



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOSORBENTE DE LA
CÁSCARA DE NARANJA Y ESPIGA DE ARROZ PARA LA
REMOCIÓN DE MERCURIO INORGÁNICO EN SOLUCIÓN
ACUOSA”**

TRABAJO DE TITULACIÓN:
TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Para optar por el título de:
INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL

AUTOR: JUAN PABLO LLAMUCA ÑAÑAY

TUTOR: Dr. Wilian Bravo

RIOBAMBA- ECUADOR

2018

© 2018, Juan Pablo Llamuca Ñauñay.

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho del Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

El Tribunal de Trabajo de Titulación certifica que: El Trabajo de Titulación: **“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOSORBENTE DE LA CÁSCARA DE NARANJA Y ESPIGA DE ARROZ PARA LA REMOCIÓN DE MERCURIO INORGÁNICO EN SOLUCIÓN ACUOSA”**, de responsabilidad del señor Juan Pablo Llamuca Ñauñay minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

	Firma	Fecha
Dr. Wilian Bravo Morocho DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	_____	_____
Dra. Jenny Moreno Mora MIEMBRO DEL TRIBUNAL	_____	_____

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Juan Pablo Llamuca Ñauñay declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que proviene de otra fuente están debidamente citados y referenciados. Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 06 de marzo del 2018

Juan Pablo Llamuca Ñauñay
060395046-0

DEDICATORIA

A Dios por la fortaleza que me brinda para ser una mejor persona cada día.

A mi padre Juan Carlos Llamuca que sin su apoyo incondicional y sus palabras de aliento no habría podido lograr mi sueño de ser un profesional y que desde el cielo guiará mi camino, a mis madrecitas María Ñauñay y María Angelita que me enseñaron el verdadero sacrificio que se debe hacer en la vida para llegar a cumplir una meta.

A toda mi familia y amigos que de una u otra manera me han ayudado a forjarme con una persona de bien para la sociedad.

Juan Pablo

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por darme la sabiduría, la dedicación y sobre todo la fortaleza para haber culminado mi carrera profesional.

A mi padre Juan Carlos, por todos sus consejos que me sirvieron para ser una mejor persona cada día, aunque me tocó verlo partir de mi lado, la vida no me alcanzará para decir cuánto valoro su sacrificio pero sobre todo gracias por haberme enseñado que ningún resbalón en la vida es una caída.

A mis madrecitas María Ñañañay y Angelita Poma que desde pequeño me enseñaron el valor del trabajo pero sobre todo que para lograr algo en la vida se debe hacer muchos sacrificios.

A toda mi familia que me han apoyado incondicionalmente con sus palabras de aliento. A mi director de tesis Dr. Wilian Bravo y a la Dra. Jenny Moreno, asesora, por haberme guiado en la realización de mi proyecto de titulación; a todos mis docentes que aportaron un granito de arena en mi formación como estudiante y con los que tuve el gusto de compartir en el aula de clases toda mi vida politécnica.

Juan Pablo

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	4
1.1 Antecedentes de la investigación.....	4
1.2 Mercurio	4
<i>1.2.1 Química del mercurio</i>	<i>5</i>
<i>1.2.2 Ciclo del mercurio</i>	<i>5</i>
<i>1.2.3 Usos del mercurio.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2.4 Contaminación por mercurio en aguas</i>	<i>7</i>
<i>1.2.5 Fuentes de eliminación de mercurio en el Ecuador</i>	<i>8</i>
<i>1.2.6 Efectos tóxicos de mercurio</i>	<i>9</i>
1.3 Descontaminación del mercurio.....	10
1.4 Biosorción	13
<i>1.4.1 Ventajas de la biosorción</i>	<i>13</i>
<i>1.4.2 Mecanismo del proceso de biosorción</i>	<i>14</i>
<i>1.4.2.1 Intercambio iónico</i>	<i>14</i>
<i>1.4.2.2 Adsorción.....</i>	<i>14</i>
<i>1.4.2.3 Adsorción física.....</i>	<i>15</i>
<i>1.4.2.4 Adsorción química</i>	<i>15</i>
<i>1.4.2.5 Complejación.....</i>	<i>15</i>
<i>1.4.2.6 Microprecipitación</i>	<i>15</i>
1.5 Biosorbentes.....	16
1.6 Cáscara de naranja	16
1.7 Espiga de arroz.....	17

1.8	Modelos teóricos	17
1.9	Normativa legal	20

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO.....	1
2.1	Hipótesis y especificación de variable	1
2.2	Tipo y diseño de la investigación.....	1
2.2.1	<i>Por el tipo de investigación</i>	1
2.2.2	<i>Por la temporalidad</i>	1
2.2.3	<i>Por el tipo de enfoque</i>	2
2.2.4	<i>Por el diseño de investigación</i>	2
2.3	Diseño experimental.....	2
2.4	Unidad de análisis	2
2.5	Población de estudio.....	2
2.6	Tamaño de muestra	2
2.7	Etapas de la investigación.....	2
2.8.1	<i>Primera etapa: Construcción del biofiltro</i>	3
2.8.2	<i>Segunda etapa: Preparación del material biosorbente</i>	4
2.8.3	<i>Tercera etapa: Pruebas de reducción de Mercurio</i>	9
2.8	Variables a evaluarse	12

CAPÍTULO III

3.1	Construcción del biofiltro.....	13
3.2	Material biosorbente.....	13
3.3	Pruebas de reducción de mercurio	13
3.4	Capacidad de absorción y eficiencia del biosorbente.....	14
3.5	Efecto del tiempo en la capacidad de adsorción.....	17
3.6	Efecto de la temperatura y el pH.....	19
3.7	Isoterma de absorción.....	20

3.1.1	<i>Linealización de la isoterma de absorción</i>	20
3.1.2	<i>Isoterma de Langmuir</i>	22
3.8	Descripción general de los datos obtenidos.....	24
3.9	Análisis estadístico mediante el método de Chi-cuadrado de Pearson.....	25
3.10	Planteamiento de la hipótesis	25
CONCLUSIONES.....		26
RECOMENDACIONES.....		27
BIBLIOGRAFÍA		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Contaminación por mercurio en los ríos	8
Tabla 2-1: Límite máximo permisible de mercurio para consumo	21
Tabla 3-1: Límite máximo permisible de descarga.....	22
Tabla 1-2: Dimensiones del biofiltro	3
Tabla 3-2: Factores utilizados durante el ensayo experimental	12
Tabla 1-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 01	14
Tabla 2-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 02	14
Tabla 3-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 03	15
Tabla 4-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°01	16
Tabla 5-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°02.....	16
Tabla 6-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°03.....	16
Tabla 7-3: Determinación de las variables de las isotermas filtración N°01	20
Tabla 8-3: Determinación de las variables de las isotermas filtración N°02	20
Tabla 9-3: Determinación de las variables de las isotermas filtración N°03	21
Tabla 10-3: Coeficientes de correlación	21
Tabla 11-3: Determinación de las variables de la isoterma de Langmuir.....	22
Tabla 12-3: Estadístico descriptivo.....	24
Tabla 13-3: Pruebas de Chi-cuadrado.....	25

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfico1-3. Capacidad de absorción del biosorbente en función del tiempo.....	17
Gráfico 2-3. Capacidad de absorción del biosorbente en función de la concentración.....	19
Gráfico 3-3. Isotherma de Langmuir filtración N° 01.....	23
Gráfico 4-3. Isotherma de Langmuir filtración N° 02.....	23
Gráfico 5-3. Isotherma de Langmuir filtración N° 01.....	24

INDICE DE ABREVIATURAS

b	Afinidad por los sitios activos
°C	Grado Celsius
Ce	Concentración al equilibrio
C _f	Concentración final
C ₀	Concentración inicial
cm	Centímetro
g	Gramo
Hg	Mercurio
Hg ¹⁺	Ion mercurio
H ₃ O ⁺	Ion hidronio
(HNO ₃)	Ácido nítrico
Hg (NO ₃) ₂	Nitrato mercúrico
Kg	Kilogramo
m	Masa
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetro
%	Porcentaje
L	Litro
p	Probabilidad
q _e	Capacidad de extracción
q _{máx}	Capacidad máxima de extracción
V	Volumen

RESUMEN

El objetivo fue evaluar la actividad biosorbente de la cáscara de naranja y espiga de arroz para la remoción de mercurio inorgánico en solución acuosa. Las cáscaras de naranja fueron recolectadas de los mercados San Alfonso y La Condamine de la ciudad de Riobamba, en cuanto se refiere a las espigas de arroz se obtuvieron de una piladora. Las cáscaras de naranja y espigas de arroz fueron sometidas a un pretratamiento, debido al tamaño de las espigas de arroz no fue necesario cortarlas en fracciones, no así las cáscaras de naranja que se las cortó en fracciones de 5 cm, para posteriormente cáscaras de naranja y espiga de arroz ser lavadas con agua destilada, para eliminar cualquier contaminante presente. Luego fueron secadas durante 24 horas en un horno de laboratorio a 60°C. Una vez secas, se trituraron en un molino industrial y luego ser cribadas mediante un tamiz de 40mm de diámetro de poro en la parte superior y un tamiz de 850 µm de diámetro de poro en la parte inferior. Una vez obtenida la biomasa se colocó en el filtro, en primer lugar, la espiga de arroz en la parte inferior, correspondiente al primer biosorbente, en un peso de aproximadamente de 12.5 g, seguido de una capa de gravilla en la parte media, y en la parte superior una capa de cáscaras de naranja, correspondiente al segundo biosorbente, en un peso de 12.5 g. Se evaluó la eficiencia de remoción en una solución de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) con una concentración inicial de 408.25 mg/L a un pH de 3.24, obteniéndose una capacidad de remoción del 22.06% equivalente al 318.21 mg/L con una absorción de 0.36016 mg/g, alcanzado el equilibrio al haber transcurrido 40 minutos de la filtración.

PALABRAS CLAVE

<BIOTECNOLOGÍA>, <INGENIERÍA AMBIENTAL>, <BIODSORBENTE>, <CAPACIDAD BIOSORCIÓN > <CÁSCARAS DE NARANJA >, <ESPIGA DE ARROZ >, <MERCURIO INORGÁNICO >, <RESIDUOS ORGÁNICOS>.

ABSTRACT

The objective was to evaluate the biosorbent activity of the orange peel and rice spike for the removal of inorganic mercury in aqueous solution. The orange peels were collected from the San Alfonso and Condamine markets of the Riobamba city, as it refers to the rice spikes that it got from a pillbox. The oranges peels and rice spikes were the pre-treatment process due to the size of the rice spikes it was not necessary to cut them into fractions, not so the oranges peels that were cut into fractions of 5 cm, for later orange peels and rice spike to be washed with distilled water, to eliminate any contaminant present. Then it was dried for 24 hours in a laboratory oven at 60 ° C. Once dried, it was crushed in an industrial mill and then screened through a sieve of 40mm pore diameter on the top and a sieve of 850 um pore diameter at the bottom. Once the biomass was obtained, first filter was installed the rice spike in the lower part, corresponding to the first biosorbent, in a weight of approximately 12.5 g, followed by a layer of gravel in the middle part, and in the upper part a layer of orange peels, corresponding to the second biosorbent, in a weighing 12.5g. The removal efficiency was evaluated in a solution of mercuric nitrate ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) with an initial concentration of 408.25mg / L at a pH of 3.24, obtaining a removal capacity of 22.06% equivalent to 318.21mg / L with an absorption of 0.36016mg / g, reaching equilibrium having passed 40 minutes from the filtration.

KEYS WORDS :<BIOTECHNOLOGY>, <ENVIRONMENTAL ENGINEERING>, <BIODSORBENT>, <BIOSORPTION CAPACITY>, <ORANGE PEELS>, <RICE SPIKE>, <INORGANIC MERCURY>, <ORGANIC WASTE>.

INTRODUCCIÓN

Identificación del problema

Debido a sus singulares propiedades químicas, el mercurio se ha utilizado en una amplia gama de productos a lo largo del tiempo, en la actualidad la mayor parte se usa en: los procesos industriales que producen cloro, monómeros de cloruro de vinilo y elastómeros de poliuretano. Uno de los usos del mercurio que ha originado un impacto importante en el ambiente y en la salud de muchas poblaciones, es su utilización en los procesos de extracción del oro de manera artesanal (UNEP, 2008).

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados, resultan ser costosos e ineficientes a bajas concentraciones de metal, en particular del mercurio que constituye un grave problema ambiental, además de los pasivos ambientales que existen debido principalmente a la minería artesanal y que no tiene un tipo de disposición final llegando a constituir un grave impacto ambiental. Un estudio realizado por MERCURY WATCH, especifica que al año 2010 en Ecuador se han emitido 50 toneladas métricas de mercurio debido a la minería artesanal (Universo, 2013).

En la actualidad existen muchos residuos orgánicos que no son aprovechados, aunque éste no es el caso de la cáscara de naranja que debido a su abundancia y efectividad son utilizados como biosorbentes de metales pesados principalmente de Pb y Cr III.

Justificación de la Investigación

Según se manifiesta en la Constitución del Ecuador en el Art. 14 “Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*”.

De igual manera en el Texto Unificado de Legislación Secundaria, Art. 209: manifiesta “Son las características físicas, químicas y biológicas que establecen la composición del agua y la hacen apta para satisfacer la salud, el bienestar de la población y el equilibrio ecológico”

Aunque el uso del mercurio está cada vez más restringido y controlado, sus compuestos aún se siguen empleando en diversos procesos que causan un gran impacto ambiental debido a su elevada

toxicidad, afectando cuerpos de agua importantes para actividades agrícolas y ganaderas, además de su acumulación en la cadena trófica. Aunque su utilización en la industria ha disminuido, existen pasivos ambientales que no han sido tratados y no han tenido una disposición final (Mosquera, 2016).

Debido a esta problemática ambiental y considerando su abundancia y efectividad como biosorbente de otros metales pesados como Pb II y Cr III, se propone estudiar la posibilidad y el aprovechamiento de residuos de cáscara de naranja. Además se va a evaluar la eficiencia de remoción de las cáscaras de naranja y espiga de arroz. Se debe recalcar que debido a que este trabajo es netamente descriptivo se va a utilizar una sal de mercurio para caracterizar la capacidad de las cáscaras de naranja como bioadsorbente a partir de una concentración conocida de este contaminante en forma de Hg (NO₃)₂ (nitrato mercuríco).

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar la actividad biosorbente de la cáscara de naranja y espiga de arroz para la remoción de mercurio inorgánico en solución acuosa.

Objetivos Específicos

- Diseñar un biofiltro de cáscara de naranja y espiga de arroz.
- Evaluar la eficacia de remoción de mercurio inorgánico.
- Definir el tiempo máximo de retención de mercurio inorgánico en el biosorbente.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1 Antecedentes de la investigación

El problema identificado es evaluar la capacidad de biosorción de la cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados y el porcentaje de remoción de dichos metales.

Estudios realizados en el campo investigativo han demostrado la eficiencia de la remoción de metales pesados a partir de cáscaras de naranja, tal es el caso del estudio realizado por Pinzón Martha, en el que se destaca una remoción del 61,52 % de Cr (III); de igual manera Tejada, Quiñones, Tejada y Marimón manifiestan en su estudio que existe una alta remoción de Cr (VI) del 66,6%.

El procedimiento óptimo en donde los resultados son eficientes, indican que las cáscaras de naranja fueron cortadas en fracciones de aproximadamente 5 cm, y posteriormente lavadas con abundante agua para eliminar la presencia de compuestos indeseables. Posteriormente se secaron durante 24 horas en un horno de laboratorio a 60°C. Las cáscaras ya secas fueron trituradas y cribadas con un tamiz. Los resultados encontrados fueron: a) el tamaño de la partícula con mayor rendimiento tanto para la remoción de Pb (II) y Zn (II) fue el de aproximadamente 0.48 mm; b) el mayor porcentaje de remoción y la mejor capacidad de biosorción para el Pb (II) fue el tratamiento 2; c) el mayor porcentaje de remoción de Pb (II) fue 99.5 % y recae en el experimento 4 y la mejor capacidad de remoción fue de 9.39 mg de Pb (II)/ g de cáscara de naranja y recae en el experimento 3. (Gutiérrez, Vargas y Pedreguera, 2013, pp 4-6).

1.2 Mercurio

El mercurio (Hg) es catalogado como un metal pesado junto a otros elementos como el cadmio y el plomo debido a su elevada densidad, toxicidad y el peso atómico que presenta. Se debe tener en cuenta que el mercurio es el único metal que se encuentre en estado líquido a temperatura ambiente, se encuentra de manera natural en el medio y es liberado por actividades antropogénicas (MINISTRO DE AMBIENTAL, 2008, pp. 11-16).

Como se mencionó anteriormente dicho metal forma parte del ambiente y unas de las maneras que es liberado se debe a las erupciones volcánicas y en la litósfera (corteza terrestre), se encuentra

en forma de sales de mercurio, como el sulfuro de mercurio (HgS), además de la erosión de las rocas(Weinberg, n.d., pp. 35–40).

Se ha estimado que un tercio del mercurio que circula en el ambiente mundial se produce en forma natural, y dos tercios son liberados en el ambiente debido a actividades antropogénicas(Weinberg, n.d., pp. 35–40).

1.2.1 *Química del mercurio*

En el ambiente se puede encontrar especies químicas de mercurio:

- a) Mercurio elemental (Hg^0): el mismo que es conocido como azogue, de color blanco plateado.
- b) Mercurio inorgánico: dentro de las formas de mercurio inorgánico se encuentra el mercurio monovalente como ion mercurioso o mercurio (I) (Hg^{1+}) y mercurio divalente como ion mercúrico o mercurio (II), (Hg^{2+}).
- c) Formas orgánicas: presentan enlaces covalentes entre el átomo de carbono y el metal (Proyecto BANHG -PNRQ, 2008, pp. 20–21), las formas orgánicas más importantes son fenilmercurio, metoximercurio y alquilvercurio (Figueroa and Dávila, 2004, pp. 541–548).

En el ambiente las especies de mercurio que presentan una mayor abundancia son: el mercurio elemental Hg^0 , mercúrico Hg^{2+} y los compuestos orgánicos monometilmercurio (CH_3Hg^+) y dimetilmercurio (CH_3HgCH_3). También se debe recalcar que debido a los procesos microbiológicos y abióticos se llevan a cabo transformaciones de las especies de mercurio tanto en los ecosistemas acuáticos y terrestres como también en la atmósfera, de tal manera que llega a existir un ciclo del mercurio (Torres, 2011, p. 10,37-38).

1.2.2 *Ciclo del mercurio*

El mercurio empieza su ciclo biogeoquímico con su liberación al ambiente a través de la erosión de las rocas que poseen dicho metal. Por lo tanto este metal pesado es transferido a las aguas superficiales como también a las aguas subterráneas y por ende a los océanos(Lominchar et al., 2010, pp. 16–17).

En los océanos y la corteza terrestre, se llevan a cabo reacciones de desgasificación y volatilización del mercurio, por lo cual el mercurio es transferido de este modo a la atmósfera. El mercurio se diferencia de otro tipo de metales, ya que éste posee una fase atmosférica dominante.

El tiempo de residencia que presenta el mercurio es de varios días a varios años lo que le permite que puede recorrer grandes distancias (Evangelista and Hernández, 2000, p. 328).

Estudios más recientes estiman aproximadamente que el 40-75% del mercurio que se encuentra en la atmósfera se debe principalmente a actividades antropogénicas, dentro de las mismas se encuentran: la explotación minera, la combustión del carbón, incineración de residuos, la metalurgia, entre las principales. Una vez que el mercurio se encuentra en la atmósfera, sufre cambios debido a reacciones de foto-oxidación, transformándose en compuestos solubles por lo que pasan a la biósfera en forma de precipitados; también se produce la transferencia del mercurio a la biósfera por vía seca de partículas y en forma gaseosa (Lominchar et al., 2010, p. 16).

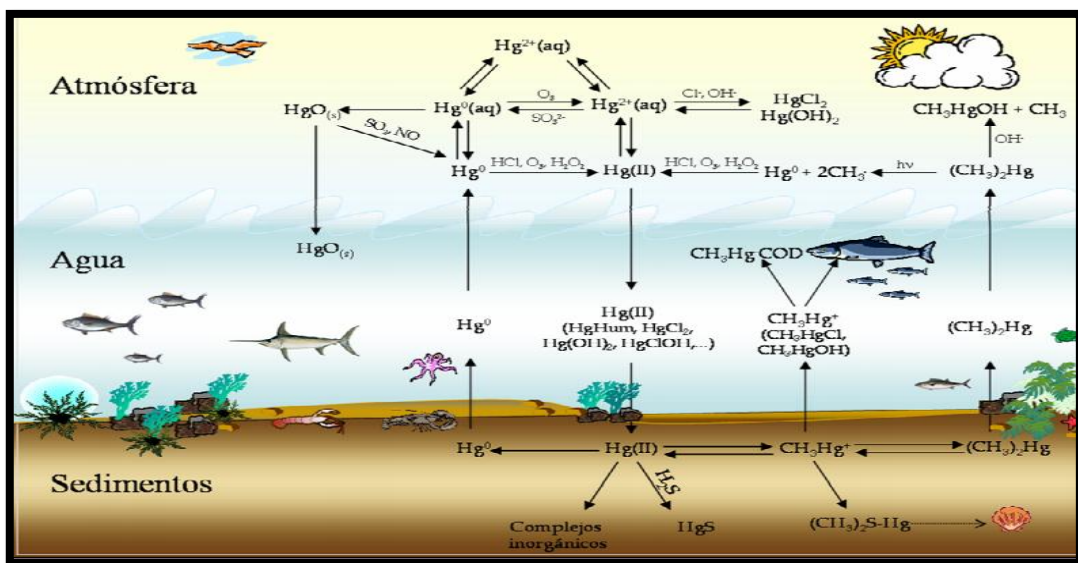


Figura 1-1: Ciclo del mercurio

Fuente: (Cabañero, 2007, p. 27)

La distribución y la deposición del mercurio se encuentran regidas por las reacciones de las especies de mercurio que se encuentran presentes en la atmósfera, por lo tanto el mecanismo de transformación entre las especies de mercurio se debe a que el ozono permite la oxidación de Hg^0 (g) (Cabañero, 2007, p. 27).

Uno de los principales reguladores de la concentración de mercurio en el agua se produce debido que una parte del Hg^{2+} trasferido desde la atmósfera, es reducido a Hg^0 y éste se volatiliza de nuevo a la atmósfera, por lo que se establece un flujo de Hg^+ , volatilizándose de nuevo desde la hidrósfera (grandes masas de agua) hacia la atmósfera (Cabañero, 2007, p. 27).

1.2.3 Usos del mercurio

Dentro de los usos que se obtiene de la utilización de mercurio es como cátodo en la electrólisis de la solución del cloruro de sodio, lo que conlleva la producción de cloro gaseoso y soda cáustica, para lo que se utilizan aproximadamente 10 toneladas de este metal. Además por sus propiedades físicas y químicas es utilizado en la industria eléctrica, en laboratorio, en equipos de atención médica. El mercurio aún es utilizado en pinturas para evitar el crecimiento de hogos y evitar las infecciones fúngicas en las plantas bulbosas (Olvero and Restrepo, 2002, p. 28).

Compuestos orgánicos de mercurio principalmente fenilmercúricos son utilizados en la industria del papel como conservantes; estudios manifiestan que el 5-20% del mercurio empleado es vertido al agua y el resto es liberado al ambiente debido a la quema del papel (Yarto et al., 2015, p. 32).

El mercurio metálico es principalmente utilizado en la extracción de oro de manera artesanal lo que ha generado impactos ambientales. El proceso de extracción consiste en la mezcla de la roca con el metal precioso con mercurio, formando una amalgama, la misma que es quemada para dejar libre el oro, además de liberar el mercurio en forma de vapor. Estos procesos ocasionan efectos adversos para salud debido a que se llevan a cabo cerca de donde las viviendas de los mineros se asientan (Olvero and Restrepo, 2002, p. 22).

1.2.4 Contaminación por mercurio en aguas

Los niveles de mercurio en el ambiente han aumentado de acuerdo a una evaluación mundial. Dicho metal se encuentra en todo el planeta, en cada una de sus diversas fuentes y en especial en los alimentos (peces), lo cuales generan un impacto ambiental y efectos sobre la salud de las personas, por lo que se trata del metal no radiactivo con mayor toxicidad (Gracia et al., 2010, p. 119). Sudamérica es una de las regiones en la que se lleva a cabo la minería artesanal para la extracción del metal (oro), esta actividad en muchas de las ocasiones se la lleva a cabo de manera ilegal, tal es el caso de Ecuador, siendo el cuarto país en Latinoamérica que emite mercurio al mundo. Además es muy importante mencionar que al año, Ecuador emite 50 toneladas de mercurio, únicamente debido a la proliferación minera artesanal en el país, tal es el caso de las zonas como Portovelo, Nambija, Zaruma, Ponce Enríquez y en el norte de Esmeraldas. En las zonas mencionadas, los químicos que se utilizan en los procesos y los sedimentos que se generan en dicha práctica son llevados a través de los ríos cercanos donde se realiza la actividad minera, tal es el caso del río Amarillo en Portovelo. No sólo los ríos son contaminados sino que también son contaminados manglares (.Castelo, 2015, p. 52).

Tabla 1-1. Contaminación por mercurio en los ríos

Lugar de estudio	Agua de río Rango en µg Hg/L	Sedimentos Rango en µg Hg/Kg
Nambija	0,1 - 29,8	0,5 - 256,9
Ponce Enríquez	1,9 - 47,8	3,2 - 440,8
Portovelo-Zaruma	0,003 - 1812,5	1,2 - 398,2

Fuente:(Castelo, 2015, p. 52)

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

1.2.5 Fuentes de eliminación de mercurio en el Ecuador

Según se manifiesta en el INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES DE MERCURIO, las emisiones de mercurio al 2005 se encuentran dentro 56.75 t Hg/a y máximo de 108.70 t. Estos datos se ratifican con estudio realizado por MERCURY WATCH, especifica que al año 2010 en Ecuador se han emitido 50 toneladas métricas de mercurio debido a la minería artesanal que se lleva a cabo. A continuación se detalla las principales emisiones de mercurio:

- a) Medidores de presión y uso de manómetros, producen aproximadamente 26 555 kg Hg/a. Dicha cantidad se debe a la utilización de medidores de presión que contienen mercurio, estos medidores contienen aproximadamente 40 g de mercurio por unidad y los manómetros industriales contienen una cantidad similar a la mencionada anteriormente. Además se estima que estos instrumentos de medición se encuentran en los establecimientos de salud pública, cuyo principal riesgo se produce cuando dichos instrumentos se rompen, ya que son pocos las instituciones que presentan un plan de acción para manejar dichos residuos.
- b) Extracción de oro produce aproximadamente 19 282 kg Hg/a.
- c) Vertederos de desechos sin control, producen aproximadamente 12 648.00 kg Hg/a. Los botaderos informales que no presentan un manejo técnico, producen dicha cantidad de mercurio debido a los equipos que contienen mercurio y a los procesos de la minería, que terminan en dichos botaderos como disposición final.
- d) Rellenos sanitarios controlados, producen 9 805 kg Hg/a.
- e) Pilas con mercurio, producen 9 036 kg Hg/a.

- f) Extracción, refinación de aceite mineral crudo o petróleo, produce 8 927 kg Hg/a.
- g) Producción de cemento 6 249 kg Hg/a.

La mayor emisión de mercurio al aire en el Ecuador, se debe principalmente a la actividad cementera, liberando aproximadamente 5 882.24 kg Hg/a, la actividad minera para la extracción de oro, libera al aire, aproximadamente, 1 921.50 kg Hg/a y la incineración informal de desechos libera aproximadamente 2 401.79 kg Hg/a (MINISTRO DE AMBIENTAL, 2008, p. 10).

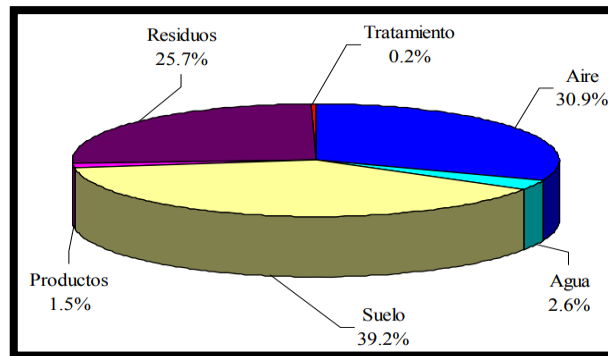


Figura 2-1: Liberación de mercurio

Fuente: (MINISTRO DE AMBIENTAL, 2008, p. 10).

1.2.6 Efectos tóxicos de mercurio

Desde el punto de vista de la toxicidad, se presentan tres especies de mercurio: mercurio orgánico, mercurio elemental y mercurio inorgánico. Cada una de las especies químicas mencionadas posee diferente toxicidad, aunque se debe tener en cuenta que todas ellas generan cambios a nivel neuronal en las personas (Olvero and Restrepo, 2002, p. 40).

La toxicidad que se presenta en los diferentes organismos y en los seres humanos depende como se mencionó en el apartado anterior de la especie química, además de la vía de exposición, la cantidad y de la vulnerabilidad a la exposición. Las formas en las que las personas pueden estar expuestas al metal, se encuentran, la ingesta de pescado y la exposición ocupacional (PNUMA Productos Químicos, 2002, p. 22).

Elevados niveles de mercurio inorgánico, orgánico y metálico y su exposición, producen daños en el cerebro y los riñones de forma permanente, además de llegar a afectar el desarrollo normal del feto, el cual con lleva a retraso mental, ceguera, incapacidad de hablar y daño cerebral. Es importante mencionar que todas las formas de mercurio son nocivos para el sistema nervioso (Weinberg Jack, n.d., p. 26).

En Ecuador se llevó a cabo un estudio a 200 personas en la ciudad de Portovelo y Zaruma, el cual tuvo como objetivo principal poder determinar los efectos del mercurio en la salud de dichas poblaciones, los resultados obtenidos fueron del 52.4% en Portovelo y el 57.1% en Zaruma, además se encontró que los mineros, en su mayoría, presentaban intoxicación debido al uso de mercurio.

Los indicadores biológicos de mercurio en las zonas de estudio mencionadas en el apartado anterior son bajos tanto en la orina, cabello y sangre, por otro lado las pruebas neuroconductuales manifiestan un deterioro de la salud y diferencias entre los mismos pobladores (Ministerio del Ambiente, 2015, p. 122).

1.3 Descontaminación del mercurio

Los tratamientos de aguas residuales con metales pesados dependen de diferentes factores como:

Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales

Los tratamientos convencionales no son sino aquellas técnicas que se han venido utilizando para la remoción de los mismos.

- **Filtración por membrana**

Presente alta eficiencia además de requerir poco espacio para su operación, producto de la remoción de metales se genera una gran cantidad de lodos los cuales contiene metales pesados. Presenta una diversidad de clasificaciones de acuerdo a ciertas características:

- **Electrodiálisis**

Se fundamenta en la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas, utilizando membranas permeables mediante un campo eléctrico. Su ventaja permite la remoción de iones de hasta 0,0001 μm (Rubio, 2015, p. 75).

➤ **Ósmosis inversa**

El agua residual pasa a través de una membrana semipermeable mediante presión, permitiendo la eliminación de contaminantes aunque se debe recalcarla que la eliminación no se lleva a cabo en su totalidad concentrándose en un pequeño volumen. (Rubio, 2015, p. 75).

➤ **Nano filtración**

Recientemente utilizado, por lo que se trata de un tratamiento se podría decir aunque se trata de una modificación de la ósmosis inversa, cuyo funcionamiento consiste en hacer pasar el agua residual por una membrana de poro $< 0,1$ nm bajo presión (Sotto, 2008). Permite el rechazo de iones inorgánicos y especies neutras (Castro, 2014, p. 13).

- **Ultrafiltración**

Tiene el mismo principio de la nanofiltración, que es la separación física cuyo tamaño de poro de la membrana es de $0,04$ y $0,1$ μm (Sotto, 2008, p. 105).

- **Intercambio iónico**

Se trata de un tratamiento de separación física que permite que los iones que se encuentran en solución se intercambien con un matriz, la que a su vez libera iones pero de diferente carga. La principal ventaja es la recuperación del metal, (Zewail y Yousef, 2015). Presenta un costo elevado en cuanto se refiere a la adquisición de las resinas de intercambio iónico. (Izquierdo, 2010, p).

- **Precipitación Química**

Se trata del método más utilizado en los procesos industriales, aunque su operación resulta sencilla y de bajo costo, su mantenimiento demanda costos elevados debido a los lodos que se producen; dicho tratamiento permite la separación de iones metálicos debido a l incremento del pH y por lo tanto la disminución de la solubilidad (Izquierdo, 2010, p. 45).

- **Electrocoagulación**

Su operación radica en la utilización de energía eléctrica por medio de placas metálicas para la eliminación de contaminantes disueltos presentes. Permite la desestabilización de la forma en la cual los contaminantes se encuentran presentes en el agua residual debido a la inducción de energía eléctrica (Arango, 2005, p. 49).

- **Coagulación-Floculación**

Permite que las cargas del contaminante (generalmente negativas) sean neutralizadas y por lo tanto desestabilizadas, ésto se logra mediante la adición de sales conocidas como coagulantes, posterior a dicho proceso se forman flóculos que son aglomerados debido a la reducción de la carga del contaminante (Acosta, 2006, p. 15).

Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas residuales

Los tratamientos mencionados anteriormente presentan un costo económico muy elevado además de no ser viables técnicamente para la remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales, principalmente cuando estos metales se encuentran en concentraciones muy bajas. Debido a las razones mencionadas anteriormente surgen nuevas tecnologías más eficientes económicamente para la reducción y/o eliminación de metales, entre las cuales se encuentran (Driss, 2010):

- **Biorremediación**

La biorremediación está vinculada al uso de procedimientos biológicos para la remoción y/o disminución de contaminantes presentes, es de bajo costo y más eficiente comparado con otros procesos físicos y químicos. Se debe recalcar que este tratamiento puede llevar muchos años para la recuperación de la zona impactada, la misma que depende de las condiciones ambientales para la proliferación de los organismos a utilizar y de la cantidad del contaminante (Ferrera et al., 2006, p. 180).

- **Fitorremediación**

La fitorremediación básicamente se enfoca en el uso de especies vegetales para la descontaminación, debido a la capacidad fisiológica y bioquímica que radican en las

mismas para absorber y retener metales pesados. Este tipo de tratamiento presenta un inconveniente, que se debe hacer una vez que la planta cumple su función (Vélez, 2007, p. 6).

- **Biopolímeros**

Debido a la variedad de grupos funcionales que presentan estos biopolímeros tales como aminas, aumenta la absorción de iones metálicos, lo que permite la reducción de los mismos a concentraciones de parte por billón (Barakat, 2011, p. 1).

1.4 Biosorción

Según manifiesta Vera, et. al, la biosorción es una alternativa eficiente y de bajo costo principalmente cuando se refiere a concentraciones bajas del metal. Este tipo de tratamiento se encuentra influenciado por varios factores tales como la concentración inicial del metal, el tamaño de la partícula, el pH, etc.

La biosorción de metales que se encuentran en aguas residuales se puede realizar mediante la utilización de biomateriales vivos o muertos (Driss, 2010, p. 73).

Resumiendo el término, biosorción puede describir cualquier sistema en el cual un sorbato (átomo, molécula o ion molecular) interactúa con un biosorbente (superficie sólida de una matriz biológica) resultando en la acumulación en la interfase sorbato-biosorbente, provocando una reducción en la concentración del sorbato en la solución tratada.

Adicionalmente, la biosorción no sólo cubre el estudio de la adsorción de metales o compuestos orgánicos tóxicos, sino que también tiene aplicación en la recuperación y uso de metales preciosos, como el oro (N. A. Cuizano et al., 2009, p. 491).

1.4.1 Ventajas de la biosorción

Los biosorbentes presentan numerosas ventajas, dentro de las cuales se destacan su bajo costo debido a que muchos son residuos agroindustriales que no presentan ningún tipo de valor, además los biosorbentes se encuentran en abundancia en la naturaleza por lo que es de fácil acceso (Castillo, 2004, p. 13).

Los biosorbentes también se destacan por la selectividad hacia los metales pesados, no se generan lodos durante la utilización de los mismos y la capacidad de recuperación del metal es muy alta. El proceso de biosorción no requiere de nutrientes y no presentan limitaciones biológicas en cuanto al proceso de biosorción (Vera et al., 2016, p. 135). Los niveles de remoción comparada con los métodos tradicionales mencionados anteriormente son muy significativos (Vera et al., 2016, p. 135).

Por lo que la utilización de residuos agroindustriales como biosorbentes ha sido propuesta como una biotecnología efectiva por mucho tiempo aunque su uso industrial ha sido limitado (Cuizano et al., 2009, p. 441).

A la fecha existen una gran variedad de biosorbentes como el corcho, quitosán, etc. que tienen afinidad con metales y contaminantes orgánicos, por lo que se encuentran potencialmente disponibles como biosorbentes (Cuizano et al., 2009, p. 441).

1.4.2 *Mecanismo del proceso de biosorción*

Los mecanismos de biosorción se fundamentan principalmente en complejidad del sorbente y la naturaleza del sorbato. Es importante mencionar que se puede llevar a cabo más de un mecanismo de biosorción a la vez, por lo que resulta difícil determinar el mecanismo que se está llevando a cabo en el proceso. A continuación, se mencionan los principales mecanismos de biosorción (Vega, 2016, p. 28):

1.4.2.1 *Intercambio iónico*

Este tipo de mecanismo se basa, en la medida que los iones del metal se unen a un sitio con una carga eléctrica diferente. La mayor parte de los sorbentes contienen en su estructura sales como Na^+ , K^+ , por lo cual pueden ser intercambiados dichos cationes con iones metálicos y permanecer aglutinados al sorbente (Castillo, 2004, p. 35). Se ha determinado que ciertos iones provenientes de los polisacáridos se intercambian con iones metálicos divalentes (Vega, 2016, p. 101).

1.4.2.2 *Adsorción*

Se trata de un proceso que se lleva a cabo en la superficie, que permite la aglutinación o concentración del contaminante en la interfase o superficie. A su vez debido al tipo de interacción que se puede llevar a cabo entre el sorbato y el sorbente, se clasifica como (Rosas, 2012):

1.4.2.3 Adsorción física

También conocida fisisorción, se trata de un fenómeno reversible que permite la unión entre la superficie del sorbente y el contaminante mediante fuerzas débiles tipo Van Der Waals, se fundamenta en el hecho de que las moléculas se pueden mover libremente ya que no se absorben sobre un sitio específico (Rosas, 2012).

Estudios de sorción de torio, uranio, cobre, níquel, zinc y cadmio con *Rhizopus arrhizus* han demostrado que se producen una adsorción del tipo física (Castillo, 2004, p. 57).

1.4.2.4 Adsorción química

Conocida como quimisorción, se trata de una interacción específica química entre el sorbente y el sorbato. Los iones del metal o el contaminante se ubican sobre sitios que tengan carga opuesta en la superficie del sorbente, además se debe recalcar que este mecanismo presenta una mayor fuerza de enlace, por lo que el sorbato no se puede recuperar tan fácilmente (Rosas, 2012, p. 100).

1.4.2.5 Complejación

La remoción de metales que se encuentran en disolución se lleva a cabo a través de la formación de complejos en la pared celular, la cual se lleva a cabo debido a la interacción del metal con los sitios activos como por ejemplo los ácidos carboxílicos (Vega, 2016, p. 98).

Es importante recalcar que la complejación va a depender de las constantes de equilibrio (Alanís and Agjaetp, 2011, p. 45).

1.4.2.6 Microprecipitación

Se produce cuando se alcanza un determinado límite de solubilidad del contaminante (sorbato) y esto ocurre debido a las condiciones que presente el sorbente, debido a varios parámetros como el pH, o la presencia de materiales en el biosorbente (Alanís and Agjaetp, 2011, p. 45).

Dicho mecanismo, mencionado anteriormente, se puede llevar a cabo también por la interacción entre el metal (sorbato) y la superficie, por medio de la formación de un complejo, que permite la hidrolización y la precipitación del metal (hidrolizada) (Vega, 2016, p. 98).

1.5 Biosorbentes

Dentro de los biosorbentes se encuentran aquellos que proviene de biomasa residual, de procesos agroindustriales (cáscaras de naranja, limón, tamarindo, etc.), plantas, y biomasa microbiana (algas, bacterias, hongos), que son capaces de remover y/o disminuir el metal que se encuentra en solución, para lo cual dichos biosorbentes deben ser sometidos a pre-tratamientos con la finalidad de mejorar su capacidad de adsorción (Tejada, et al., 2015, p. 1).

Claros ejemplos de biosorbentes son: el quitosano, que permite la remoción de metales como el cobre, otro claro ejemplo de biosorbente es la lignina, la cual es muy efectiva a la hora de remover metales como el níquel y el vanadio, también los hongos y las algas marinas que tienen la capacidad de concentrar metales de soluciones acuosas diluidas provenientes de procesos industriales, permitiendo la recuperación de los metales tóxicos en solución (Pérez et al., n.d., p. 5).

Cabe recalcar que la eficiencia del biosorbente se define por la cantidad de sorbato que puede retener, por esta razón se han llevado a cabo estudios, con el fin de poder determinar la eficiencia de biomasa de origen vegetal, animal y microbiana (Tejada, et al., 2015).

Como se mencionó anteriormente, para aumentar la eficiencia de remoción de metales, los biosorbentes deben ser sometidos a tratamientos previos en medios ácidos o básicos, las mismas que permiten un aumento de las cargas en la superficie del biosorbente (Eggs et al., 2012, p. 1).

Es muy importante recalcar, que una vez que el biosorbente se encuentra totalmente saturado y/agotado, dentro de la disposición final del biosorbente se encuentra la incineración y el vertido controlado del mismo, por lo que la biosorción se convertiría en el complemento a la pirolisis o gasificación, y obtener energía (Molina, 2016, p. 15).

1.6 Cáscara de naranja

La naranja es un fruto que pertenece al género Citrus, el mismo que pertenece a la familia de las Rutáceas (ISSUS, 2010). Según datos del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, la producción mundial de naranja en el 2015 fue de 47 075 000 toneladas, siendo la producción a nivel nacional de naranja en el mismo año de 116809 toneladas, teniendo un rendimiento de naranja de 4.25 t/ha (Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca, 2015).

Según el Servicio de Información del Censa Agropecuario (SICA), la naranja es el cítrico que más se produce con una producción del 80%. En cuanto se refiere al proceso industrial del jugo

de naranja es baja y con respecto al comercio a nivel mundial es mínima, ya que representa sólo el 0,28% de la producción a nivel mundial, por lo que se debe mencionar que el cultivo de la naranja se ha venido llevando a cabo para el abastecimiento interno del país (Quiroz, 2009, p. 22).

Existen variedades de naranja, las cuales se deben a cambios en el clima y las condiciones del suelo de cultivo, las variedades de naranja determinan el tipo de uso que le va a dar, ya sea para ser comercializada en estado fresco o para ser procesadas (Fuentes, 2012, p. 42). Dentro de las variedades de naranjas que se cultivan en Ecuador se encuentran: la naranja dulce, que es utilizada para la obtención de su jugo como también para el consumo fresco, dentro de las cuales se encuentran: las pigmentadas, de ombligo, comunes y sin acidez; también se cultivan las naranjas ácidas dentro de las cuales se encuentran la naranja agria (Piguave et al., 2011, p. 14).

Uno de los residuos del consumo de la naranja, es la cáscara, la misma que está formada en su estructura de pigmentos, pectina, celulosa, hemi-celulosa y elementos de peso molecular bajo, los que le permiten llevar a cabo la adsorción (Rodríguez et al., 2009, p. 3).

1.7 Espiga de arroz

El arroz pertenece al género *Oryza*, especie *sativa*, constituye el alimento básico para la mayoría del mundo. El arroz en Ecuador forma parte de la dieta básica principalmente de la región Costa, por lo que el arroz es la principal fuente alimenticia (Viteri and Zambrano, 2016, p. 15).

En el país al año 2005, se sembraron aproximadamente 324 875 ha, produciendo de esta manera 104 575 t (SICA, 2006), además es importante mencionar, que el residuo de la siembra de arroz representa el 40% (MINISTRO DE AMBIENTAL, 2008, p. 1).

1.8 Modelos teóricos

Las isotermas de Freunlich y Langmiur, permiten llevar a cabo la evaluación del proceso de sorción de un solo componente, por lo que son los modelos teóricos más utilizados. Dichos modelos se llevan a cabo y son válidos bajo ciertas condiciones (Castillo, 2004, p. 46).

1.8.1 Cálculo de la capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad \text{Ecuación (01)}$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g).

C_o y C_f : concentraciones inicial y final, luego del equilibrio (mg/L) de Hg^+ en la solución.

V : volumen de solución tomada (L).

m : masa de adsorbente usado (g).

1.8.2 *Isoterma de Langmiur*

Se trata de un modelo que explica la adsorción en una monocapa sobre una superficie homogénea, la cual trata la absorción en sorbentes sólidos en soluciones puras (Figueroa et al., 2015, p. 7). Este modelo, es ampliamente utilizado para comparar la acción de los distintos biosorbentes y cuantificarlos. La isoterma de Langmuir permite llevar a cabo una evaluación del proceso de adsorción gas-sólido, teniendo en cuenta que la unión a la superficie se lleva a cabo por las fuerzas de Van der Waals o electrostáticas, además se debe suponer, cuando se utiliza este modelo teórico que el adsorbato y los sitios de adsorción tienen igual afinidad (Sala et al., 2010, p. 115).

Para aplicación del modelo teórico de Langmuir se debe tener en cuenta los siguientes aspectos: a) la adsorción es constante y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma, b) la adsorción se produce en una monocapa, c) la superficie de adsorción es uniforme, d) las moléculas adsorbidas no se mueven en la superficie.

Serán los mejores biosorbente aquellos cuyos valores altos de q_{max} y de b sean altos.

El modelo de Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = q_{max} \left(\frac{C_e \cdot b}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{Ecuación (02)}$$

Donde:

q_e : valor de extracción de metal por parte del material (mg/g).

q_{max} : capacidad máxima de extracción del material (mg/g).

C_e : concentración final de equilibrio del metal en la disolución (mg/L).

b : constante que indica la afinidad por los sitios activos. (L/mg).

(Sánchez et al., 2008, p. 169)

La ecuación de Langmiur puede ser expresa en forma lineal para el análisis de los datos experimentales:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{Ecuación (03)}$$

1.8.3 *Isotermas de Freundlich*

Dicho modelo teórico se utiliza para cuantificar e interpretar el proceso de sorción que se lleva a cabo sobre las superficies heterogéneas o aquellas con sitios de unión de afinidad variable. Esta isoterma se determina en función del pH de la solución, la presencia de otros iones y la concentración de equilibrio del metal en solución (Sala et al., 2010, p. 4).

Para la aplicación de este modelo teórico hay que tener en cuenta: a) una vez que las moléculas han sido absorbidas sobre la superficie no hay asociación de las mismas y b) No se producen enlaces químicos entre el sorbente y el metal es decir, no hay quimisorción. La utilización de la isoterma de Freundlich se llevará a cabo cuando en la adsorción no haya un cambio en las moléculas una vez absorbidas (configuración), es decir se trata de un proceso físico (Castillo, 2004, p. 63).

El modelo de Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación (04)}$$

Donde:

q_e : valor de extracción de metal por parte del material (mg/g).

K : constante que indica la afinidad del biosorbente por los iones metálicos (L/mg).

C_e : concentración final de equilibrio del metal en la disolución (mg/L).

n : intensidad de la adsorción (L/mg) (Sánchez et al., 2008, p. 3).

La ecuación de Freundlich se expresa en forma lineal para el análisis de los datos experimentales:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación (05)}$$

Esta expresión permite determinar la constante K y el valor $1/n$. Este modelo no admite saturación por lo que es utilizado para la adsorción de concentraciones bajas de metal (Castillo, 2004, p. 32).

1.9 Normativa legal

1.9.1 Constitución Nacional de Ecuador

Según se manifiesta en la Constitución del Ecuador en el Art. 14 “Se reconoce el derecho de la población a vivir en un ambiente sano y ecológicamente equilibrado, que garantice la sostenibilidad y el buen vivir, *sumak kawsay*”. Por tal motivo el Gobierno debe garantizar a través del Ministerio del Ambiente, que las normativas de descarga de aguas residuales a las vertientes se encuentren dentro de los límites permisibles.

1.9.2 Plan Nacional del Buen Vivir

El Gobierno ecuatoriano se enfoca primordialmente en cumplir los principios y derechos del Buen Vivir o *Sumak Kawsay*, dentro de los cuales se destaca la convivencia armónica con la naturaleza.

Se debe recalcar que el desarrollo del presente proyecto se relaciona con el *Sumak Kawsay* y se enfoca en los siguientes objetivos:

Objetivo 7: “Garantizar los derechos de la naturaleza y promover la sostenibilidad ambiental territorial y global”.

Este objetivo tiene como prioridad que exista una responsabilidad con la naturaleza a fin de poder garantizar que las actuales y futuras generaciones tengan un acceso a los recursos naturales que Ecuador posee. El territorio ecuatoriano posee una gran diversidad de recursos naturales que durante mucho tiempo ha sido contaminado debido a las actividades antropogénicas que se realizan.

Es importante promover iniciativas para poder aprovechar de una mejor manera los recursos naturales que existen en nuestro país mediante tecnologías más amigables con el ambiente evitando de esta manera impactos ambientales.

1.9.3 TULSMA

El Texto Unificado de Legislación Secundaria, Art. 209: manifiesta “Son las características físicas, químicas y biológicas que establecen la composición del agua y la hacen apta para

satisfacer la salud, el bienestar de la población y el equilibrio ecológico”

En el Art. 209 del mismo, se prohíbe de manera general que descargas y vertidos se encuentren fuera de los límites permisibles establecidos, además de la utilización de fuentes hídricas para reducir la carga contaminante de las aguas residuales provenientes de procesos industriales.

Lo mencionado anteriormente se encuentra establecido en el Libro VI, Anexo 1, el mismo que establece:

- a) “Límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para las descargas en cuerpos de aguas o sistemas de alcantarillado;
- b) Los criterios de calidad de las aguas para sus distintos usos; y,
- c) Métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en el agua”.

Además dicha normativa establece los criterios de calidad del agua según el uso que se la pueda dar, por lo que para el desarrollo del presente proyecto se utilizará el apartado 4.1.9 “*Criterios de calidad para aguas de consumo humano y uso doméstico*”, entendiéndose como agua de consumo humano y uso doméstico aquella que se utilizan para:

- a) La satisfacción de necesidades personales
- b) La preparación de alimentos y fabricación de los mismos.

La normativa presenta una tabla donde se refleja los parámetros de calidad para aguas de consumo humano y uso doméstico que solo requiere tratamiento convencional y desinfección, de los cuales se tomará en cuenta únicamente el mercurio (Hg) que se presenta a continuación:

Tabla 2-1: Límite máximo permisible de mercurio para consumo

<i>Parámetro</i>	<i>Expresado como</i>	<i>Unidad</i>	<i>Límite máximo permisible</i>
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,001

Fuente: (TULSMA, 2015, p.296)

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Para complementar lo mencionado anteriormente se tomó en cuenta también el límite máximo permisible de descarga al sistema de alcantarillado que se indica en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Límite máximo permisible de descarga

<i>Parámetro</i>	<i>Expresado como</i>	<i>Unidad</i>	<i>Límite máximo permisible</i>
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01

Fuente: (TULSMA, 2015, p. 326)

Realizado por Llamuca, Juan, 2018

1.9.4 Convenios internacionales

En la Conferencia de Plenipotenciarios que se llevó a cabo en la ciudad de Kumato Japón, Ecuador se suscribió en el “Convenio de Minamata sobre el Mercurio”, y ratificado al año 2016. El mismo que tiene como objetivo la protección del ambiente y la salud de las personas. Dentro de dicho acuerdo se destaca principalmente los riesgos que provoca llevar a cabo la minería artesanal y a pequeña escala y como reducirlos.

El tratado de Minamata no tiene como fin principal la prohibición del uso de mercurio o la reducción del mismo sino más bien un principio de gradualidad, es decir que sirva como un instrumento de partida.

Se debe recalcar que Ecuador al suscribirse en dicho convenio, asume su real compromiso para la preservación del ambiente y la salud de las personas, y de esta manera establecer la armonía entre la naturaleza y el ser humano a través del Sumak Kawsay.

De igual manera se debe mencionar que el Ministerio de Salud (MSP), se encuentra desarrollando un plan de acción que permita la erradicación de equipos y materiales que contengan mercurio tanto para instituciones privadas como públicas.

Dentro de los avances que se están realizando en materia de controlar la utilización de mercurio, se encuentra la prohibición del uso del mismo en las actividades mineras, la misma que se encuentra estipulada en la Ley Orgánica, además de llevar a cabo la implementación del Plan Cero Mercurio (MINISTRO DE MINERÍA, 2017).

Según manifiesta un vocero del Ministerio de Minas en Ecuador, que la actividad minera artesanal no se va a eliminar, sino más bien se están llevando a cabo capacitaciones de manera más técnica para reducir el uso de mercurio. Muestra de ello, en el Oro, el uso de mercurio se redujo al 23% y en Azuay al 39% (MINISTRO DE MINERÍA, 2017, p. 1).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1 Hipótesis y especificación de variable

2.1.1 Hipótesis general

Las cáscaras de naranja y espiga de arroz permiten la remoción específica de mercurio inorgánico.

2.1.2 Variables

Variable independiente

- pH del agua contaminada con Hg^{2+} .
- Temperatura del agua contaminada con Hg^{2+} .
- Concentración de Hg^{2+} en el agua.

Variable dependiente

- Concentración de Hg^{2+} inorgánico bioadsorbido por las cáscaras de naranja y espiga de arroz.
- Tiempo de retención.

2.2 Tipo y diseño de la investigación

2.2.1 *Por el tipo de investigación*

Aplicada, porque se la realizó con un fin directo e inmediato. Se planteó evaluar la capacidad biosorbente de las cáscaras de naranja y espiga de arroz para la remoción de mercurio inorgánico en solución acuosa.

2.2.2 *Por la temporalidad*

De acuerdo a la temporalidad, fue transversal debido a que las variables se recolectaron y/o se midieron una sola vez, es decir se recolectaron los datos en periodos específicos de tiempo.

2.2.3 *Por el tipo de enfoque*

Es de tipo cuantitativo porque se llevó a cabo la recolección de datos donde se probó la hipótesis con base a una relación numérica y el análisis estadístico

2.2.4 *Por el diseño de investigación*

El diseño de la investigación fue de tipo experimental porque la variable a observar y/o medir es el porcentaje de remoción de mercurio inorgánico en un agua contaminada.

2.3 *Diseño experimental*

2.4 *Unidad de análisis*

Se va a determinar la actividad biosorbente de un filtro hecho con cáscaras de naranja y espiga de arroz, en un agua contaminada con una concentración conocida de Hg^{2+} .

2.5 *Población de estudio*

La población será el volumen de agua contaminada con Hg^{2+} (nitrato mercúrico).

2.6 *Tamaño de muestra*

Debido a que la investigación es de tipo experimental, la muestra se la realizará tomando agua contaminada con Hg^{2+} , con una concentración conocida, 3 filtraciones con 4 repeticiones, realizando el tratamiento bajo las mismas condiciones, dando lugar a 12 unidades de análisis.

2.7 *Etapas de la investigación*

2.8.1 *Primera etapa: Construcción del biofiltro*

La construcción del biofiltro, se basó en el diseño de un biofiltro para reducir la contaminación por cromo (Cobos et al., 2009, p. 111-113).

El modelo de biofiltro construido fue de tipo dual, debido a que se evaluó la capacidad de biosorción de la cáscara de naranja y espiga de arroz, además teniendo en cuenta el número de capas que se utilizó en el filtro, y la alturas de las mismas, se procedió a escalarlas como un diseño preliminar.

La altura total del filtro fue la suma de las dos capas (cáscaras de naranja y espiga de arroz), la misma que fue de 10 cm, más la altura que ocupan el volumen de la solución de nitrato mercúrico que fue de 5 cm, también se dejó una altura de seguridad para evitar que el agua contaminada rebose, la misma que fue de 5 cm. La altura total del biofiltro fue de 20 cm.

Las dimensiones del biofiltro construido se especifican en la tabla 1-2.

Tabla 1-2: Dimensiones del biofiltro

Dimensiones del biofiltro	
Altura	20 cm
Ancho	10 cm
Longitud	10 cm

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

En lo seleccionado con los materiales que se utilizaron se detallan en la tabla 2-2.

Tabla 2-2: Materiales del biofiltro

Materiales del biofiltro
Vidrio
2 Tubos ½ pulgada
2 válvula de ½"
Recipiente de plástico de 5L
2 codos de ½"

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Para llevar a cabo la filtración, se utilizó una estructura metálica de acero de aproximadamente 1.50 cm, con el fin de que la filtración se realice por acción de la gravedad.

2.8.2 *Segunda etapa: Preparación del material biosorbente*

Previo a los ensayos experimentales, se realizó el pre-tratamiento de la biomasa, las cuales se detallan a continuación:

Pre-tratamiento de las cáscaras de naranja.

Se utilizaron cáscaras de naranja, las mismas que fueron obtenidas de los mercados San Alfonso y La Condamine de la ciudad de Riobamba, las cuales son vertidas como residuos inservibles. Se recolectó aproximadamente 5 Kg de cáscaras de naranja.

Las cáscaras de naranja fueron sometidas a un tratamiento preliminar, para lo cual se las procedió a cortarlas en fracciones de aproximadamente 5 cm, y posteriormente fueron lavadas con abundante agua destilada para poder eliminar la presencia de compuestos indeseables como azúcares, suciedad y elementos solubles en agua.



Figura 1-2: Cortado de las cáscaras de naranja

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Posteriormente, las cáscaras de naranja fueron secadas durante 24 horas en un horno de laboratorio a 60°C, con el fin de eliminarla humedad. Una vez que las cáscaras estuvieron secas, se procedió a triturarlas en un molino industrial como se muestran en las figuras.



Figura 2-2: Secado de las cáscaras de naranja

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018



Figura 3-2: Trituración de las cáscaras de naranja

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Una vez trituradas se procedió a cribarlas mediante un tamiz de 40mm de diámetro de poro en la parte superior y un tamiz de 850 μm de diámetro de poro en la parte inferior, tal como se muestra en la figura.



Figura 4-2: Cribado de las cáscaras de naranja

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018



Figura 5-2: Tamiz de 40 mm de diámetro de poro

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018



Figura 6-2: Obtención de la biomasa de cáscaras de naranja

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Pre-tratamiento de la espiga de arroz

Las espigas de arroz fueron obtenidas de una piladora, las cuales son utilizadas como alimento para animales porcinos. Se recolectó aproximadamente 3 Kg de espiga de arroz.

Al igual que las cáscaras de naranja, las espigas de arroz fueron sometidas a un tratamiento preliminar, debido a su tamaño no fue necesario cortarlas en fracciones, posteriormente fueron lavadas con agua destilada, como se lo mencionó anteriormente en las cáscaras de naranja, para poder eliminar la presencia de compuestos indeseables.

De igual manera, las espigas de arroz fueron llevadas a un horno de laboratorio para ser secadas durante 24 horas a una temperatura de 60°C, con el fin de eliminarla humedad. Una vez que las espigas de arroz estuvieron secas, se procedió a tritúralas en un molino industrial como se muestra en la figura.



Figura 7-2: Secado de las espigas de arroz

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018



Figura 7-2: Trituración de las espigas de arroz

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Finalmente, se procedió a cribar las espigas de arroz, para obtener la granulometría deseada. Para el presente estudio se utilizó un tamiz de 40mm de diámetro de poro en la parte superior y un tamiz de 850 μm de diámetro de poro en la parte inferior, como se muestra en la figura 8-2.



Figura 8-2: Cribado de las espigas de arroz

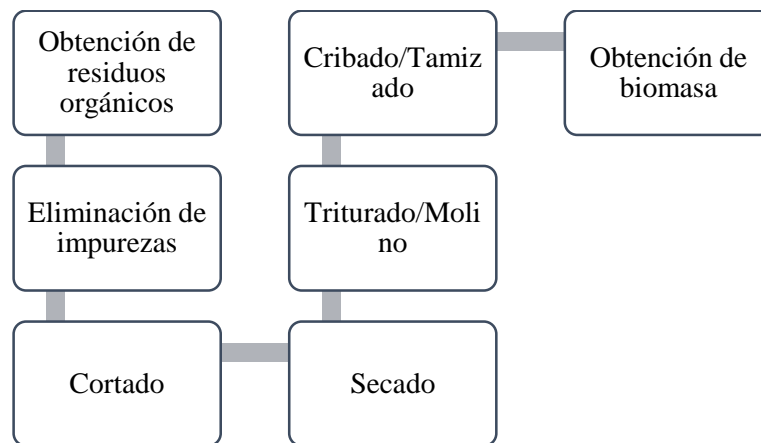
Realizado por: Llamuca, Juan, 2018



Figura 9-2: Obtención de la biomasa de espigas de arroz

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Diagrama del proceso para la obtención de biomasa (cáscara de naranja y espiga de arroz)



Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

2.8.3 Tercera etapa: Pruebas de reducción de Mercurio

Preparación de biofiltro.

Se colocó, en primer lugar la espiga de arroz en la parte inferior, correspondiente al primer biosorbente, en un peso de aproximadamente de 12.5 g, seguido de una pequeña capa de gravilla en la parte media, y para finalizar se colocó en la parte superior del biofiltro, una capa de cáscaras de naranja, correspondiente al segundo biosorbente, en un peso de aproximadamente 12.5 g.



Figura 10-2: Biofiltro

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Preparación de la solución de mercurio inorgánico.

Para la preparación de la solución de mercurio inorgánico, se utilizó el reactivo de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), el mismo que fue escogido debido a que posee una elevada solubilidad en agua.

La preparación se la realizó empíricamente, se pesó 1g de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) y se lo aforó en 3 L de agua destilada. Durante la preparación de la solución de nitrato de mercurio, se utilizó 1 ml de ácido nítrico concentrado para que el reactivo se pueda diluir de manera más fácil y rápida, y el metal en estudio se pueda fijar en la solución.



Figura 11-2: Preparación de la solución de nitrato mercúrico

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Pruebas experimentales

La técnica experimental se la llevó a cabo con la finalidad de obtener la máxima capacidad de retención de Hg inorgánico, por lo que se la realizó según las características: granulometría, tiempo de retención, temperatura y pH.

Se llevó a cabo tres filtraciones con 4 repeticiones, para lo cual se colocó 500 ml de la solución contaminante con Hg inorgánico en 25 g de material biosorbente (cáscaras de naranja y espiga de arroz), posteriormente se tomaron muestras cada 10 minutos, en número total de 4 muestras.

Cada muestra tomada, previo a ser enviada al laboratorio fue filtrada mediante papel filtro, para evitar que existan rastros de materia orgánica que puedan alterar los resultados finales y colocadas en frascos estériles.

Una vez realizado el mismo procedimiento para las respectivas filtraciones, fueron llevadas al laboratorio de Servicios Ambientales de la Universidad Nacional de Chimborazo, para medir la concentración de Hg inorgánico presente en cada muestra, incluida la muestra madre, mediante Absorción Atómica.

Luego de cada ensayo experimental (filtración), se realizó la respectiva limpieza del equipo para tener las mismas condiciones óptimas de operación para cada filtrado.



Figura 12-2: Filtración

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Tabla 3-2: Factores utilizados durante el ensayo experimental

Granulometría	Temperatura (°C)	pH	Tiempo de retención (min)	Número de muestras tomadas
850 µm	18,2	4,32	10	1
		4,27	20	1
		4,26	30	1
		4,24	40	1
		4,15	10	1
		4,30	20	1
		4,31	30	1
		4,27	40	1
		3,77	10	1
		4,26	20	1
		4,22	30	1
		4,26	40	1

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

2.8 Variables a evaluarse

Las variables que se analizaron fueron:

- El tiempo máximo de retención.
- Eficiencia de remoción de Hg inorgánico.

$$\text{REMOCIÓN Hg} = \frac{\text{Concentración(inicial-remanente)}}{\text{Concentración inicial}} \times 100 \quad \text{Ecuación (06)}$$

- Capacidad de adsorción de Hg inorgánico.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_f)}{m}$$

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Construcción del biofiltro

Se construyó el biofiltro para determinar la actividad biosorbente de las cáscaras de naranja y espiga de arroz; la altura total del filtro fue la suma de las dos capas (cáscaras de naranja y espiga de arroz), de 10 cm, más la altura que ocupan el volumen de la solución de nitrato mercúrico que fue de 5 cm, dejando una altura de seguridad para evitar que el agua contaminada rebose, la misma que fue de 5 cm. La altura total del biofiltro fue de 20 cm.

3.2 Material biosorbente

El material biosorbente (cáscaras de naranja y espiga de arroz) fue sometido a un tratamiento para realizar los ensayos experimentales; la granulometría del material biosorbente utilizada para llevar a cabo las filtraciones es de aproximadamente 850 μm de diámetro, ya que mientras más pequeño sea el tamaño de la partícula, existe mayor contacto del metal con la superficie del material biosorbente y por ende mayor capacidad de adsorción.

Otro aspecto importante dentro del pre tratamiento del material biosorbente que se llevó a cabo, es que no se realizó ninguna modificación química para mejorar su eficiencia, debido a que la misma desde el punto de vista ambiental, utiliza bases fuertes para mejorar la adsorción, resultando de dicho tratamiento un subproducto que debe ser tratado para ser eliminado.

3.3 Pruebas de reducción de mercurio

Para la preparación de la solución de mercurio inorgánico, se utilizó nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), por su elevada solubilidad en agua.

La preparación se la realizó disolviendo 1g de nitrato mercúrico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) en 3 L de agua destilada, se utilizó 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado para que el reactivo se pueda diluir fácil y rápidamente, y el metal en estudio se fije en la solución para ser medido en el equipo de absorción atómica.

3.4 Capacidad de absorción y eficiencia del biosorbente

Se determinó la actividad biosorbente de las cáscaras de naranja y espiga de arroz, en agua contaminada con una concentración de mercurio inorgánico conocida (Hg^{2+}) de 408.25 mg/L; para lo cual se preparó un volumen aproximado de 3L de nitrato mercúrico, además se aplicó 25 g de biosorbente, realizando 3 filtraciones con 4 repeticiones, bajo las mismas condiciones del tratamiento, dando lugar a 12 unidades de análisis, detalladas a continuación:

Tabla 1-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 01

Filtración N° 01					
Tiempo (min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Volumen (L)	Masa (g)	Capacidad de Absorción (mg/g)
10	408.25	376.38	0.1	25	0.12748
20	408.25	331.01	0.1	25	0.30896
30	408.25	318.48	0.1	25	0.35908
40	408.25	318.23	0.1	25	0.36008

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Tabla 2-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 02

Filtración N° 02					
Tiempo (min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Volumen (L)	Masa (g)	Capacidad de Absorción (mg/g)
10	408.25	375.96	0.1	25	0.12916
20	408.25	331.42	0.1	25	0.30732
30	408.25	318.37	0.1	25	0.35952
40	408.25	318.21	0.1	25	0.36016

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Tabla 3-3: Determinación de la capacidad de absorción filtración N° 03

Filtración N° 03					
Tiempo (min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Volumen (L)	Masa (g)	Capacidad de Absorción (mg/g)
10	408.25	376.26	0.1	25	0.12796
20	408.25	331.76	0.1	25	0.30596
30	408.25	318.64	0.1	25	0.35844
40	408.25	318.24	0.1	25	0.36004

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Como se observó en las 3 tablas anteriores, la máxima capacidad de absorción que presenta el biosorbente (cáscaras de naranja y espiga de arroz) en las 3 filtraciones que se realizaron se produjo, cuando el biosorbente permanece el mayor tiempo posible en contacto con el agua contaminada, por lo tanto se debe indicar que a mayor tiempo de contacto, existe una mayor cantidad de absorción del metal (mercurio inorgánico) por parte del biosorbente.

Existen estudios acerca de la remoción de mercurio proveniente de procesos industriales utilizando espigas de arroz, el pH utilizado en esa experimentación fue de 5 alcanzando una remoción de 0,110 mmol/g luego de haber transcurrido 90 min.

Estos resultados difieren en gran medida del que se llevó a cabo en la presente investigación, ya que el equilibrio se alcanzó en el lapso de 30 y 40 min, utilizando un pH ácido de 3.24, con una capacidad de remoción de 0.36016 mg/g, obteniéndose una eficiencia de remoción del 22,06%. Hay que mencionar que este último valor no se debe únicamente a la utilización de espiga de arroz sino también a la de cáscaras de naranja.

Eficiencia de la remoción de Hg inorgánico

Se llevó a cabo la determinación de la eficiencia de la remoción de mercurio, a través de la ecuación (06), la cual se detalla a continuación en las siguientes tablas:

Tabla 4-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°01

Filtración N° 01			
Tiempo(min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Eficiencia de remoción (%)
10	408.25	376.38	7.81
20	408.25	331.01	18.92
30	408.25	318.48	21.99
40	408.25	318.23	22.05

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Tabla 5-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°02

Filtración N° 02			
Tiempo (min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Eficiencia de remoción (%)
10	408.25	375.96	7.91
20	408.25	331.42	18.82
30	408.25	318.37	22.02
40	408.25	318.21	22.06

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Tabla 6-3: Eficiencia de la remoción de mercurio filtración N°03

Filtración N° 03			
Tiempo (min)	Concentración Inicial (Co) (mg/L)	Concentración Final (Cf) (mg/L)	Eficiencia de remoción (%)
10	408.25	376.26	7.84
20	408.25	331.76	18.74
30	408.25	318.64	21.95
40	408.25	318.24	22.05

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Como se muestra en las 3 tablas citadas anteriormente, se observa que la mayor eficiencia de remoción se presenta al transcurrir 40 minutos de contacto entre el agua contaminada y el biosorbente, presentando una eficiencia de remoción de 22,05%, 22,06% y 22,05% respectivamente para cada una de las filtraciones llevadas a cabo.

Es importante observar que en el lapso de 30 y 40 minutos la eficiencia de remoción no varía significativamente como se puede apreciar en las tablas 4-3, 5-3 y 6-3, existiendo una variación de apenas 0,06%, 0,04% y 0,1% respectivamente, por lo que se determina que el biosorbente comienza a sobresaturarse de dicho metal.

Del análisis de esta investigación se determina que si existe una adsorción de mercurio inorgánico de 22.06 % a una concentración inicial de 408.25 mg/L, dando como concentración final 318.21 mg/L.

3.5 Efecto del tiempo en la capacidad de adsorción

Los resultados obtenidos como se muestra en el gráfico 1-3, denotan que la máxima capacidad de absorción de mercurio inorgánico (Hg^{2+}), se produce a los 40 minutos, por lo que la capacidad de adsorción del biosorbente aumenta a medida que aumenta el tiempo de contacto con el agua contaminada, obteniendo una capacidad de adsorción igual a 0.12916 en los 10 primeros minutos y una capacidad máxima de 0.36016 a los 40 minutos.

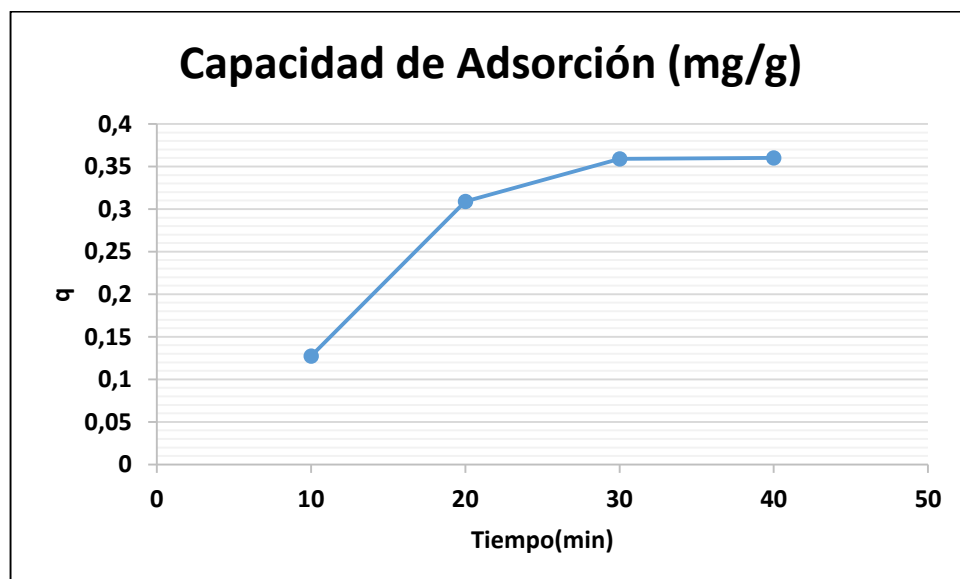


Gráfico1-3. Capacidad de adsorción del biosorbente en función del tiempo

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Dentro del trabajo que se llevó a cabo, la única variable que se controló para la experimentación fue el tiempo por lo que los resultados del análisis de remoción de mercurio a diferentes tiempos (10, 20, 30 y 40 min), mostraron que a mayor tiempo de contacto, existe una mayor adsorción de mercurio inorgánico (Hg^{1+}); además a medida que transcurre el tiempo de contacto disminuye la remoción de dicho metal, alcanzándose el equilibrio.

En cuanto se refiere a la cantidad de biosorbente utilizado fue de aproximadamente 25g, de los cuales 12,5g corresponde a cáscaras de naranja y el restante a espigas de arroz. García V et al. (2011), afirma que existen una mayor remoción del metal a mayor cantidad de biosorbente utilizado, tal como también lo menciona Tejada C et al. (2015), que expresa que al aumentar la relación sólido (biosorbente)/líquido (sorbato), se produce una mayor remoción del metal. Por lo tanto se puede decir que a mayor cantidad de biosorbente, la remoción se la realizará en menor tiempo.

En cuanto se refiere al tamaño de partícula (granulometría), Tejada C et al. (2015) menciona que a menor tamaño de partícula del biosorbente existe una mayor área superficial y por ende existe una mayor capacidad de adsorción. Pinzón-Bedoya ML et al, 2010, p. 12, afirma que la capacidad de adsorción del biosorbente depende del tamaño de partícula, en dicho estudio no se aprecia una adsorción cuando el tamaño de partícula varía entre 0.3 mm y 0.6 mm, a diferencia de un tamaño de partícula menor a 0.3 mm que incrementa la capacidad de adsorción. En base a lo mencionado anteriormente, en la investigación se utilizó un tamaño de partícula igual a 850 μm (0.85mm) obteniéndose una eficiencia de remoción de 22.06%, por lo que un tamaño de partícula menor a 850 μm aumentaría la capacidad de adsorción y se obtendría mejores resultados.

El biosorbente utilizado para llevar a cabo el proceso de adsorción no tuvo ningún tipo de modificación química debido a las bases fuertes utilizadas para modificar la estructura química de las cáscaras de naranja y espiga de arroz y por ende su eficiencia. Si bien es cierto que las bases utilizadas incrementan la capacidad de adsorción, hay que recalcar que dicho procedimiento implica realizar un plan de acción para que una vez llevado a cabo el proceso, se pueda dar el tratamiento respectivo al subproducto que se forma luego de realizar la modificación química.

Cardona et al., 2013, menciona que la modificación química incrementa el número de sitio activos en la superficie del biosorbente permitiendo una disminución en la concentración de Hg^{1+} y un aumento en la capacidad de adsorción.

De igual manera Villalobos M et al., 2014, p. 7, corrobora lo expresado por Cardona et al, indica que la modificación química incrementa la capacidad de adsorción de 65% a un 84% debido a la

desmetilación de los grupos del metilester, facilitando la unión a los sitios activos. Dichos estudios indican el incremento de la capacidad de adsorción por parte del biosorbente, por lo que la modificación de las cáscaras de naranja y espigas de arroz incrementaría la eficiencia de remoción del metal pesado.

Como se puede ver en el gráfico 2-3, existe una disminución de la capacidad de absorción, debido a la saturación en forma paulatina del biosorbente, de tal manera que el mercurio inorgánico se une en forma más débil a la superficie del biosorbente. De la misma manera se observa una reducción de 408.25 mg/L a un valor de 318.48 y 318.23 mg/L; estos dos últimos valores indican lo que se mencionó anteriormente la saturación de biosorbente. Los mismos resultados se apreciaron en las dos filtraciones que se llevaron a cabo.

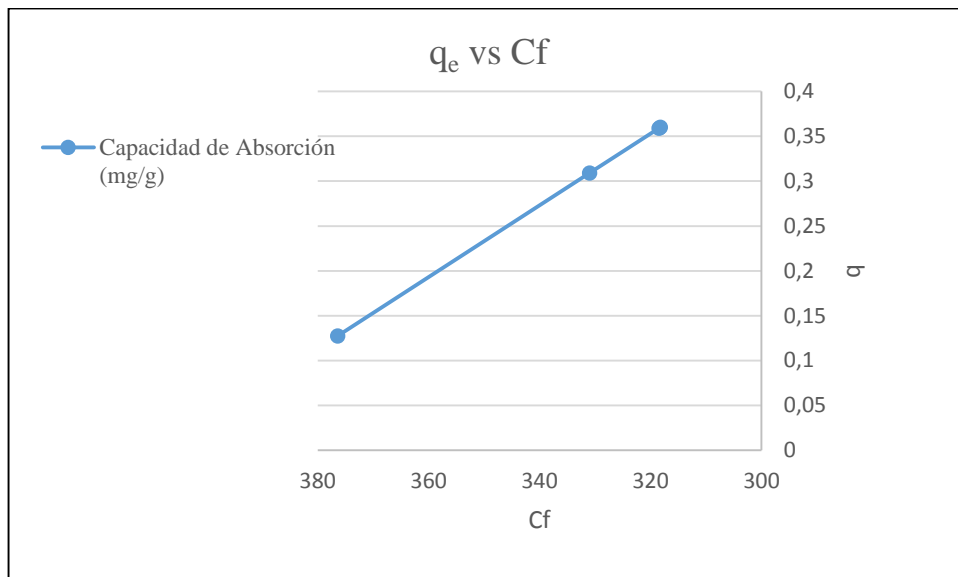


Gráfico 2-3. Capacidad de absorción del biosorbente en función de la concentración

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

3.6 Efecto de la temperatura y el pH

En cuanto se refiere a la temperatura y el pH, como se mencionó anteriormente son variables independientes que no se controlaron, sin embargo es importante indicar que la temperatura fue constante con un valor de 18.2 °C y el pH de la muestra madre fue de 3. 24. Como se observa en la tabla 3.2, una vez que el biosorbente entra en contacto con el agua contaminada, el pH de la misma varía, disminuyendo su acidez debido al biosorbente.

Esta investigación se la realizó con un solo pH en la solución de nitrato mercúrico, debido a que Navarro et al. (2006) y Aguilar González et al. (2009) mencionado por Villalobos M et al. (2014)

manifiestan que a pH dentro del rango de 3 a 5 en la solución, existe una mayor adsorción del metal por parte del biosorbente. En cambio García et al. (2011) mencionado por Villalobos M et al. (2014) manifiesta que soluciones con pH más ácidos disminuye la capacidad de remoción de iones metálicos por parte del biosorbente, debido a que existe una mayor cantidad de iones hidronio (H_3O^+), que interfiere en la adsorción.

Las variables que no se manipularon durante la experimentación fueron el pH y la temperatura. Sobre esta última, la temperatura utilizada para llevar a cabo la experimentación fue de 18,2°C; Tejada C et al. (2014) menciona que la temperatura guarda una estrecha relación con la remoción del metal ya que un aumento en la temperatura, ocasionaría que el biosorbente pierda su textura lo que provocaría una disminución en su capacidad de adsorción.

3.7 Isoterma de adsorción

A continuación se detalla el proceso de linealización de cada una de las isotermas, para el tratamiento de cada uno de los ensayos experimentales:

3.1.1 Linealización de la isoterma de adsorción

Tabla 7-3: Determinación de las variables de las isotermas filtración N°01

Langmuir			
Concentración Final Cf (mg/L)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	1/Cf	1/q _e
376.38	0.12748	0.00265689	7.84436774
331.01	0.30896	0.00302106	3.23666494
318.48	0.35908	0.00313991	2.78489473
318.23	0.36008	0.00314238	2.77716063

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Donde:

Cf: Concentración final

q_e: cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g)

Tabla 8-3: Determinación de las variables de las isotermas filtración N°02

Langmuir

Cf (mg/L)	Capacidad de Absorción (mg/L)	1/Cf	1/q
375.96	0.12916	0.00265986	7.74233509
331.42	0.30732	0.00301732	3.25393726
318.37	0.35952	0.003141	2.78148643
318.21	0.36016	0.00314258	2.77654376

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Donde:

Cf: Concentración final

q_e: cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g)

Tabla 9-3: Determinación de las variables de las isothermas filtración N°03

Langmuir			
Cf (mg/L)	Capacidad de Absorción (mg/L)	1/Cf	1/q
376.26	0.12796	0.00265774	7.81494217
331.76	0.30596	0.00301423	3.2684011
318.64	0.35844	0.00313834	2.7898672
318.24	0.36004	0.00314228	2.77746917

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Donde:

Cf: Concentración final

q_e: cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g)

La isoterma que más se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de Freudlich, para lo cual se tomó en cuenta los coeficientes de correlación que se detallan a continuación:

Tabla 10-3: Coeficientes de correlación

Coeficientes de correlación

Filtración	Langmuir	Freundlich
1	0.9739	0.992
2	0.9722	0.9915
3	0.9714	0.9913

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

En la tabla citada anteriormente se puede observar que el modelo que más se ajustó a los datos experimentales fue la isoterma de Freundlich en comparación a la isoterma de Langmuir debido a su coeficiente de correlación, como se puede observar en la tabla 10-3, pero es muy importante recalcar que aunque los dos modelos son muy buenos, el modelo que se ajusta a las variables experimentales es el modelo de Langmuir debido a que dicho modelo permite predecir la adsorción y además que este tipo de isoterma se aplica a elevadas adsorciones, lo que no ocurre con la isoterma de Freundlich ya que el mismo no permite predecir la adsorción.

3.1.2 Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir permitió determinar la ordenada en el origen $1/q_{\max}$ y la pendiente $1/b \cdot q_{\max}$, la cual se describe en la siguiente tabla:

Tabla 11-3: Determinación de las variables de la isoterma de Langmuir

Isoterma de Langmuir						
Filtración	Ecuación de la isoterma	R^2	Ordenada ($1/q_{\max}$)	Pendiente ($1/b \cdot q_{\max}$)	q_{\max}	b
1	$y = -10613x + 35.894$	0.9739	35.894	-10613	0.0278	-0.003
2	$y = -10439x + 35.354$	0.9722	35.354	-10439	0.0282	-0.003
3	$y = -10564x + 35.73$	0.9714	35.73	-10564	0.0279	-0.003

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Donde:

R^2 : coeficiente de correlación

q_{\max} : capacidad máxima de adsorción (mg/g)

b: afinidad por los sitios activos

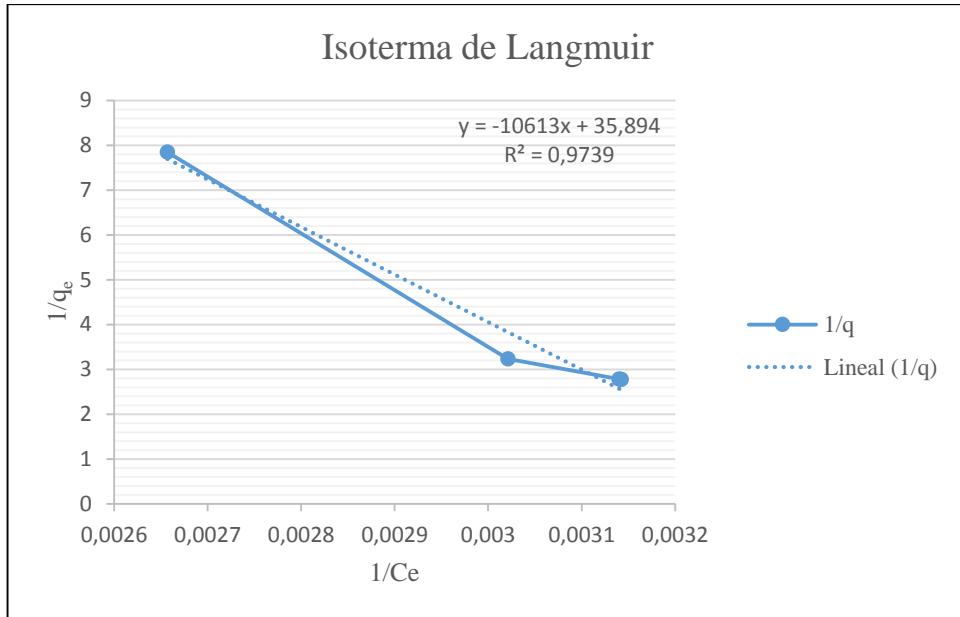


Gráfico 3-3. Isoterma de Langmuir filtración N° 01

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

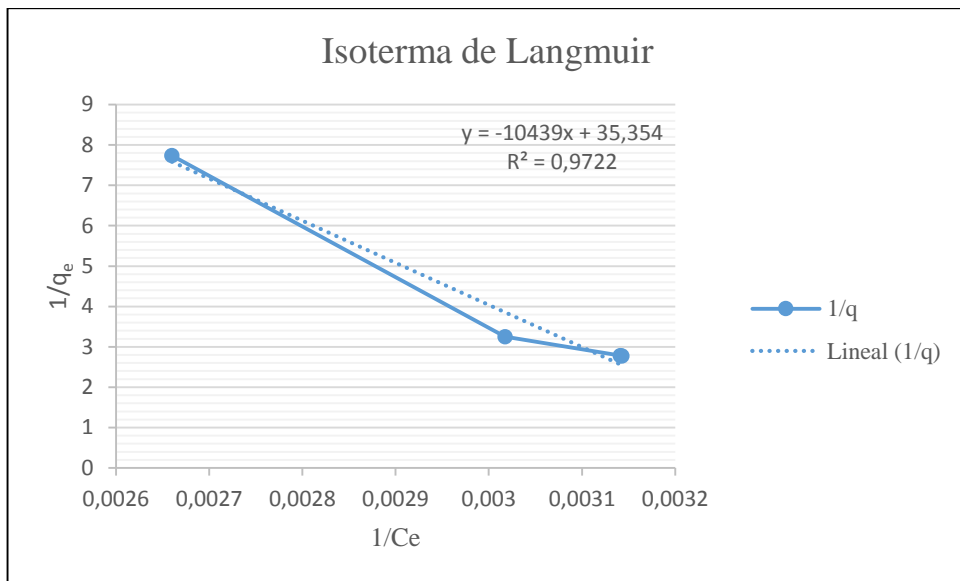


Gráfico 4-3. Isoterma de Langmuir filtración N° 02

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

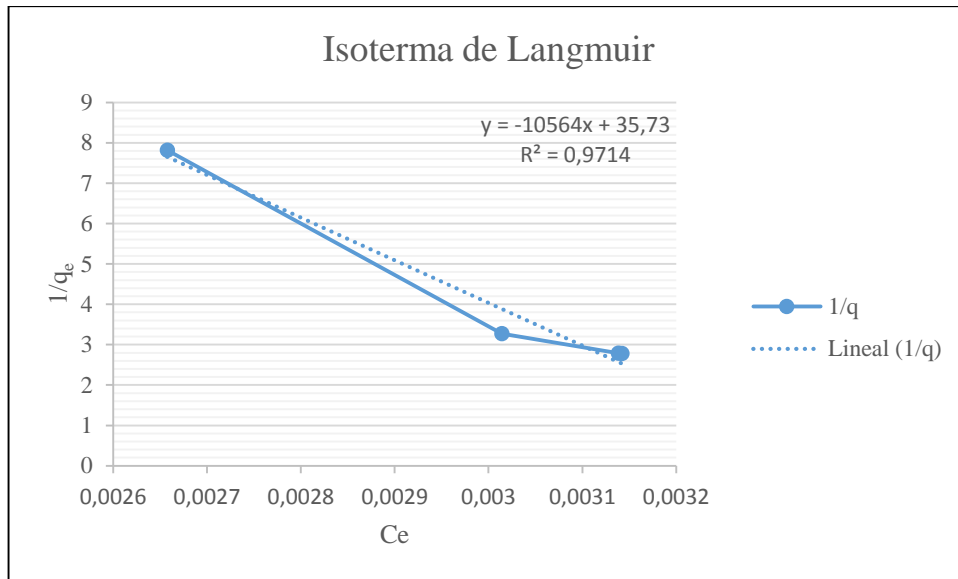


Gráfico 5-3. Isoterma de Langmuir filtración N° 03

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

En las gráficas se puede observar que la recta va decreciendo, es decir que la capacidad de adsorción guarda una relación inversamente proporcional con la concentración por lo que se puede decir que existe mayor capacidad de adsorción cuanto mayor es el tiempo de contacto entre biosorbente y el agua contaminada lo que se refleja en que la concentración va disminuyendo. Se debe mencionar también que debido a que la pendiente es negativa, dicho modelo no permite determinar la capacidad máxima de adsorción. A pesar que la pendiente es negativa, la q_{\max} (capacidad máxima de adsorción) concuerda con el valor más alto de la capacidad de adsorción medida.

En cuanto se refiere a la aplicación de la isoterma de adsorción de Freundlich, se la descartó debido a que no permite predecir la adsorción máxima que presenta el biosorbente ya que dicha isoterma solo determina la afinidad del biosorbente con los iones.

3.8 Descripción general de los datos obtenidos

Tabla 12-3: Estadístico descriptivo

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación estándar	Varianza
TIEMPO	12	10.00	40.00	25.0000	11.67748	136.364
CONF	12	318.21	376.38	336.0800	24.82448	616.255
ABS	12	.12748	.36016	.2886800	.09929792	.010
N válido (por lista)	12					

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

Como se puede apreciar en la tabla estadística descriptiva, de las tres filtraciones que se realizaron, la máxima capacidad de absorción que se obtuvo corresponde a la segunda filtración, obteniéndose un valor de 0,36016 mg/g. De la misma manera la mayor reducción de mercurio recae en la segunda filtración, debido a que mantiene una relación inversamente proporcional con la concentración; los valores mencionados no difieren significativamente de las otras dos filtraciones realizadas.

La tabla mencionada permite además determinar un valor medio de absorbancia y concentración al transcurrir 25 minutos de haber realizado la filtración, arrojando una absorbancia media de 0,28868 mg/g y una concentración media de 336.08 mg/g

3.9 Análisis estadístico mediante el método de Chi-cuadrado de Pearson

Tabla 13-3: Pruebas de Chi-cuadrado

	Valor	gl (grados de libertad)	Sig. asintótica (2 caras)
Chi-cuadrado de Pearson	24.000 ^a	12	.020
Razón de verosimilitud	33.271	12	.001
Asociación lineal por lineal	18.900	1	.000
N de casos válidos	24		

a. 24 casillas (92.3%) han esperado un recuento menor que 5. El recuento mínimo esperado es .50.

Realizado por: Llamuca, Juan, 2018

3.10 Planteamiento de la hipótesis

Ho: Las cáscaras de naranja y espiga de arroz no permiten la remoción de mercurio inorgánico después de haber realizado la aplicación con una probabilidad $p \geq 0,05$.

Hi: Las cáscaras de naranja y espiga de arroz permiten la remoción de mercurio inorgánico después de haber realizado la aplicación con una probabilidad $p < 0,05$.

Decisión:

Como se puede observar en la tabla p es igual 0,02, se desecha Ho, por tanto si existen remoción de mercurio inorgánico por efecto de la aplicación de las cáscaras de naranja y espiga de arroz por la razón que el valor de Chi-cuadrado de Pearson es 0.02, por lo q es menor a p o 0,05.

CONCLUSIONES

La construcción del biofiltro se la realizó a escala de laboratorio, para lo cual se tuvo en cuenta la cantidad de biosorbente a utilizar y el volumen de agua contaminada de manera que permita llevar a cabo la filtración.

La aplicación del biosorbente (cáscaras de naranja y espiga de arroz) para la remoción de mercurio inorgánico, tiene una eficiencia de remoción de Hg^{2+} de 22,06% a un pH de 3,24 y un tamaño de partícula de 850 μm de diámetro.

La máxima capacidad de remoción se presentó a los 40 minutos de haberse producido el contacto entre el biosorbente y el agua contaminada, obtenido un valor de 318,21 mg/L y una adsorción de 0.36016 mg/g, alcanzando el equilibrio debido a que el biosorbente se sobresatura, disminuyendo su capacidad de remoción.

El ensayo experimental permitió determinar que el tiempo, la concentración y la adsorción guardan una estrecha relación; la relación que guarda el tiempo y la adsorción es directa ya que a mayor tiempo de contacto existe una mayor adsorción.

La relación que guarda la concentración y adsorción es indirecta por lo que a mayor adsorción existe una disminución en la concentración de Hg^{2+} .

RECOMENDACIONES

- Modificar el pH de la solución a un rango entre 4 y 6 que permita obtener mejores resultados de los obtenidos.
- Aplicar una cantidad de biosorbente mayor a 25 g que la utilizada.
- Realizar una mayor cantidad de unidades de análisis experimentales para determinar de una mejor manera el comportamiento de la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja y espiga de arroz.
- Analizar el efecto de disminuir el tamaño de partícula (granulometría) del biosorbente menor a 850 μm .
- Proponer soluciones para la disposición final del biosorbente utilizado.
- Realizar diferentes variaciones en cuanto se refiere a la concentración inicial y a las formulaciones del biosorbente.
- Evaluar la capacidad de adsorción del biosorbente con modificación química.

BIBLIOGRAFÍA

ALANÍS, S. y AGJAETP, C. Biosorción de Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en solución con levadura residual de cerveza y padina sp. [en línea]. PhD Thesis. México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2011. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2851/1/1080224656.pdf>.

ARANGO, Á. La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 2, no. 1, pp. 49-50. ISSN 1794-4449. 2005.

BARAKAT, M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 4, pp. 361-377. ISSN 1878-5352. DOI 10.1016/j.arabjc.2010.07.019. 2011.

CABAÑERO, A. Acumulación-interacción de especies de mercurio y selenio en tejidos animales: desarrollo de nuevas metodologías de análisis [en línea]. Madrid: [Universidad Complutense], Servicio de Publicaciones. 2007. Disponible en: <http://biblioteca.ucm.es/tesis/qui/ucm-t28514.pdf>.

CARDONA GUTIÉRREZ, Anahí Fernanda; CABAÑAS VARGAS, Dulce Diana; ZEPEDA PEDREGUERA, Alejandro. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Ingeniería*, 2013, vol. 17, no 1.

CASTELO GRANIZO, Miguel Angel. Determinación de Arsénico y Mercurio en agua de consumo del cantón Rumiñahui por Espectrofotometría de Absorción Atómica. 2015. Tesis de Licenciatura. PUCE.

CASTILLO BOROPIO, S. Reutilización de raspo procedente de la industria vinícola para la extracción de metales en efluentes líquidos. , vol. 1, pp. 88. 2004.

CASTRO SUÁREZ, C. En busca de la igualdad y el reconocimiento. La experiencia histórica de la educación intercultural en el Caribe colombiano. *Memorias. Revista Digital de Historia y Arqueología desde el Caribe*, vol. 11, no. 23, pp. 27. ISSN 1794-8886. 2014.

COBOS et al. Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros. *Dyna*, 2009, vol. 76, no 160, p. 107-119.

CUIZANO, N.A., LLANOS, B.P. y NAVARRO, A.E. Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte 1-Compuestos fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 75, no. 4, pp. 488–494. 2009.

DRISS, S. *Aprovechamiento de hueso de aceituna Biosorción de iones metálicos* [en línea]. Tesis Doctoral. España: Universidad de Granada. [Consulta: 30 enero 2018]. 2010. Disponible en: <https://hera.ugr.es/tesisugr/18935916.pdf>.

ECUADOR SUSCRIBE EL CONVENIO DE MINAMATA SOBRE EL MERCURIO – MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES Y MOVILIDAD HUMANA. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 28 enero 2018]. Disponible en: <http://www.cancilleria.gob.ec/ecuador-suscribe-el-convenio-de-minamata-sobre-el-mercurio/>.

EGGS, et al. Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en Ciencias e Ingeniería* [en línea], vol. 3, no. 3. [Consulta: 31 enero 2018]. ISSN 0718-8706. 2012. Disponible en: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=323627687014>.

EVANGELISTA, I.M. y HERNÁNDEZ, F. *El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI*. 1. España: Publicacions de la Universitat Jaume I. ISBN 978-84-8021-333-2. 2000.

FERRERA, et al. Procesos de biorremediación de suelo y agua contaminados por hidrocarburos del petróleo y otros compuestos orgánicos. *Rev Latinoam Microbiol*, vol. 48, no. 2, pp. 179–187. 2006. 2012.

FIGUEROA, D., MORENO, A. y HORMAZA, A. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 14, no. 26, pp. 105–120. ISSN 1692-3324. 2015.

FIGUERUELO, J.E. y DÁVILA, M.M., *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. S.l.: Reverte. ISBN 978-84-291-7903-3. 2004.

FUENTES, T. *Estudio de prefactibilidad para la instalación de una planta procesadora de concentrado congelado de naranja con fines de exportación a la República Popular China* [en línea]. PhD Thesis. Ecuador: s.n. Disponible en: <https://repositorio.pucese.edu.ec/bitstream/123456789/132/1/TOMMY%20FUENTES.pdf>.

GUTIÉRREZ, A. F. C., VARGAS, D. D. C., y PEDREGUERA, A. Z. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Revista Académica de la FI-UADY. Universidad de Yucatán. Yucatán.*

GRACIA H, L., MARRUGO N, J.L. y ALVIS R, E.M. Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia, 2009. *Revista Facultad Nacional de Salud Pública* [en línea], vol. 28, no. 2. [Consulta: 30 enero 2018]. ISSN 0120-386X. 2010. Disponible en: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=12016346003>.

ISSUS. Naranja Estudio agroindustrial en el Ecuador. [en línea]. Ecuador. Disponible en: <https://issuu.com/mipro/docs/naranja>. 2010.

IZQUIERDO, M. *Eliminación del metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso.* [en línea]. España: universitat de valència. [Consulta: 30 enero 2018]. 2010. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/52130/izquierdo.pdf>.

LOMINCHAR, et al. Estudio del Comportamiento y Distribución del Mercurio Presente en Muestras de Suelo Recogidas en la Ribera del Río Valdeazogues. [en línea]. Informes Técnicos Ciemat. España - Madrid: Departamento de Medio Ambiente. [Consulta: 30 enero 2018]. 2010.. Disponible en: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/133/41133384.pdf.

LORENZO ACOSTA, Y. Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 40, no. 2, pp. 10–17. ISSN 0138-6204. 2006.

MINISTERIO DE AGRICULTURA, GANADERÍA, ACUACULTURA Y PESCA Boletín Situacional Naranja. [en línea]. [Consulta: 31 enero 2018]. 2015. Disponible en: http://sinagap.agricultura.gob.ec/phocadownloadpap/cultivo/2016/boletin_situacional_naranja%202015.pdf.

MINISTERIO DEL AMBIENTE. *Plan de reparación integral de la cuenca del río Puyango* [en línea]. 2015. S.l.: s.n. [Consulta: 30 enero 2018]. 2015. Disponible en: http://pras.ambiente.gob.ec/documents/228536/737569/PRI_Puyango.pdf/f71d318e-3973-42bb-b842-423c6b27206a.

MINISTERIO DEL AMBIENTE. *Inventario Nacional De Misiones De Mercurio Y Productos Que Contienen Mercurio.* [en línea]. [Consulta: 28 enero 2018]. 2008. Disponible en: <http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/123456789/12231/Mercurio%20INVENTARIO%20NACIONAL%20DE%20EMISIONES%20DE.PDF?sequence=1&isAllowed=y>.

MINISTERIO DE MINERÍA. Se ha reducido el uso de mercurio en la minería artesanal. [en línea]. [Consulta: 28 enero 2018]. 2017. Disponible en: <http://www.mineria.gob.ec/se-ha-reducido-el-uso-de-mercurio-en-la-mineria-artesanal/>.

MOLINA, A.I.A., *Biosorción de níquel con residuos vegetales. Valorización del biosorbente agotado mediante tratamientos termoquímicos* [en línea]. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>. S.l.: Universidad de Granada. [Consulta: 31 enero 2018]. 2016. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=57179>.

MOSQUERA, D. (2016 de Abril de 2016). Redacción Médica. Disponible en: <http://www.redaccionmedica.ec/secciones/salud-publica/ecuador-tiene-alta-contaminacion-de-mercurio-87503>

Naranja. Estudio agroindustrial en el Ecuador by MIPRO Sistema de Inteligencia de Mercados - issuu. [en línea], [sin fecha]. [Consulta: 31 enero 2018]. Disponible en: <https://issuu.com/mipro/docs/naranja>.

OLVERO, J. y RESTREPO, B. *El Lado Gris De La Minería Del Oro* [en línea]. 1. Colombia: s.n. ISBN 958 - 33 - 3885 - 0. 2002. Disponible en: http://www.reactivos.com/images/LIBRO_MERCURIO_-_Olivero-Johnson-Colombia.pdf.

PÉREZ, et al. Obtaining the conditions of nitration of lignin for the optimization of the adsorption of Ni and V. , vol. 1, pp. 10. [sin fecha].

PIGUAVE, et al. *Obtención de bebidas congeladas* [en línea]. B.S. thesis. Ecuador: Universidad de Guayaquil. Facultad Ingeniería Química. 2011. Disponible en: <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/4688/1/T184.pdf>.

PINZÓN, M., CARDONA, A. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 2010, vol. 8, no 1.

PNUMA PRODUCTOS QUÍMICOS. *Programa Interorganismos Para La Gestión Racional De Las Sustancias Químicas.* [en línea]. Ginebra, Suiza: PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE - UNEP. [Consulta: 30 enero 2018]. 2002. Disponible en: <http://www.autismoava.orgwww.autismoava.org/archivos/assessment-report-summary-spanish-final.pdf>.

PROYECTO BANHG-PNRQ, MERCURIO. [en línea]. Buenos Aires: Dirección Nacional de Determinantes de la Salud e Investigación. 2008. Disponible en: <http://www.fmed.uba.ar/depto/toxico1/mercurio.pdf>.

QUIROZ, A. *Utilización de residuos de cáscara de naranja para la preparación de un desengrasante doméstico e industrial* [en línea]. Ecuador: UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK. [Consulta: 31 enero 2018]. 2009. Disponible en: <http://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/407/1/Utilizaci%C3%B3n%20de%20residuos%20de%20c%C3%A1scara%20de%20naranja%20para%20la%20preparaci%C3%B3n%20de%20un%20desengrasante%20dom%C3%A9stico%20e%20industrial>.

RODRÍGUEZ, et al. Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. *Ingeniería*, vol. 13, no. 3, pp. 39–43. ISSN 1665-529X. 2009.

ROSAS, J., *Aplicación de residuos agrícolas para el tratamiento de agua contaminada con colorantes* [en línea]. PhD Thesis. México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2012. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/3218/1/1080224622.pdf>.

RUBIO, et al. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*, 2015, vol. 13, no 1, p. 73-90.

SALA, et al. Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Anales de Química* [en línea]. España: s.n., pp. 114-120. ISBN 18071. 2010. Disponible en: <http://www.analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/viewFile/311/304>.

SÁNCHEZ, et al. Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa del alga *Chlorella* sp. inmovilizada. *Ciencia UANL*, vol. 11, no. 2, pp. 168-175. 2008.

TORRES Silvia. *Bioaccesibilidad de arsénico y mercurio en alimentos con potencial riesgo toxicológico.* [en línea]. Tesis doctoral. España: UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. [Consulta: 30 enero 2018]. 2011. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/78990/torres.pdf>.

SOTTO Arcadio. *Aplicación De La Tecnología De Membranas De Nanofiltración Y Ósmosis Inversa Para El Tratamiento De Disoluciones Acuosas De Compuestos Fenólicos Y Ácidos Carboxílicos* [En Línea]. Tesis Doctoral. Madrid - España: Universidad Rey Juan Carlos. [Consulta: 30 enero 2018]. 2008. Disponible en: <http://docplayer.es/10363798-Tesis-doctoral-arcadio-sotto-diaz-diciembre-de-2008.html>.

TEJADA, C., VILLABONA, Á. y GARCÉS, L., Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials. *Tecno Lógicas*, vol. 18, no. 34, pp. 109-123. ISSN 0123-7799. 2015.

UNEP. (2008). El mercurio y la industria. Obtenido de http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/AwarenessPack/Spanish/UNEP_Mod2_Spanish_Web.pdf

ECUADOR. EL UNIVERSO. (16 de Enero de 2013). Ecuador emite 50 toneladas de mercurio al año, según Mercury Watch. Obtenido de <http://www.eluniverso.com/2013/01/16/1/1430/ecuador-emite-50-toneladas-mercurio-ano-segun-mercury-watch.html>

VEGA, M. “Biosorción de Pb²⁺ y Cd²⁺ en solución bajo diferentes condiciones de laboratorio usando la macrófita acuática typha latifolia inerte” [en línea]. Mexico: s.n. [Consulta: 31 enero 2018]. 2016. Disponible en: http://www.geociencias.unam.mx/geociencias/posgrado/tesis/maestria/cordova_molina_cynthia.pdf.

VÉLEZ ZULUAGA, J.A. Los biosólidos. , vol. 2, pp. 15. 2007.

VERA, L., UGUÑA, M. y GARCÍA, N. Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. , vol. 2, pp. 136-139. 2016.

VILLALOBOS, et al. Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y Ciencia*, 2014, vol. 62.

VITERI, G.I.V. y ZAMBRANO, C.E. Comercialización de arroz en Ecuador: Análisis de la evolución de precios en el eslabón productor-consumidor. *Ciencia y Tecnología*, vol. 9, no. 2, pp. 11–17. ISSN 1390-4043. 2016.

WEINBERG JACK, [sin fecha]. Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG. [en línea]. Disponible en: http://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen_mercury_booklet-es.pdf.

YARTO, M., GAVILÁ, A. y CASTRO, J. La contaminación por mercurio en México. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, pp. 34. 2015