

TRABAJO FINAL DE LA ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

COMPARACION DE TRATAMIENTOS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES EN GENERAL

DOCENTE: ING. FERNANDO RAFFO

MAYO DE 2016

Introducción

El presente trabajo pertenece a Nancy Elisabet Eggs, Profesora en Matemática y Cosmografía, Profesora en Física, Licenciada en Ciencias Aplicadas. Está basado en el trabajo que desarrolla como integrante del grupo GICA de la FRCU – UTN, desde el año 2009.

Motivó el ingreso a este grupo de investigación la necesidad de elaborar la tesina de Licenciatura, que se defendió públicamente en diciembre de 2009, bajo el título: “Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente”.

Fue Becada con BECA BINID entre los años 2010 y 2012 y recibió la categoría “E” de Docente Investigador de UTN.

Actualmente continúa formando parte del grupo antes mencionado, donde se estudia la remoción de cadmio de soluciones líquidas utilizando residuos con alto contenido de pectina como las cáscaras de cítricos, residuo abundante en la provincia de Entre Ríos. Proyecto que se encuentra en desarrollo, arrojando resultados prometedores.

En el presente trabajo se realizará una comparación de la biosorción con los métodos tradicionales para disminuir la concentración de metales pesados en efluentes industriales.

Diagnóstico

En las últimas décadas, la liberación de contaminantes al ambiente, ha superado ampliamente los mecanismos naturales de reciclaje y autodepuración de los ecosistemas receptores. Entre los xenobióticos más perjudiciales se encuentran los metales pesados provenientes de fuentes antropogénicas tales como desechos domésticos, agrícolas y diferentes tipos de efluentes industriales.

El efecto de los metales pesados en el medio ambiente depende de la concentración y de la capacidad de movilización de los mismos entre la atmósfera, hidrósfera y litósfera, debido a que estos no pueden degradarse y la mayoría de ellos, se acumulan en suelos, plantas y animales, aumentando sus concentraciones en los predadores superiores de las cadenas alimentarias. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales en sus efluentes hasta niveles que no generen problemas de toxicidad.

Un proceso alternativo a los métodos convencionales de depuración de aguas residuales conteniendo metales pesados es la bioadsorción, que hace referencia a un tipo específico de adsorción, en la que la fase sólida se conoce con el nombre de bioadsorbente. Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico que presentan propiedades tanto de adsorbentes como de intercambiadores de iones, y poseen propiedades que les confieren elevadas capacidades de retención de metales, siendo capaces de disminuir su concentración en la disolución a niveles de ppb ($\mu\text{g},\text{dm}^{-3}$) (Volesky, 2001). Es una técnica que puede utilizarse para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales complejas con concentraciones bajas de metales.

Problema

La escasez de suministro de agua y la baja calidad de ésta, junto con la falta de sistemas de saneamiento de aguas residuales eficaces sigue siendo en la actualidad un grave problema de salud pública en el mundo en general, y en particular en los países en vías de desarrollo.

La principal fuente de contaminación del agua es el vertido de aguas residuales no tratadas o insuficientemente tratadas. En lo relativo a la calidad ecológica de los ríos en Argentina es difícil establecer la tendencia de la misma debido a la escasez o a la existencia de importantes diferencias en la monitorización de los recursos. En forma general, se puede decir que la contaminación de los ríos por metales pesados y por otras sustancias peligrosas está disminuyendo. Sin embargo, todavía se observan concentraciones de estas sustancias superiores a las toleradas para el consumo humano en la biota, en los estuarios de los grandes ríos, cerca de los puntos de descarga de aguas residuales y en los puertos.

Debido a la condición de recurso vital que posee el agua y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana y el medio ambiente, la calidad del agua y el control de su contaminación deben constituir líneas principales de actuación en la política medioambiental de Argentina y también de los países limítrofes con los cuales comparte el recurso.

Se puede definir la contaminación del agua como “la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes; y deterioren o dificulten la recreación y los usos del medio ambiente”. Dentro de esta definición se incluyen numerosas sustancias y compuestos que pueden incluirse en el grupo de

contaminantes como sólidos suspendidos, compuestos orgánicos biodegradables, patógenos, nutrientes en exceso (compuestos de nitrógeno y fósforo), contaminantes prioritarios (compuestos orgánicos e inorgánicos con carácter carcinogénico, mutagénico, teratogénico y tóxico), compuestos orgánicos recalcitrantes (surfactantes, fenoles, pesticidas) que no pueden ser eliminados con los tratamientos biológicos de aguas residuales, compuestos inorgánicos disueltos (calcio, sodio y sulfatos) y metales pesados provenientes de actividades comerciales e industriales.

Cabe destacar el grupo de los metales pesados tanto por la elevada peligrosidad de alguno de ellos como por el incremento de su presencia en las aguas de todo el mundo como consecuencia fundamentalmente, del aumento de la actividad industrial en las últimas décadas.

Uno de los principales problemas de los metales es la tendencia a bioacumularse (acumulación de un metal u otra sustancia persistente en un organismo a partir de fuentes abióticas como bióticas) y a biomagnificarse (tendencia de algunos productos químicos a acumularse a lo largo de la cadena trófica) exhibiendo concentraciones crecientes al ascender en el nivel trófico.

Objetivo general:

Comparar las tecnologías convencionales y de la biosorción en el tratamiento de aguas residuales conteniendo metales pesados.

Objetivos específicos:

Evaluar la factibilidad de uso de materiales biosorbentes, abundantes en la Región, de acuerdo a su composición química y su capacidad de retener los contaminantes.

Encontrar la tecnología óptima de acuerdo a la concentración inicial del contaminante en el efluente industrial, su disponibilidad en la zona y bajo costo.

Antecedentes

Los metales pesados son elementos químicos con un peso específico al menos cinco veces el del agua. Algunos elementos metálicos tóxicos conocidos que cumplen con dichas características son: el arsénico (5,7 veces), el cromo (6,7), el hierro (7,9), el cadmio (8,65), el plomo (11,34), y el mercurio (13,54) (Järup, 2003).

Los metales pesados son normalmente clasificados en las siguientes categorías: *metales tóxicos* (mercurio, cromo, plomo, zinc, cobre, níquel, cadmio, arsénico, cobalto, estaño), *metales preciosos* (paladio, platino, plata, oro, rutenio) y *radioactivos* (uranio, torio, radio, americio) (Bishop, 2002).

Las fuentes naturales de las cuales provienen los metales pesados son el desgaste de cerros y la actividad volcánica. Las actividades antropogénicas que constituyen fuentes generadoras de metales pesados son: las refinerías, las aguas residuales, los procesos nucleares y la producción de fertilizantes, plaguicidas, baterías y aleaciones de metales. La minería es una de las actividades que más contribuye a la contaminación por metales pesados en el ambiente debido a las sustancias tóxicas que se generan durante el proceso de extracción y separación de los minerales (Järup, 2003).

Una fuente de exposición la constituye la atmósfera, la cual se encuentra contaminada por diversos metales en forma de polvos, humos, o aerosoles suspendidos en el aire y que son respirados por las personas. Estas partículas de metales tienen con frecuencia origen industrial, procedentes de combustiones fósiles y por su presencia en los combustibles líquidos.

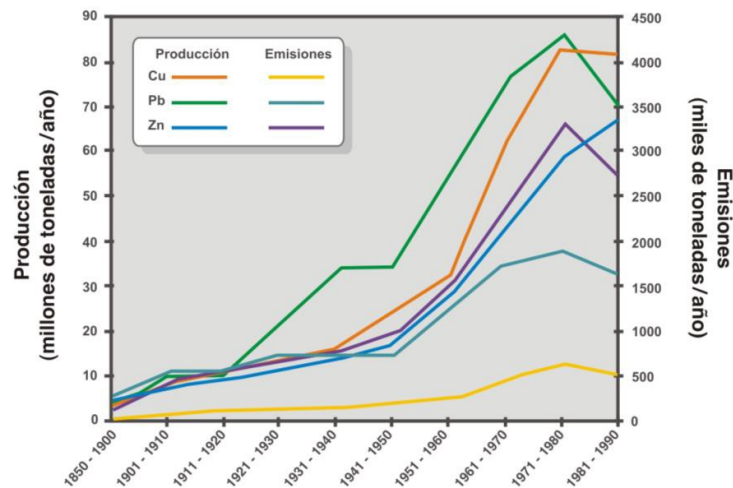
Existen elementos metálicos en el agua, procedentes de las actividades industriales de la minería y de las aguas residuales no tratadas, los cuales contaminan las aguas subterráneas, los ríos, los arroyos, los lagos y las lagunas (Licisko et al., 1999).

En los alimentos se pueden encontrar elementos metálicos cuya presencia es imprescindible, conocidos como metales esenciales, pero resultan tóxicos cuando su concentración excede determinados límites o son metales peligrosos para la salud humana.

Algunos metales son necesarios para el correcto funcionamiento del organismo en concentraciones traza como por ejemplo: hierro, cobre, manganeso, zinc, molibdeno, selenio, cromo, y níquel. Dentro de los metales considerados pesados el cobre, es un elemento esencial en la actividad de enzimas y proteínas así como en los procesos relacionados con la reproducción. El cromo es un metal que funciona como cofactor relacionado con la respuesta de la insulina en el metabolismo de los carbohidratos. El zinc es un elemento importante en varios procesos metabólicos como en la síntesis proteica, en la regulación del equilibrio ácido-base, en el desarrollo del sistema nervioso y óseo embrionario. Asimismo, el níquel es un metal esencial en el hombre porque contribuye al funcionamiento óptimo del páncreas.

Sin embargo, existen metales pesados que no son esenciales para el funcionamiento del organismo y pueden causar graves daños a la salud como en el caso del plomo, el arsénico, el cadmio y el mercurio (Järup, 2003). Por lo tanto, lo que caracteriza la toxicidad de los metales es la concentración en la cual se encuentra y el tipo de especie química que puede formarse en un determinado medio.

La producción de metales pesados ha crecido a través del tiempo en forma exponencial. Por ejemplo, entre 1850 y 1990, la producción de cobre, plomo y zinc aumentó casi diez veces, como puede apreciarse en la Figura (Nriagu, 1996).



Producción y consumo de algunos metales tóxicos desde 1850 (Nriagu, 1996)

La exposición a los metales pesados puede ocasionar trastornos en el desarrollo, alteraciones en los sistemas respiratorio, cardiovascular, reproductor y en la respuesta inmunológica, entre otros. A pesar de la evidencia de los efectos deletéreos en la salud, la exposición a los metales pesados continúa, pudiendo aumentar en ausencia de acciones y políticas concretas.

CROMO. CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

El cromo (Cr) es un metal de transición de número atómico 24 que pertenece al grupo VI-B de la tabla periódica. Louis Nicolás Vauquelin descubrió cromo en 1797, cuando produjo óxido de cromo (VI) mezclando el mineral crocoíta (cromato de plomo) con el ácido clorhídrico. En 1798, aisló cromo metálico por calentamiento del óxido en un horno de carbón vegetal. El nombre de este elemento químico deriva de la palabra griega chroma (χρωμα), debido a las tonalidades brillantes de los compuestos. Desde entonces, el cromo ha sido empleado en distintas industrias que explotan estos colores y otras características tales como su resistencia, dureza, resistencia a la corrosión, y la capacidad de oxidación de ciertas especies de cromo (Darrin, 1956).

Cromo en el ambiente

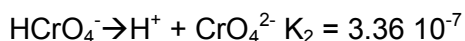
El cromo se encuentra en el aire, el agua, el suelo y la biota. La concentración promedio de cromo en la corteza terrestre es de 125 mg/kg. Las concentraciones en agua dulce generalmente oscilan desde 0,1 hasta 6,0 $\mu\text{g/L}$ con un promedio de 1,0 $\mu\text{g/L}$, mientras que los valores promedio para el agua de mar son de 0,3 $\mu\text{g/L}$ con un intervalo de 0,2 a 50 $\mu\text{g/L}$ (Bowen, 1979). Las concentraciones de cromo en agua dulce dependen de los niveles de cromo del suelo en los alrededores de la cuenca. Además, el agua de drenaje de zonas agrícolas que atraviesa suelos con cantidades elevadas de cromo puede tener niveles del metal en concentraciones muy altas (hasta 800 $\mu\text{g/L}$), como se observa en varios lugares dentro del valle San Joaquín, California (Gaines, 1988).

El cromo no se encuentra como metal libre en la naturaleza. Su fuente mineral más importante, por abundancia y valor económico, es la cromita (FeCr_2O_4). Las mayores reservas mundiales de cromita se encuentran en Turquía, Estados Unidos, Sudáfrica, Albania, Finlandia, Irán, Madagascar, Rusia, Rhodesia meridional, Cuba, Brasil, Japón, India, Paquistán, y Filipinas (Morning y col, 1980). La crocoita, (PbCrO_4), es también un mineral de cromo de menor importancia y se explota comercialmente en Rusia, Brasil, Estados Unidos y Tasmania. Además, el cromo se encuentra formando la bentorita ($\text{Ca}_6(\text{Cr,Al})_2(\text{SO}_4)_3$) y tarapacaita (K_2CrO_4), entre otros (Babula et al., 2008).

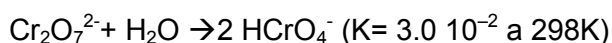
Los principales usuarios de cromo son los sectores químicos, y la industria de ladrillo refractario (Langard, 1980). Otras industrias que emplean cromo incluyen la fabricación de pigmentos, acabado de metales, inhibición de la corrosión, síntesis orgánica, curtido de pieles, y conservación de la madera (Hartford, 1979, Darrin, 1956, Yassi et al., 1988). El uso industrial extensivo conduce a la generación de residuos de cromo en gran escala que se descargan en el ambiente. Además de estos residuos,

fugas debido a una manipulación incorrecta y recipientes defectuosos de almacenamiento también contribuyen a la acumulación de cromo en el ambiente.

El cromo hexavalente es la especie más tóxica, ya que tiene un alto potencial de oxidación, alta solubilidad y movilidad a través de las membranas en organismos biológicos del ambiente (Marques et al., 1998). El cromo trivalente en agua es relativamente insoluble y tiende a formar precipitados de hidróxido con el hierro a los valores de pH frecuentes del suelo. Sin embargo, a concentraciones altas de oxígeno u óxidos de manganeso, el Cr^{3+} puede ser oxidado a Cr^{+6} (Bluskov et al., 2005). El cromo puede existir en estados de oxidación que van desde 0 a +6. Los diversos cambios químicos y biológicos que sufre el cromo en el ambiente dependerán de las condiciones que rigen su especiación. La solubilidad y la adsorción por los suelos y los sedimentos dependerán de la forma de las especies de cromo. Dentro de los intervalos de los potenciales redox y el pH que se encuentran comúnmente en los suelos, el cromo existe predominantemente como oxianiones de Cr (III) y Cr (VI). El Cr (VI) es un fuerte oxidante y sólo existe en especies oxigenadas que son muy solubles y dependiente del pH de acuerdo con los siguientes equilibrios (Nieboer et al., 1988):



El ácido crómico (H_2CrO_4) es un agente oxidante fuerte y es la especie dominante a pH menores a 6 (Cotton y col. 1980). El bicromato, HCrO_4^- , existe entre los valores de pH de 1 y 6, mientras que el cromato, CrO_4^{2-} , predomina a pH iguales o mayores a 6. Los iones dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, se forman por dimerización del HCrO_4^- para concentraciones superiores a 10^{-2} M de Cr (VI) (Beas y col. 1986, Losi y col., 1994)



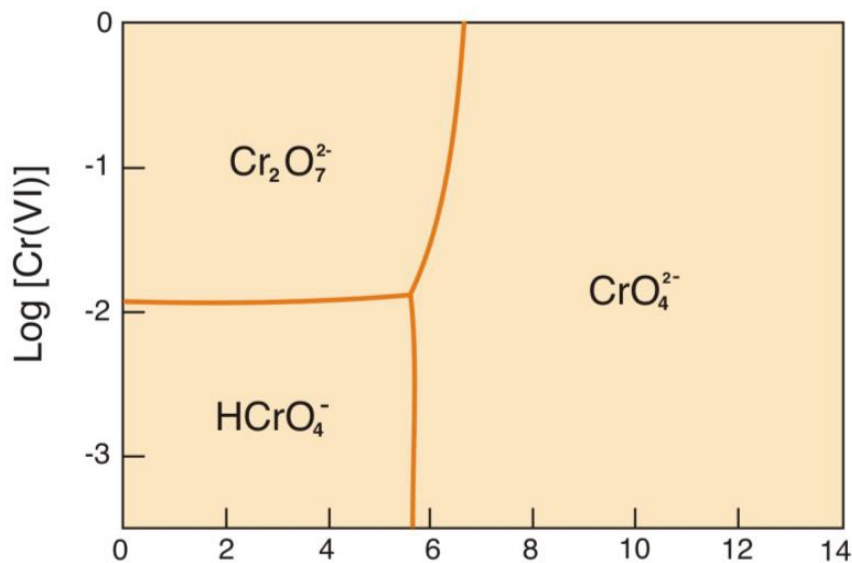
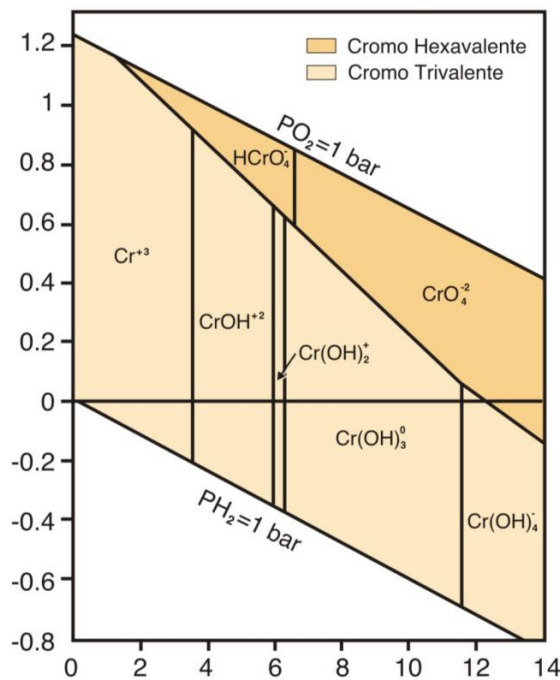


Diagrama de las especies predominantes de cromo (VI) dependientes del pH y de la concentración de cromo

La existencia de iones dicromato es poco probable en los sistemas biológicos porque las concentraciones típicas de cromo en la naturaleza son considerablemente inferiores a 10^{-2} M, especialmente a pH fisiológico.

El cromo trivalente es la forma más estable. Debido a su menor afinidad por los iones de óxido e hidróxido, el Cr (III) es conocido por formar complejos con numerosos ligandos orgánicos e inorgánicos (Martell y col., 1977, Smith y col., 1976). Debido a la inercia química, las especies complejas de Cr (III) tienden a ser más estables en solución y pueden ser aisladas. Las principales especies acuosas de Cr (III) son Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, y el $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Bartlett y col., 1991, Bartlett y col., 1976, Eary y col., 1987). La especie Cr^{3+} predomina a pH menores a 3 (Francoise y col., 1991), para valores de pH superiores a 3.5 forma diferentes hidróxidos ($\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$), excepto el $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ que se presenta a pH mayores a 11,5 (Rai y col., 1987). A pH ligeramente ácidos a alcalinos, las especies iónicas de Cr (III) precipitan como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ amorfo (Rai y col., 1987) o como una solución sólida si el Fe^{3+} está presente ($\text{Fe, Cr}(\text{OH})_3$ (Francoise y col., 1991).



Especiación del cromo en función del Eh-pH

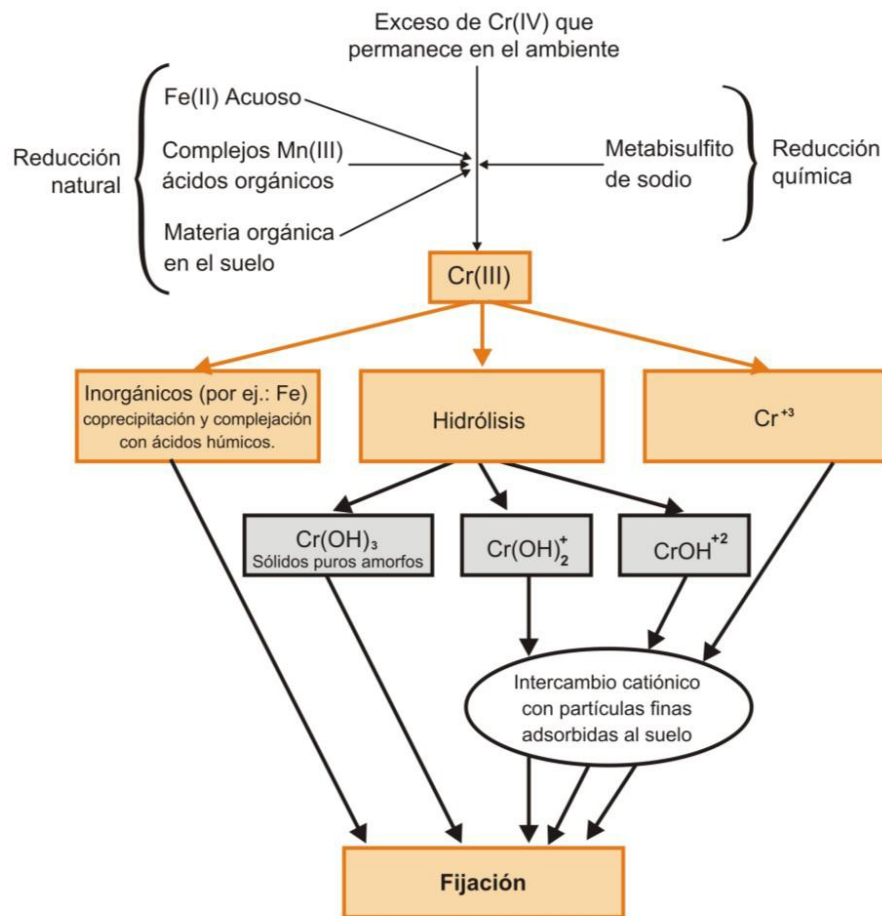
El Cr (III) también puede ser quelado por moléculas orgánicas que son adsorbidas a la superficie de los minerales (James y Bartlett, 1983 a,b). Por el contrario, el Cr (VI), el CrO_4^{2-} , el HCrO_4^- y el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son muy móviles en los sedimentos superficiales, ya que no se absorben fuertemente a los suelos.

Tanto la oxidación y la reducción de Cr (VI) puede producirse en ambientes geológicos y acuáticos. La oxidación y reducción del cromo en el suelo depende de la estructura y de las condiciones redox del mismo (Kozuh y col., 2000). La especiación de cromo en las aguas subterráneas se ve afectada por el potencial redox y las condiciones de pH. Los valores positivos del potencial de reducción favorece la forma trivalente del metal. El valor del potencial para Cr (VI) y Cr (V) es dependiente del pH debido a que los protones están involucrados en la reacción.

permite que las especies de Cr (VI) permanezcan móviles y puedan ser reducidas a Cr (III).

En algunos compuestos, como los complejos ácidos orgánicos de bajo peso molecular (ácido cítrico), el Cr (III) es lo suficientemente móvil para migrar a la superficie y volver a oxidarse a Cr (VI) en presencia de MnO_2 . El dióxido de manganeso se forma naturalmente en la parte superior del lodo al reaccionar el óxido de manganeso (MnO) con el oxígeno atmosférico.

En la figura se representa la reducción del Cr (VI) a Cr (III) y la posterior fijación e inmovilización, objetivo para la descontaminación de las aguas subterráneas contaminadas con cromo.



Reducción y fijación del cromo

En el aire no contaminado el cromo se encuentra normalmente en concentraciones entre $0,01- 0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, niveles que no causan daños a la salud. Sin embargo, la contaminación industrial puede elevar la concentración de cromo en el aire que superan los $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Commission of the European Communities, 1979).

Las emisiones producidas al quemar carbón y petróleo, y la producción de acero pueden aumentar los niveles de cromo (III) atmosférico. La soldadura de acero inoxidable, la manufactura de productos químicos y el uso de productos que contienen cromo (VI) pueden aumentar los niveles de cromo (VI) en el aire.

PLOMO: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

El plomo (Pb) pertenece al grupo IV-A de la tabla periódica y tiene un peso atómico de 207,19, un punto de fusión $327,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición $1740,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Su estructura en estado metálico es cristalina cúbica con una densidad de $11,34 \text{ g}/\text{cm}^3$. Tiene dos estados de oxidación, II y IV (formas estables). La especie química que se suele encontrarse en el ambiente es Pb^{2+} . Entre los compuestos de Pb hay compuestos solubles (nitratos), compuestos poco solubles en agua (cloruro y bromuro), y compuestos casi insolubles (carbonato e hidróxido) (Manahan, 2002).

Plomo en el ambiente

El plomo se obtiene de las minas de galena y se separa calentando el mineral a bajas temperaturas. El plomo se ha usado desde la antigüedad y, a lo largo de los siglos, se han evidenciado sus efectos tóxicos. El acetato de plomo (II) (también conocido como azúcar de plomo) fue utilizado por el Imperio Romano como edulcorante para el vino, y algunos consideran que fue la causa de demencia que afectó a varios emperadores romanos.

El plomo es un elemento traza ($< 0,1 \%$) de rocas y suelos. El contenido de Pb en rocas varía dependiendo de la naturaleza de la misma y aumenta en proporción al

contenido en silicio. La similitud entre los radios iónicos de Pb^{+2} (1,32Å) y K^+ (1,33Å), frecuente en los silicatos, justifica que se produzca un reemplazo del potasio por plomo en las redes de silicatos, lo que produce un incremento de plomo en las rocas ígneas, de ultrabásicas a ácidas.

Además, el plomo en su forma divalente, puede reemplazar en la estructura mineral al estroncio, bario e incluso al calcio y sodio (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Esto hace que minerales como el feldespato potásico y rocas como las pizarras, sean grandes acumuladores de plomo. Respecto a los minerales, existen más de 200 tipos de minerales que contienen Pb, aunque no son muy comunes. Los más conocidos, por su interés comercial, son galena (PbS), cerusita ($PbCO_3$) y anglesita ($PbSO_4$).

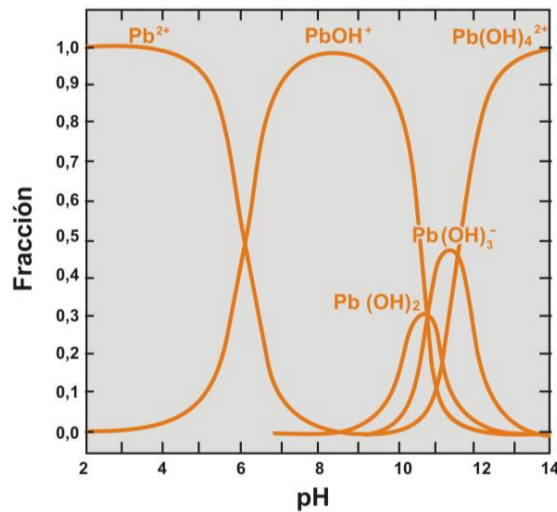
El plomo es un contaminante altamente extendido por estar estrechamente ligado a actividades humanas de carácter industrial, energético y de transporte (Shparyk y Parpan, 2004; Yongming y col., 2006; Micó y col., 2007). Llega al suelo procedente de fuentes diversas como la minería, fundiciones, aplicaciones de lodos y tráfico (Andrade et al., 1985; Olendrynski y col., 1995). Su principal vía de transporte es la atmosférica por lo que le convierte en un contaminante altamente extendido (Olendrynski y col., 1995; Steinnes y col., 2005). También ha sido utilizado en cultivos arbóreos como insecticida (arsenato de plomo, $PbHAsO_4$), aunque estos productos actualmente han sido sustituidos por pesticidas orgánicos. La industria del automóvil, hasta la década del 90, y el sector de la construcción han sido dos de las fuentes contaminantes más importantes llegando a emplear cerca del 60% del Pb consumido. En la industria del automóvil el Pb se utilizaba tanto para la construcción de piezas, como para aditivo de las naftas. La cantidad añadida a las gasolinas variaba entre 0,4 g/L y 0,6 g/L, a partir del uso de catalizadores se comenzó a imponer el uso de naftas sin plomo, viéndose reflejada esta sustitución en la reducción de las emisiones de Pb (Yanai y col., 2004; Pacyna y col., 2007). Industrialmente los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo, $(CH_3CH_2)_4Pb$, son los compuestos de Pb más importantes. En el sector de la

construcción, el Pb se utiliza como componente de muchos elementos como tuberías, cerámicas, pinturas, etc. (Melamed y col., 2003). El uso de lodos como fertilizantes en las tierras de cultivo es otra de las fuentes de contaminación por Pb, ya que estos suelen contener grandes cantidades de metales pesados (Baveye y col. 1999).

El plomo emitido al ambiente tiene en el suelo uno de los principales receptores de este contaminante, pero además se considera uno de los reservorios más importante por su alta capacidad para retener este metal. La retención de Pb por el suelo supone un freno inmediato a la contaminación de la vegetación y del agua subterránea. Sin embargo, esta capacidad es limitada y un aporte de contaminante no controlado podría superar dicha capacidad y convertir en tóxico al medio edáfico y, por tanto, pasar de ser un reservorio a ser fuente de contaminación de otros compartimentos del sistema como los seres vivos, o las aguas subterráneas (Bourg y Loch, 1995; Schulin y col. 1995; Davies y col. 2003). También una modificación de las características físico-químicas del medio, por ejemplo lluvia ácida, podría movilizar al metal sorbido en ese suelo (Lacatusu y col., 1999).

El plomo puede formar distintas fases minerales como óxidos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, silicatos y sulfuros. Este tipo de reacciones viene dado por las condiciones físico-químicas presentes en el suelo como pH, potencial redox (Eh), temperatura, presión, concentraciones de iones en solución, etc. Un pH alto del suelo precipitaría el Pb como hidróxido, fosfato, o carbonato, o favorecería la formación de complejos organometálicos. (Mouni y col. 2009) observan una estrecha relación entre la solubilidad del Pb en suelos contaminados, el pH y la concentración del metal.

La forma en que se encuentre el Pb en la solución también puede variar según varíe el pH, como muestra la figura. Conforme aumenta el pH el Pb^{2+} comienza a hidrolizarse formando distintos hidroxi-compuestos. Así, el $Pb(OH)_2$ presenta concentraciones importantes a pH por encima de 9, mientras que $PbOH^+$ predomina en el rango de pH entre 6 y 10.



Especiación del plomo en función de los valores de pH.

CADMIO: CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO

El cadmio (Cd) fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Stromeyer mientras estudiaba muestras de calamina ($ZnCO_3$) de las incrustaciones de los hornos de zinc.

El Cd pertenece al grupo II-B de la tabla periódica, su peso atómico es de 112,40 uma. Las propiedades físicas principales de este metal son: densidad en agua $8,642 \text{ g/cm}^3$, punto de fusión 321°C y de ebullición 768°C , una presión de vapor de $14,8 \text{ Pa}$ a 324°C (Alessio y col., 1983). Es un metal dúctil, de color blanco plateado, insoluble en agua y resistente a la corrosión.

Puede presentarse con números de oxidación de 0, +1, +2, formando casi todos sus compuestos en el estado de oxidación +2. En la naturaleza no se encuentra como elemento puro sino que puede encontrarse asociado a compuestos de zinc, como la esfalerita (ZnS) o en minerales propios como la Greenockita (CdS) o la otavita ($CdCO_3$). Además, forma hidróxidos e iones complejos, con el amoníaco, $Cd(NH_3)_6^{4+}$, o con el cianuro, $Cd(CN)_4^{2-}$.

El cadmio es un metal sin función biológica y puede ser tóxico a niveles relativamente bajos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La mayoría del cadmio primario del mundo se produce en China, Japón y la República de Corea, seguidos por Europa Central y Eurasia, América del Norte y Europa Occidental.

Cadmio en el ambiente

Los niveles naturales de Cd son extremadamente bajos. Los informes indican que las concentraciones de Cd en el suelo no contaminado varían de 0,01 a 5 mg/kg de suelo (Kabata-Pendias, 2004). Sin embargo, la contaminación ambiental por Cd se ha incrementado intensamente en las últimas décadas como resultado de su creciente consumo en la industria (Shparyk y Parpan, 2004; Tariq y col., 2006) y su emisión a la atmósfera (Olendrynski y col., 1995). Esta contaminación es una consecuencia inevitable de la minería (Smolders y col., 1999), la industria del metal y de los desechos de las mismas. Se utiliza Cd en la industria galvanotécnica como catalizador, en la fabricación de electrodos negativos de baterías de níquel-cadmio, en fotografía, pinturas y vidrio, en recubrimiento de cobre, hierro y acero por sus propiedades anticorrosivas, en soldaduras de cañerías, en los fertilizantes de fosfatos e incluso se encuentra en el tabaco de los cigarrillos. A diferencia del Pb, Cu y Hg, utilizados durante siglos, el Cd sólo se ha utilizado ampliamente a partir del siglo pasado, más de la mitad de todo el metal utilizado en la industria se ha producido en los últimos 30 años y ha llegado a generar la contaminación de suelos con concentraciones de Cd superiores a 370 mg/kg (Zwonitzer y col., 2003; Cappuyens y col., 2007). La contaminación por Cd además se ha producido, aún antes de ser utilizado comercialmente, debido a su presencia como impureza en una amplia gama de materiales como en los fertilizantes fosfáticos, cuyo uso continuado ha provocado un incremento significativo en contenidos de Cd de los suelos agrícolas. Igualmente, la utilización de lodos de depuradoras urbanas como fertilizantes ha originado un incremento de Cd en suelos de cultivo (Canet y col., 1998).

Este metal es responsable de modificar la composición de las poblaciones microbianas en el suelo y, por ello, de reducir la descomposición de la materia orgánica (Nursita y col., 2009). Se puede acumular en plantas (Barceló y Poschenrieder, 1992; Mench, 1998; Adams y col., 2004; Hermle y col., 2006) y en la fauna edáfica (González y col., 1994) o en animales superiores a través de pastos (Kirkham, 2006) o aguas contaminadas (Madany y col., 1996).

El cadmio es emitido a la atmósfera por fuentes antropogénicas como cadmio elemental y / u óxido de cadmio, algunas fuentes lo emiten como sulfuro o cloruro y en la combustión atmosférica se libera como cadmio elemental gaseoso. El cadmio y sus compuestos pueden volatilizarse a temperaturas elevadas condensándose rápidamente en el material particulado del aire, y se sabe que esta vía es un medio de transporte del cadmio a la cadena alimentaria de zonas urbanas y rurales muy alejadas.

Como consecuencia de los procesos de bioacumulación esta dinámica ambiental conlleva a la exposición crónica de los organismos, con consecuencias tanto a nivel individual como poblacional (Eissa y col., 2003; Benavides y col., 2005).

La biodisponibilidad del cadmio, y por tanto su toxicidad en suelo, varía según el tipo de suelo, las especies de Cd presentes, el tiempo de contacto suelo-contaminante, la fuente emisora de Cd, la presencia de otros metales, los organismos presentes en el medio y otros factores ambientales (Vig y col., 2003; Bur y col., 2010). El Cd es un metal móvil en los suelos, aunque son las características edáficas las que pueden determinar, fundamentalmente, su mayor o menor movilidad y biodisponibilidad. Es relativamente móvil en suelos con pH entre 4,5 y 5,5 mientras que en suelos alcalinos es menos móvil (Hermle y col., 2006). Se ha observado un mayor contenido de Cd en biota cuando los suelos tienen menor pH y bajo contenido en materia orgánica y en arcilla (Jensen y Bro-Rasmussen, 1992; Salomons, 1995). En la biodisponibilidad, también influye la presencia de otros metales, como el Cu, Ni, Co, Zn o Pb, porque

compiten más eficazmente que el Cd por las sitios de sorción (Christensen, 1987a,b; Gao y col., 1997). Cuanto mayor tiempo de contacto hay entre el metal y el suelo puede también aumentar su fijación y modificarse el perfil de desorción del Cd (Smolders y col., 1999; Lu y col., 2005; Mustafa y col., 2006).

La solubilidad de los compuestos de Cd (a 25°C) disminuye según se trate de cloruro (1400 g/L), de sulfato (750 g/L), de óxido (5 mg/L), de sulfuro (1,3 mg/L) o de carbonatos e hidróxidos (prácticamente insolubles). Como formas solubles en la solución del suelo pueden aparecer el Cd^{2+} y el CdOH^+ a pH alto; y el CdSO_4 y el CdCl^+ a pH bajo. Las formas de baja solubilidad son $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, CdS , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdCO_3 que aumentan su solubilidad al disminuir el pH. El Cd se presenta en la naturaleza principalmente como $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$.

Alternativas

Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales

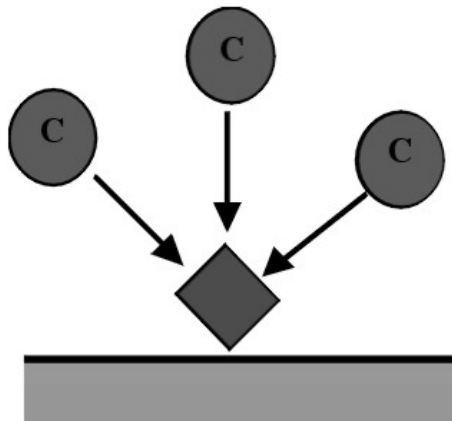
Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de metales de los efluentes líquidos para su posterior reutilización son la precipitación química, la recuperación con disolvente, técnicas de adsorción y de intercambio iónico y procesos basados en tecnología de membrana. A continuación se describen brevemente:

Precipitación química

La precipitación química se considera el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas. La capacidad de eliminación de los metales de la disolución depende principalmente de dos factores (Landford, 1990):

- a) La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
- b) La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución. A continuación se puede ver cómo se produciría el mecanismo de precipitación:



Precipitación

Para superar estas dificultades suele utilizarse un tratamiento de coprecipitación. La coprecipitación consiste en añadir hidróxido de hierro (III) o de aluminio juntamente con el agente precipitante, con el fin de que actúen como coagulantes o bien que adsorban los metales que no han precipitado en las voluminosas estructuras que forman los hidróxidos metálicos.

Recuperación con disolvente

Es una de las tecnologías de separación más establecidas para la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales (Landford, 1990). Este método se utiliza en procesos a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas. Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto quedan retenidas. La recuperación con disolvente tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos. Este procedimiento consiste en poner en contacto un disolvente orgánico (no polar) con la corriente de agua residual, y los iones metálicos se transfieren a la fase

orgánica formando un complejo metálico insoluble en agua. Cuando la fase orgánica está cargada se vuelve a poner en contacto con otra fase acuosa extractante, así los iones metálicos vuelven a transferirse a esta nueva disolución acuosa que será devuelta de nuevo al proceso (reextracción). Esta tecnología requiere el empleo de grandes volúmenes de agentes orgánicos extractantes, lo que hace incrementar los costos económicos. Cuando las concentraciones de contaminante se encuentran por debajo de los 5 g.l^{-1} , este proceso no resulta económicamente viable.

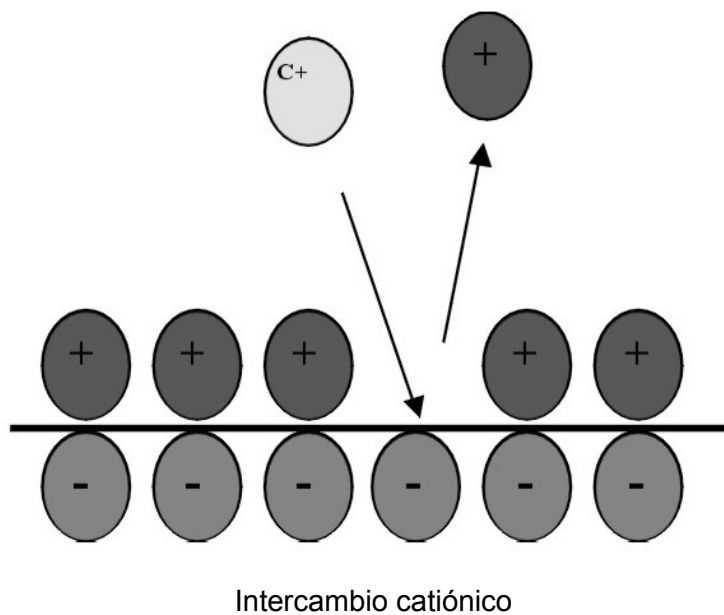
Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. La tecnología de membrana ha tenido una vasta aplicación en el tratamiento y desalinización a través de la osmosis inversa. En este proceso se aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones, los iones no pueden atravesar la membrana y así son separados del disolvente.

Intercambio iónico

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas y no son efectivos. En este caso, se requiere otra tecnología alternativa: el intercambio iónico.

La mayoría de los materiales geológicos presentan una carga negativa inherente sobre su superficie, por lo que la interacción aparece fundamentalmente con cationes en solución. Normalmente, se trata de un proceso rápido y reversible, y depende en gran medida de la fuerza iónica del agua. A fuerza iónica alta existe una gran competencia entre los cationes solubles en solución por los sitios de intercambio sobre la superficie del sólido. La figura siguiente esquematiza como se produciría el intercambio catiónico entre dos especies:



El grado de competición es una cantidad medible que puede expresarse matemáticamente. Así una reacción simple de intercambio sería:



dónde A^+ y B^+ son los cationes en solución, y $B-X$ y $A-X$ son los cationes unidos al sólido. Entonces, la competencia entre A y B puede determinarse matemáticamente mediante la ley de acción de masas, que establece:

$$K = \frac{\{B^+\} \cdot \{A-X\}}{\{A^+\} \cdot \{B-X\}}$$

donde K es la constante de intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico conforman una matriz sólida dónde se da la transferencia de masa. Dichas resinas han tenido aplicaciones a escala comercial, para la desmineralización de aguas, teniendo como defecto su falta de selectividad. Se ha experimentado con nuevas resinas de intercambio iónico, con el objetivo de mejorar la selectividad, dichas resinas incorporan materiales como la zeolita, para la eliminación de cationes específicos de metales pesados.

Adsorción

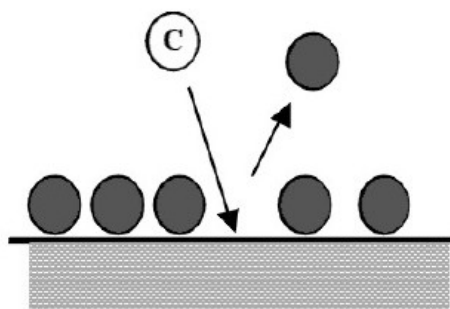
La adsorción consiste en la migración de algunas sustancias de la fase gaseosa o líquida hacia la superficie de un sustrato sólido. El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además, las operaciones de adsorción que emplean sólidos como el carbón activo y las resinas sintéticas son muy utilizadas en aplicaciones industriales y en la purificación de aguas residuales.

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda

acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato.

El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), interpenetra en la segunda fase para formar una “disolución”. El término general de “sorción”, engloba ambos procesos. Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente del pH de la disolución y de la naturaleza química de la especie adsorbida.

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, según la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura. En la figura siguiente se puede ver esquematizada la adsorción física:



Adsorción física

La adsorción química o quimioadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartición de electrones entre el contaminante y el sólido. Fundamentalmente, es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie.

Todos estos tipos diferentes de adsorción no tienen por qué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho, es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida. El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato, de este modo a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría el equipo de adsorción hace que estos procesos sean irrealizables económicamente. Las aplicaciones de esta tecnología están limitadas a niveles de contaminante en un rango de concentración del orden de partes por millón (ppm).

El carbón activo es el adsorbente más usado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo costo ha hecho de él el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes como los aromáticos o los pesticidas. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de dichos contaminantes más perjudiciales.

En reemplazo al carbón activado, como adsorbente, se pueden emplear una serie de biomateriales de bajo costo, como por ejemplo algas marrones, cáscara de arroz, yerba mate, cáscara de mani, aserrín de pino, cáscara de citrus, entre otros (M.C.Garcia y otros, 2012).

En la actualidad, en la región, una fuente importante de biomasa la constituyen los desechos derivados de las actividades agrícolas. Dentro de este contexto, Entre Ríos

es una de las provincias cítricas más importantes y la principal productora de naranjas y mandarinas del país. Este hecho, sumado a la industrialización para elaborar el jugo de fruta hace que la cáscara de naranja se convierta en un residuo cuya eliminación no constituye un problema menor. Además de la cáscara de arroz y aserrín de pino por cuestiones similares. Además, existen evidencias de que dichos materiales son eficaces en la remoción de metales pesados como cromo, plomo y cadmio (M.C.Garcia y otros, 2016).

Matriz de decisión

En función de las alternativas mencionadas para el tratamiento de aguas residuales provenientes de efluentes industriales con contenido de metales pesados, se elabora la siguiente matriz de decisión:

Alternativas	Disponibilidad de la tecnología	Costos	Eficiencia
I: Precipitación química	7	6	6
II: Recuperación con disolvente	6	5	7
III: Tecnología de membrana	6	2	8
IV: Intercambio iónico	8	3	8
V: Adsorción	10	8	9

NOTA: Se considera una escala de 1 (como factor desfavorable) a 10 (como favorable para la utilización de la alternativa).

Se selecciona la alternativa V: Adsorción, por la practicidad en su aplicación y efectividad en el resultado para el tratamiento de aguas contaminadas, provenientes de efluentes industriales.

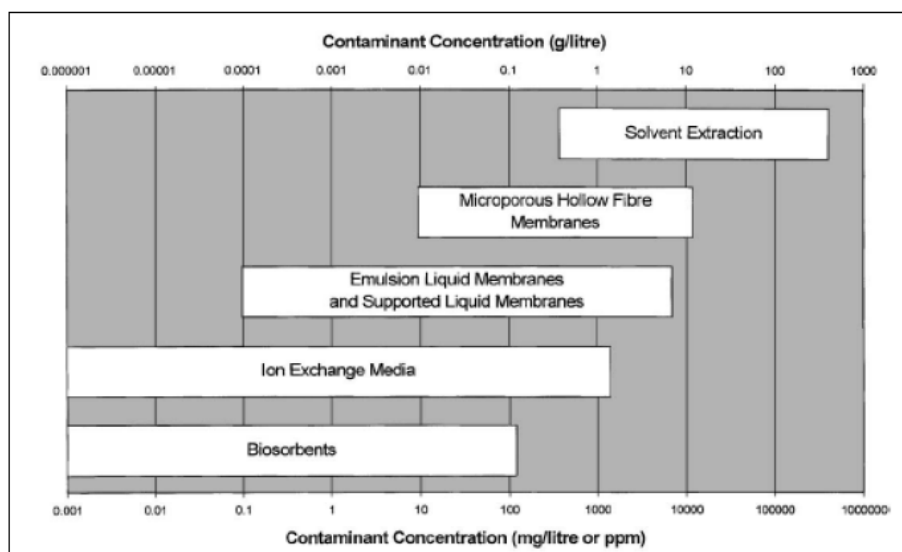
Desarrollo

La biosorción

El término biosorción describe la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, a partir de una adhesión pasiva a biomasa inerte. Esto implica que dicho mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo (Davis et al, 2003).

La biosorción es una tecnología emergente, en la cual materiales biológicos, como el quitosán, las algas marinas o los alginatos, y la biomasa bacteriana, han sido usados como medio de intercambio iónico. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales, que pueden adsorber especies iónicas de una talla y carga específica. Esta biomasa es a menudo más selectiva que las tradicionales resinas de intercambio iónico y pueden reducir las concentraciones de iones de metales pesados hasta niveles de partes por billón (ppb). Otras tecnologías utilizadas para la separación de metales son los tratamientos electroquímicos y la evaporación.

A continuación se presenta una figura donde pueden observarse los rangos de concentraciones de contaminante más adecuados para cada tipo de tecnología de separación.



Como puede verse, la biosorción es adecuada para rangos de concentración inferiores a los 100 mg.l^{-1} (100 ppm y superiores a los $0,001 \text{ mg.l}^{-1}$).

La biosorción de metales pesados en disoluciones acuosas puede ser considerada como una tecnología alternativa en el tratamiento de aguas residuales provenientes de efluentes industriales e incluso para la recuperación de metales.

Recientemente, la atención se ha derivado hacia los biomateriales que son subproductos o desechos de las actividades industriales a gran escala y de la actividad agrícola.

Las mayores ventajas de la biosorción respecto a los métodos de tratamiento convencional incluye: bajo costo, alta eficiencia, minimización de los desechos químicos o biológicos, no requiere nutrientes adicionales, regeneración del bioadsorbente y la posibilidad de recuperación del metal.

Los materiales agrícolas, en particular aquellos que contienen celulosa, muestran una capacidad potencial de bioadsorción del metal. Los componentes básicos de los desechos agrícolas incluyen la hemicelulosa, la lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, que contienen una gran variedad de grupos funcionales que facilitan la complejación del metal, lo cual contribuye al secuestro de metales pesados (Hashem et al., 2005).

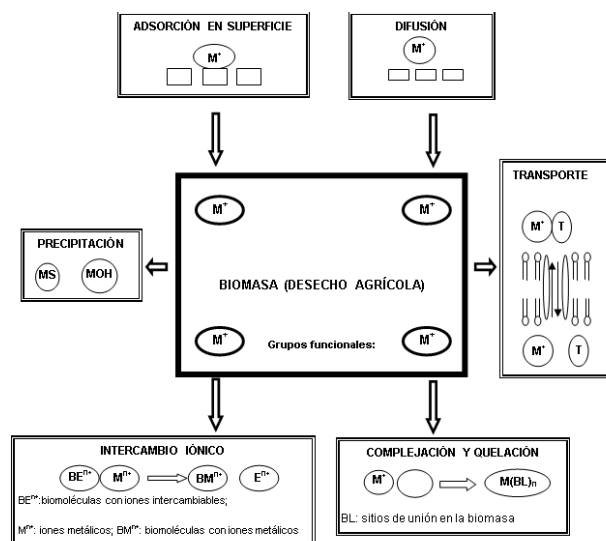
Los desechos agrícolas son económicos y “eco-amigables” debido a su composición química única, abundante disponibilidad, renovables, bajo costo y muy eficientes, constituyéndose en una opción viable para la remediación de metales pesados. Numerosos estudios de adsorción de metales pesados se han realizado empleando desechos agrícolas tales como salvado de arroz, cáscara de arroz, salvado de trigo, cáscara de trigo, aserrín de diferentes plantas, corteza de diferentes árboles, cáscara de maní, cáscara de semillas de algodón, residuos de hojas de té, mazorca de maíz,

bagazo de caña de azúcar, manzana, cáscara de naranja, banana, granos de café entre otros (Annadurai et al, 2002; Cimino et al., 2000; Hashem et al, 2005; Macchi et al., 1986; Mohanty et al., 2005; Sud et al., 2008).

La investigación actual, se centra en tecnologías eficaces pero de bajo costo y no contaminantes desde el punto de vista medioambiental. La biosorción promete satisfacer estos requisitos, siendo una tecnología competitiva, efectiva y barata.

Mecanismo de la biosorción

La eliminación de los iones metálicos de efluentes acuosos, utilizando materiales agrícolas, se basa en la biosorción de metales. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies en solución a ser sorbidas. Debido a la alta afinidad del adsorbente por las especies de iones metálicos, éstas son atraídas y posteriormente unidas a la fase sólida a través de un proceso complejo afectado por la participación de varios mecanismos como la quimiosorción, complejación, adsorción en la superficie y poros, intercambio iónico, quelación, adsorción por fuerzas físicas, atrapamiento dentro de los capilares inter e intrafibrilar y en los espacios de la red estructural de los polisacáridos, como resultado del gradiente de concentración y de difusión a través de la pared celular y la membrana.



Tipos de biosorbentes

Los principales componentes en los materiales de desecho agrícolas son la lignina y la celulosa, además contienen hemicelulosa, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, compuestos de cenizas (óxidos) que contienen una gran variedad de grupos funcionales que participan en el proceso de unión del metal a la biomasa. La celulosa es un homopolímero de glucosa con uniones glucosídicas β 1-4 y uniones puente de hidrógeno intra- e intermoleculares (Demirbas, 2000). La hemicelulosa es un heteropolímero principalmente de xilosa con uniones glucosídicas β 1-4. La lignina es un polímero tridimensional de compuestos aromáticos unidos covalentemente con xilano en maderas duras y galactoglucano en maderas blandas (Garg et al., 2007; Sjötröm, 1981). Los grupos funcionales presentes en las moléculas de la biomasa son acetamida, carbonil, fenólicos, polisacáridos estructurales, amido, amino, sulfidrilos, carboxil, alcoholes y ester (Beveridge y Murray, 1980; Gupta y Ali, 2000). Estos grupos tienen una elevada afinidad por la complejación del metal. Algunos bioadsorbentes son no-selectivos y permiten la unión de una gran variedad de metales pesados, mientras que otros son específicos para ciertos tipos de metales dependiendo de la estructura química del material. La presencia de varios grupos funcionales y la participación de los mismos en la complejación con metales pesados durante el proceso de biosorción ha sido reportada por diferentes grupos de investigación mediante el uso de técnicas espectroscópicas (Ahluwalia y Goyal, 2005; Garg et al., 2007; Tarley y Arruda, 2004).

Parámetros de bioadsorción

La eliminación de sustancias mediante los procesos de adsorción sobre sólidos requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en las que se produce este fenómeno. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la

sustancia que se va a recuperar del medio (adsorbato) y de la estructura o de las características del sólido adsorbente.

Si se considera que el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de la partícula.

Para conocer la posibilidad que un material tiene para ser utilizado como adsorbente, es necesario conocer cuáles son las condiciones óptimas para conseguir la máxima recuperación de metal, por lo tanto es preciso determinar los principales parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente.

Los parámetros más habituales en este tipo de estudio son:

Tiempo de equilibrio

La adsorción es un proceso en que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen diferentes equilibrios y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbente y el metal no se producirá más adsorción.

Efecto del pH

La concentración de iones H^+ es uno de los factores más importantes que afectan la adsorción (Pagnanelli, 2003). Los metales en solución acuosa se encuentran en forma de especies químicas diferentes en función del pH de la disolución. Este hecho es indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían las características de las especies, sobre todo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones

entre el metal y la superficie del material adsorbente. Además, es importante mencionar que la superficie del material puede ser afectada al ponerse en contacto con disoluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

Efecto del medio iónico

Otro de los efectos importantes a considerar cuando se quieren eliminar metales de los efluentes industriales, es el medio en el que se encuentra la disolución metálica, ya que la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución puede interferir en la recuperación del metal. Por este motivo, es necesario estudiar qué efecto puede provocar la presencia de los residuos de los reactivos más habituales, que pueden encontrarse junto con el metal en las aguas residuales. Entre dichas sustancias se encuentra el cloruro de sodio (NaCl). Los iones Na^+ pueden competir con el metal para ocupar los huecos del material adsorbente. A su vez, los iones Cl^- pueden formar clorocomplejos, especies neutras o con carga con características físicas y químicas diferentes, que hacen variar las condiciones de disponibilidad del metal para ser adsorbido por el adsorbente.

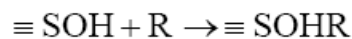
Efecto de la concentración inicial de soluto

Uno de los parámetros más importantes de los estudios de adsorción es el efecto de la concentración inicial del metal, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución.

Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Al representar el resultado de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos.

Modelos empíricos de adsorción

El proceso de adsorción puede representarse por una reacción de la forma:



donde $\equiv \text{SOH}$ representa la cantidad de sitios de adsorción de la superficie del sólido no ocupados; R es la cantidad del ión en la solución que es sorbido; y $\equiv \text{SOHR}$ es la cantidad de sitios ocupados por el ión sorbido en la superficie del sólido. El parámetro K_d se define como un coeficiente de reparto del ión R entre las fases sólida y líquida de modo que:

$$K_d^m = \frac{[\equiv \text{SOHR}]}{[\text{R}]}$$

donde $[\equiv \text{SOHR}]$ es el número de moles de R sorbidos por el sólido y $[\text{R}]$ el número de moles de R que permanecen en equilibrio con la solución acuosa.

Generalmente, la adsorción se define por el coeficiente de distribución de las concentraciones:

$$S = K_d * C$$

donde S es la concentración analítica del ión sorbido en la fase sólida y C es la concentración analítica del sorbato (elemento que es sorbido) en la solución.

El concepto de K_d define un modelo de adsorción lineal, e implica que se cumplen las siguientes condiciones:

- Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos ($\equiv\text{SOH}$ >> $\equiv\text{SOHR}$).
- Todas las superficies del sorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato.

Al mismo tiempo ignora los efectos químicos en la solución, la formación de complejos y la fuerte dependencia del pH.

Este es un caso particular de adsorción en el que hay una relación constante entre la cantidad de soluto fijado sobre el sólido y la concentración de la solución.

Los modelos de isothermas de adsorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir (1915) y Freundlich (1939). Los dos modelos describen una amplia gama de equilibrios de adsorción y permiten una interpretación física sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (adsorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente). Estos modelos de equilibrio que se establecen son válidos únicamente para las condiciones que se modelan, los resultados no pueden ser extrapolables cuando varían las condiciones del medio.

Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló originariamente a partir de la adsorción de la fase gas-sólido del carbón activo (Davis et al., 2003). Este modelo se basa en las interacciones adsorbente-adsorbato y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el adsorbente. Para

aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La adsorción del soluto está confinada en una capa monomolecular.
- La energía de adsorción es constante.
- La superficie es homogénea y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.
- No se tienen en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, no se mueven por la superficie.

Si se acepta sólo la condición de igual afinidad de la superficie del sólido por el sorbato, la ley de acción de masas aplicada a la reacción general de adsorción define una constante de equilibrio de la forma:

$$b = \frac{[\equiv \text{SOHR}]}{[\text{R}] \cdot [\equiv \text{SOH}]}$$

donde b es la constante de Langmuir. Al mismo tiempo se puede suponer que el número total de sitios de adsorción es constante $[\equiv \text{SOH}_T]$ y que R es el único sorbato de la solución. Por lo tanto, el balance de masas de sitios de adsorción aplicado a la misma reacción conduce a la igualdad:

$$[\equiv \text{SOH}_T] = [\equiv \text{SOH}] + [\equiv \text{SOHR}]$$

que introducida en la ecuación anterior define la cantidad de R absorbida por el sólido:

$$[\text{SOHR}] = [\text{SOH}_T] \cdot \frac{b \cdot [\text{R}]}{1 + b[\text{R}]}$$

Esta ecuación expresada en términos de concentraciones es conocida como la isoterma de Langmuir :

$$q_e = q_{\max} \frac{C_e b}{1 + b C_e}$$

donde q_{\max} es la capacidad máxima de retención del adsorbente y b es la constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción y que refleja cuantitativamente la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. q_e y C_e son la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente y concentración de adsorbato de la disolución, respectivamente, en las condiciones de equilibrio para cada concentración.

Para poder determinar los valores de q_{\max} y b se linealiza la ecuación, quedando la ecuación siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$$

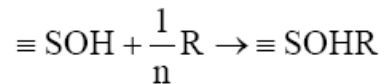
Isoterma de Freundlich

Generalmente, los valores experimentales de adsorción de cationes inorgánicos no cumplen la condición de que todas las superficies del sorbente tienen la misma afinidad para las diferentes especies químicas del sorbato, por lo que describen una curva en lugar de la recta esperada por la isoterma de Langmuir.

De hecho, los sitios de adsorción no son nunca energéticamente homogéneos y tienen una afinidad variable, pues se hacen menos negativos a medida que aumenta la densidad de adsorción, de modo que los primeros sitios son más favorables. En estos casos se supone que en el intervalo proporcional de la isoterma, la probabilidad de que un sitio tenga una energía libre de adsorción determinada (afinidad) es una función exponencial, la cual puede ser descrita por la isoterma de Freundlich.

La diferente afinidad de los sitios de adsorción puede considerarse proporcional a la actividad relativa del sorbato en la solución. Esta modificación se consigue mediante la introducción de un coeficiente estequiométrico ($1/n$), que controla la concentración efectiva del contaminante R.

La reacción de adsorción será, por tanto:



Aplicando la ley de acción de masas se obtiene

$$K = \frac{[\equiv \text{SOHR}]}{[\text{R}]^{\frac{1}{n}}}$$

donde K es la constante de adsorción de Freundlich, cuya isoterma suele escribirse en forma de concentraciones analíticas de la forma:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

De linealizar esta ecuación se obtiene la ecuación

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

El valor de K se obtiene a partir de la ordenada al origen, y el de n a partir de la pendiente de la recta, estos parámetros son empíricos.

La expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas en que el término b de la ecuación de Langmuir cambia en función de la superficie cubierta, a causa de variaciones de la energía de adsorción. Por lo tanto, en estos casos se considera que la superficie de adsorción es heterogénea y las

interacciones entre el adsorbato y el adsorbente no siempre son iguales. Esta isoterma se puede aplicar cuando se cumplen las hipótesis siguientes:

- No hay asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del adsorbente
- No hay quimioadsorción

Por consiguiente la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea sólo un proceso físico, y no haya un cambio en la configuración de las moléculas que han sido adsorbidas.

Conclusión

Diversos materiales naturales como así también desechos provenientes de actividades agrícolas e industriales han sido empleados exitosamente como adsorbentes. La elección de uno u otro depende no solamente de su eficacia en la remoción de los contaminantes sino además, del costo del mismo. En general, un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere escasas modificaciones, es abundante en la naturaleza o es un subproducto o desecho de alguna actividad industrial. Dentro de este marco, los desechos agroindustriales y sus formas modificadas han tenido una vasta aplicación en la remoción de distintos contaminantes, en especial de metales pesados, dada su eficacia como adsorbente, gran disponibilidad y bajo costo. La gran superficie específica, estabilidad química y mecánica, capacidad de intercambio catiónico elevada, convierten a estos desechos en excelentes materiales adsorbentes. En muchos casos, con el objeto de mejorar la capacidad de adsorción, éstos son modificados empleando distintas técnicas químicas como la activación ácida y básica.

Entre Ríos es una provincia que posee una importante actividad agrícola y cítrica, que generan importantes cantidades de residuos que provocan un impacto desfavorable sobre el ecosistema circundante, más aún, cuando permanecen sin tratamiento restos o desechos producidos por operaciones industriales.

Consecuentemente, teniendo en cuenta la gran disponibilidad de materiales de desecho que existe en la región, una manera de aprovecharlos podría ser empleándolos como adsorbentes para la remoción de metales pesados. En tal sentido, no se han reportado antecedentes sobre la capacidad de adsorción de contaminantes de estos residuos regionales, ya sea en su forma natural o modificada, ni se ha efectuado una caracterización con el objeto de poder racionalizar la capacidad de adsorción en base a la composición de las mismas.

Bibliografía

- * Adams, M.L., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Nicholson, F.A. y Chambers, B.J. (2004). Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties. *J. Environ. Qual.* 33: 532-541.
- * Ahluwalia, S.S., Goyal, D., (2005) Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solutions, *Eng. Life Sci.* 5, 158-162.
- * Alessio L, Berlin A, Roi, R. y Boni, M. (1983). Human biological monitoring of industrial chemicals: cadmium. Commission of the European Communities. 25-44.
- * Andrade, M.L., Bao, M. y Guitián, F. (1985). Adición de lodos residuales a un suelo ácido: influencia sobre el contenido total, disponibilidad y absorción por el cultivo de Zn, Pb, Cr y Cd. *An. Edafol. Agrobiol.* 44: 1141-1156.
- * Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.L., (2002) Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47, 185-190.
- * Babula, P., Adam, V., Opatrilova, R., Zehnalek, J., Havel, L. y Kizek, R. (2008). Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Env. Chem. Lett.* 6(4):189-213.
- * Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research* 33 (11), 2469-2479.
- * Barceló, J. y Poschenrieder, Ch. (1992). Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta* 2: 345-361.
- * Bartlett, R., y Kimble, J. M. (1976). Behavior of chromium in soils: I Trivalent Forms. *J. Environ. Qual.* 5:379-386.
- * Bartlett, R. (1991). Chromium cycling in soils and water: Links, Gaps, and Methods. *Environ Health Persp.* 92:17-24.
- * Baveye, P., McBride, M., Bouldin, D., Hinesly, T., Dahdoh, M. y Abdel-sabour, M.F. (1999). Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge. *The Science of the Total Environment* 227: 13-28.

-
- * Beas, C. F. J. y Messmer, R. E. (1986). The hydrolysis of cations. John Wiley and Sons, New York.
- * Benavides, M. Gallego, S. y Tomaro, M. (2005). Cadmium toxicity in plants. *Braz. J. Plant. Physiol.* 17(1): 21-34.
- * Beveridge, T.J., Murray, R.G.E., (1980) Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus Subtilis*, *J. Biotechnol.* 141, 876-887.
- * Bishop, P.L., (2002) Pollution Prevention: fundamentals and practice, Tsinghua University Press, Beijing, 768.
- * Bluskov S, Arocena, J.M., Omotoso O.O. e Young J.P. (2005). Uptake, distribution, and speciation of chromium in *Brassica Juncea*. *Int J Phytorem*; 7:153–5.
- * Bourg, A.C.M. y Loch, J.P.G. (1995). Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Edited by W. Salomons, W.M.S. pp. 87-101. Springer.
- * Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York.
- * Bur, T., Probst, A., Bianco, A., Gandois, L. y Crouau, Y. (2010). Determining cadmium critical concentration in natural soils by assessing *Collembola* mortality, reproduction and growth. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 415-422.
- * Canet, R., Pomares, F., Tarazona, F., y Estela, M. (1998). Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge application to soil. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 29: 697-716.
- * Cappuyns, V., Swennen, R. y Niclaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of geochemical exploration* 93: 78-90.
- * Christensen, T.H. (1987a). Cadmium soil sorption at low concentrations (V): Evidence of competition by other heavy metals. *Water Air and Soil Pollution* 34: 293-303.
- * Christensen, T.H. (1987b). Cadmium soil sorption at low concentrations (VI): A model for Zinc competition. *Water Air and Soil Pollution* 34: 305-314.

-
- * Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., (2000) Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Res.* 34, 2955-2962.
- * Commission of the European Communities. (1979). Trace metals: Exposure and health effects, Oxford, Pergamon Press.
- * Cotton, F. A., y Wilkinson, G. (1980). *Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive test.* (John Wiley & Sons). New York. 376-379.
- * Darrin, M. (1956). Chromium. Chromium compounds: Their industrial use. (Udy, M. J.). Reinhold, New York. 251-262.
- * Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A., (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae., *Water Research* 37, 4311-4330.
- * Demirbas, A., (2000) Biomass resources for energy and chemical industry, *Energy Edu. Sci. Technol.* 5, 21-45.
- * Eary, L. E. y Rai, D. (1987). Kinetics of Cr(III) oxidation to Cr(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Tech.* 21:1187-1193.
- * Eissa, B.L., Salibián, A. y Ferrari, L. (2006). Behavioral alterations in juvenile *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758) exposed to sublethal waterborne cadmium. *Bull Environ Contam Toxicol.* 77(6):931-7.
- * Francoise, C. R., y Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Res.* 25:807-816.
- * Gaines, R. W. (1988). West San Joaquin Valley Agricultural setting-A Report.
- * Gao, S., Walker, W.J., Dahlgren, R.A. y Bold, J. (1997). Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water Air and Soil Pollution* 93: 331-345.
- * García M. , Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Elena, E., Nussbaum, F., (2012). Remoción de plomo (II) de soluciones acuosas mediante biosorción a un material de bajo costo. Argentina. Buenos Aires. Revista. Artículo Completo. Congreso. XXIX Congreso Argentino de Química Centenario de la Asociación Argentina de Química. Asociación Química Argentina.

-
- * Garcia, M. C., Romano, M., Eggs, N., Asmus, G., Azario, R. Corne, V. (2016). Aprovechamiento de Cáscara de Naranja para la Remoción de Cadmio: Equilibrio y Cinética de la Biosorción.
- * Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D., (2007) Removal of hexavalente chromium from aqueous solutions by agricultural waste biomass, J. Hazard Mater. 140, 60-68.
- * González, M.J., Ramos, L. y Hernández, L.M. (1994). Distribution of trace metals in sediments and relationship with their accumulation in earthworms. Inten. J. Environ. Anal. Chem. 57: 135-150.
- * Gupta, V.K., Ali, I., (2000) Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater, Separation and purification Technol. 18, 131-140.
- * Hartford, W. H. (1979). Chromium compounds. Encyclopedia of chemical technology. 82-120. John Wiley & Sons, New York.
- * Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A., (2005), Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review, Energy Edu. Sci. Technol. 19, 69-86.
- * Hermle, S., Günthardt-Goerg, M. y Schulin, R. (2006). Effects of metal-contaminated soil on the performance of young trees growing in model ecosystems under field conditions. Environ. Pollut. 144: 703-714.
- * James, B.R. y Barlett, R.J. (1983a). Behavior of chromium in soils VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. J Environ Qual; 12:177-81.
- * James, B. R. y Bartlett, R. J. (1983b). Behavior of chromium in soils:V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil J Environ. Qual. 12:169-172.
- * Järup, L. (2003) Hazard of heavy metal contamination, British Medical Bulletin 68, 167-182.
- * Jensen, A. y Bro-Rasmussen, F. (1992). Environmental Cadmium in Europe. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 125: 101-181.
- * Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992). Trace elements in soil and plants. Boca Raton, Fla., CRC Press.

-
- * Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*. 122: 143-149.
 - * Kirkham, M. (2006). Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments: *Geoderma*. 137. 20.
 - * Kozuh, N., Stupar, J. y Gorenc, B. (2000). Reduction and Oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. Tech.* 34:112-119.
 - * Lacatusu, R., Dumitru, M., Risnoveanu, I., Ciobanu, C. y Lungu, M. (1999). Soil pollution by acid rains and heavy metals in Zlatna Region, Romania. In 10th International Soil Conservation Organization.
 - * Landford, P.W., (1990) Toxicity reduction in industrial effluents. [New York: Eckenfelder, W. Jr; Van Nostrand, R.], p. 98-124.
 - * Langard, S. (1980). Metals in the environment. Academic Press, New York. 111-132.
 - * Licsko, I., Lois, L., Szebényi, G., (1999) Tailings as a source of environmental pollution, *Water Sci. Technol.* 39, 333-336.
 - * Losi, M.E., Amrhein, C. y Frankenberger, W.T.S. (1994). Environmental biochemistry of chromium, *Rev. Environ. Contam. Toxicol*: 136, 91-121.
 - * Lu, A., Zhang, S. y Shan, X. (2005). Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*. 125: 225-234.
 - * Macchi, G., Marani, D., Tirivanti, G., (1986) Uptake of mercury by exhausted coffee grounds, *Environ. Technol. Lett.* 7, 431-444.
 - * Madany, I.M., Wahab, A.A.A. y Al-Alawi, Z. (1996). Trace metals concentrations in marine organisms from the coastal areas of Bahrain, Arabian Gulf. *Water Air and Soil Pollution*. 91: 233-248.
 - * Manahan, S.E. (2002). Toxicological chemistry and biochemistry. Toxic elements. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida
 - * Marqués, M.J., Salvador, A., Morales-Rubio, A.E. y De la Guardia, M. (1998). Analytical methodologies or chromium speciation in solid matrices: a survey of literature. *Fres J Anal Chem*. 362:239-48.

- * Martell, A. E. y Smith, R. M. (1977). Critical stability Constants. Other organic ligands, Plenum Press, New York. 495.
- * Melamed, R., Cao, X., Chen, M. y Ma, L.Q. (2003). Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment*. 305: 117-127.
- * Mench, M.J. (1998). Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 67: 175-187.
- * Micó, C., Peris, M., Recatalá, L. y Sánchez, J. (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean Region. *Science of the Total Environment*. 378: 13-17.
- * Mohanty, K., Jha, M., Biswas, M.N., Meikap, B.C., (2005) Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride, *Chem. Eng. Sci.* 60, 3049-3059.
- * Mouni, L., Merabet, D., Robert, D. y Bouzaza, A. (2009). Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb^{2+} and Zn^{2+} onto Amizour soil (Algeria). *Geoderma*. 154: 30-35.
- * Mustafa, G., Kookana, R.S. y Singh, B. (2006). Desorption of cadmium from goethite: effects of pH, temperature and aging. *Chemosphere*. 64: 856-865.
- * Nieboer, E. y Jusys, A. A. (1988). Biologic chemistry of chromium. F. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley, New York. 21.
- * Nriagu, O. J., (1996) A History of Global Metal Pollution, *Science* 272 (5259), 222-225.
- * Nursita, A., Singh, B. y Lees, E. (2009). Cadmium bioaccumulation in *Proisotoma minuta* in relation to bioavailability in soils. *Ecotoxicol Environ Saf.* 72(6):1767-73.
- * Olendrynski, K., Anderberg, S., Bartnicki, J., Pacyna, J. y Stigliani, W. (1995). Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987. *IIASA, Austria*. 31.

-
- * Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H. y Friedrich, R. (2007). Current and future emissions of selected metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. 41: 8557-8566.
- * Pagnanelli, F., (2003) Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model, *Water Res.* 37, 627-633.
- * Rai, D., Sass, B. M. y Moore, D. A. (1987). Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorg. Chem.* 26:345-349.
- * Salomons, W. y Förstner, U. (1995). Heavy metals. Problems and solutions. Berlin: Springer. 412.
- * Salomons, W. y Stigliani, W.M. (1995). Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses. Springer – Verlag: Berlin.
- * Schulin, R., Geiger, G. y Furrer, G. (1995). Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. *Environmental Science*. 53 – 85.
- * Shparyk, Y.S. y Parpan, V.I. (2004). Heavy metal pollution and forest health in the Ukrainian Carpathians. *Environ. Pollut.* 130: 55-63.
- * Sjötröm, E., (1981) *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc., New York.
- * Smith, R. M. y Martell, A. E. (1976). *Critical Stability Constants*. Inorganic complexes. Plenum Press, New York. 257
- * Smolders, E., Brans, K., Foldi, A. y Merckx, R. (1999). Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. *Soil Science Society of America Journal* 63: 78-85.
- * Steinnes, E., Sjobakk, T., Donisa, E. y Brännvall, C. (2005). Quantification of pollutant lead in forest soils. *J. Environ. Qual.* 69: 1399-1404.
- * Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology* 99, 6017-6027.

-
- * Tariq, S.R., Shah, M.H., Shaheen, N., Khalique, A., Manzoor, S. y Jaffar, M. (2006). Multivariate analysis of trace metals levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management*. 79: 20-29.
- * Tarley, C.R.T., Arruda, M.A.Z., (2004) Bioadsorption of heavy metals using rice milling by product. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 54, 987-995.
- * Vig, K., Mgharaj, M., Sethunathan, N. y Naidu, R. (2003). Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Advances in Environmental Research*. 8: 121- 135.
- * Volesky, B., (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- * Yanai, R.D., Ray, D.G. y Siccama, T.G. (2004). Lead reduction and redistribution in the forest floor in New Hampshire Norther Hardwoods. *J. Environ. Qual.* 33: 141-148.
- * Yassi, A., y Nieboer, E. (1988). Carcinogenicity of chromium compounds, p. 443-496. In J. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), *Chromium in natural and human environments*. John Wiley and Sons, New York.
- * Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C. y Posmentier, E.S. (2006). Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment*. 355: 176-186.
- * Zwonitzer, J., Pierzynski, G., Hettiarachchi, G.M. (2003). Effects of phosphorous additions on lead, cadmium and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water Air and Soil Pollution*. 143: 193-209.