concentraciones de aluminio.....	80
CAPITULO V: DISCUSION.....	82
5.1 Remoción de aluminio utilizando bagazo de caña como biosorbente.....	82
5.2 Estudio hidrodinámico de la columna.....	82
5.3 Remoción de aluminio.....	82
5.4 Ajuste de datos con modelos matemáticos.....	83
5.5 Mortalidad de <i>Artemia salina</i>	83
5.6 Inhibición/estimulación de crecimiento de radícula e hipocotilo.....	83
CAPITULO VI: CONCLUSIONES.....	85
RECOMENDACIONES.....	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
ANEXOS.....	96



LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Metales prioritarios en agua.....	30
Tabla 2 Residuos agrícolas utilizados en la remoción de metales pesados en agua residual.....	34
Tabla 3 Condiciones de operación de la columna.....	51
Tabla 4 Resultado de la concentración de aluminio en los efluentes de las industrias cerámicas en Cuenca.....	61
Tabla 5 Resultado de la concentración de aluminio muestreada en el efluente de una industria cerámica de la localidad.....	61
Tabla 6 Resultado de la densidad real para el biosorbente de bagazo de caña	62
Tabla 7 Resultado de la densidad aparente para el biosorbente de bagazo de caña.....	62
Tabla 8 Resultado de la porosidad para el biosorbente de bagazo de caña	63
Tabla 9 Cuadro resumen de propiedades físicas del biosorbente de bagazo de caña.....	63
Tabla 10. Resultado del infrarrojo para encontrar grupos funcionales para el biosorbente de bagazo de caña.....	64
Tabla 11. Valores de pH inicial y pH final para encontrar el Punto de Carga Cero del biosorbente de bagazo de caña.....	64
Tabla 12 Volúmenes equivalentes para determinación de sitios ácidos y básicos del biosorbente de bagazo de caña.....	66
Tabla 13 Cuantificación de grupos ácidos-básicos del biosorbente de bagazo de caña.....	66
Tabla 14 Cuadro resumen de propiedades químicas del biosorbente de bagazo de caña.....	67
Tabla 15 Parámetros de estudio hidrodinámico de la columna para proceso de biosorción.....	67
Tabla 16 Remoción de aluminio (Al) en el proceso de biosorción con bagazo de caña como biosorbente.....	68
Tabla 17 Resultados obtenidos del proceso de biosorción con bagazo de caña como biosorbente.....	69
Tabla 18 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de aluminio.....	73
Tabla 19 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de aluminio.....	76
Tabla 20 Porcentaje de germinación de semillas de <i>Lactuca sativa</i> evaluada a diferentes concentraciones de aluminio (Al).....	77
Tabla 21 Porcentaje de inhibición/estimulación de la radícula de semillas de <i>Lactuca sativa</i> evaluadas a diferentes concentraciones de aluminio (Al).....	78
Tabla 22 Porcentaje estimulación del hipocotilo de semillas de <i>Lactuca sativa</i> evaluadas a diferentes concentraciones de aluminio (Al).....	79
Tabla 23: Porcentaje de mortalidad de <i>Artemia salina</i> a diferentes concentraciones de aluminio (Al).....	80



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fabricación de la cerámica	22
Figura 2 Molienda de pastas.....	24
Figura 3 Lavado de área de molienda de esmaltes	25
Figura 4 Lavado de atomizadores.....	25
Figura 5 Lavado de la línea de esmaltado.....	26
Figura 6 Generación de agua residual en la industria cerámica.....	26
Figura 7 Curva de ruptura de carbón activado.....	36
Figura 8 Muestreo en la cisterna de almacenamiento de efluentes.....	45
Figura 9 Almacenamiento de muestras recolectadas.....	45
Figura 10 Molienda de caña de azúcar.....	46
Figura 11 Bagazo de caña.....	46
Figura 12 Columna con bagazo de caña.....	50
Figura 13 Recolección de muestras en proceso de biosorción.....	50
Figura 14 Materiales y organismos utilizados en la prueba con <i>Lactuca sativa</i>	55
Figura 15 Semillas de <i>Lactuca sativa</i> al inicio y fin del ensayo.....	57
Figura 16 Materiales utilizados para prueba de <i>Artemia salina</i>	58
Figura 17 Estados de <i>Artemia salina</i>	59
Figura 18 Aireación de nauplios de <i>Artemia salina</i>	59
Figura 19. Conteo de nauplios de <i>Artemia salina</i>	60
Figura 20 Determinación del punto de carga cero.....	65
Figura 21 Curva de titulación ácido.....	65
Figura 22. Curva de titulación base.....	66
Figura 23. Influencia del tiempo de contacto en relación al tiempo y porcentaje de remoción.....	68
Figura 24. Curva de ruptura de aluminio.....	69
Figura 25 Modelo de Yoon Nelson lineal.....	70
Figura 26 Ajuste al modelo de Yoon Nelson.....	71
Figura 27 Modelo de Thomas Lineal.....	71
Figura 28 Ajuste al modelo de Thomas.....	72
Figura 29 Modelo de Dosis Respuesta Lineal.....	72
Figura 30 Ajuste al modelo de Dosis Respuesta.....	73
Figura 31 Modelo de Thomas lineal.....	74
Figura 32. Ajuste al modelo de Thomas.....	75
Figura 33 Modelo Dosis Respuesta lineal.....	75
Figura 34 Ajuste al modelo de Dosis Respuesta lineal.....	76
Figura 35 Porcentaje de germinación de semillas de <i>Lactuca sativa</i>	77
Figura 36. Estimulación de la radícula de la semilla de <i>Lactuca sativa</i>	78
Figura 37 Inhibición/germinación del hipocotilo de la semilla de <i>Lactuca sativa</i>	79
Figura 38 Mortalidad de la <i>Artemia salina</i>	81

LISTA DE ANEXOS

- Anexo 1 Resultados de laboratorio
- Anexo 2 Fotografías



Cláusula de Propiedad Intelectual

Andrés Sebastián Bermeo Chiriboga, autor del trabajo de titulación "Determinación toxicológica y biosorción de aluminio en aguas residuales de la industria cerámica", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 22 de junio de 2018



Andrés Sebastián Bermeo Chiriboga
C.I. 0104775549



**Cláusula de licencia de autorización para la publicación
en el repositorio institucional**

Andrés Sebastián Bermeo Chiriboga, en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “Determinación toxicológica y biosorción de aluminio en aguas residuales de la industria cerámica”, de conformidad con el Art. 14 del CODIGO ORGANICO DE LA ECONOMIA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACION, reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra con fines académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 22 de junio de 2018

Andrés Sebastián Bermeo Chiriboga

C.I. 0104775549



AGRADECIMIENTOS

En este espacio quiero agradecer a las personas que me apoyaron y estuvieron siempre pendientes de mi constante aprendizaje. La familia, pilar fundamental de mi desarrollo quienes con amor han sabido sostenerme y han sabido estar presentes en cada momento de mi vida para brindarme un consejo y refugio oportuno.

A mi maestra y directora de tesis quien con paciencia y esmero ha sabido brindarme el acompañamiento necesario en el desarrollo de esta investigación.



DEDICATORIA

Más allá de una dedicatoria quiero dirigir este pequeño fragmento a las personas que sueñan despiertas, a los locos y desadaptados que piensan que existe un mundo mejor; que piensan que los conocimientos sumados a una buena actitud pueden cambiar la realidad. Estoy convencido que la gota de agua no penetra en la piedra por la fuerza sino por la constancia, es por ello que insto a quien lea este párrafo a que no pierda la chispa, su esencia, que crea en el valor de las personas, que aprendamos a ver lo bonito de la vida en las pequeñas cosas del día a día, que sigan sus corazonadas, pues solamente cada uno de nosotros sabemos a dónde queremos llegar y lo que nos hace realmente felices.

Quiero finalizar esta idea recordando una frase: Vivir la vida, el hoy, como si fuera el último día.



ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

OMS: Organización Mundial de la Salud.

ETAPA: Empresa Agua Potable y Alcantarillado

TULAS: Texto Unificado de Legislación Ambiental

Al: Aluminio

Q: Flujo que circula por la columna (mL/min).

t total: Tiempo total o tiempo de saturación (min).

Vef: Volumen de efluente (mL).

q total: Capacidad de adsorción de la columna (mg).

C_o = Concentración inicial de aluminio (mg/L).

m total: Cantidad total de aluminio que atraviesa por la columna (mg).

q_o: Capacidad de biosorción (mg/g).

m_b: Masa del biosorbente en la columna (g).

t_{10%}: Tiempo cuando la concentración del efluente alcance el 10% de la concentración inicial (min).

CL₅₀ = Concentración que produce mortalidad en el 50% de la población

mg/L: miligramos /Litro



CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Informes de la UNESCO estiman que más de mil millones de puestos de trabajo, que representan alrededor del 40% de la población económica activa mundial, dependen del agua. Dichos trabajos se encuentran distribuidos entre la agricultura, silvicultura, pesca continental, minería y extracción de recursos, generación de energía y suministro de agua y saneamiento, así como en varias industrias manufactureras y de transformación, incluyendo sectores como alimentario, farmacéutico, textil, madera, papel, caucho, plástico, metal y construcción.

Según el primer informe de Naciones Unidas (Naciones Unidas, Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo, Agua para todos, Agua para la vida, 2003) indica que el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados está destinado a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. Se estima que para el año 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km³/ año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³/año. Siendo el sector de la producción quien más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, es así que, en países en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se descargan a cuerpos de agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. En el informe de las Naciones Unidas, sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo; Agua y Empleo, 2016, se ha pronosticado que para el año 2050 la industria manufacturera por sí sola podría incrementar el consumo de agua en un 400%. A medida que avanza la tecnología, la industria va tomando conciencia del tratamiento que debe darse para su vertido y tratar de reutilizarla en la misma industria para contaminar menos.

En el caso local, el agua residual de la ciudad de Cuenca es tratada mediante procesos biológicos con el objetivo de devolver al río Cuenca un agua que cumpla con las normativas nacionales y locales vigentes. Las descargas de efluentes de origen industrial son objeto de regulaciones ambientales que se encuentran bajo normativas legales tales como el Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS) y la Ordenanza de Administración, Regulación y Tarifas para el Uso de los Servicios de Alcantarillado del Cantón Cuenca en lo Relativo al Control de la Contaminación.



En base a la caracterización de agua residual de tipo doméstico e industrial que ingresa a la planta de tratamiento de agua residual en la ciudad de Cuenca, se han observado altos niveles de concentración de aluminio (Al), siendo mayor al límite máximo permisible de las normativas. La industria cerámica genera volúmenes de agua residual con aporte significativo de aluminio, convirtiéndose en un problema por la toxicidad que puede producir sobre organismos acuáticos. En este trabajo se han planteado como objetivos generales la determinación de la concentración de aluminio en aguas residuales a la salida de la industria, el efecto toxicológico del aluminio sobre dos biomodelos de estudio y evaluar la remoción del aluminio utilizando el proceso de biosorción en columnas con bagazo de caña como adsorbente.



HIPÓTESIS GENERAL Y ESPECÍFICAS

Hipótesis general 1

- La concentración de aluminio (Al) en los efluentes de la industria cerámica en Cuenca podría ser mayor a la concentración permisible para la descarga al alcantarillado público (5 mg/L)

Hipótesis específica

- La concentración de aluminio (Al) promedio en los efluentes de la industria cerámica en Cuenca podría ser mayor a lo recomendado a la concentración permisible para la descarga al alcantarillado público (5 mg/L)

Hipótesis general 2

- Los efluentes de la industria cerámica de Cuenca afectarían de manera negativa a dos biomodelos de estudio.

Hipótesis específicas

- Los individuos de *Artemia salina* expuestos a los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tendrían mayor porcentaje de mortalidad que los individuos no expuestos.
- Las semillas de *Lactuca sativa* expuestas a los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tendrían menor porcentaje de germinación y menor longitud de hipocotilo y de raíz que las semillas no expuestas a los efluentes.

Hipótesis general 3

- Los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tratados con biosorbente de bagazo de caña tendrían menor concentración de aluminio (Al) que los efluentes no tratados.

Hipótesis específica 3

- La concentración de aluminio (Al) en los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tratada con biosorbente de bagazo de caña sería menor que la concentración de efluentes no tratados.



OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS

Objetivo general 1

- Determinar la concentración de aluminio (Al) en los efluentes de la industria cerámica en Cuenca

Objetivo específico

- Determinar la concentración de aluminio (Al) en muestras compuestas tomadas en tres colectores de los efluentes de la industria cerámica

Objetivo general 2

- Determinar el efecto toxicológico de los efluentes de la industria cerámica de Cuenca sobre dos biomodelos de estudio.

Objetivo específico

- Determinar los porcentajes de mortalidad de individuos de *Artemia salina* expuestos y no expuestos a los efluentes de la industria cerámica de Cuenca.

Objetivo específico

- Determinar el porcentaje de germinación y la longitud del hipocotilo y raíz de semillas de *Lactuca sativa* expuestas y no expuestas a los efluentes de la industria cerámica de Cuenca.

Objetivo general 3

- Realizar pruebas de remoción de aluminio (Al) en los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tratados y no tratados con biosorbente de bagazo de caña.

Objetivo específico

- Determinar la concentración de aluminio (Al) en los efluentes de la industria cerámica de Cuenca tratada con biosorbente de bagazo de caña.



CAPITULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agua residual

Según la normativa en el “Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria” (TULAS), el agua residual es un agua de composición variada proveniente de uso doméstico, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de otra índole, sea público o privado y que por tal motivo haya sufrido degradación en su calidad original.

El manejo y buena gestión de las aguas residuales se encuentran enmarcadas en las leyes y normativas ambientales que pertenecen al estado como el Ministerio de Ambiente y a la parte local como municipalidades o gobiernos autónomos descentralizados.

2.1.1 Clasificación de las aguas residuales

De acuerdo a la Ordenanza que Regula el Uso de Servicios de Alcantarillado del Cantón Cuenca, existe la siguiente clasificación:

- a) Doméstica: agua proveniente de las viviendas o residencias.
- b) Comercial: agua proveniente de aguas lluvias y/o residenciales provenientes de locales utilizados para fines comerciales.
- c) Industrial Ordinario: Es el agua proveniente de locales industriales, residuos que dada su naturaleza y caudal no producen contaminación diferente que las aguas residuales domesticas normales, no alteran sus características, ni interfieren con el normal mantenimiento y operación del sistema, así como tampoco producirían perturbaciones en la estación depuradora de aguas servidas.
- d) Industrial Especial: Es un agua proveniente de locales industriales y que por sus características o caudales presentan índices de contaminación mayores a los fijados en la normativa, requiriendo de un tratamiento previo antes de su aceptación en el sistema público de alcantarillado.

2.1.2 Criterios a considerar en un proceso industrial que genera desechos líquidos

A continuación, se presentan los criterios a considerar en los procesos industriales en cuanto a sus residuales líquidos (ETAPA, 2016):

- a) Proceso: analizar el proceso o actividad a realizar por la industria, incluyendo materias primas, combustibles, etc. Cuando aire y agua forman parte de un



proceso industrial se debe tener en cuenta su pureza o concentración una vez que hayan sido utilizados.

- b) Manejo de desechos: hacer énfasis sobre las materias primas que se van a utilizar en el proceso y la capacidad que puede tener un ecosistema para asimilarlo.
- c) Recursos naturales: tener en cuenta el agotamiento natural que sufre la tierra después de un uso prolongado de tiempo.
- d) Aspectos sociales: tener en cuenta los impactos a la comunidad y al entorno del lugar donde se encuentra emplazada la industria.
- e) Operación y Control: monitorear con frecuencia el proceso en su totalidad, desde su inicio hasta su final con el objetivo de evitar desperdicios que puedan generar inconvenientes a futuro con su disposición final.
- f) Disposición Final: realizar un estudio sobre materias primas y procesos a fin de determinar los principales contaminantes de proceso y su tratamiento final.
- g) Efectos en la Salud: Condiciones de salud óptimas, tanto para colaboradores y comunidad deben ser cuidados minuciosamente por la industria a fin de evitar problemas a la salud humana y ecosistema.

2.1.3 Caracterización de aguas residuales industriales

La caracterización, cantidad y tipo de contaminantes que se generan en los procesos industriales radican su origen en la determinación de un correcto protocolo de análisis del proceso industrial, balance de materiales y selección de parámetros intrínsecos al proceso industrial. Las aguas residuales industriales provenientes de diversos procesos químicos presentan diferentes características pudiendo ser desde alcalinos, ácidos, tóxicos, etc: su composición refleja el tipo de materias primas utilizadas dentro del proceso industrial.

Los pasos para caracterizar un agua residual industrial son los siguientes (Descargas Industriales, 2016):

- a) Planeación: la descripción detallada de las actividades a realizar a fin de llevar a cabo la caracterización del agua residual.
- b) Análisis del proceso industrial: consiste en identificar materias primas utilizadas en proceso, cantidad de agua recirculada, productos finales, tipos de desecho y frecuencias de descarga.



- c) Diagramas de flujo: sirve para identificar el proceso de producción, es decir, productos iniciales y finales, red de alcantarillado, cantidad y calidad de las descargas.
- d) Plano de alcantarillado: sirve para identificar los alcantarillados de agua residual doméstica, industrial lluvia o combinada.
- e) Parámetros a determinar en las aguas residuales industriales: permite conocer el tipo de contaminante presente en el efluente.

2.2 La cerámica

En rasgos generales, el arte de la elaboración de la cerámica fue desarrollado en Asia Menor hace más de 6000 años. Según Nesse (2003) algunos compuestos de aluminio (Al) fueron utilizados extensamente en Egipto y Babilonia desde 2000 años A.C en tintes vegetales y con propósitos medicinales.

2.2.1 La industria cerámica local

La provincia del Azuay es considerada un foco de desarrollo para el sector de la construcción en lo relacionado a la producción de cerámica. La ciudad de Cuenca es la más importante productora pues cuenta con industrias que ofertan una cartera de productos que van desde recubrimientos para pisos y paredes, vajillas y sanitarios entre los más importantes.

2.2.2 Proceso de fabricación de la cerámica

Los principales procesos que se realizan para la fabricación de la cerámica son los siguientes:

- a) Recepción de materias primas: En esta etapa se realiza la recepción, clasificación y control de calidad de los materiales necesarios para la elaboración de pastas y esmaltes cerámicos.
- b) Pesaje/dosificación: Los materiales almacenados son pesados en básculas según las especificaciones de producción y calidad para la elaboración de pastas y esmaltes
- c) Molienda: Mediante una banda transportadora el material pesado es trasladado hacia un molino de bolas que junto a la adición de materiales defloculantes y agua son molidos hasta alcanzar un porcentaje de humedad, densidad y viscosidad en el caso de las pastas. Para los esmaltes se procede a moler fritas,



- caolines, feldspatos y aditivos hasta alcanzar ciertos parámetros establecidos por la industria como densidad, viscosidad y residuo.
- d) Atomizado/Filtro prensado: en la localidad, el proceso de atomizado se lo realiza en las industrias dedicadas al recubrimiento de superficies. Este proceso se da por medio del intercambio de calor, donde el agua que se encuentra contenida en la suspensión (barbotina) es evaporada, convirtiéndose en un polvo atomizado con menor cantidad de humedad y granulometría. En lo referente al filtro prensado, el proceso se realiza mediante el bombeo de la barbotina a través de un conjunto de perlones que cumplen la función de separar el material sólido del agua que posee la suspensión, a fin de obtener una torta para el proceso de elaboración de vajillas.
 - e) Formación: la formación se puede dar por varias técnicas dependiendo del proceso de fabricación de cerámica. en el caso de la cerámica de recubrimiento de superficies, el proceso más utilizado es el prensado, en el que el polvo obtenido del proceso de atomización es conducido hacia un conjunto de moldes o troqueles sobre los cuales una prensa hidráulica ejerce una presión uniaxial para formar losetas de diversos tamaños y formas. En el caso de las vajillas y/o sanitarios los procesos de conformado pueden ser procesos de vertido, torneado industrial, etc.
 - f) Esmaltado: En las industrias dedicadas al recubrimiento de superficies se realiza la aplicación de engobes y esmaltes sobre la loseta, donde, dependiendo del diseño, superficie y destino final del producto se utilizan equipos tales como velos de aplicación, cabinas de dispersión, discos, entre los más conocidos en el medio. En el caso de vajillas y sanitarios, el esmaltado se realiza generalmente por inmersión de los productos en una bañera con engobe y esmalte.
 - g) Decorado: la cerámica al ser una industria que se renueva muy rápidamente en lo referente a tecnología, el proceso de decorado ha evolucionado desde técnicas manuales como serigrafía hasta técnicas digitales como máquinas que utilizan tintas cerámicas que funcionan a modo de impresoras brindando nuevos diseños y texturas para los productos cerámicos.
 - g) Cocción: En rasgos generales mediante el proceso de cocción ya sea para recubrimiento de superficies, vajillas o sanitarios, se logra sinterizar el cuerpo

cerámico, eliminar la presencia de materias orgánicas presentes en las pastas y esmaltes, sellar el cuerpo cerámico y brindar fusibilidad a los esmaltes para otorgarle al producto ciertas características. Es importante indicar que para cada tipo de proceso (piso, pared, porcelanato, vajillas, sanitarios) las temperaturas de quema son diferentes.

- h) Clasificación final: Mediante equipos electrónicos y el apoyo visual de los operadores se procede a realizar la separación de productos que poseen defectos de calidad ya sean de forma, planaridad, cambios en el matiz del producto y defectos en la superficie.

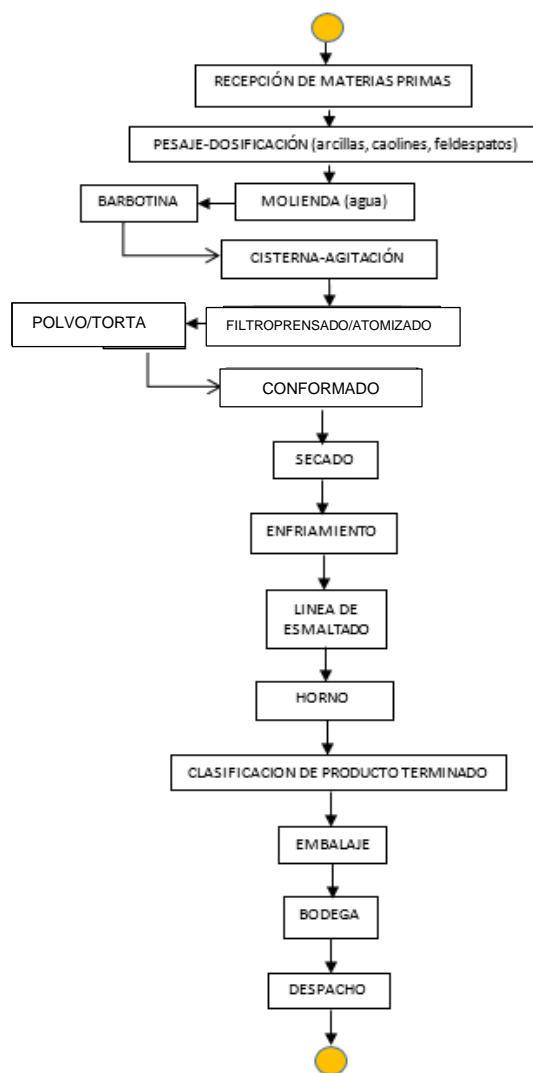


Figura 1: Fabricación de la cerámica. Fuente: El autor



2.2.3 El agua y la industria cerámica

En la mayor parte de los procesos de fabricación de cerámica el agua juega un papel muy importante, pues actúa como un auxiliar en la elaboración de pastas y esmaltes cerámicos. Es importante realizar un análisis yendo hacia atrás en el proceso de fabricación de cerámica determinando las etapas que utilizan agua y cuáles son las que generan agua residual. Generalmente el agua residual de la industria cerámica se caracteriza por la presencia de sólidos en suspensión, arcillas, restos de fritas, silicatos insolubles en general, aniones en solución como sulfatos, cloruros, fluoruros, vehículos serigráficos utilizados en las operaciones de esmaltado (Monfort et al., 2000).

2.2.3.1 Agua como materia prima en la industria cerámica

El agua se incorpora al proceso de fabricación de cerámica como un auxiliar en la elaboración de pastas y esmaltes. Las cantidades varían entre las fábricas y procesos. El agua añadida a pastas y esmaltes cerámicos puede generar aguas residuales como en el caso de las filtoprensas, pero la mayor parte de aguas residuales se generan en los lavados de equipos de molienda, lavado de líneas de esmaltado y limpieza de las instalaciones.

2.2.3.2 Agua en la limpieza de instalaciones y equipos de la industria cerámica

El agua es utilizada para la limpieza de las instalaciones, y equipos donde se trabaja directamente con las materias primas como molinos de bolas (elaboración de pastas y esmaltes), filtro prensas (obtención de tortas para elaboración de vajillas), atomizadores (pasta barbotina), líneas de esmaltado y matricería (moldes para vajillas) entre los más importantes.

2.2.4 Procesos que generan agua residual en la industria cerámica

Dentro de la fabricación de cerámica existen ciertos procesos que generan agua residual. En la mayoría de las fábricas de cerámica el agua residual procedente de lavados, enjuagues o goteos de procesos son conducidos por el alcantarillado interno de las fábricas hacia el alcantarillado público o en su defecto al río. Es importante mencionar que las fábricas cerámicas más grandes de la ciudad se dedican a la elaboración de cerámica plana (recubrimiento de pisos y paredes) y vajilla; es por ello

que en la descripción y diagrama existen ciertos procesos que difieren de otro; sin embargo, en el proceso de elaboración de cerámica se mantiene un denominador común para la elaboración de cerámica. Los procesos que generan agua residual son los siguientes:

- a) Molienda de pastas:** En la operación de molienda generalmente se utilizan molinos de bolas de alta alúmina, que sirven para reducir de tamaño de partícula de las materias primas tales como arcillas, feldespatos y defloculantes. En esta operación se adiciona agua y dependiendo de las especificaciones de calidad y producción se obtiene una suspensión denominada barbotina que es descargada hacia cisternas de almacenamiento que se encuentran en constante agitación. Cuando se realizan cambios de dosificación en las materias primas y dependiendo la dimensión volumétrica del molino se procede a realizar el lavado.



Figura 2: Molienda de pastas

Fuente: El autor

- b) Molienda de esmaltes:** Para la elaboración de engobes y esmaltes se procede a la molienda de fritas cerámicas que junto a otras materias primas y aditivos en presencia de agua forman una suspensión. Los molinos son lavados cada vez que finaliza una molienda por lo que esta es un área crítica en la generación de aguas residuales.



Figura 3: Lavado de área de molienda de esmaltes
Fuente: El autor

- c) **Lavado de atomizadores y filtro prensas:** El equipo de atomización es lavado cuando se van a realizar cambios de fórmulas para pastas cerámicas a fin de evitar que exista depósitos de material en sus paredes internas. En el caso de las filtro prensas durante el proceso existe generación de agua residual.



Figura 4: Lavado de atomizadores
Fuente: El autor

d) **Esmaltado:** las líneas de esmaltado son las secciones en las cuales se generan la mayor cantidad de aguase residuales de las industrias cerámicas. Esto se explica debido a que se necesita realizar el lavado de tanques, agitadores, bombas, bandas transportadoras y pisos pues existen derrames de engobes y esmaltes.



Figura 5: Lavado de línea de esmaltado
Fuente: El autor

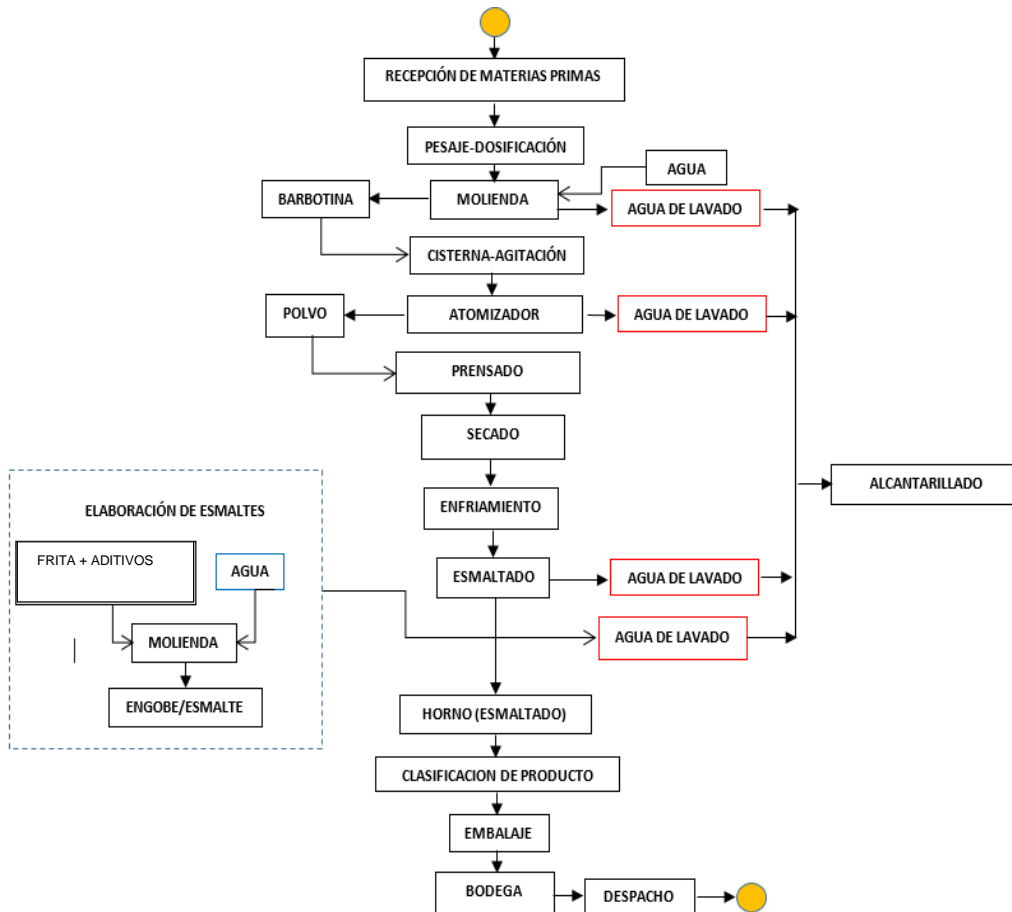


Figura 6: Generación de agua residual en la industria cerámica de recubrimiento de superficies.
Fuente: El autor



2.2.5 Sistemas de tratamiento de agua residual en la industria cerámica

La mayoría de industrias dedicadas a la fabricación de cerámica en la localidad cuentan con sistemas de pre tratamiento primarios. Es decir, en su mayoría cuentan con tamices y/o desarenadores que cumplen la función de separar partículas de mayor tamaño con el objeto de evitar que se obstruyan las redes de alcantarillado interno. Las plantas actuales no cuentan con sistemas de recirculación de agua residual, lo que genera que cada vez se utilice más agua en los procesos de elaboración de la cerámica.

2.2.6 Alternativas para la reducción del agua residual

El principal objetivo de realizar un pre tratamiento al agua residual radica en reducir la contaminación y quizás poder reutilizar el agua en el mismo proceso.

La demanda creciente de agua para uso industrial y la legislación, cada vez más estricta, en el control de la contaminación, han dado origen a un incremento constante de los costes de abastecimiento de agua para las industrias y el tratamiento de los efluentes, por ello se ha planteado la posibilidad de recircular los vertidos en el propio proceso de fabricación.

Se ha determinado para una planta industrial tipo, cantidades que se pueden recircular, así como en qué etapa del proceso se podrán recuperar. La recirculación de las aguas residuales en el propio proceso presenta problemas de diversa índole que se deben resolver adecuadamente. Pero las ventajas que ofrece el reciclado de aguas residuales son notables:

- Ahorro del consumo de agua.
- Menor cantidad de vertidos para eliminar.
- Menor costo de tratamiento de aguas.

Dado que suele ser más económico tratar el agua para recircular que para verter, pues los límites de los elementos en suspensión y/o disolución vienen fijados por la alteración que producen en la etapa receptora del reciclado y no por la Legislación que suele ser más estricta. Por todo esto, es importante conocer los requisitos cualitativos del agua utilizada a lo largo del proceso para saber el tratamiento al que deben de ser sometidas las aguas residuales antes de su posible reutilización (Enrique et al., 2000). Para alcanzar estos objetivos se ponen en práctica medidas de



optimización del proceso y se emplean sistemas de tratamiento como los que se mencionan a continuación.

Homogenización: se utilizan tanques de homogenización para obtener una composición compatible con el agua que se va a tratar y, en la medida de lo posible, para eliminar los problemas relativos a las variaciones en los componentes. El uso de tales tanques presenta mejoras en todos los tratamientos posteriores puesto que la homogeneidad que se obtiene facilita el control de las adiciones de productos, así como la compatibilidad con las instalaciones utilizadas.

- a) **Aireación:** se trata de un proceso físico que se usa a menudo en el tratamiento del agua con propósitos distintos, como la oxidación de los materiales para facilitar los posteriores procesos de floculación, oxigenación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales, eliminación de olores, etc. El equipo de aireación puede utilizar agitadores en superficie o turbinas.

Sedimentación: se refiere a la separación parcial de partículas sólidas de un líquido debida a la gravedad. Existen varios tipos de tanques de asentamiento; pueden ser rectangulares, redondos o de láminas.

Filtración: la filtración tiene como objetivo la separación de sólidos en suspensión de un líquido haciéndolo pasar por un medio poroso que retiene los sólidos y deja que el líquido fluya a través de él. Los tipos utilizados en la industria cerámica son filtros de lecho, prensas y rotatorios al vacío.

Absorción de carbón activado: este tratamiento se basa en la gran capacidad del carbono para absorber las moléculas orgánicas presentes en el agua. Se trata de un sistema muy adecuado para eliminar sustancias orgánicas no biodegradables.

Precipitación química: es un proceso para eliminar diferentes elementos disueltos por precipitación, como compuestos insolubles, mediante el uso de reactivos como la cal.

Coagulación y floculación: el propósito de este tratamiento es el de separar las suspensiones coloidales y producir aglomeraciones de partículas, p. ej. mediante el uso de alúminas o polielectrólitos y/o una combinación de cal y sales metálicas.



Intercambio de iones y ósmosis inversa: estos procesos sirven para eliminar ciertos elementos químicos tales como: boro, bario, vanadio.

Por todo esto, es importante conocer los requisitos cualitativos del agua utilizada a lo largo del proceso, a fin de conocer el tratamiento al que debe ser sometida antes de su posible tratamiento y reutilización.

2.3 Metales en el ecosistema

La problemática de contaminación ambiental por metales se da debido a actividades humanas ya sean de origen agrícola, industrial o minero que son descargados con elevadas concentraciones a cuerpos de agua sin tener tratamientos previos que puedan garantizar el cuidado del ecosistema. Las descargas industriales indebidas pueden causar desde cambios físicos, químicos hasta biológicos en los recursos hídricos debido a que son los de mayor riesgo por su utilización. La presencia de metales en agua se ha convertido en una tendencia debido a que se han vuelto materias primas o compuestos de uso generalizado en las industrias generando un inconveniente en los ecosistemas debido a su bioacumulación (Alonso et al., 2004). Algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones, a estos últimos se los ha denominado con frecuencia “metales pesados”. Los metales prioritarios, químicamente se entienden como los metales pesados cuya densidad es mayor a 5 g/cm^3 , pero la costumbre ha hecho que la connotación se emplee para aquellos que son tóxicos y que en realidad abarcan los grupos de transición y pos transición (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

**Tabla No. 1: Metales prioritarios en agua**

METALES NO PRIORITARIOS, PERO DE INTERÉS EN EL AGUA		METALES PRIORITARIOS	
Nombre	Densidad (g/m ³)	Nombre	Densidad (g/m ³)
Aluminio	2,7	Antimonio	6,62
Bario	3,5	Arsénico	5,53
Calcio	1,55	Berilio	1,85
Hierro	7,86	Cadmio	8,64
Manganeso	7,3	Cromo	6,93
Magnesio	1,74	Cobre	8,89
Potasio	0,86	Mercurio	13,6
Sodio	0,97	Níquel	8,8
Vanadio	6,1	Plomo	11,4
		Selenio	4,82
		Talio	16,6
		Zinc	7,14

Fuente: OMS&EPA, 2001

2.3.1 El Aluminio

El aluminio (Al) es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre se encuentra en el suelo, minerales, rocas ígneas y arcillas. Aunque el aluminio no es un metal pesado (densidad de 2.70 g/cm³ a 20°C) este representa aproximadamente el 8% de la superficie de la tierra. En plantas de tratamiento de agua residual y en sistemas de alcantarillado se han encontrado elevadas concentraciones de aluminio que pueden afectar a ciertas especies (Moscoso, 2014) (Reinoso, 2014). En la industria cerámica el aluminio (Al) por su naturaleza se encuentra incorporado en arcillas, caolines y feldespatos (Morales, 2012) que molidos en medio acuoso forman una suspensión denominada barbotina (Vian, 2006). La presencia de aluminio en aguas residuales cerámicas puede ocasionarse a la constitución de esmaltes, pigmentos cerámicos, y lavado de equipos e instalaciones. Su presencia en el agua es frecuente ya sea como una sal soluble, coloide o en compuestos insolubles. También puede entrar en contacto con el agua siendo resultado de tratamientos de floculación y coagulación. De acuerdo a la normativa nacional (TULAS) los niveles de aluminio que se pueden verter al alcantarillado público como fuentes de agua dulce son de 5 mg/L.

2.3.1.1 El Aluminio en las especies acuáticas

El aluminio (Al) puede ser considerado como un contaminante peligroso en los ecosistemas acuáticos por su persistencia, ya que se acumula dependiendo de las



concentraciones (Newman et al., 2007). En ciertos compartimientos acuáticos como en los peces, que al ser parte de la cadena trófica pueden convertirse en una fuente portadora de aluminio al momento de ser ingerida por el ser humano (Martínez et al., 2000). Dicha bioacumulación de aluminio en peces produce estrés oxidativo y neurotoxicidad (Fernández et al., 2012), existiendo aumento en la producción de mucosidad en las branquias y procesos respiratorios, es por ello que si las concentraciones de aluminio no se reducen el organismo podría morir. (Royset et al., 2005)

2.3.1.2 El Aluminio en el suelo

Por encima de 15% de la corteza terrestre está compuesta por Al_2O_3 , el cual es tan poco soluble en suelos neutros o alcalinos que no alcanzaría concentraciones tóxicas para los vegetales; sin embargo, con la reducción del pH del suelo se incrementa la solubilidad del aluminio hasta llegar a ocupar más de la mitad de los sitios de intercambio iónico del suelo.

Según Ma. (2000), el aluminio es el factor más limitante del crecimiento y productividad en los suelos ácidos del mundo, que abarcan más de 40% de la superficie agrícola cultivable en el mundo. Poleó (2003) plantea que los vertidos con elevadas concentraciones de aluminio en condiciones de suelos con pH ácido (4) pueden causar disminución del crecimiento de las plantas y una pobre absorción del agua y nutrientes esenciales como calcio y magnesio (Hede, 2001).

2.3.1.3 El Aluminio en el ser humano

El aluminio ha causado modificación en actividades enzimáticas incrementando la oxidación de lípidos, proteínas, ADN (García, 2009) y ha presentado una patología con características similares a la enfermedad del Alzheimer (Exley, 1996). Según estudios el Alzheimer se presenta entre el 5 % y 7 % de personas mayores a 65 años; y, cerca del 50% de la población mayor a los 85 años de edad la padecen (Abbott, 2011). El aluminio en el ser humano se relaciona con enfermedades neuropáticas como degeneración progresiva cognitiva (Exley et al., 2006) (Erazi et al., 2011), neuroquímicas tales como la demencia parkinsoniana (Guo et al., 2011); y, el envejecimiento, que junto a componentes ambientales y genéticos puede acelerar este proceso (Tomljenovic et al., 2011). A nivel cerebral el aluminio puede potenciar



eventos oxidativos e inflamatorios (Exley C, 2001) que podrían intervenir en el daño del tejido cerebral (Chopra et al., 2011).

En el sistema digestivo se comprobó que mientras mayor sea la retención de aluminio en el intestino, mayores serán los depósitos de aluminio en los glóbulos rojos de la sangre afectando al metabolismo del hierro (Marouani et al., 2007). En relación a la retención de aluminio (Al) también se han encontrado depósitos en el cerebro y daño renal (Cunat et al., 2000; Kutlubay et al., 2007; Wu et al., 2012). Así también, la osteomalacia y osteoporosis son trastornos óseos relacionados a la falta de vitamina D y exceso de aluminio (Hirota et al., 2006).

2.4 Biosorción

La biosorción se define como un proceso de concentración de sorbato mediante un biosorbente. Los compuestos químicos que se encuentran solubles en medios acuosos pueden interactuar con materiales biológicos desde dos ámbitos, se unen a la pared celular en un proceso denominado biosorción o pueden acumularse en el interior de la pared celular en un proceso denominado bioacumulación (Chojnacka, 2010).

La biosorción es similar a la adsorción convencional en columnas de intercambio iónico, siendo altamente efectiva en el tratamiento de efluentes diluidos (Orhan y col., 2006; Norton y col., 2004). El proceso se diferencia en que el material utilizado es biológico, metabólicamente inactivo, selectivo y regenerable (Gadd, 2009).

2.4.1 Ventajas y desventajas de la biosorción

El uso de biosorbentes trae consigo ventajas y desventajas desde el punto de vista ambiental, de operación y de costos.

Las ventajas que presenta la biosorción, en comparación con las técnicas convencionales son los bajos costos de la tecnología, debido al reducido costo de los biosorbentes y escasa necesidad de utilización de reactivos y consumo energético; además de presentar una elevada eficiencia de remoción en metales que se encuentran en agua a concentraciones bajas, así como la posible regeneración de una gran cantidad de biosorbentes pudiéndose utilizar en distintos ciclos de adsorción-desorción brindando la posibilidad de recuperación de metales (Tejada et al., 2014).



Es por ello que los biosorbentes al tener una baja sensibilidad se convierten en una alternativa muy útil para trabajar en esta nueva rama de la ciencia (Galán del Álamo, 2013).

Entre las desventajas es su rápida saturación disminuyendo la capacidad de retención del metal cuando los sitios activos del biosorbente se han ocupado por el adsorbato. (Tsui et al., 2006). La disposición final en el caso de saturación es otro inconveniente pues generalmente los biosorbentes luego de los procesos de biosorción llevan consigo compuestos nocivos que tendrían que ser tratados de acuerdo a su naturaleza a fin de evitar generar otro problema ambiental.

2.4.2 Biosorbentes utilizados en la remoción de metales pesados

Dentro de la revisión bibliográfica se han encontrado biomazas microbiales y biomazas muertas que generalmente se encuentran en el orden de algas, hongos, levaduras y residuos vegetales procedentes de la actividad agrícola.

Las algas se utilizan como una alternativa de biosorbente para metales pesados ya que su pared celular posee una gran cantidad de grupos funcionales carboxilos que dependen del pH que generalmente es ajustado con calcio. Ciertas plantas de agua dulce sirven para biosorber iones metálicos ya que cuentan con un mecanismo de sorción que se debe a reacciones de intercambio iónico entre iones metálicos y los intercambiadores catiónicos presentes en la superficie de la planta.

La biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae* ha resultado muy efectiva en la biosorción de iones metálicos como Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} que ha sido afectada por su pH (Yongmig & Wilkins, 1995). El quitosano (poli-D-glucosamina) es un polímero natural que se obtiene del esqueleto de crustáceos como los camarones. Su utilidad radica en las cadenas de grupos amino que sirven en la remoción de iones metálicos; la biosorción de vanadio en condiciones de pH controlado con un tamaño de partícula y concentración del ión solución ha resultado satisfactorio (Jansson & Guibal, 1996).

En la industria, los costos para el tratamiento de efluentes y la efectividad de remoción son elevados debido a que los agentes activos no se pueden recuperar para reutilizarlos, teniendo como productos finales lodos con altas concentraciones de metales lo que hace que su eliminación sea compleja (Cañizares, 2000). Es por ello



que la biosorción se convierte en una alternativa compatible mediante la utilización de biomasa procedente de residuos forestales, agrícolas, industriales y urbanos (Johnson et al., 2008).

El uso de biomasa como biosorbente se fundamenta en su selectividad para captar iones de bajas concentraciones (Zhang et al., 2006) y de enlazar o acumular contaminantes por diversos mecanismos (Baytak et al., 2005). El bagazo de caña ha presentado buenos resultados de adsorción de metales pesados como cadmio, plomo, cobre etc. (Vera et al., 2015), presentando alta porosidad en su estructura, así como grupos funcionales como celulosa, hemicelulosa y lignina lo que facilita la biosorción.

En la tabla 2 se muestran algunos de los residuos agrícolas utilizados en la biosorción de metales.

Tabla No. 2: Residuos agrícolas utilizados en la remoción de metales pesados en agua residual

METAL	BIOSORBENTE
Pb, Cd	Corteza de pino
Cr, Cd	Cáscara de nuez
Pb, Cd	Bagazo de caña
Pb, Cd	Cáscara de cacao
Pb, Cd, Cr	Residuos de té
Pb, Cd, Hg	Corteza de secuoya
Pb, Cd, Ni	Cáscara de semilla
Ni	Cáscara de almendra
Zn, Pb, Cd	Fibra de coco

Fuente: El autor

2.4.3 Biosorción en sistema continuo

El proceso más utilizado en el estudio del tratamiento de aguas residuales industriales es el de lecho fijo. Este proceso consiste de una columna que contiene en su interior un lecho de partículas de biosorbente dispuesto de tal forma que el fluido que lo atraviesa se transporta de manera descendente manteniendo una altura constante. Este proceso no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que el flujo de alimentación al sistema ingresa constantemente estableciéndose un intercambio permanente de masa entre una fase móvil (metal + efluente) y fase sólida (biosorbente



elegido). La importancia de realizar pruebas en columna de lecho fijo radica en escalar la operación para industrias con mayores caudales y concentraciones de metal. La saturación de la columna se encuentra en función de parámetros como el tiempo, espacio y tamaño de la columna (Volesky, 2011).

2.4.3.1 Funcionamiento de un sistema continuo de lecho fijo

Este sistema consiste en una columna que posee en su interior una cantidad de biosorbente que forma un lecho por el que el líquido lo atraviesa en sentido ascendente o descendente. El tamaño de partícula del biosorbente va a depender de los requerimientos tanto de la fase móvil (metal + efluente) como de la presión en el interior de la columna.

Según como la fase móvil atraviesa el lecho y entra en contacto con la biomasa los iones del metal a retirar son absorbidos generando un equilibrio dentro del sistema.

Ya transcurrido un tiempo, la biomasa se carga con los iones del metal generando una saturación de la biomasa.

2.4.3.2 Comportamiento dinámico de la columna

En los sistemas continuos de lecho fijo los perfiles de concentración del efluente en estudio varían en tiempo y espacio; es decir, el comportamiento de la columna se define por medio de los perfiles de concentración del sorbato en el efluente frente al tiempo o volumen. La curva concentración del metal en el efluente vs volumen total (o tiempo) es conocida como curva de breakthrough (BTC) o curva de ruptura que se obtiene al pasar una solución con el soluto a ser adsorbido con una concentración inicial C_i a través de un sistema continuo o de lecho fijo con un biosorbente. A medida que la solución pasa por la columna, el soluto es retenido y la concentración de soluto en el efluente es C_f . Cuando la columna llega a saturarse con el soluto, en este caso un metal, la concentración en el efluente es $C_f = C_i$ y se establece una distribución de concentraciones adentro de la columna.

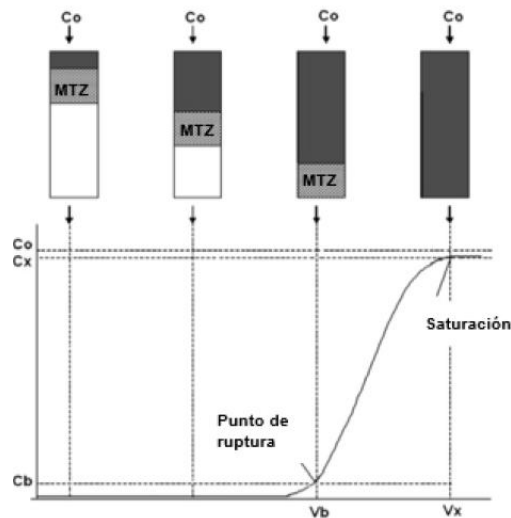


Figura 7: Curva de ruptura de carbón activado

Fuente: Sousa et al., 2010

La curva obtenida se basa en la isoterma de equilibrio y se encuentra relacionada por el transporte en la columna y el adsorbente; es decir, mientras más aguda sea la curva, más eficaz será la adsorción.

En la curva de ruptura o BTC se denomina punto de ruptura al valor máximo en la concentración del absorbible que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica. En este estudio el criterio de “tiempo de ruptura” se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del absorbible llegue al 10% de la concentración inicial (Valencia & Castellar, 2013).

Según Muñoz (2007), cuanto más ancha es la distribución de poros de biomasa, mayor es el sesgo de breakthrough (BTC) lo que indica el grado de dispersión. Así también, Galán Álamo (2013), la relación que podría tener la porosidad en la transferencia de masa afectaría la afinidad que pueda tener el adsorbato con la superficie interna del biosorbente.

2.4.4 Mecanismos de biosorción

La retención de metales se puede dar mediante los siguientes mecanismos (Kumar, 2013):

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



- b) Adsorción física:** se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
- c) Intercambio iónico:** propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
- d) Micro precipitación:** el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer a la vez más de uno de los mecanismos señalados (Tapia et al., 2011). Aunque según (Sala et al., 2010) se conoce que el principal mecanismo de biosorción es el intercambio iónico.

2.4.5 Modelación matemática del comportamiento de biosorción en una columna de lecho fijo.

Los modelos matemáticos son herramientas que ayudan a predecir el comportamiento de fenómenos que ocurren dentro de la columna de absorción. El funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción. (Bermúdez et al., 2009).

2.4.6 Modelo de Thomas

El Modelo de Thomas (Thomas, 1944) es uno de los modelos teóricos más usados para describir el funcionamiento de columna (Rozada et al., 2007). Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la sorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interface (Aksu y Gonen, 2004). Este modelo esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{th}}{Q} q_0 * m_B - C_0 * V_{ef}\right)}} \quad (1)$$

Donde:

C = concentración final de solución

C₀ = concentración inicial de solución

K_{th} = constante de velocidad del modelo de Thomas (ml/min mg)



- q_0 = capacidad de adsorción en el modelo de Thomas (mg/g)
 m_B = masa del biosorbente (g)
 V_{ef} = volumen del efluente (ml)
 Q = caudal de alimentación (ml/min)

2.4.7 Modelo de dosis respuesta

Este modelo está siendo empleado para los describir los procesos de biosorción en columnas (Senthilkumar et al., 2006). La importancia de este modelo, representaría el tiempo o volumen de líquido que circula por la columna y la respuesta estaría relacionada con la concentración de metal que permanece en disolución. Este modelo está descrito por la siguiente ecuación en función del volumen del efluente y en función del tiempo:

- a) En función del volumen del efluente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 * V_{ef}}{q_0 * m_B}\right)^\alpha} \quad (2)$$

Donde:

- C = concentración final de solución
 C_0 = concentración inicial de solución
 q_0 = capacidad de adsorción en el modelo Dosis respuesta (mg/g)
 m_B = masa del biosorbente (g)
 V_{ef} = volumen del efluente (ml)
 α = constante de dosis respuesta

- b) En función del tiempo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{Q * t}{\beta}\right)^\alpha} \quad (3)$$

Donde:

- α y β = Constantes modelo dosis respuesta (l/min)
 Q = caudal de alimentación (ml/min)
 t = tiempo (min)



2.4.8 Modelo de Yoon-Nelson

La teoría indica que este modelo representa la probabilidad de absorberse de cada molécula de adsorbato, disminuye a una velocidad proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas. Es un modelo simple que se utiliza para un sistema unicomponente.

La ecuación que representa el modelo de Yoon-Nelson, es el siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(\tau-t)K_{yn}}} \quad (4)$$

Donde:

C = concentración final de solución

C₀ = concentración inicial de solución

τ = tiempo para retener el 50% del adsorbato inicial (min)

t = tiempo de toma de muestra (min)

K_{yn} = constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson (1/min)

2.5 Ecotoxicología

La ecotoxicología es definida como: "La ciencia que estudia la polución, su origen, evolución e interacciones con las moléculas que integran dinámicamente los ecosistemas, sus acciones y efectos sobre los seres vivos que forman estos ecosistemas, con su evaluación, como determinantes de criteriología y profilaxis biológica o socioeconómica" (Sáenz Sánchez et al., 1974).

La ecotoxicología tiene como materia fundamental de estudio a la polución, sobre los sistemas bióticos en forma de toxicidad, alteración de especies, reducción de una determinada productividad, etc., puesto que no siempre un polutante se comporta como un tóxico neto, sino que puede suponer solo la creación de un nivel indeseable en un determinado ecosistema (Capo, 2003).

A cada especie o población a analizar le corresponden límites de condiciones ambientales entre las cuales los organismos pueden sobrevivir (límites máximos), crecer (intermedios) y reproducirse (límites más estrechos). En decir, mientras más estrechos sean sus límites de tolerancia, mayor será su utilidad como indicador



ecológico. Las especies bioindicadoras deben ser, en general, abundantes, muy sensibles al medio de vida, fáciles y rápidas de identificar, bien estudiadas en su ecología y ciclo biológico, y con poca movilidad (Reinoso, 2014).

2.5.1 Bio ensayos

El mundo científico y su desarrollo han hecho que desde tiempos pasados se experimente con animales en lo que ciencias de la salud se refiere. Los biomodelos son herramientas de diagnóstico que sirven para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba y bajo condiciones experimentales, específicas y controladas.

Los efectos en los biomodelos pueden ir a niveles desde estructuras subcelulares hasta organismos completos, poblaciones o comunidades, presentando desde inhibición hasta la evaluación de los organismos en caso de muerte, crecimiento, proliferación, multiplicación, cambios morfológicos, fisiológicos o histológicos (Moriarty, 1999)

La toxicidad de una sustancia para ejercer un efecto negativo sobre un organismo tendrá una relación de dependencia con la concentración, duración y frecuencia de exposición al compuesto teniendo como respuesta una prueba aguda o crónica del tóxico. Cuando se tratan de sustancias tóxicas sobre ecosistemas acuáticos se presenta el agotamiento de oxígeno, que impiden la propagación de la luz de contaminación, son resistentes a la falta total o parcial de oxígeno y baja intensidad de la luz. Algas, bacterias, protozoos, macroinvertebrados y peces son los más usados como indicadores de contaminación de recursos hídricos. Los resultados que se obtienen en los bio ensayos con el uso de biomodelos guardan relación con los organismos usados y las condiciones normadas en la prueba respectiva; las pruebas de toxicidad pueden ser definidas de acuerdo a (Castillo, 2004):

- a) Su duración: corto, mediano o largo plazo.
- b) El método utilizado para incorporar la muestra al sistema de ensayo: estático, con renovación, de flujo continuo.
- c) El propósito para el cual son utilizados: control de calidad de vertidos, evaluación de compuestos específicos, toxicidad relativa, sensibilidad relativa, etc.



2.5.2 Tipos de bio ensayos

De acuerdo a los métodos de evaluación de calidad de aguas los bio ensayos se clasifican en:

- a) Método para incorporar la muestra al ensayo: ya sea estático o de flujo continuo
- b) Propósito para el cual van a ser utilizados: como evaluación de compuestos o control en la calidad de vertidos
- c) Tiempo de duración del bioensayo:
 - a. Agudo: se presenta en un corto período de tiempo (minutos, horas, algunos días)
 - b. Crónico: Se presenta en un período largo de exposición al tóxico

2.5.3 Selección de especies de prueba

La selección de biomodelos se debe basar en los siguientes aspectos:

- Alta y constante sensibilidad a tóxicos
- Alta disponibilidad y abundancia
- Estabilidad genética y uniformidad en las poblaciones
- Representatividad de su nivel trófico
- Significado ambiental en relación con el área de estudio
- Amplia distribución e importancia comercial
- Facilidad de cultivo y adaptabilidad a las condiciones de laboratorio

No siempre deben cumplirse con todos los requerimientos señalados debido a que dependiendo a los resultados que se deseen obtener los criterios de selección pueden cambiar.

2.5.3.1 Ensayo de toxicidad aguda con *Lactuca sativa*

El bioensayo de toxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) es una prueba estática de toxicidad aguda (120 h de exposición) en la que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos de compuestos puros o de mezclas complejas en el proceso de germinación de las semillas y en el desarrollo de las plántulas durante los primeros días de crecimiento. Como puntos finales para la evaluación de los efectos fitotóxicos se determina la inhibición en la germinación y la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo. Es importante destacar que durante el periodo de germinación y los primeros días de desarrollo de la plántula ocurren numerosos



procesos fisiológicos en los que la presencia de una sustancia tóxica puede interferir alterando la supervivencia y el desarrollo normal de la planta, siendo por lo tanto una etapa de gran sensibilidad frente a factores externos adversos. Por otra parte, muchas de las reacciones y procesos involucrados son generales para la gran mayoría de las semillas, por lo que la respuesta de esta especie y los datos obtenidos a partir de la aplicación de esta prueba son en gran medida representativos de los efectos en semillas o plántulas en general. El éxito o aptitud de una plántula para establecerse en un ambiente determinado es relevante para garantizar la supervivencia de la especie. La evaluación del desarrollo de la radícula y del hipocotilo constituye indicadores representativos para determinar la capacidad de establecimiento y desarrollo de la planta (Castillo, 2004).

Es importante mencionar que si bien la *Lactuca sativa* no es una especie representativa en los ecosistemas acuáticos la información que brinda esta prueba de toxicidad proporciona datos representativos de un posible efecto del contaminante a comunidades vegetales cercanas a los márgenes de cuerpos de agua contaminados por el tóxico en estudio.

2.5.3.2 Ensayo de toxicidad aguda en crustáceo de aguas salobres y saladas (*Artemia salina*)

Este bioensayo sirve para la evaluación de aguas residuales y lixiviados de residuos como para disoluciones de sustancias. Su principal objetivo es la obtención de una curva de concentración-efecto a partir de la cual se podrán calcular la CL_{50} de la muestra.

Estas larvas han sido utilizadas como biomodelos para la determinación de CL_{50} (Persoone y Wells, 1987). Se han empleado en ecotoxicología en investigaciones de toxicidad en mezclas de químicos y muestras ambientales, productos alimenticios y farmacéuticos; además, el estudio de la transferencia trófica de contaminantes, ya que desde el punto de vista ecotoxicológico los invertebrados acuáticos juegan un papel en la transferencia de alimentos o flujo de energía dentro de la cadena alimentaria de estos ecosistemas, por lo que las alteraciones originadas por la presencia de un agente tóxico en uno de estos grupos pueden en algún grado, interferir con otros componentes interdependientes de la cadena trófica (Sánchez y Barahona, 1995). Estas larvas ofrecen buenos resultados en un período de 28 a 72 horas pudiendo dar



resultados a corto y largo plazo desde la eclosión de sus huevos a las 24 horas hasta su mortalidad a los 14 días (Libralato et al., 2016).

Es importante investigar la cantidad de aluminio que puede estar afectando al ecosistema debido a la alta concentración de estos en las aguas residuales de la industria cerámica, además de encontrar tecnologías factibles desde el punto de vista tecnológico, ambiental y económico, por lo que se presenta un estudio que dé respuesta a esta problemática.



CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio inicia con el muestreo del agua residual de la industria cerámica y su caracterización.

3.1 Muestreo de agua residual industrial

Para el muestreo se procedió a seleccionar una sola industria cerámica que cuente con una descarga de aguas residuales generadas en el lavado de los molinos, atomizadores, que según la literatura consultada y visitas técnicas realizadas son los procesos que generan la mayor cantidad de efluentes.

3.1.1 Muestreo de efluentes

De acuerdo a las características del proceso de fabricación de cerámica que incluyen: proceso de producción, materia prima utilizada, horario de trabajo y sistema de alcantarillado se procedió al muestreo de la siguiente manera:

- a) Determinación del sitio de muestreo: Las muestras fueron tomadas previa descarga de la cisterna de almacenamiento de los efluentes que se generan en el lavado de molinos y atomizadores.
- b) Tipo de muestra: Se procedió a tomar una muestra puntual, es decir, se homogeniza el líquido que se encuentra en el interior del tanque para realizar el muestreo representativo. El muestreo fue realizado en condiciones en las cuales se tenía la certeza que en el interior del tanque existían las aguas provenientes del lavado de atomizadores, molinos de pastas, molinos de esmaltes y líneas de esmaltación.



Figura 8: Muestreo en la cisterna de almacenamiento de efluentes
Fuente: El autor

- c) Conservación y traslado de la muestra: El monitoreo se realizó basándose en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169:98 Agua: Calidad del agua, muestreo, manejo y conservación de muestras y la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2176:98. Agua: Calidad del agua, muestreo, técnicas de muestreo.



Figura 9: Almacenamiento de muestras recolectadas
Fuente: El autor

3.2 Metodología para pruebas de biosorción

3.2.1 Preparación de biosorbente

El bagazo de caña se obtuvo en el Valle de Yunguilla que es una zona del austro ecuatoriano que se caracteriza por tener bastas plantaciones de la especie *Saccharum officinarum*.



Figura 10: Molienda de caña de azúcar
Fuente: El autor

Lavado de bagazo de caña: El bagazo de caña fue lavado con abundante agua hasta eliminar completamente los azúcares y cualquier material extraño.



Figura 11: Bagazo de caña recolectado. Fuente: El autor

- a) Secado: Se realiza un secado a temperatura ambiente y luego de haber eliminado parte de la humedad se introduce el bagazo de caña en una estufa con una temperatura de 60°C por un tiempo de 8 horas.



- b) Molienda: Se procede a introducir el bagazo de caña en un molino manual para reducir el tamaño de partícula. Se pasa por un tamiz N° 20 obteniéndose un diámetro de partícula 0.594 mm.

3.2.2 Caracterización del biosorbente de bagazo de caña

3.2.2.1 Determinación de propiedades físicas

a) Densidad real

Se utiliza el método del picnómetro de la siguiente manera:

- Se pesa 1 gr de biosorbente de bagazo de caña
- Se coloca el biosorbente de bagazo de caña en un picnómetro de 25 ml de capacidad
- Se pesa el picnómetro y la muestra
- Se adiciona agua destilada hasta llenado total del picnómetro
- Se pesa el picnómetro con la muestra de biosorbente de bagazo de caña y agua destilada
- Se aplica la siguiente fórmula para encontrar la densidad real del biosorbente de bagazo de caña:

$$\rho_{real} = \frac{masa_{particula}}{V_{picnómetro} - \frac{masa_{solvente}}{\rho_{solvente}}} \quad (5)$$

b) Determinación de la densidad aparente

Para la determinación de la densidad aparente del biosorbente de bagazo de caña se utilizará el método de la probeta mediante el siguiente procedimiento:

- Se pesa la una probeta vacía
- Se adiciona una cantidad conocida de biosorbente
- Se pesa la probeta con el contenido del biosorbente de bagazo de caña
- Por diferencia entre el peso vacío y lleno de la probeta se obtiene la masa del sólido
- Se divide la masa del biosorbente de bagazo de caña entre su volumen ocupado en la probeta obteniéndose la densidad aparente



c) Determinación de la porosidad

Para el caso del biosorbente de bagazo de caña, la porosidad es la capacidad de una partícula de biosorbente para almacenar fluidos siendo definida como la fracción del volumen total del biosorbente que corresponde a espacios que pueden almacenar fluidos.

Para la determinación de la porosidad se utilizará la siguiente fórmula:

$$p = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} = \frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (6)$$

Donde:

$$\rho_{aparente} = \text{densidad aparente (gr/mL)}$$

$$\rho_{real} = \text{densidad real (gr/mL)}$$

3.2.2.2 Determinación de propiedades químicas

a) Grupos funcionales

Se realiza mediante un análisis de espectrofotómetro infrarrojo, donde se pesan 2 mg de bagazo de caña que es sometido a temperatura comprendida entre 50 a 60 °C por el tiempo de 24 horas. Se elaboran pastillas de KBr con muestras trituradas en un mortero obteniéndose un espectro por transmitancia a un rango de 4000 a 450 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} (Vera et al, 2016).

b) Determinación del punto de carga cero

Se utilizará la metodología de la derivada del pH.

- Se colocará 50 ml de agua destilada en seis Erlenmeyers de capacidad de 250 ml.
- Los pH deben encontrarse en una serie de 3, 4, 5, 6, 8 y 10; para tal efecto se regula el valor de pH con HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M
- Luego se añade 0.5 gramos de biosorbente de bagazo de caña en cada Erlenmeyer
- Se colocan los Erlenmeyer en el agitador automático por un tiempo de 48 horas a 150 rpm a una temperatura ambiente de 19.5 °C y con una temperatura en el laboratorio de 17 °C.
- Luego del tiempo especificado se filtran las muestras



- Se determina el pH de cada muestra
- Se grafica el pH inicial frente al pH final para obtener el punto de carga cero
- Se traza una recta que determina el pH en el punto de carga cero

c) Determinación de sitios ácidos y básicos

Se utiliza el método de BOEHM de la siguiente manera:

- Se utilizan dos Erlenmeyer de capacidad de 125 ml donde se coloca 1 gramo de biosorbente de bagazo de caña
- Se adiciona en un Erlenmeyer 50 ml de HCl 0.1 N y en otro Erlenmeyer 50 ml de NaOH 0.1 N.
- Se deja reposar las muestras por un período de 5 días
- Luego del período indicado se procede a filtrar las muestras
- Se realiza la titulación midiendo el pH de la solución
- Se realiza el cálculo de concentración de grupos ácido-base con la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración}_{\text{ácido-base}} = \frac{\text{Concent}_{\text{titulante}} (\text{Vol}_{\text{Tot Titulante}} - \text{Vol}_{\text{punto equival}})}{\text{masa sólido}} * 10^{-3} \quad (7)$$

- De las curvas de titulación obtenidas se usa el punto medio de la recta donde se da el cambio de pH, leyéndose el volumen en el punto de equivalencia

3.2.3 Pruebas de biosorción en columna o lecho fijo

Las pruebas se realizan a escala de laboratorio con el fin de obtener las variables que pueden afectar el proceso de biosorción con bagazo de caña como biosorbente.

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se utilizó una bureta de 1.5 cm de diámetro interno, altura de 31 cm
- Se colocó gravilla con un diámetro no mayor a 2.5 mm en la parte inferior de la bureta debido a que se quiere evitar que las partículas del biosorbente del bagazo de caña sean arrastradas durante la operación de biosorción
- Se introduce el biosorbente de bagazo de caña compactándolo de manera que se eviten espacios que generen canalizaciones en el interior de la columna
- Se humecta la biomasa dando a la biomasa un flujo de alimentación descendente a través de la columna

- Se realizará una alimentación del efluente en flujo descendente con la condición de mantener una altura constante en la columna evitando una variación en el flujo a la salida del sistema de columna o lecho fijo



Figura 12: Columna con bagazo de caña
Fuente: El autor



Figura 13: Recolección de muestras en proceso de biosorción
Fuente: El autor



3.2.3.1 Estudio hidrodinámico en columna

Previo a realizar las pruebas de biosorción con bagazo de caña se debe determinar las condiciones de flujo adecuadas para la operación del sistema en columna a fin de evitar inundaciones y/o canalizaciones, así como grandes caídas de presión en el sistema.

Tabla No. 3 Condiciones de operación de columna

PARÁMETROS	VALOR
Diámetro de columna (cm)	1.50
Altura de Columna (cm)	31.00
Masa de biosorbente (g)	4.23
Tamaño de partícula (mm)	59.00
Volumen (mL)	100.00
Flujo (mL/min)	2.00

Fuente: El autor

3.2.3.2 Estudio de remoción de Aluminio

- Previo a realizar el proceso en biosorción en columna se debe realizar una sedimentación y filtración de la muestra debido a su elevada cantidad de sólidos suspendidos.
- Luego se toman muestras en períodos de tiempo de 15 minutos
- Las muestras serán analizadas mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de Aluminio

3.2.3.3 Curva de ruptura

Con las concentraciones obtenidas de la técnica de absorción atómica se procederá a graficar la curva de ruptura para el metal aluminio (Al).

Para encontrar el comportamiento óptimo de la columna se deben analizar los siguientes parámetros:



3.2.3.4 Variables del proceso de biosorción

3.2.3.4.1 Volumen de efluente

Se define al volumen del efluente como el producto del caudal que ingresa al sistema por el tiempo total que transcurre el proceso de biosorción. La siguiente fórmula indica la definición:

$$V_{efluente} = Q \times t \quad (8)$$

Donde:

$V_{efluente}$	=	volumen del efluente (ml)
Q	=	Caudal que atraviesa la columna
t	=	Tiempo total que transcurre la biosorción (min)

3.2.3.4.2 Capacidad máxima de columna

La cantidad de aluminio (Al) retenido en el biosorbente de bagazo de caña para una determinada concentración de metal en el efluente se la calcula de la siguiente manera:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_R dt \quad (9)$$

Donde:

C_R	=	concentración del metal retenido (mg/l)
t	=	Tiempo de biosorción (min)

3.2.3.4.3 Capacidad de adsorción del biosorbente de bagazo de caña

La capacidad de biosorción del biosorbente de bagazo de caña será calculada mediante la siguiente ecuación:

$$q_0 = \frac{Q \times t_{10\%} \times C_0}{m_b} \quad (10)$$

Donde:

q_0 = concentración de soluto que puede ser retenidos por unidad de masa de biosorbente de bagazo de caña (mg/g).

$t_{10\%}$ = tiempo medido cuando la concentración del efluente alcanza el 10% de la concentración inicial (min).

C_0 = concentración de aluminio en el efluente (mg/L).



Q = flujo volumétrico del efluente (L/min).

mb = masa de biosorbente en la columna (g)

3.2.3.4.4 Cantidad total de aluminio que pasa por la columna de lecho fijo

La cantidad de aluminio que atraviesa por la columna se define mediante la siguiente ecuación:

$$m_{total} = \frac{Q \times t_{total} \times C_0}{1000} \quad (11)$$

3.2.3.4.5 Porcentaje de metal retenido en la biosorción

$$\%retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (12)$$

3.2.4 Modelación matemática

Se realizará la modelación de la curva de ruptura utilizando los modelos de Thomas, Dosis Respuesta y Yoon-Nelson. Los modelos servirán para analizar los parámetros inherentes en el proceso de biosorción con bagazo de caña a fin de escalar la prueba de laboratorio a un proceso de producción efectivo y controlado.

3.2.4.1 Modelo de Thomas

La interpretación del modelo de Thomas se da a partir de la gráfica de la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} \times q_0 \times m_b}{Q} - \frac{K_{th} \times C_0}{Q} \times V_{ef} \quad (13)$$

El valor de la constante de velocidad K_{th} y la capacidad de adsorción q_0 se encuentran de la pendiente y ordenada de la expresión $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ contra V_{ef} o t a cierto caudal.

3.2.4.2 Modelo de Dosis Respuesta

Para encontrar los valores de operación se pueden obtener por dos maneras:

a) Relación del volumen del efluente

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = \alpha \times \ln V_{ef} - \alpha \times \ln\left(\frac{q_0 \times m_b}{C_0}\right) \quad (14)$$

α y q_0 se pueden obtener al relacionar $\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right)$ con el volumen en función de la pendiente y ordenada.

b) Relación al tiempo



$$\ln\left(\frac{c}{c_0-c}\right) = \alpha \times \ln\left(\frac{Q}{\beta}\right) + \alpha \times \ln(t) \quad (15)$$

α , β y q_0 se pueden obtener representando $\ln\left(\frac{c}{c_0-c}\right)$ en relación al tiempo a partir de la pendiente y ordenada.

3.2.4.3 Modelo de Yoon- Nelson

El modelo se obtiene de graficar linealmente la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = K_{YN} \times \tau - K_{YN} \times t \quad (16)$$

$K_{YN} \times \tau$ se pueden obtener a partir de relacionar la pendiente y ordenada de la gráfica $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ frente a t.

3.3 Metodología para pruebas de ecotoxicología

Las pruebas realizadas fueron ejecutadas con el agua residual muestreada y explicada en el apartado 3.1

3.3.1 Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*

El bioensayo en estudio es una prueba estática de toxicidad aguda donde es posible evaluar efectos de compuestos tóxicos en el proceso de germinación de una semilla, así como en el desarrollo de las plántulas en los días iniciales de crecimiento.

La evaluación de los efectos tóxicos será determinada mediante la inhibición de la germinación e inhibición en la elongación de la radícula e hipocotilo. Así también la evaluación sobre la radícula e hipocotilo constituyen uno de los principales indicadores para la determinación de crecimiento de una planta ya que permiten prever efectos tóxicos en concentraciones tan bajas que no son suficientes para inhibir la germinación pero que pueden retardar o inhibir los procesos de elongación de hipocotilo y radícula.

El bioensayo se realizará de acuerdo a lo publicado por Castillo, 2004.

Para el caso de estudio se requieren los siguientes materiales:

- Cajas Petri de 90 mm de diámetro
- Calibrador
- Pinzas o tenazas
- Papel filtro

- Bolsa plástica

ORGANISMOS DE PRUEBA

- Semillas de *Lactuca sativa* variedad Great Lakes 366

Las semillas serán obtenidas de locales agropecuarios evitando que sean semillas con plaguicidas y/o fungicidas



Figura 14: Materiales y organismo utilizados para la prueba de *Lactuca sativa*
Fuente: El autor

PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA

- a) Evaluación de las semillas de *Lactuca sativa*

El porcentaje de germinación de las semillas debe ser superior al 90% y que posea baja variabilidad en la elongación. Se empleó un control negativo o blanco en el cual germinan el 98% de las semillas de prueba.

- b) Desarrollo de la prueba

Se realizarán los estudios por triplicado. Se rotula (fecha de inicio de prueba, concentración y fecha de terminación de bio ensayos) cada caja Petri tanto para las pruebas como para el control negativo. En cada caja Petri se coloca papel filtro con 4 ml de las 6 concentraciones obtenidas en el proceso de biosorción (194.37 mg/L; 204.050 mg/L; 211.90 mg/L; 333.85 mg/L; 360.030 mg/L; 377.85 mg/L).

Se coloca en cada caja Petri 20 semillas distribuidas de manera que tengan el espacio suficiente para la elongación. Finalmente se debe cubrir de la luz exterior a todo el conjunto de prueba por un tiempo de 120 horas a una temperatura de 22+/- 2 °C.



c) Medición de efectos generados

Luego de las 120 horas se cuantificará el efecto de germinación y elongación de la radícula e hipocotilo, evaluándose el efecto generado con los individuos expuestos a la máxima concentración de aluminio y los individuos del control negativo.

d) Efecto en la germinación

Se registrarán el número de semillas que germinaron normalmente considerando como principal criterio de la germinación la aparición visible de la radícula. Para la medición se utiliza una regla o calibrador midiendo la longitud de la radícula e hipocotilo en cada plántula que corresponde a cada concentración de la muestra positiva y controles.

La medida de elongación de radícula se considera desde el nudo hasta el ápice radicular. La medida de elongación del hipocotilo se considera desde el nudo hasta el sitio de inserción de los dos cotiledones

En el caso que existan defectos visuales que se puedan tomar en cuenta al momento de reportar las medidas es conveniente hacerlo notar como observaciones.

Se utilizarán las siguientes fórmulas para el porcentaje de germinación, porcentaje de inhibición de la radícula y porcentaje de inhibición del hipocotilo respectivamente:

$$\%germinación = \frac{germinación\ de\ la\ muestra}{germinación\ del\ control\ negativo} * 100 \quad (17)$$

$$\% Inh\ radíc = \frac{Prom.elong\ radícula\ ctrl\ neg - Prom.elong\ radícula\ muestra}{Prom.elongación\ radícula\ ctrl\ negativo} * 100 \quad (18)$$

$$\% Inh\ hipoc = \frac{Prom.elong\ hipocotilo\ ctrl\ neg - Prom.elong\ hipocotilo\ muestra}{Prom.elongación\ hipocotilo\ ctrl\ negativo} * 100 \quad (19)$$



Figura 15: Semillas de *Lactuca sativa* al inicio y fin del ensayo

Fuente: El autor

3.3.2 Ensayo de toxicidad aguda en crustáceo de aguas salobres y saladas (*Artemia salina*)

La *Artemia salina* el único animal cuyo estado criptobiótico (quistes) está disponible comercialmente como fuente de alimentos para peces y crustáceos en acuicultura. Esto ha constituido un elemento clave en su utilización en ensayos biológicos.

La evaluación de los efectos tóxicos será determinado mediante el número de larvas inmovilizadas en cada concentración y se calculará el CL_{50} .

MATERIALES:

- Cajas Petri de 35 mm de diámetro
- Pipeta volumétrica
- Sal en grano
- Aireador

ORGANISMOS DE PRUEBA

- Huevos de *Artemia salina*

Los huevos serán obtenidos en locales de venta de alimentos para actividades de pesca



Figura 16: Materiales utilizados para la prueba de *Artemia salina*

Fuente: El autor

PROCEDIMIENTO DE LA PRUEBA

- a) Preparación de huevos de *Artemia salina* para eclosión

Se realizará el descapsulamiento o eclosión de los huevos. Se disuelven 105 g de sal en grano en 3 litros de agua destilada. Se pesan 1.5 g de quistes de *Artemia salina* y se introducen en la solución por un tiempo de 24 horas con aireación constante y con un pH de 8 +/- 0.5.

- b) Recolección de nauplios

Mediante pipeteado fueron retirados los nauplios del fondo del recipiente y depositados en otro recipiente con la misma solución salina que fue nuevamente sometida al proceso anterior hasta obtener nauplios en estado II.

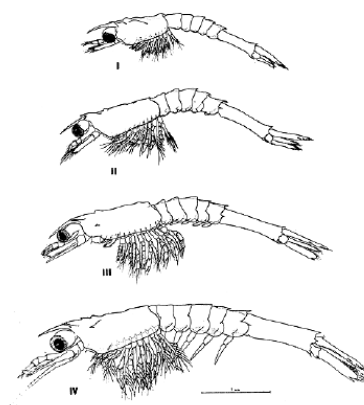


Figura 17: Estados de *Artemia salina*: nauplio (I), metanauplio (II), juvenil (III) y adulto (IV)

Fuente: Cabrera, 2009

c) Desarrollo de la prueba

La prueba se llevó a cabo basándose en el procedimiento establecido por Vanhaecke y Persoone (1981), que consiste en la determinación de la concentración ($LC_{50-24hrs}$) que puede matar al 50% de los nauplios de *Artemia salina* a las 24 horas.

Se colocaron 10 nauplios en las cajas Petri de 35 mm con 10 ml de cada una de las 6 concentraciones obtenidas en la biosorción (194.37 mg/L; 204.050 mg/L; 211.90 mg/L; 333.85 mg/L; 360.030 mg/L; 377.85 mg/L) y serían almacenados en oscuridad a temperatura de 25 ± 1 °C por un tiempo de 24 horas.



Figura 18: Aireación de nauplios de *Artemia salina*

Fuente: El autor

Luego del período establecido se realizó el conteo de los nauplios mediante la ayuda de un microscopio. Las larvas inmobilizadas por más de 10 segundos en cada caja Petri serán consideradas como muertas y se expresará el efecto tóxico para cada solución como el porcentaje de mortalidad mediante la relación de número de sobrevivientes en la prueba y control negativo.

Se aplica la siguiente ecuación:

$$\% \text{ mortalidad} = \frac{\text{Individuos vivos} - \text{Individuos muertos en Control}}{\text{Individuos vivos en Control}} * 100 \quad (20)$$



Figura 19: Conteo de nauplios de *Artemia salina*
Fuente: El autor



CAPITULO IV: RESULTADOS

4.1 Resultados del muestreo de agua residual de la industria cerámica

El muestreo se realizó del agua residual proveniente del proceso de fabricación de cerámica con el objetivo de conocer la concentración de aluminio (Al) presente en su efluente.

Del catastro del Departamento de descargas industriales de ETAPA EP, se obtuvieron que, de alrededor de 5 plantas dedicadas a la fabricación de cerámica de la ciudad, todas incumplen con los límites máximos permisibles de descarga al alcantarillado en lo referente al aluminio. Por motivos de confidencialidad se las denominará con números indicando las concentraciones de aluminio que se obtuvieron en muestreos de control realizado por la empresa de agua potable.

Tabla N°4. Resultado de la concentración de aluminio en los efluentes de las industrias cerámicas en Cuenca

EMPRESA	CONCENTRACION (mg/L)
1	45.06
2	333.14
3	7.07
4	37.00
5	93.00

Fuente: El autor

Tabla N°5. Resultado de la concentración de aluminio muestreada en el efluente de una industria cerámica de la localidad

PARÁMETRO	UNIDADES	CONCENTRACIÓN/CANTIDAD
Aluminio	mg/L	377.85

Fuente: El autor

Según la normal TULAS, en su anexo 1 concerniente a las descargas de efluentes a cuerpos de agua dulce o al alcantarillado público, establece un límite máximo permisible de 5 mg/L de concentración de aluminio; por lo que según el resultado obtenido se incumple la normativa.



4.2 Resultados de la caracterización del biosorbente de bagazo de caña

4.2.1 Propiedades físicas del biosorbente

4.2.1.1 Resultados de la densidad real

La Tabla No. 5 indican los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el laboratorio:

Tabla N°6: Resultado de la densidad real para el biosorbente de bagazo de caña

BIOSORBENTE: BAGAZO DE CAÑA	
Peso de biosorbente (g)	0.50
Peso de agua (g)	24.53
Peso de picnómetro + muestra (g)	21.12
Peso de picnómetro + biosorbente+ agua (g)	45.65
Volumen de picnómetro (mL)	25.00
DENSIDAD REAL (g/mL)	1.063

Fuente: El autor

El valor obtenido en la prueba es de 1.063 g/mL que es un valor similar al encontrado en la caracterización realizada por Bermejo (2016): 1.043 g/mL; y, Vera et al. (2015): 1.078 g/mL.

4.2.1.2 Resultados de la densidad aparente

Tabla N° 7: Resultado de la densidad aparente para el biosorbente de bagazo de caña

BIOSORBENTE: BAGAZO DE CAÑA	
Peso de biosorbente (g)	0.50
Volumen (mL)	10.00
DENSIDAD APARENTE (g/mL)	0.15

Fuente: El autor

Al igual que en el caso anterior el valor de la densidad aparente obtenido es de 0.15 g/mL y es comparado con valores obtenidos en investigaciones donde se utiliza bagazo de caña tales como Bermejo (2016): 0.141 g/mL; y, Vera et al. (2015): 0.1502 g/mL.



4.2.1.2 Resultados de la porosidad para el biosorbente de bagazo de caña

Tabla N° 8: Resultado de la porosidad para el biosorbente de bagazo de caña

BIOSORBENTE: BAGAZO DE CAÑA	
POROSIDAD	0.859

Fuente: El autor

Al tener una relación muy marcada los resultados de los parámetros de densidad real y aparente de las investigaciones de Bermejo (2016) y Vera et al. (2015) el valor de la porosidad 0.859 es similar al obtenido por los dos investigadores mencionados.

Del estudio realizado se obtiene el siguiente cuadro referente a las propiedades físicas del biosorbente de bagazo de caña:

Tabla N° 9: Cuadro resumen de propiedades físicas del biosorbente de bagazo de caña

Parámetros	Valor
Densidad real (g/mL)	1.063
Densidad aparente (g/mL)	0.15
Porosidad	0.859

Fuente: El autor

4.2.2 Propiedades químicas del biosorbente

4.2.1.1 Resultado de los grupos funcionales

Mediante espectrofotometría infrarroja se encontraron los siguientes grupos funcionales:



Tabla N° 10: Resultado del infrarrojo para encontrar grupos funcionales para el biosorbente de bagazo de caña

BIOSORBENTE: BAGAZO DE CAÑA	
GRUPO FUNCIONAL	Número onda cm⁻¹
Alquilo	3030-2855
	1485-1415
-OH o -NH	3540-3200
	1205-885
Alcohol	3500-3100
	2985-2900
	1480-1405
	1075-1000
Éter	1470-1430
	1120-1085
Celulosa	1170-1150
	1052
	1033
Lignina	1588
	1514

Fuente: El autor

La presencia de celulosa y lignina son los principales grupos funcionales que intercambian sitios activos con el sorbato el contaminante.

4.2.2.2 Resultado del punto de carga cero (PCZ)

Tabla N° 11: Valores de pH inicial y pH final para encontrar el Punto de Carga Cero del biosorbente de bagazo de caña

N° muestra	pH inicial	pH final
1	3.30	4.20
2	4.15	5.70
3	5.29	6.18
4	6.60	6.25
5	8.66	6.68
6	9.80	6.45

Fuente: El autor

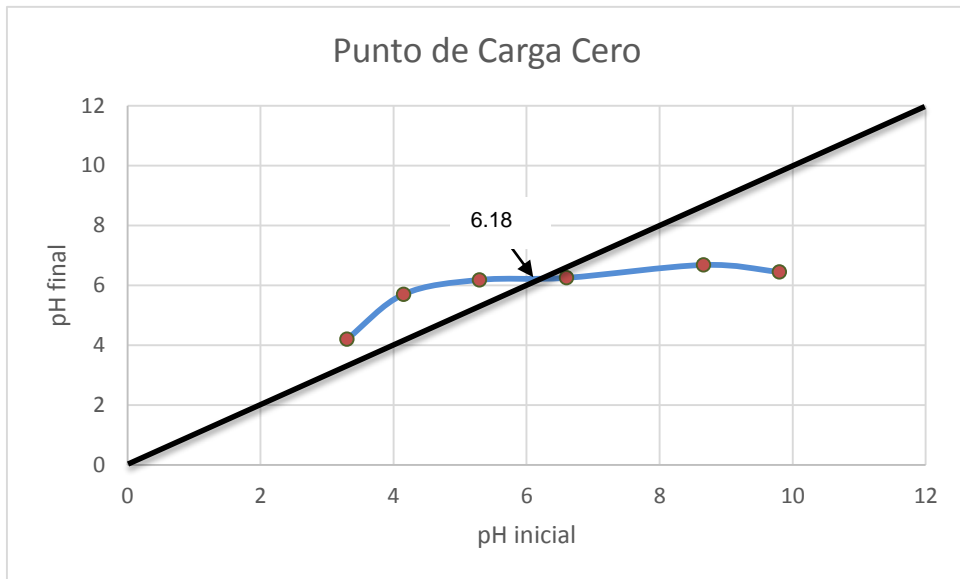


Figura 20: Determinación de punto de carga cero
Fuente: El autor

De acuerdo al valor obtenido por el estudio de Bermejo (2016) donde se encuentra un punto de carga cero de 6.16 es similar al punto de carga cero del biosorbente de bagazo de caña obtenido en la experimentación que es de 6.18.

4.2.2.3 Resultado de sitios ácidos y básicos

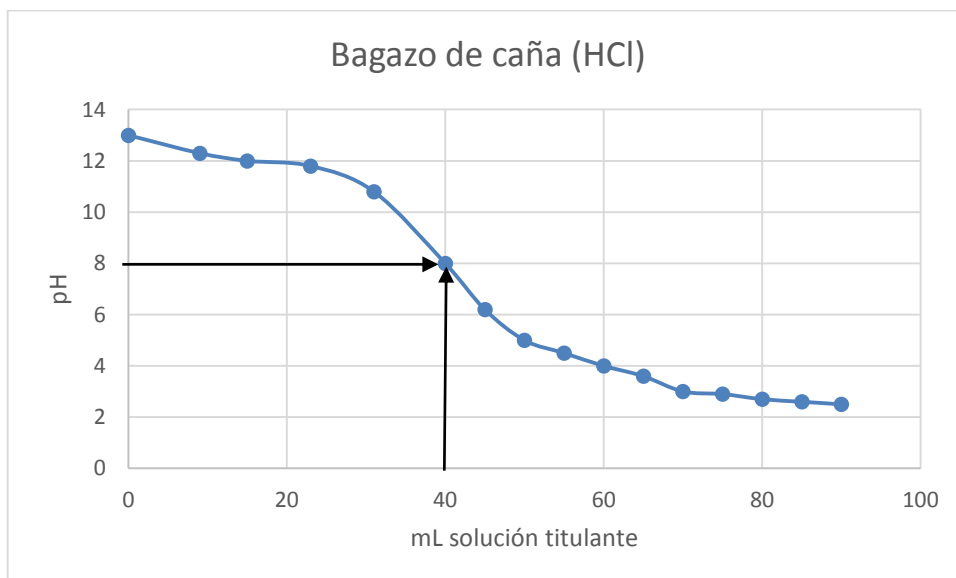


Figura 21: Curva de titulación ácido
Fuente: El autor

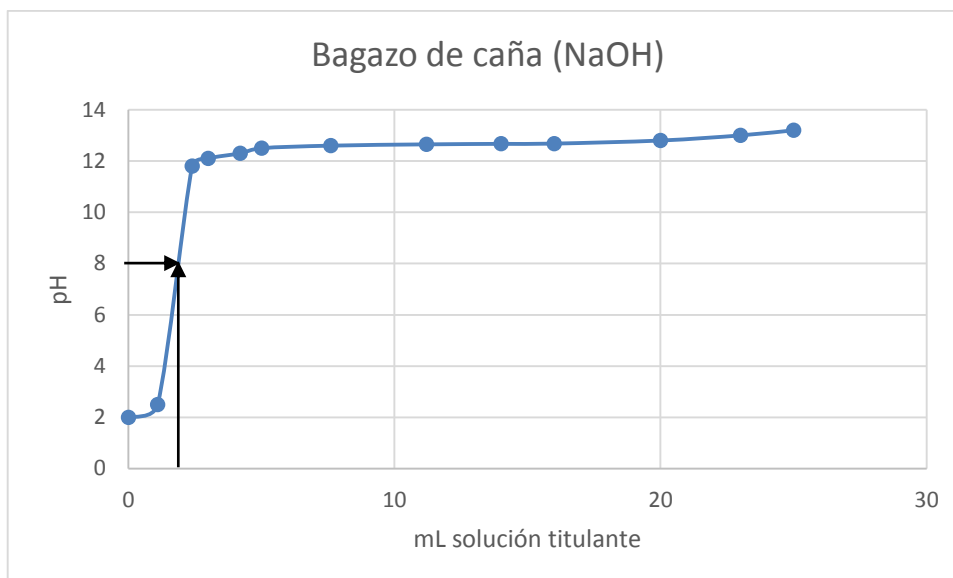


Figura 22: Curva de titulación base

Fuente: El autor

Tabla N° 12: Volúmenes equivalentes para determinación de sitios ácidos y básicos del biosorbente de bagazo de caña

Muestra	Descripción de solución titulante	Vol. Total (mL)	Vol. Equivalente (mL)
M1	NaOH (0,1 N)	25	1.50
M2	HCl (0,1 N)	90	40.00

Fuente: El autor

Se realizó el experimento basándose en lo obtenido por Bermejo (2016), obteniéndose los siguientes resultados que corroboran los resultados del investigador citado:

Tabla N° 13: Cuantificación de grupos ácidos-básicos del biosorbente de bagazo de caña

Biosorbente	Grupos Funcionales	meq * g-1	% Grupos ácidos-básicos
Bagazo de caña	Básicos totales	2.35	32
	Ácidos Totales	5.00	68

Fuente: El autor

Como se observa en la tabla la superficie presenta más sitios ácidos que básicos por lo que la superficie se considera ácida.



Del estudio realizado se obtiene el siguiente cuadro referente a las propiedades químicas del biosorbente de bagazo de caña:

Tabla N° 14: Cuadro resumen de propiedades químicas del biosorbente de bagazo de caña

Parámetros	Valor
Grupos funcionales	Celulosa: 1170-1033 (cm ⁻¹)
Punto de carga cero	6.18
Grupos ácidos y básicos	Carácter ácido

Fuente: El autor

Luego de obtenidos los resultados de las propiedades químicas se obtiene que la experimentación realizada tanto por Bermejo (2016) y Vera et al. (2015) son similares a los valores obtenidos en la experimentación de la caracterización de bagazo de caña como biosorbente.

4.2.3 Estudio hidrodinámico de la columna

Para el estudio hidrodinámico de la columna con biosorbente de bagazo de caña se toman como datos de partida de estudio los siguientes parámetros:

Tabla N° 15: Parámetros de estudio hidrodinámico de la columna para proceso de biosorción

Parámetros	Valor
Diámetro de columna (cm)	1.50
Altura de lecho (cm)	26.00
Masa de biosorbente (g)	4.23
Tamaño de partícula (mm)	0.59
Volumen de solución (mL)	20.00
Caudal (mL/min)	2.00

Fuente: El autor

De acuerdo a Banegas (2017) Bermejo (2016) y Kumar (2015) el flujo obtenido para un tiempo de retención adecuado en la columna se asemeja al valor obtenido en la experimentación de 2 mL/min.

4.2.4 Remoción de aluminio (Al) con biosorbente de bagazo de caña

Los valores de la siguiente tabla son obtenidos del proceso de biosorción de aluminio con biosorbente de bagazo de caña. La concentración inicial de aluminio en el efluente es de 377.85 mg/L. (Anexo 1)

Tabla N° 16: Remoción de aluminio (Al) en el proceso de biosorción con bagazo de caña como biosorbente

Tiempo (min)	Concentración de aluminio (mg/L)	% Remoción
20	194.37	48.6
45	204.050	46.0
70	211.90	43.9
90	333.85	11.6
110	360.030	4.7

Fuente: El autor

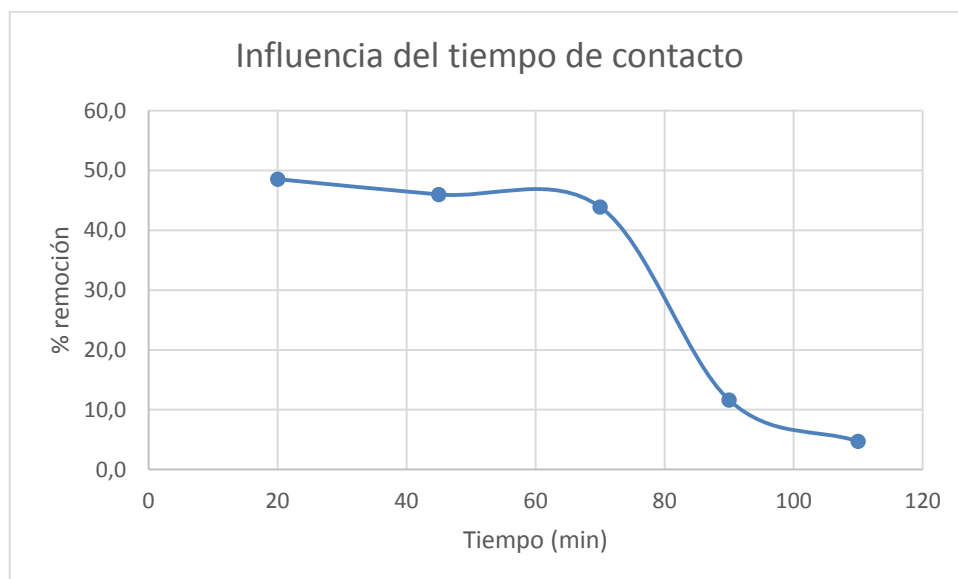


Figura 23: Influencia del tiempo de contacto en relación al tiempo y porcentaje de remoción

Fuente: El autor

4.2.5 Curva de ruptura

En la siguiente tabla se indican los resultados obtenidos del proceso de biosorción de aluminio con bagazo de caña como biosorbente.

Tabla N° 17: Resultados obtenidos del proceso de biosorción con bagazo de caña como biosorbente

Símbolo	Descripción	Valor
H	Altura de lecho (cm)	26.00
T _{sat}	Tiempo total o tiempo de saturación (min)	80.00
Q	Caudal que atraviesa la columna (mL/min)	2.00
Vol _{ef}	Volumen del efluente (mL)	220.00
C _o	Concentración inicial de aluminio (mg/L)	377.85
q _o	Capacidad de biosorción (mg/g)	3,573.04
M _{total}	Cantidad de aluminio que atraviesa la columna (mg)	83.12
M _b	Masa de biosorbente en la columna (g)	4.23
T _{10%}	Tiempo cuando concentración es el 10% de la C _o	20.00

Fuente: El autor

Con los datos obtenidos se grafica la relación de concentración C/C_0 vs tiempo

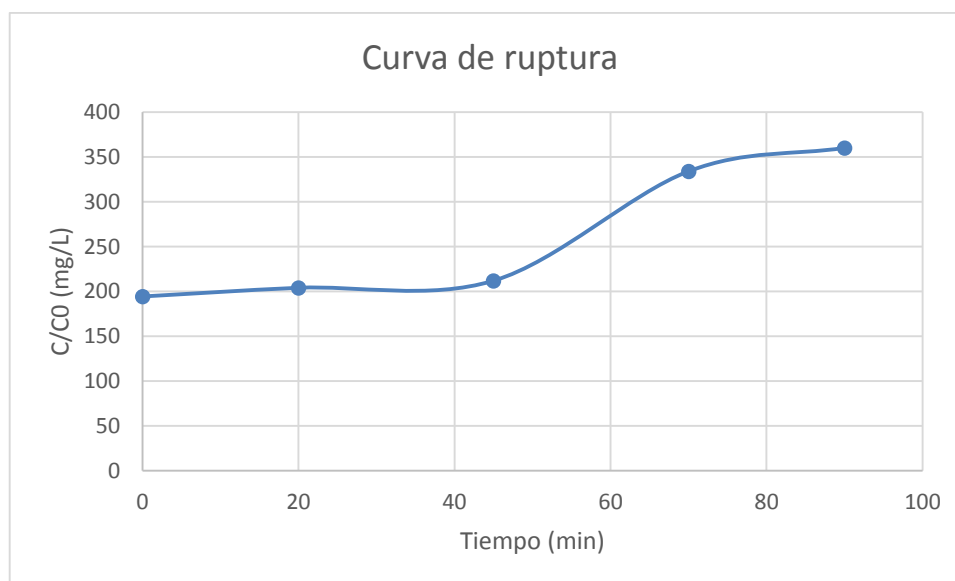


Figura 24: Curva de ruptura del aluminio

Fuente: El autor

Los datos obtenidos de la curva de ruptura servirán para realizar la modelación matemática propuesta en capítulos anteriores. De acuerdo a los valores obtenidos la máxima remoción del aluminio en la columna se da a los primeros 70 minutos. Así también, la saturación de la columna se da a partir de los 80 minutos de transcurrida la prueba de biosorción.

4.2.6 Modelación matemática

4.2.6.1 Modelación en función del tiempo

Para el ajuste de la curva de ruptura se utilizaron los modelos cinéticos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta que fueron aplicados en función del tiempo. En los siguientes modelos se muestran las curvas de ruptura experimentales para el aluminio con sus ajustes.

4.2.6.2 Modelos de Yoon Nelson

Como se observa en la figura 25 y 26 el modelo de Yoon Nelson se ajusta con un valor R^2 de 0.7943.

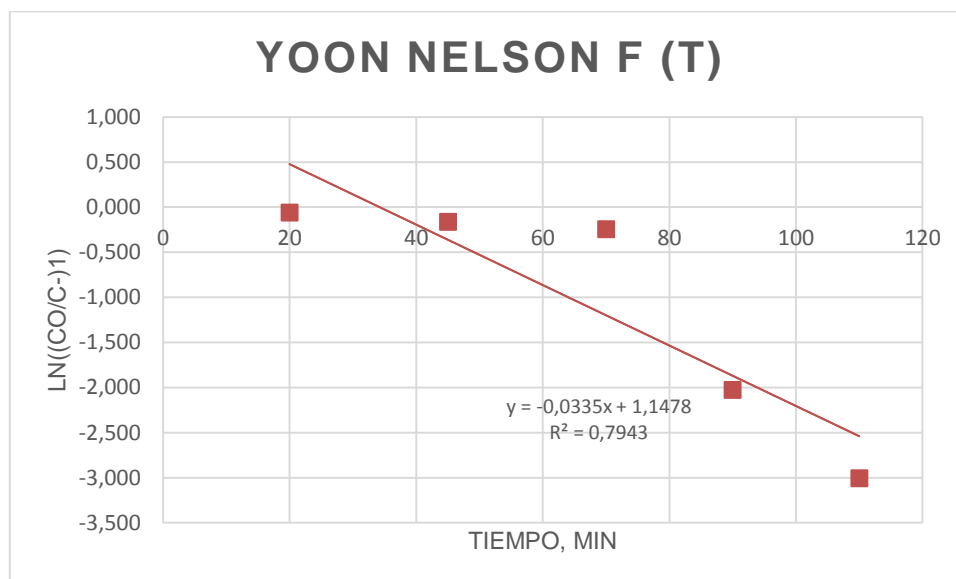


Figura 25: Modelo de Yoon Nelson Lineal
Fuente: El autor

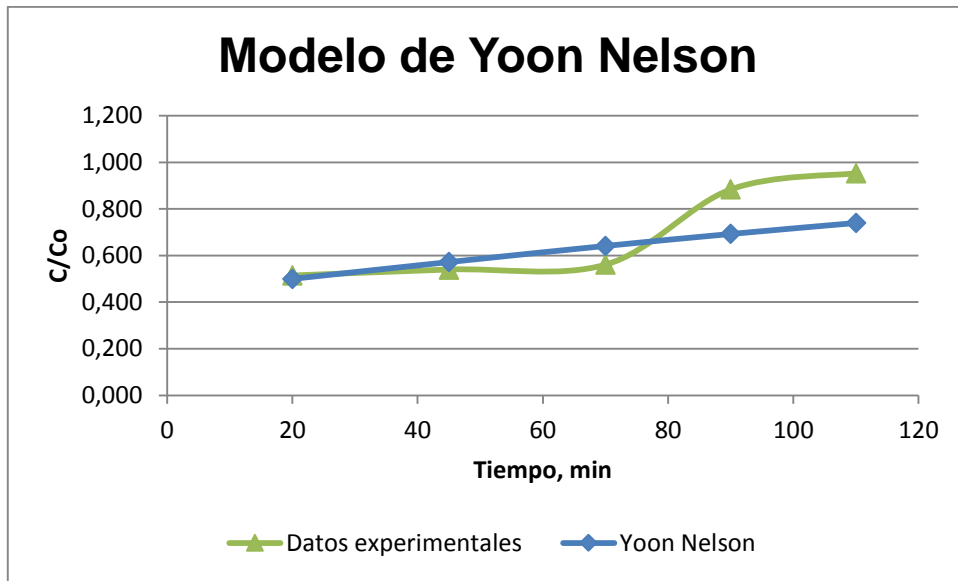


Figura 26: Ajuste al Modelo de Yoon Nelson
Fuente: El autor

4.2.6.3 Modelo de Thomas

Como se observa en la figura 27 y 28 el modelo de Thomas se ajusta con un valor R^2 de 0.7943.

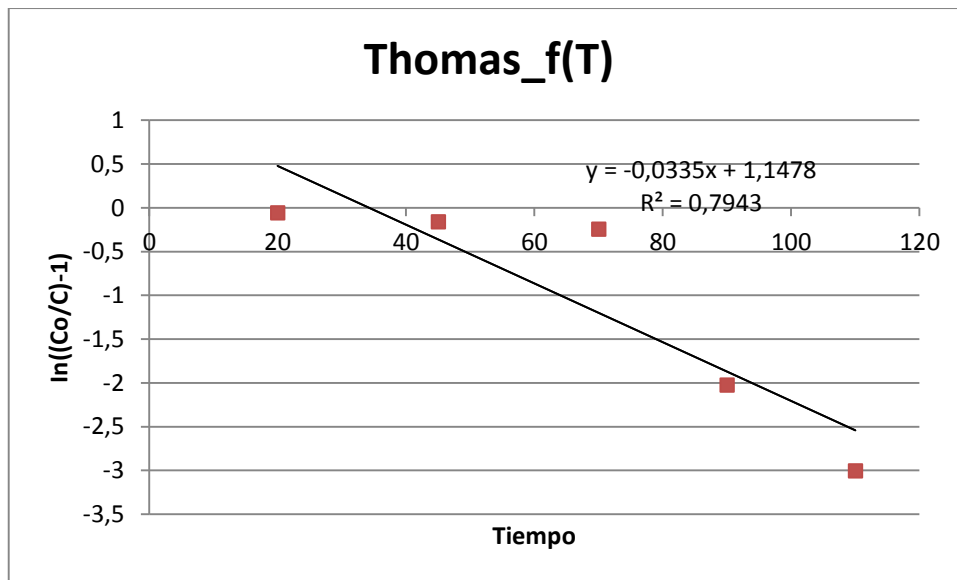


Figura 27: Modelo de Thomas lineal
Fuente: El autor

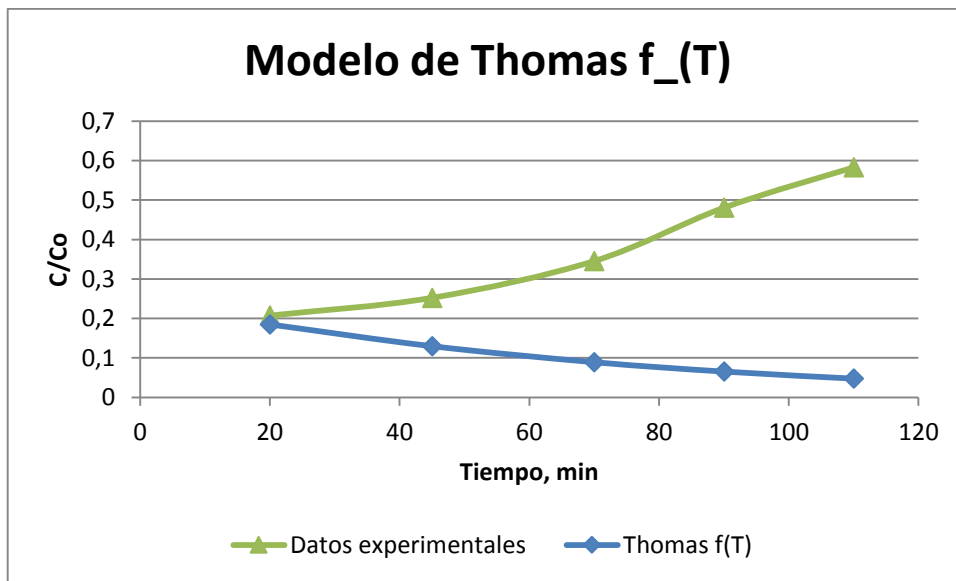


Figura 28: Ajuste al modelo de Thomas
Fuente: El autor

4.2.6.4 Modelo de Dosis Respuesta

Como se observa en la figura 29 y 30 el modelo de Dosis Respuesta presenta un ajuste a la curva de ruptura con un valor R^2 de 0.59.

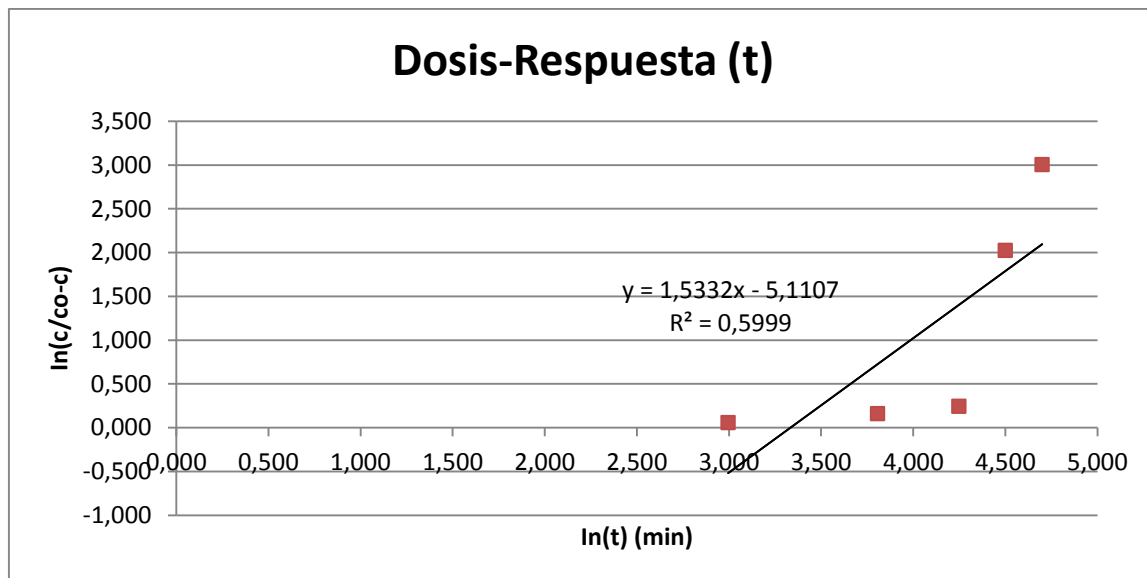


Figura 29: Modelo Dosis Respuesta lineal
Fuente: El autor

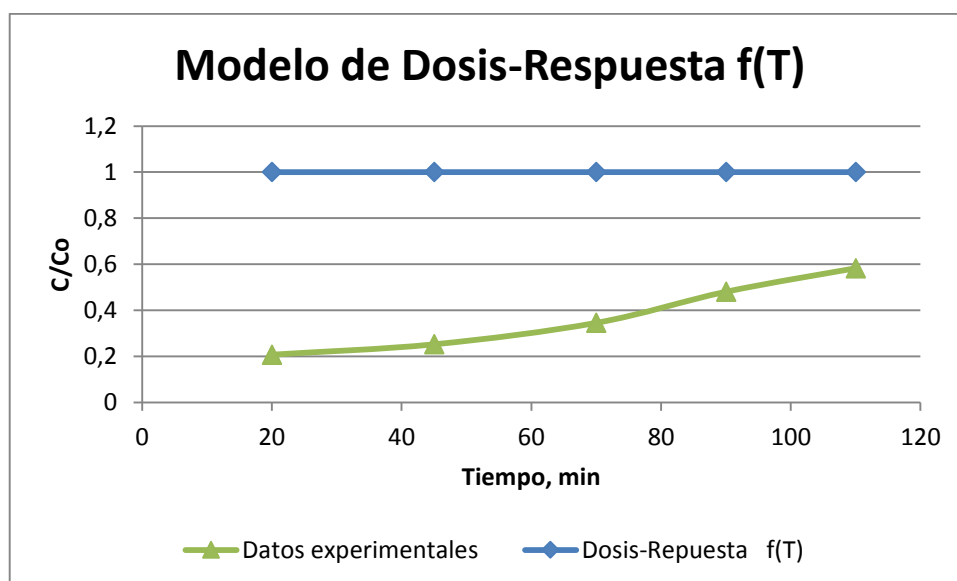


Figura 30: Ajuste al modelo de Dosis Respuesta
Fuente: El autor

Tabla N° 18: Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de aluminio.

Parámetros		
Yoon Nelson	K_{YN} (min^{-1})	0.0116
	τ_{exp} (min)	20.000
	R^2	0.7900
Thomas	K_{Th} ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.0889
	q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	6.103
	R^2	0.7900
Dosis Respuesta	A	1.5332
	B	0.0710
	q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.0063
	R^2	0.5900

Fuente: El autor

Así también se realiza la comparación de las curvas de ruptura obtenidas en cada modelo matemático:

Como se observa en la tabla 18 con el modelo de Thomas se obtiene una velocidad de biosorción de $0.0889 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, la cantidad de metal absorbido por gramo de biosorbente (q_0) es de 6.103 mg/g ; siendo mayor que en el modelo de Dosis Respuesta.

Se utilizaron los modelos de Yoon Nelson, Thomas y Dosis Respuesta para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros cinéticos correspondientes. El modelo de Yoon Nelson es el que mejor reproduce la curva de ruptura con un factor de correlación R^2 de 0.79. Los modelos de Thomas y Dosis Respuesta no reproducen los datos experimentales de la curva de ruptura.

4.2.6.5 Modelación en función del volumen

Los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta se encuentran en función del volumen de efluente. Para aplicación a nivel industrial es importante realizar este estudio pues ayuda a conocer la cantidad de volumen de efluente que se puede tratar previo al inicio de la fase de operación de la biosorción.

4.2.6.6 Modelo de Thomas

En la figura 31 y 32 se presenta la curva de ruptura experimental del aluminio con un valor de R^2 de 0.7943.

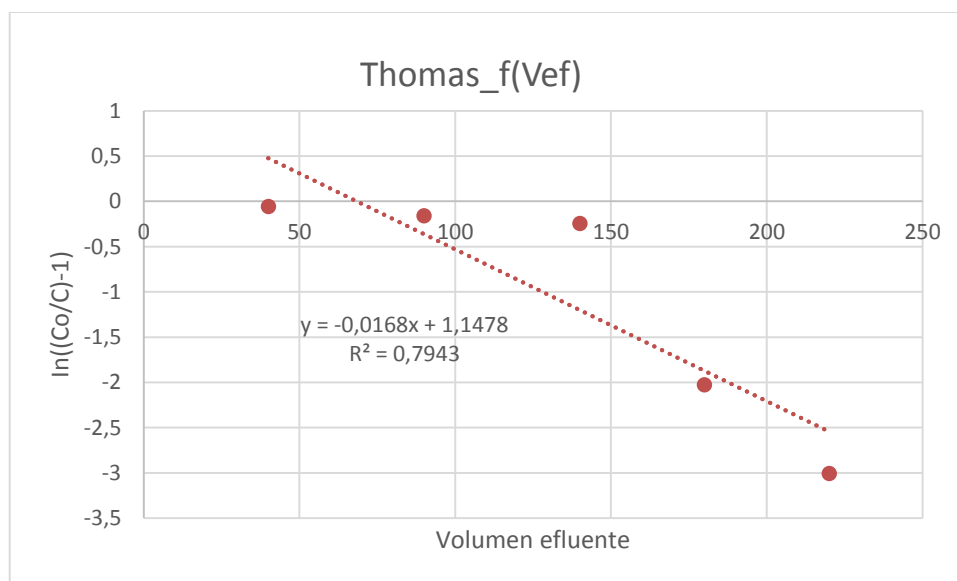


Figura 31: Modelo de Thomas lineal
Fuente: El autor

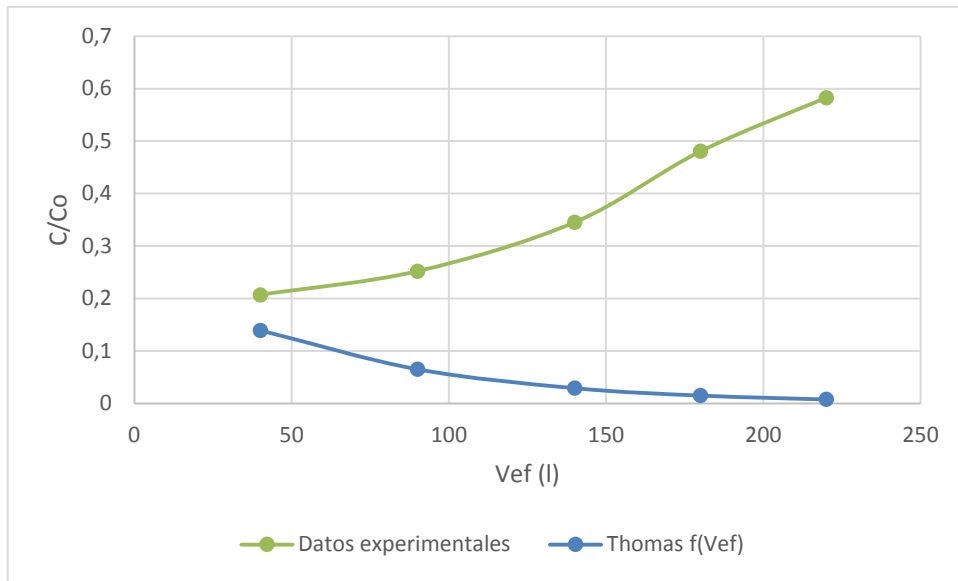


Figura 32: Ajuste al modelo de Thomas
Fuente: El autor

4.2.6.7 Modelo de Dosis Respuesta

En la figura 33 y 34 se presenta la curva de ruptura experimental del aluminio con un valor de R^2 de 0.59.

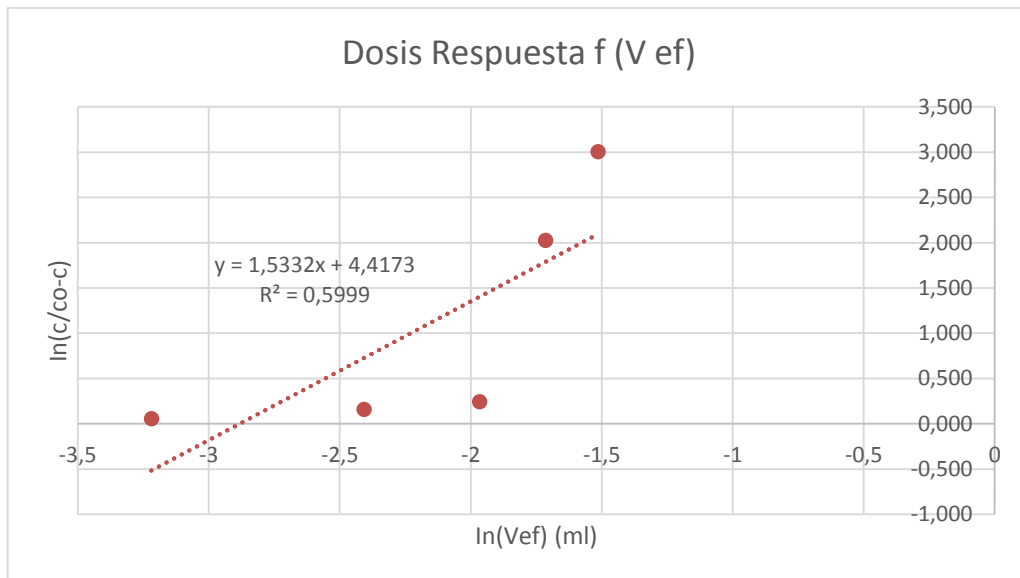


Figura 33: Modelo de Dosis Respuesta lineal
Fuente: El autor

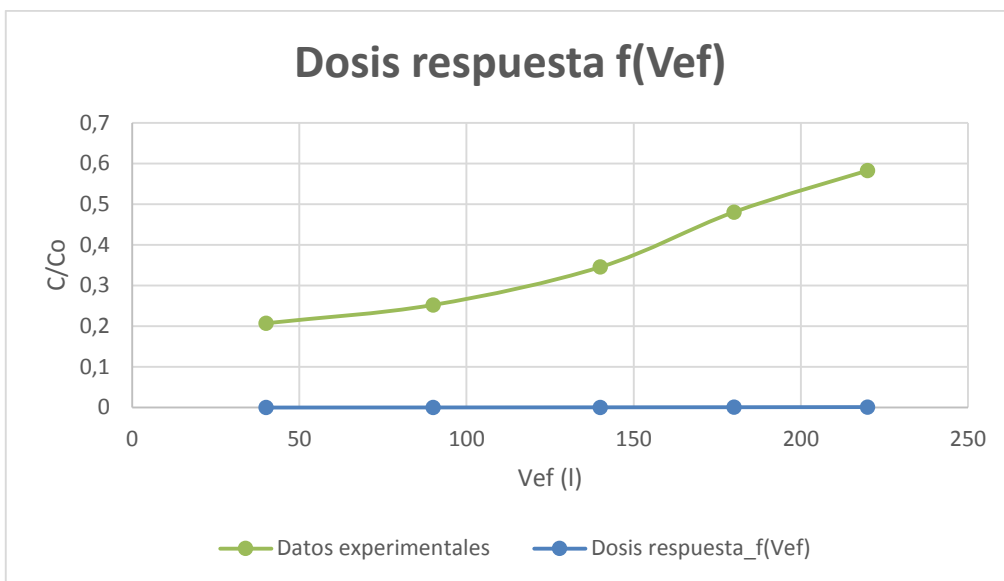


Figura 34: Modelo de Dosis Respuesta lineal
Fuente: El autor

Del análisis realizado se obtienen los siguientes parámetros en función del volumen de efluente:

Tabla N° 19: Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de aluminio.

Parámetros		
Thomas	$K_{Th} (L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0.0889
	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	6.1030
	R^2	0.7900
Dosis Respuesta	A	1.5332
	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	1,593.03
	R^2	0.5900

Fuente: El autor

De los modelos obtenidos se muestra que el modelo de Thomas se ajusta adecuadamente a los datos experimentales de adsorción de aluminio, con un valor de R^2 de 0.79. Sin embargo los datos experimentales no se ajustan adecuadamente a la forma sigmoidea de la curva de ruptura de los datos experimentales.



4.3 Resultado del Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*.

En la prueba se evaluó el porcentaje de germinación de las semillas de *Lactuca sativa* obteniéndose un control negativo o blanco y 3 réplicas con las 6 concentraciones obtenidas en la biosorción.

Tabla N° 20: Porcentaje de germinación de semillas de *Lactuca sativa* evaluada a diferentes concentraciones de aluminio (Al)

Concentraciones (mg/L)	Semillas utilizadas	Semillas germinadas			% Semillas germinadas
		Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	
Blanco	20	20	20	20	100
194.37	20	20	19	20	98.33
204.05	20	20	20	19	98.33
211.9	20	19	20	20	98.33
333.85	20	20	19	20	98.33
360.03	20	20	20	18	96.66
377.85	20	20	20	19	98.33

Fuente: El autor

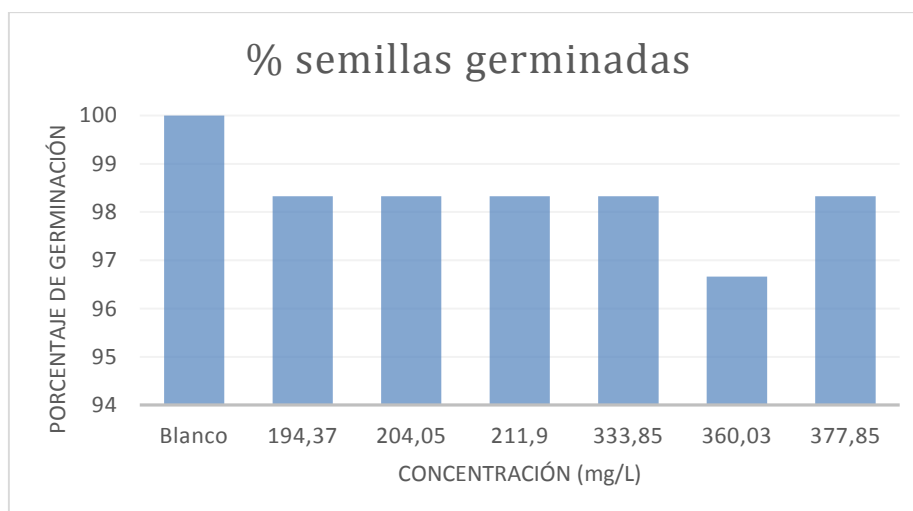


Figura 35: Porcentaje de germinación de semillas de *Lactuca sativa*

Fuente: El autor

Los resultados obtenidos se expresan como el porcentaje de germinación relativa de semillas (GRS %). De las réplicas realizadas por cada experimento se observó que el porcentaje de germinación de semillas fue aceptable debido a que el 98% de semillas germinaron.

4.3.1 Resultado de la elongación de la radícula de la semilla de *Lactuca sativa*

En la tabla 21 se observa las pruebas realizadas a las semillas de *Lactuca sativa* a diferentes concentraciones de aluminio. Los resultados indican que la longitud de la radícula aumenta proporcionalmente a la concentración de aluminio.

Tabla N° 21: Porcentaje de inhibición/estimulación de la radícula de semillas de *Lactuca sativa* evaluadas a diferentes concentraciones de aluminio (Al)

ELONGACION DE RADICULA			
Concentración (mg/L)	Promedio de elongación (mm)	% inhibición	Estimulación (CRR%)
Blanco	19.08	-	-
194.37	21.83	-	114.41
204.05	23.81	-	124.79
211.9	25.67	-	134.53
333.85	36.36	-	190.56
360.03	38.74	-	203.03
377.85	40.18	-	210.58

Fuente: El autor

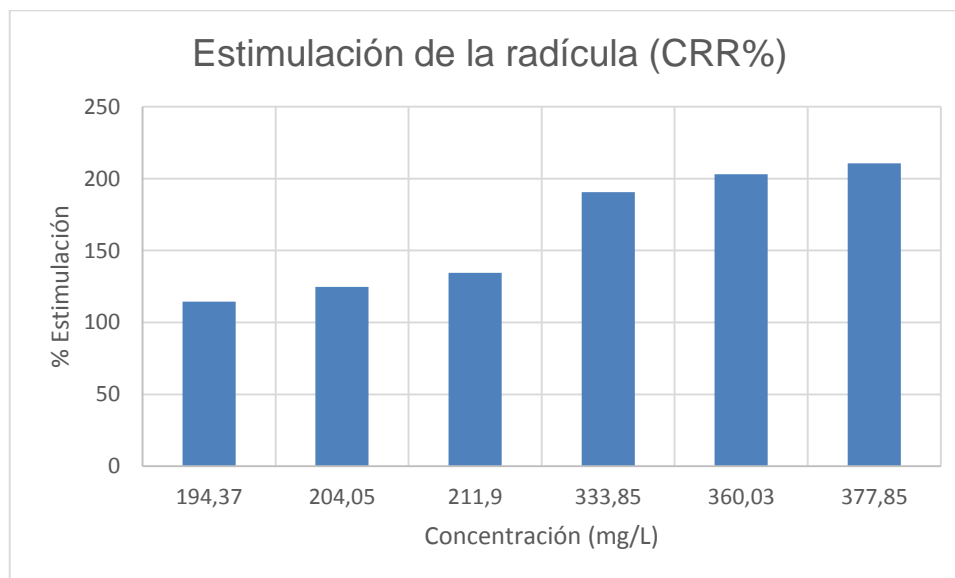


Figura 36: Estimulación de la radícula de la semilla de *Lactuca sativa*

Fuente: El autor

El crecimiento relativo de la radícula se (CRR%) se expresa como la relación entre la longitud promedio de la radícula con muestra problema y la longitud de la radícula en el agua de control.

4.3.2 Resultado de la elongación del hipocotilo de la semilla de *Lactuca sativa*

En la tabla 22 se observa las pruebas realizadas a las semillas de *Lactuca sativa* a diferentes concentraciones de aluminio. Los resultados indican que la longitud del hipocotilo también aumenta proporcionalmente a la concentración de aluminio.

Tabla N° 22: Porcentaje estimulación del hipocotilo de semillas de *Lactuca sativa* evaluadas a diferentes concentraciones de aluminio (Al)

ELONGACION DE HIPOCOTILO			
Concentración (mg/L)	Promedio de elongación (mm)	% inhibición	% estimulación
Blanco	19.25	-	-
194.37	20.96	-	108.88
204.05	23.52	-	122.18
211.9	26.77	-	139.06
333.85	32.68	-	169.76
360.03	36.28	-	188.46
377.85	39.62	-	205.81

Fuente: El autor

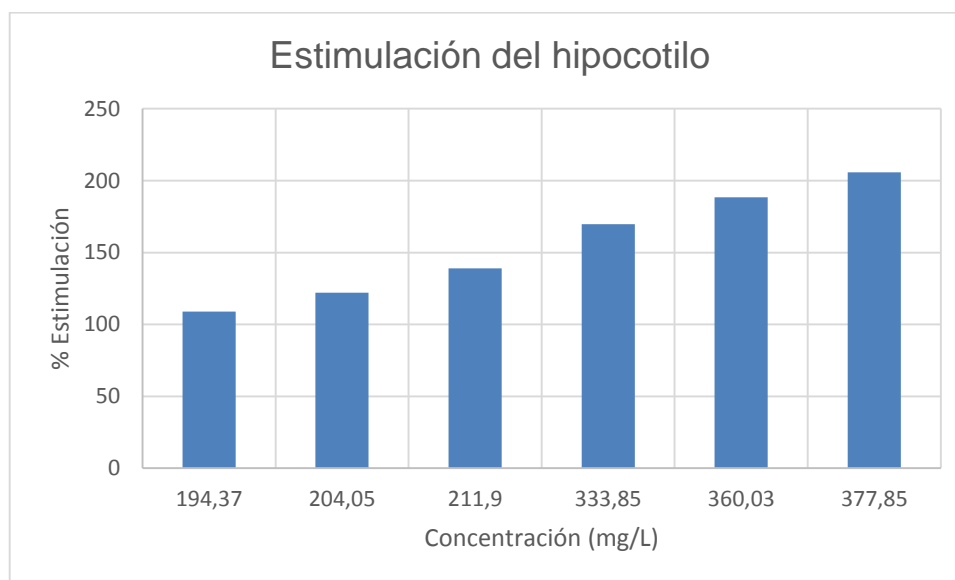


Figura 37: Inhibición/germinación del hipocotilo de la semilla de *Lactuca sativa*

Fuente: El autor



4.4 Resultado de mortalidad de *Artemia salina* expuesta a diferentes concentraciones de aluminio

Se realizan 7 experimentos (incluido el blanco o control) por triplicado. En la tabla 23 se presentan los resultados de mortalidad obtenidos al poner en contacto los individuos de *Artemia salina* a diferentes concentraciones de aluminio proveniente de la descarga de la columna de biosorción.

El porcentaje de mortalidad en el control fue de 0%; además es importante mencionar que el mayor porcentaje de mortalidad en los experimentos corresponde a la concentración de 377.85 mg/lit de aluminio con un 82.35 % de mortalidad de nauplios de *Artemia salina*.

La concentración letal a la cual el 50% de individuos mueren se da a la concentración de 211.90 mg/L.

Tabla N° 23: Porcentaje de mortalidad de *Artemia salina* a diferentes concentraciones de aluminio (Al)

ARTEMIA SALINA									
Concentración (mg/L)	Cantidad de nauplios por réplica	Nauplios vivos			Nauplios muertos			% vivos	% muertos
		Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
Blanco	10	10	10	10	0	0	0	100	0
194.37	10	8	8	7	2	2	3	69.56	30.43
204.05	10	8	7	7	2	3	3	63.63	36.36
211.9	10	7	6	7	3	4	3	50.00	50.00
333.85	10	6	6	6	4	4	4	33.33	66.67
360.03	10	6	5	6	4	5	4	23.52	76.47
377.85	10	5	6	6	5	5	4	17.64	82.35

Fuente: El autor

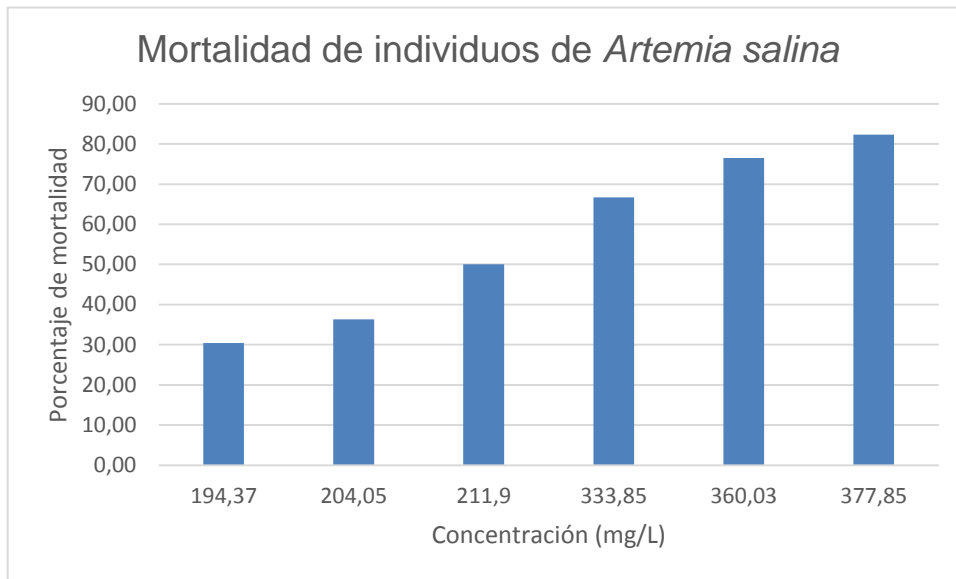


Figura 38: Mortalidad de *Artemia salina*

Fuente: El autor



CAPITULO V: DISCUSIÓN

5.1 Remoción de aluminio utilizando bagazo de caña como biosorbente

Luego de realizar el lavado y secado respectivo del biosorbente de bagazo de caña se procede a la molienda utilizando un tamaño de partícula de 0.594 mm. Según Bermejo (2016) en estudios relacionados al tamaño óptimo de partículas de bagazo de caña fueron en rangos comprendidos entre 0.5 y 1 mm para el funcionamiento en columna. Para la caracterización del biosorbente se obtuvieron los valores de densidad real de 1.063 g/mL; densidad aparente de 0.15 g/mL y porosidad de 0.859; que de acuerdo a Bermejo (2016) y Vera et al. (2015) son similares a los obtenidos en sus estudios de remoción de metales pesados en aguas residuales.

Dentro de la caracterización se determinó el punto de carga cero con el valor de 6.18. En la identificación de los grupos funcionales del bagazo de caña se obtuvieron rangos comprendidos entre 1050 – 1033 cm^{-1} presentando un comportamiento de carácter ácido. Espectros similares han sido reportados por Bermejo (2016) y Vera et al. (2015).

5.2 Estudio hidrodinámico de la columna

De acuerdo a Banegas (2017) Bermejo (2016) y Kumar (2015) reportan que el flujo óptimo dentro de una columna debe estar entre 1.5 y 2.5 mL/min para que exista un adecuado tiempo de retención y una adecuada adsorción. Con una altura de 26 cm, un diámetro de columna de 1.5 cm, masa de 4.23 g, tamaño de partícula 0.59 mm de se obtuvo un flujo de 2 mL/min recomendado por varios investigadores.

5.3 Remoción de aluminio

Por medio de la curva de ruptura se determinó que el tiempo de saturación de la columna es a los 80 minutos de transcurrida la biosorción. La máxima remoción de aluminio, es decir, 48.6% se da a los 20 minutos de transcurrido el proceso de remoción.

La capacidad de biosorción es de 3,573.04 mg de aluminio por cada gramo de biosorbente de bagazo de caña. No se encontraron estudios relacionados con la remoción de aluminio utilizando biosorbentes de bagazo de caña por lo que esta investigación puede ser un buen punto de partida.



5.4 Ajuste de datos con modelos matemáticos

Se utilizaron los modelos cinéticos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta que fueron aplicados en función del tiempo y los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta para la modelación en función del volumen.

El modelo de Yoon Nelson se ajusta con un valor R^2 de 0.8079. Además, el tiempo de retención al 50% de la concentración inicial es a los 20 min de la curva de ruptura experimental.

Los modelos de Thomas y Dosis Respuesta no se ajustan a los valores obtenidos, esto se puede ocasionar a que en la experimentación no se pudieron obtener más valores debido a la saturación de la columna por la presencia de sólidos retenidos en el biosorbente.

5.5 Mortalidad de *Artemia salina*

Se determinó la mortalidad de *Artemia salina* ocasionado por la presencia de aluminio en agua residual de la industria cerámica. El porcentaje de mortalidad en los controles negativos fue 0%.

El porcentaje de mortalidad en el control fue de 0%; el mayor porcentaje de mortalidad en los experimentos corresponde a la concentración de 377.85 mg/lit de aluminio con un 82.35 % de mortalidad de nauplios de *Artemia salina*. La concentración letal a la cual el 50% de individuos mueren se da a la concentración de 211.90 mg/L.

Desde las normativas ambientales no se encuentra registrado un límite máximo permisible para este parámetro que ayude a establecer con exactitud el grado de toxicidad. Es importante tener presente que la combinación de varios componentes en la descarga de efluentes industriales cerámicos pueden ser la causa de la toxicidad que se encuentra afectando al biomodelo utilizado; es por ello que, no se debe excluir el conjunto de efectos sinérgicos entre los contaminantes presentes en la descarga de efluentes.

5.6 Inhibición y/o estimulación de crecimiento de radícula e hipocotilo

En el análisis de los datos obtenidos se pueden presentar dos situaciones, es decir, crecer más que el control o menos que el control, siendo los dos efectos indeseables



(tóxicos). En este caso el crecimiento tanto de la radícula como hipocotilo es mayor que el control lo cual podría indicar una alta concentración de compuestos orgánicos que generalmente se pueden asociar a fosfatos y sulfatos lo cual se puede relacionar con el fenómeno de eutrofización consistiendo en la ausencia de oxígeno disuelto en agua que terminaría afectando la biota acuática.

De los datos obtenidos se puede observar que tanto con los índices de germinación relativa de las semillas (GRS%) y el crecimiento relativo de la radícula (CRR%) existe una tendencia marcada hacia el crecimiento de radícula e hipocotilo de los individuos probados.



CAPITULO VI: CONCLUSIONES

- El agua residual de la industria cerámica presenta concentraciones de aluminio que sobrepasan el límite máximo permisible de descarga al alcantarillado y a cuerpos de agua dulce que según la normativa nacional vigente establece la norma de 5 mg/L.
- El agua proveniente de los efluentes de la industria cerámica causa efectos sobre los biomodelos de *Lactuca sativa* y *Artemia salina*. Los individuos *Artemia salina* expuestos a los efluentes de la industria cerámica presentan una tendencia a la mortalidad según como la concentración de aluminio aumenta. Las semillas de *Lactuca sativa* presentan una estimulación al crecimiento de la radícula e hipocotilo contrario a lo esperado que sería la inhibición al crecimiento.
- Tanto en *Artemia salina* como en *Lactuca sativa* la estimulación de crecimiento como porcentaje de mortalidad se vieron afectados por el incremento de la concentración de Aluminio en el agua residual muestreada.
- En *Artemia salina* como en *Lactuca sativa* expuestas a los blancos de control se observó resultados positivos en índices de germinación de semillas y en la no mortalidad de los individuos de *Artemia salina*.
- Se puede acotar que, aunque el Aluminio fue el sujeto en estudio de esta investigación existieron más variables presentes en las muestras medidas. Debido a la procedencia del agua residual muestreada y al contener elevada cantidad de sólidos suspendidos pudieron ocasionar la disminución de oxígeno generando la muerte de individuos de *Artemia salina*. En el caso de las semillas de *Lactuca sativa* su crecimiento se pudo deber a la presencia de materiales como arcillas y feldespatos presentes en la descarga de agua residual de la industria cerámica.
- El agua residual de la industria cerámica tratada con biosorbente de bagazo de caña presentó disminución en la concentración de aluminio, es decir, las pruebas de remoción de aluminio demostraron que el biosorbente de bagazo de caña es capaz de retener aluminio.



RECOMENDACIONES

Se debe profundizar en el estudio sobre presencia de aluminio en la industria cerámica y sus distintos efectos sobre otros tipos de biomodelos a fin de establecer el comportamiento de este metal en el ecosistema.

Se deben realizar estudios utilizando otros biosorbentes a fin de establecer nuevas alternativas para la técnica de la biosorción.

Se deben de realizar pruebas a escala industrial de biosorción y comprobar su efectividad.

Se deben realizar estudios acerca de las aguas residuales de las industrias en general para establecer técnicas de tratamiento primario, secundario y terciario y así evitar contaminación de los diferentes compartimentos ambientales.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Abwassertechnische Vereinigung. Asociación Alemana de Saneamiento. (1988). Reglas Técnicas con Respecto a la Gestión de Aguas Residuales y Desechos de la Industria Cerámica.
2. Abbott, A. (2011). Dementia: A problem for our age. *Nature*, 475(7355), S2-S4.
3. Aksu, A. Gonen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39 (5), pp. 599-613.
4. Allin, C. Wilson, R. (2000). Effects of pre-acclimation to aluminium on the physiology and swimming behavior of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during a pulsed exposure. *Aquatic Toxicology*, 51(1), 213-224.
5. Alonso, J. García, M. Pérez López, J. Melgar, M. (2004). Acumulación de metales pesados en macromicetos comestibles. *Revista de Toxicología*, 21(1), 11-15.
6. Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria Y Ambiental*, 4(2), 27–36.
7. Baytak, S. Turker, R. (2005). The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). *Talanta*, 65(4), 938-945.
8. Bermejo, C. (2016). Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao. (Tesis de grado). Universidad de Cuenca, Cuenca.
9. Bermúdez, F. Blázquez, G. Calero, M. Martín-Lara, A. Leyva, J. (2009). Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo. *Afinidad*, 1-7
10. Boada, J. (2015). Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuáticos mediante cilantro (*Coriandrum sativum*). (Tesis de grado). Universidad Central del Ecuador. Quito.



11. Cabrera, J. (2009). Estudios sobre toxicidad de los vertidos en Huelva. (Tesis de grado). Master en Tecnología Química y Ambiental
12. C. C. Townsley, I.S. Ross and A. S. Atkins. Biorecovery of Metallic Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. In: *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (R. Lawrence). Elsevier, Amsterdam, 1986.
13. Cañizares, R. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(1), 131-143.
14. Capo, M. (2003). La ecotoxicología, una ciencia de hoy. *Medicina Balear*, 101-104.
15. Castillo, G. (2004). Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicación. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México.
16. Cazar, M. (2006). Fungicidas y Bactericidas de microorganismos de suelo. (Tesis doctoral). Universidad de Talca, Chile.
17. Chen, H. Dai, G. Zhao, J. Zhong, A. Wu, J. Yan, H (2010). Removal of copper (II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder. *Journal Hazardous Materials*, 177(1-3), 228-236.
18. Chojnacka, K. 2010. Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications. *Environmental International*, 36, 299-307.
19. Chopra, K. Misra, S. Kuhad, A. (2011). Neurobiological aspects of Alzheimer's disease. *Expert Opinion on Therapeutic Targets*, 15(5), 535-555.
20. Costa A. C., Gonçalves M. Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica. *Metalurgia & Materiais*, 1985, 872.
21. Cunat, L. Lanhers, C. Joyeux, M. Buernel, D. (2000). Bioavailability and Intestinal Absorption of Aluminum in Rats : Effects of Aluminum Compounds and Some Dietary Constituents. *Biological Trace Element Research*, 76(1), 31-55.
22. Darnall D. W., Greene B. Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algal Biomass. *Environ. Sci. Tech.*, 1986, 20, 206.
23. Economía. (20 de enero de 2014). 80% de la materia prima para elaborar cerámicas es nacional. *Diario El Telégrafo*. Recuperado de



<http://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/economia/8/80-de-la-materia-prima-para-elaborar-ceramicas-es-nacional>.

24. María P. Elizalde-González*, J. Mattusch, Alejandra A. Peláez-Cid, R. Wennrich, J. (2007). Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: natural, activated and carbonized forms. *Anal. Appl. Pyr.* 78 (2007) 185-193.
25. Enrique, J. Monfort, E. Busani, G. Mallol, G. (2000) Reciclado de aguas residuales en la fabricación de baldosas cerámicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 39 (1), 149-154
26. Erazi, H. Ahboucha, S. Gamrani, H. (2011). Chronic exposure to aluminum reduces tyrosine hydroxylase expression in the substantia nigra and locomotor performance in rats. *Neuroscience letters*, 487(1), 8-11.
27. ETAPA EP. (2012), Programa de Descargas Industriales). *Recolección y Preservación de Muestras*. Cuenca.
28. Exley. (1996). Aluminium in the brain and heart of rainbow trout. *Journal of Fish Biology*, 48(4), 706-713.
29. Exley, C. Esiri, M. (2006). Severe Cerebral Congophilic Angiopathy Coincident with Increased Brain Aluminium in a Resident of Camelford, Cornwall. *Journal of neurology and Neurosurgery Psychiatry*, 77(7), 877-879.
30. Exley, C. (2001). *Aluminium and Alzheimer's Disease: The Science that Describes the Link*. Amsterdam: Elsevier.
31. Fernandez, M. Razo, A. García, S. Gómez, L. Piñón, M. Ibarra, R. Galar, M. (2012). Aluminum Induced Oxidative Stress and Neurotoxicity in Grass Carp (Cyprinidae, *Ctenopharingodon idella*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76(2), 87-92.
32. Gaballah I., Goy D. Kilbertus. Descontamination of Synthetic Solutions Containing Copper Ions Using Modified Bark. In: *Proc. 122nd TMS Annual Meeting & Exhibition*. Denver, USA, 1993.
33. Galán del Álamo, J. (2013). *Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*. Universidad Complutense de Madrid



34. Garcia, S. Razo, A. Gómez, L. Chávez, A. Bujaidar, E. Galar, M. (2009). Aluminum induced oxidative stress in lymphocytes of common carp (*Cyprinus carpio*). *Fish Physiology and Biochemistry*, 36(4), 875-882.
35. Goertzen, S. Thériault, K. Oickle, A. Tarasuk, A. Andreas, H. (2010). Standarization of the Boehm titration Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252-1261.
36. Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P.J.C. and Thorm D. Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations: The exx-box model. *FEBS Lett*, 1973, 195-198
37. Guo, CH. Wang, CL. (2011). Plasma aluminum is a risk factor for oxidative stress and inflammation status in hemodialysis patients. *Clinical Biochemistry*, 44(16), 1309-1314.
38. Hede, A. R., Skovmand, B., López-Cesati, J. (2001). Acid Soils and Aluminum Toxicity, In: M.P Reynolds, J.J. Ortiz-Monasterio, and A. Mchab (eds). Application of physiology in wheat breeding. International Maize and Wheat Improvement Center, 172-182.
39. Hirota, K. Hirota, T. (2006). Nutrition-related bone disease. *Nihon Rinsho*, 64(9), 1707-1711.
40. Holan, Z. Volesky, B. Prasetyo, I. (1993). Biosorption of cadmiun by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 41(8), 819-825.
41. Jiménez, B. (2001). La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México. p(49).
42. Johnson, T. A., Jain, N., Joshi, H. C., & Prasad, S. (2008). Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67(9), 647–658
43. Kastenmayer, P. (1995). Análisis de minerales y elementos traza en alimentos. En C. Morón, I. Zacarías, S. de Pablo (Eds.) Producción y manejo de datos y disposición química de alimentos en nutrición. Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura FAO. Recuperado de <http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s22.htm>.



44. Kurniawan, T. Chan, G. Lo, W.L. Babel, S.G. (2006). Physico-chemical techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.
45. Kutlubay, R. Oguzhan, E. Guven, C. Levent, O. (2007). Histological and ultrastructural evidence for protective effects on aluminium-induced kidney damage by intraperitoneal administration of alpha-tocopherol. *International Journal of Toxicology*, 26(2), 95-101.
46. Libralato, G., Prato, E., Migliore, L., Cicero, A. M., & Manfra, L. (2016). A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. *Ecological Indicators*, 69, 35-49.
47. M. Jansson-Charrier, E. Guibal. Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium. *Water Res.*, 1996, 30(2), 465-475.
48. Ma, JF. 2000. Role organic acids detoxification of aluminum in higher plants. *Plant Cell Physiology*. 41 (4), 383-390.
49. Marouani, N. Chahed, A. Hédhili, A. Hamdaoui, MH. (2007). Both Aluminum and polyphenols in Green Tea Decction (*Camelia Sinensis*) affect iron Status and Hematological Parameters in rats. *European Journal of Nutrition*, 46(8), 453-459.
50. Matheickal J., Qiming Yu and M. Goodburn. Biosorption of Cadmiun(II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Marine Alga *Durvillaea potatorum*. *Wat. Res.*, 1999, 33(2),335-342.
51. Martinez-Tabche, L. Gómez-Oliván, L. Galar, M. Romero, C. Montero, A. (2000). Toxicity of Nickel in Artificial Sediments on Acetylcholinesterase Activity and Hemoglobin Concentration of the Aquatic Flea, *Moina macropa*. *Journal of Enviromental Hidrology*, 8(4),1-10.
52. Martín-Lara, M. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual en la eliminación de metales pesados de biosorventes. (Tesis doctoral). Universidad de Granada, Granada.
53. Mendoza, L. V., & Molina, N. F. (2015). Biosorción DE Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*, 25, 43–61



54. Ministerio de Ambiente. (4 de mayo de 2015). TULAS VI Acuerdo No. 061 Anexo 1. Límites Máximos Permisibles de Descarga de Efluentes al Alcantarillado Público. Quito.
55. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. (2011). Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry. Madrid.
56. Morales, J. (2005). Tecnología de los Materiales Cerámicos. Madrid: Díaz de Santos.
57. Moriarty F. (1999). Ecotoxicology. The study of pollutants in ecosystems. Academic Press. p. 80-110.
58. Moscoso, R. (2014). Determinación de la toxicidad por aluminio del efluente de la planta potabilizadora de el cebollar en el río Tomebamba, utilizando bio ensayos ecotoxicológicos. (Tesis de maestría). Universidad de Cuenca. Cuenca.
59. Nagasawa, K. Akagi, J. Koma, M. Kakuda, T. Nagai, K. Shimohama, S. Fujimoto, S. (2006). Transport and toxic mechanism for aluminum citrate in human neuroblastoma SH-SY5Y cells. Life Science, 79(1), 89-97.
60. Nakajima A. And Sakaguchi T. Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms. App. Microb. Biotech., 1986, 24, 59.
61. Nesse, A. Garbossa, G. Pérez, G. Vittori, D. Pregi, N. Aluminio: ¿Culpable o inocente? Química Viva, 1, 9-10.
62. Newman, M. Zhao, Y. Carriger, J. (2007). Coastal and Estuarine Risk Assessment: The need for a more formal approach to stressor identification. Hydrobiologia, 577, 31-40.
63. Norton, L., Baskaran, K., McKenzie, T. 2004. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. Advances in Environmental Research, 8, 629-35.
64. Orhan, Y., Hrenovic, J., Büyükgüngör, H. 2006. Biosorption of Heavy Metals from Wastewater by Biosolids. Engineering in Life Sciences, 6, 399-402.
65. Organización Mundial de la Salud. (2006). Guía para la calidad del agua potable. Tercera edición. Suiza.
66. Pereira, M. (2006). Utilización de cenizas en el tratamiento de las aguas residuales procedentes del beneficio de café de Coopevictoria R. L. (Tesis de pregrado inédita). Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica



67. Persoone, G., & Wells, P. G. (1987). Artemia in aquatic toxicology: a review. *Artemia research and its applications*, 1, 259-275.
68. Plaza Cazón, J. (2012). Remoción de metales pesados empleando algas Marinas (Tesis doctoral inédita). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
69. Poleó, B. Hytterod, S. (2003). The Effect Of Aluminium in Atlantic Salmon with Special Emphasis on Alkaline Water. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97(1), 89-96.
70. Reinoso, J. (2014). Determinación de toxicidad de aluminio presente en el sistema de alcantarillado de aguas residuales de la planta de tratamiento de Ucubamba de la ciudad de Cuenca. (Tesis de maestría). Universidad de Cuenca. Cuenca.
71. Ríos Elizalde, P. E. (2014). *Cinética de biosorción de arsénico utilizando cáscara de banana maduro en polvo*. Universidad Técnica de Machala.
72. Royset, O. Rosseland, B. Kristensen, T. Kroglund, F. Aaberg Garmo, O. Steinnes, E. (2005). Diffusive gradients in thin film sampler predicts stress in brown trout (*Salmo trutta* L) Exposed to Aluminum in Acid Fresh Waters. *Environmental Science & Technology*, 30(4), 1167-1174.
73. Rozada, F., M. Otero, A.I. Garcia and A. Moran, 2007. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. *Dyes Pigm.*, 72: 47-56.
74. Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F. Peregrin, S. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *An. Quím.*, 106(2), 114–120.
75. Sánchez, F. Barahona, MV. (1995). Toxicidad de 4 insecticidas organoclorados sobre larvas de *Artemia salina* a diferentes edades. *Revista Española de Toxicología*; 12:92-5.
76. Sanz Sánchez, F. (1974).- Sentido y Posibilidades de la Toxicología Ambiental. Discurso de Apertura del Curso Académico 1974-75. U.C.M.
77. Senthilkumar, R. Thilakavathi, M. Iyer, P. Velan, M. (2006). Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 791-799



78. Tapia, P., Santander, M., Pávez, O., Valderrama, L., Guzmán, D., & Romero, L. (2011). Biosorción de iones cobre con biomasa de algas y orujos deshidratados. *Revista de Metalurgia*, 47(1), 15–28.
<http://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0917>
79. Tejada, C. Villabona, A. Garcés, L. (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Revista Tecnológica*, 18(34), 109-123.
80. Tsui, M. Cheung, K. Tamb, N. Wong, M. (2006). A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere*, 65(1), 51-57.
81. Tomljenovic, L. Shaw, CA. (2011). Aluminum vaccine adjuvants: are they safe? *Current Medicinal Chemistry*, 18(17), 2630-2637.
82. Vera, L. Uguña, M. García, N. Flores, M. Vázquez, V. (2015). Eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 73(573), 1-5.
83. Vera Cabezas, M. Uguña, M. Vázquez, V. (2015). La biosorción, despertar del futuro en la remoción de metales pesados. *Académica Española*.
84. VIAN, Ángel y OCÓN, Joaquín. Elementos de ingeniería química (operaciones básicas). Editorial Aguilar, Madrid, 1952. p. 674
85. Vian Ortuño, A. (2006). *Introducción a la Química Industrial*. Barcelona: Reverté.
86. Villada, Y., Hormaza, A., & Casis, N. (2014). Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado. *Tecnológicas*, 17(33), 43–54.
87. Volesky, B. Kratochvil, D. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. 16 (7), 291-300
88. Volesky, B. (2001). Detoxification of metalbearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, (59), 203-216.
89. Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.
90. Volesky, B., Weber, J., & Park, J. M. (2003). Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, 37(2), 297–306.



91. Wallnöfer, P.R. y G. Engelhardt. (1995). Schadstoffe aus dem Boden. 118-140 p. En: Hock, B. y E. Elstner (eds.). Schadwirkungen auf Pflanzen. Académica Spektrum, Berlin.
92. Wu, X. Li, J. Hu, J.N. Deng, Z. (2012). The effects of glutamate and citrate on absorption and distribution of aluminum in rats. *Biological Trace Element Research*, 148(1), 83-90.
93. Yongmig Lu, Ebtisam Wilkins. Heavy Metal Removal by Caustic-Treated Yeast Immobilized in Alginate. *Bioremediation of Inorganics*, 1995, 117-123.
94. Zhang, Y. Banks, C. (2006). A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*, 40(4), 788-798.



ANEXOS

Resultado de laboratorio

LABORATORIO DE SANEAMIENTO Panamericana Norte Km. 5 y 1/2. – Cuenca Telf : 4175557 - 4175568	INFORME DE RESULTADOS	Página 1 de 1
---	------------------------------	---------------

FECHA: 2017/06/27

INFORME N°: 261/17

CLIENTE

NOMBRE: BIOQ. CRISTIAN SANTACRUZ
 DIRECCIÓN: Calle Chilcapamba y Av. 24 de mayo - Cuenca

MUESTRA

CODIGO: 261/01-06/17
 DESCRIPCIÓN: Efluente de proceso
 PROCEDENCIA: ██████████
 FECHA DE RECEPCIÓN: 2017/06/20
 ENTREGADAS POR: Bioq. Cristian Santacruz

RESULTADOS

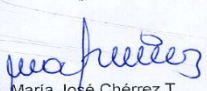
PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	M1 261/01/17	M2 261/02/17
ALUMINIO *	SM/3120/ICP	2017/06/23	µg/l	333850	360030

SM: STANDARD METHODS, Edición 22

PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	M3 261/03/17	M4 261/04/17
ALUMINIO *	SM/3120/ICP	2017/06/23	µg/l	204050	194370

PARAMETRO	METODO	FECHA REALIZACION	UNIDADES	M5 261/05/17	M6 261/06/17
ALUMINIO *	SM/3120/ICP	2017/06/23	µg/l	211970	377850

Atentamente,


 Bioq. María José Chérrez T.
 RESPONSABLE DEL LABORATORIO

- Los resultados contenidos en el presente informe solo afectan a los objetos sometidos al ensayo.
- Este informe no deberá reproducirse parcialmente sin la aprobación por escrito del laboratorio.

Fotografías

- Preparación de bagazo de caña (17/06/2017)



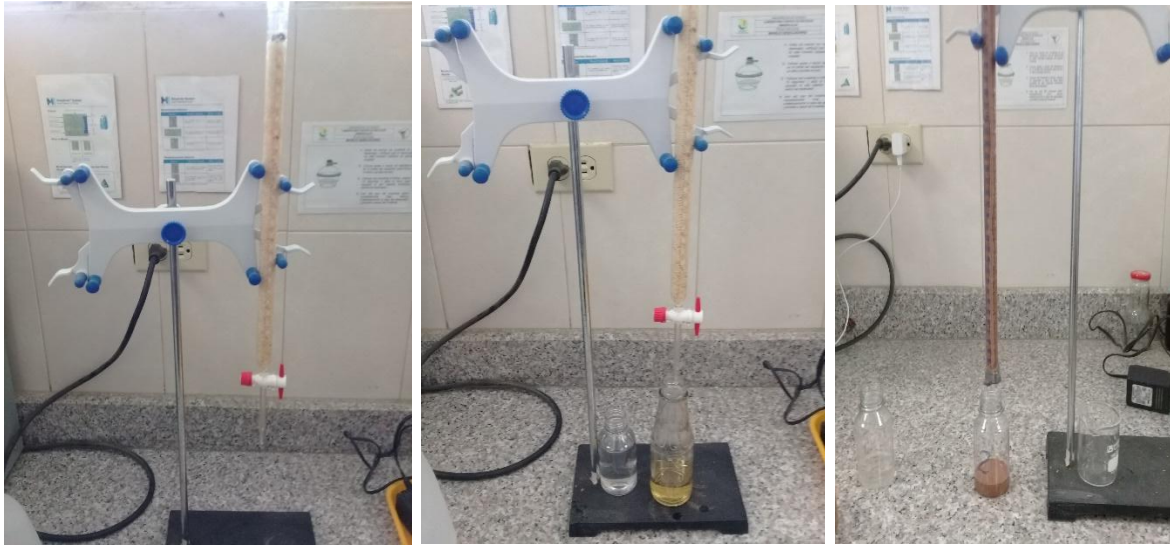
- Toma de muestras (22/06/2017)



- Almacenamiento de muestras (22/06/2017)



- Preparación de columna e inicio de prueba (23/06/2017)



- Prueba de *Lactuca sativa* (inicio prueba 23/06/2017- fin prueba 28/06/2017)



- Prueba de *Artemia salina* (inicio prueba 23/06/2017- fin prueba 24/06/2017)



- Lavado de instalaciones

