Examinar material documental sobre la remoción del mercurio  $(Hg^{+2})$  en disoluciones acuosas utilizando bioadsorbentes orgánicos.

Duber Darío Pay Ferrin

Universidad nacional Abierta y a Distancia – UNAD

Facultad De Ciencias Básicas Tecnología E Ingeniería- ESCBTI

Programa de Química

Barbacoas - Nariño

Examinar material documental sobre la remoción del mercurio (Hg <sup>+2</sup> ) e	n
disoluciones acuosas utilizando bioadsorbentes orgánicos.	

## Duber Darío Pay Ferrin

Trabajo de grado presentado en modalidad de monografía para obtener el título de Químico

## Asesora:

Claudia Marcela Marín García

Universidad nacional Abierta y a Distancia – UNAD

Facultad De Ciencias Básicas Tecnología E Ingeniería- ESCBTI

Programa de Química

Barbacoas - Nariño

	NOTA DE ACEPTACION
	Firma del Presidente del Jurado
	Firma del Jurado
	i iiiia dei saiado
Fecha de Aceptació	ón

## **Dedicatoria**

Dedico este triunfo primero que todo a Dios todo poderoso, por brindarme la salud mental y espiritual para culminar con éxito este triunfo. A mis familiares en especial a mi querida madre por tener la paciencia y compresión en cada uno de mis esfuerzos que me motivaron cada día, a mi esposa, mis hijos que son la razón por la cual cada día me motivan a superarme, a mis hermanos y amigos que me han brindado buenos consejos de superación para afrontar con responsabilidad este camino con éxito.

## Agradecimientos

Agradezco al Dios todopoderoso por brindarme la salud, la sabiduría e inteligencia para afrontar cada una de las situaciones que se dieron a lo largo de la carrera, a los directivos y docentes y en especial a la profesora Claudia García Marín por su confianza, dedicación y comprensión en cada uno de los momentos que se presentaron durante este proyecto y por cada una de sus sabidurías impartidas en el mismo.

#### Resumen

La contaminación con mercurio  $(Hg^{+2})$  en la actualidad es un problema para la sociedad dado su uso en la industria minera, farmacológica e industrial, el mercurio  $(Hg^{+2})$  es usado especialmente en la industria minera para la amalgamación ocasionando gran contaminación a las fuentes hídricas.

Dado esto es necesario profundizar sobre estudios frente al tema, para proponer soluciones desde la química como la descontaminación mediante la precipitación química, intercambio iónico, filtración con membrana, coagulación y floculación, tratamiento electroquímico, electrocoagulación, oxidación-reducción, extracción líquido-líquido de todas estas técnicas mencionadas una de las más utilizadas es la de adsorción debido a su eficiencia y su bajo costo en la utilización de bioadsorbentes orgánicos, que gracias a su composición química. (Grupos funcionales), poseen gran afinidad por los metales pesados (Hg<sup>+2</sup>).

La presente investigación se enfoca en la revisión de las diferentes tecnologías convencionales y no convencionales implementadas en la remoción de metales pesados (mercurio) en las fuentes hídricas, y los mecanismos de acción y reacción que se dan el proceso de remoción de mercurio, con el propósito de identificar su efectiva o su capacidad de adsorción de los diferentes métodos y bioadsorbentes orgánicos utilizados en la remoción de mercurio (Hg<sup>+2</sup>), con el propósito de reducir la contaminación por mercurio en fuentes hídricas.

Palabras Claves: Mercurio, métodos Convencionales, métodos no convencionales, Bioadsorción, Aguas Residuales.

## Abstract

Mercury  $(Hg^{+2})$  contamination is currently a problem for society given its use in the mining, pharmacological and industrial industries, mercury  $(Hg^{+2})$  is used especially in the mining industry for amalgamation causing great contamination to water sources.

Given this, it is necessary to deepen studies on the subject, to propose solutions from chemistry such as decontamination through chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, coagulation and flocculation, electrochemical treatment, electrocoagulation, oxidation-reduction, liquid-liquid extraction of all these techniques mentioned one of the most used is adsorption due to its efficiency and low cost in the use of organic bioadsorbents, which thanks to its chemical composition. (Functional groups), they have great affinity for heavy metals  $(Hg^{+2})$ .

This research focuses on the review of the different conventional and unconventional technologies implemented in the removal of heavy metals (mercury) in water sources, and the mechanisms of action and reaction that occur in the mercury removal process, with the purpose of identifying its effectiveness or adsorption capacity of the different methods and organic bioadsorbents used in the removal of mercury (Hg<sup>+2</sup>), with the purpose of reducing mercury contamination in water sources.

Keywords: Mercury: Conventional methods, unconventional methods, Bioadsorption, Wastewater.

## Tabla de Contenido

Resumen	6
Abstract	7
Lista de tablas	10
Lista de figuras	11
Lista de ecuaciones	12
Introducción	13
Identificación del problema	15
Justificación de la investigación	19
Objetivos	20
Objetivo general	20
Objetivos específicos	20
Generalidades del mercurio	21
Propiedades físicas y químicas	21
Principales compuestos del mercurio	23
Efecto del mercurio sobre la salud	25
Efecto del mercurio en el ambiente	26
Toxicidad Del Mercurio	27
Contaminación por mercurio	28
Contaminación de los afluentes causada por la minería artesanal para la explotación del oro	28
Consecuencias de la utilización del Mercurio en la explotación artesanal minera del oro	32
Normatividad nacional e internacional de los límites permisibles del Mercurio en aguas de consu	mo
humano	33
Remoción de mercurio en disoluciones acuosa+	37
Métodos convencionales de remoción de mercurio	37
Remoción de mercurio por coagulación	37
Remoción de mercurio por el método de electrocoagulación	45
Remoción de mercurio por el método de Intercambio iónico	52
Remoción de mercurio por el método de adsorción mediante carbón activado (CA):	57
Remoción de mercurio por métodos no convencionales	60
Tratamientos alternativos - bioadsorción	60

	Beneficios de las algas como Bioadsorbente en la remoción de mercurio	61
	Bioadsorción del mercurio usando Moringa oleífera.	70
	Remoción de metales pesados (mercurio) con carbón activado como soporte de biomasa	73
	Cabello humano como agente de remoción de mercurio (2+) y otros iones metálicos	74
Efe	ctividad de los métodos convencionales y no convencionales en la remoción de mercurio	84
Cor	nclusiones	94
Ref	ferencias	97

## Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades Físicas y Químicas del Mercurio
Tabla 2. Principales reacciones químicas de los coagulantes en el agua
Tabla 3. Reacciones presentes en la electrocoagulación
Tabla 4. Condiciones experimentales para remover metales pesados mediante electrocoagulación
48
Tabla 5. Estudios Realizados en la Remoción de metales pesados método de intercambio iónico
56
Tabla 6. Isotermas de adsorción
Tabla 7. Resultados de ajuste isotermas de Langmuir y Freundlich ulva rigida y carbón activado
70
Tabla 8.Porcentaje de Remoción de iones de Hg+2 en cada tratamiento con Moringa oleífera72
Tabla 9 .Capacidades de absorción de metales pesados para biomasa con diferentes materiales
como soporte. BM: biomasa CA: Carbón activado
Tabla 10. Algunos Bioadsorbentes agrícolas
Tabla 11.Análisis composicional de la cascarilla de arroz
Tabla 12. Ventajas de los métodos convencionales
Tabla 13.Desventajas de los diferentes métodos para la remoción de metales85
Tabla 14. Porcentaje Remoción de mercurio en los métodos convencionales86
Tabla 15. Ventajas destacables del método de biosorción en comparación con los métodos
convencionales86
Tabla 16.Porcentajes de remoción de los Bioadsorbentes

## Lista de figuras

Figura 1. Niveles de Mercurio en el Aire en el Distrito de San Martin de Loba –Departamento de la Figura 1.	et
Bolívar- Colombia	16
Figura 2. Ciclo de bioacumulación del mercurio en aire, suelo y agua	30
Figura 3. Representación esquemática del mecanismo de coagulación con extracto 0.1 M NaCl y	
posteriormente purificada con caolín	44
Figura 4. Mecanismo sensibilizado por mercurio	54
Figura 5. Representación esquemática de la interacción entre el carbón activado y los metales a purificar	,
en fuentes hídricas. (pay D., 2021)	57
Figura 6. Estructura del alginato con sus monómeros y cadena polimérica. Fuente: Nestlé y Kimmich,	
(1996)	62
Figura 7. Cadena de ficoideo	62
Figura 8 Isoterma de Langmuir concentración de Hg2+ usando Alga Ulva Rígida como bioadsorbente	69
Figura 9 Isoterma de Langmuir de la concentración de Hg+2 usando Carbón Activado como	
bioadsorbente de referencia	69
Figura 10. Núcleo común para la formación de taninos	71
Figura 11. Adsorción de metales sobre soportes de carbón activado modificados biológicamente.(Reyes	et
al., 2006)	73
Figura 12 Estructura de la lignina	76
Figura 13. Estructura de un Tanino	77
Figura 14. Taninos hidrolizables (imagen A) y Taninos condensados (imagen B)(Das et al., 2020)	78
Figura 15. Formulas estructurales de la quitina y el quitosano	80
Figura 16. Biopolímero de quitosano y arcilla	81
Figura 17.% de remocion de mercurio utilizando diferentes biomasas por año de publicación	90
Figura 18. Artículos publicados sobre la adsorción de Cadmio con diferentes biomasas (Cantidad de	
artículos / año de publicación)	91
Figura 19. Artículos publicados sobre la adsorción de mercurio con diferentes biomasas (Cantidad de	
artículos / año de publicación)	91
Figura 20. Comparación métodos convencionales y bioadsorción para remoción de metales pesados	
(cantidad de artículos / año de publicación)	92

## Lista de ecuaciones

Ecuación 1 Flóculos de Aluminio por complexación	49
Ecuación 2 Flóculos de hierro por complexación	50
Ecuación 3 En el ánodo	50
Ecuación 4 En condiciones alcalinas	50
Ecuación 5 En condiciones acidas:	50
Ecuación 6 Intercambio de iones metálicos con resinas de ácido sulfónico	53
Ecuación 7 Intercambio de iones metálicos con resinas de ácido carboxílico	53
Ecuación 8 capacidad de adsorción	64
Ecuación 9 freudlich	65
Ecuación 10 langmuir	65

## Introducción

Las formas de vida y sobre todo el manejo de los recursos cambio significativamente después de la revolución industrial, trayendo en muchos casos consecuencias irreparables para el planeta, un ejemplo de es el caso son las grandes descargas de aguas residuales que se generan las cuales contiene altas trazas metálicas como zinc, cadmio, níquel, mercurio, plomo cobre y cromo; las cuales debido a su alta toxicidad son un tema de preocupación medio ambiental.

La presencia de metales pesados en el agua es cada vez más significativa y alarmante, puesto que además de los daños que esto significa en el medio ambiente los efectos también se evidencia en la salud de las personas que consumen este tipo de agua.

Cabe resaltar que al ingresar los metales pesados al agua esto se combinan mediante procesos biogeoquímicos con materia particulado, especies disueltas y materia coloidal; las cuales son estables en el medio. De este modo, la materia particulada y la materia coloidal, por sus cualidades frente a los procesos de coagulación, sedimentación y adsorción terminan influyendo de manera significativa en los tiempos de residencia y transporte de las trazas de metal desde el cuerpo de agua a los sedimentos y a otras matrices, en el tiempo esto significa que la permanencia de los residuos sea prolongada en el agua y que lo que se encuentra a su alrededor también se vea afectado por la contaminación.

Las diferentes comunidades científicas han desarrollado métodos para la remoción de partículas capaces de extraer metales pesados en aguas residuales; la selección del tratamiento corresponde a factores como: el tipo y concentración de residuos, la heterogeneidad del efluente, el nivel requerido de limpieza, y también los factores socioeconómicos.

De este modo, el presente documento presenta las técnicas de tratamiento convencionales y no convencionales y determinar las ventajas, desventajas y eficacia de cada método en la remoción de mercurio. El primer grupo, referido a técnicas basadas en procesos físico - químicos

para la remoción de contaminantes, mientras que el segundo grupo corresponde a los procesos innovadores que se llevan a cabo para alcanzar el mismo fin.

## Identificación del problema

En Colombia durante los últimos veinte (20) años se viene realizando la actividad minera de oro representada en la minería a gran escala y la minería artesanal, que es la principal fuente de producción de oro, la utilizando del mercurio en diferentes actividades industriales como la minería ha llevado a la alteración y contaminación del medio ambiente (OPT & CRPC, 2018), donde se viene utilizando el mercurio para el proceso de amalgamación del oro, reportándose niveles mayores de 10 μg/g, colocándola en evidencia como una fuente de contaminación ambiental (Rocha-Román et al., 2018,).

La amalgamación en la extracción de oro sigue siendo la técnica más utilizada en la minería artesanal por varios países como Colombia, Ecuador, Perú, Brasil y otros, "Actualmente existen entre 10 y 15 millones de mineros artesanales en todo el mundo y sus operaciones oscilan en más de 70 países, con una producción de 350 toneladas de oro al año" (Olivero-Verbel et al., 2014, p. 2).

Por otra parte Olivero-Verbel et al (2014), en sus investigaciones hacen referencia a la cantidad de mercurio presente en el aire, como se puede observar en la figura N°1 estas se han registrado entre 3000 ng/m³, 4000 ng/m³ hasta 5000 ng/m³ de mercurio en el aire en los estudios realizados en el Distrito Minero de San Martín de Loba, sur de Bolívar, Colombia, esto lleva a concluir que los niveles de Hg-t en aire son elevados, no sólo en las minas de oro, sino también en las comunidades aledañas, lo cual convierte los datos en un problema ambiental.



Figura 1. Niveles de Mercurio en el Aire en el Distrito de San Martin de Loba –Departamento de Bolívar-Colombia

## Tomado de: (Olivero-Verbel et al., 2014)

Debido a la actividad minera en la extracción de oro y como consecuencia de la utilización de mercurio en el proceso de amalgamación, donde se genera un proceso de evaporización (gas tóxico - mercurio elemental) que es realizado por la quema de amalgama utilizando sopletes y gas propano a cielo abierto el cual es transportado al aire, el suelo y las fuentes hídricas, el mercurio al entrar en contacto con los peces se bioacumula en los tejidos nerviosos, en forma de metil mercurio, (forma más tóxica de este metal), y es biodisponible como fuente de consumo de alimento por los seres vivos, generando afectaciones en la salud y el medio ambiente.

Del mismo modo existen otras actividades humanas que afectan el medio ambiente de forma directa e indirecta, generando emisiones y contaminación por mercurio, aproximadamente "el 85% del mercurio que es liberado proviene de las fuentes resultantes de la presencia de mercurio en materias primas como los combustibles fósiles (carbón, gas,) y otros minerales extraídos, tratados y reciclados, la minería, y la incineración de desecho sólido" (M Gaioli et al., 2012, p. 260).

Por otra parte, cerca del 15% del total de mercurio se libera al suelo como consecuencia de la utilización de abonos, fungicidas y desecho sólido municipal y en forma de basura como

baterías e interruptores eléctricos (ATSDR, 1999) los cuales son desechados en sitios de disposición final como rellenos sanitarios, y a la vez incinerados, donde se alcanza una temperatura promedio de 75°C, suficientemente para evaporar porciones de mercurio metálico (De La Rosa, Volque sepulveda, & Solorzano, 2006), así mismo "un 5% adicional es liberado a las fuentes hídricas procedentes de las aguas residuales de las actividades industriales" (ATSDR, 1999, p. 3).

En el caso particular del mercurio, es un representante de los efectos nocivos generados por metales pesados, que presenta un derivado como es el metil-mercurio y es un compuesto tóxico, cuyo consumo trae consecuencias negativas a la salud como, como problemas neurológicos, padecimientos renales, cardiovasculares, reproductivos, y notables efectos en el sistema inmunológico, sus efectos se presentan tanto en personas en edad adulta como en niños, la principal forma de consumo inconsciente de mercurio es por medio de la ingesta de pescado, puesto que el 100% del metil mercurio, presente en los pescados se absorbe gastrointestinalmente.

Al investigar todos los efectos colaterales del mercurio en sus diferentes formas, (elemental, inorgánica y orgánica), es necesario estudiar los métodos de remoción de este en los sistemas de potabilización de agua para el consumo humano, la adsorción de materiales presentes en el agua son relevantes para la potabilización de la misma en donde las diferentes investigaciones plantean que se pueden utilizar filtros de carbón activado, zeolitas, cerámicos, tamices moleculares, gel de sílice, arena, cenizas volantes, alúmina, biopolímeros, hidrogeles, óxidos de titanio y membranas modificadas. (Barakat, 2011)

Referente a la problemática mencionada anteriormente se hace necesario plantear algún interrogante acerca del tema de estudio:

¿Representa la bioadsorción una alternativa para la eliminación del mercurio en disoluciones acuosas, como posible solución al problema de contaminación en las fuentes hídricas por la explotación del oro?

## Justificación de la investigación

La presente investigación es importante con el fin de colocar a disposición la información reportada en la presente monografía, que tiene como objetivo la identificación de los diferentes métodos utilizados en la remoción de mercurio que sirven como alternativa en la remoción de mercurio en disoluciones acuosas, así mismo identificar los procesos químicos de acción y reacción, que se presentan en los diferentes bioadsorbentes orgánicos con el propósito de determinar su eficacia, según la metodología aplicada en los diferentes bioadsorbentes estudiados para la descontaminación de las fuentes hídricas.

Así mismo, desde el contexto teórico, el tema es relevante debido a que la contaminación con mercurio (Hg<sup>+2</sup>), que produce efectos sobre la salud, en la actualidad es un problema para la sociedad, siendo necesario profundizar sobre investigaciones y estudios frente a este, recopilando información que sirva como base para determinar su eficacia, utilizando los procesos de bioadsorción para la eliminación de mercurio (Hg<sup>+2</sup>), para este proceso se quiere indagar las propiedades de los diferentes bioadsorbentes utilizados para eliminar significativamente este metal, en este caso, el enfoque abordado sobre los métodos de bioadsorción para la eliminación de mercurio (Hg<sup>+2</sup>) en disoluciones acuosas, utilizando diferentes bioadsorbentes orgánicos, permitirá profundizar los conocimientos, conocer hallazgos, investigaciones y estudios, que puedan ofrecer alternativas en la remoción de mercurio en los diferentes ámbitos de la industria y especialmente en el sector minero en donde se presenta la mayor dificultad.

## **Objetivos**

## Objetivo general

Examinar material documental sobre la remoción de mercurio y su mayor toxicidad orgánica e inorgánica, productos derivados de la actividad minera para la explotación del oro, en disoluciones acuosas, utilizando diferentes bioadsorbentes orgánicos.

## **Objetivos específicos**

Identificar los mejores bioadsorbentes orgánicos de mercurio (Hg<sup>+2</sup>) en disoluciones acuosas, realizando una búsqueda documental sobre las investigaciones realizadas a la fecha.

Especificar los mecanismos de acción, implicados en la bioadsorción de mercurio (Hg<sup>+2</sup>) y sus principales derivados orgánicos e inorgánicos, producto de la aplicación de la minería artesanal en la explotación del oro, mediante el estudio de las reacciones químicas implicadas en el proceso de bioadsorción.

Evaluar el porcentaje de remoción de mercurio en disoluciones acuosas y los métodos utilizados para determinar la eficacia de cada bioadsorbente estudiado en la presente monografía.

## Generalidades del mercurio

El mercurio se conoce desde la edad antigua; principalmente se usa en diferentes actividades como la minería, la industria química con la producción de cloro, la industria siderúrgica.

"Se puede encontrar en diversidad de minerales, yacimientos y en una gran variedad de estados físicos y químicos, cada uno de ellos tiene toxicidad diferente y sus aplicaciones en la industria, la agricultura y la medicina requiere de distintas evaluaciones" (Salazar, 2004, p. 81).

Su estudio es de gran importancia por el uso irracional que se viene utilizando en la actividad minera del oro, especialmente en el proceso de "amalgamación" en diferentes sitios de nuestro país (Colombia), generando un riesgo para el medio ambiente y los seres humanos. La exposición al mercurio conlleva una elevada peligrosidad para los seres vivos, ya que es un compuesto altamente toxico. (Yarto Ramirez, Gavilan Garcia, & Castro Diaz, 2004).

El mercurio se encuentra ubicado en el grupo IIb de la tabla periódica, corresponde a los elementos de transición junto con elementos como el zinc y el cadmio, los cuales a pesar de estar en el mismo grupo de la tabla periódica tienen comportamientos diferentes, pero poseen características similaleres los cuales son muy parecidos entre si, el mercurio es un metal noble, forma iones complejos y compuestos covalentes, presenta iones sencillos divalentes, posee punto de fusión más bajo de todos los elementos de transcisión, y forma aleaciones con otros metales.

## Propiedades físicas y químicas

El mercurio posee propiedades (revisar tabla N°1), que le permite tener una fácil movilidad en diferentes medios físicos y químicos, se trata de un metal con excelentes propiedades conductoras de electricidad.

Tabla 1.

Propiedades Físicas y Químicas del Mercurio

Mercurio		
Símbolo químico	Нд	
Número atómico	80	
Aspecto	blanco plateado	
Bloque	d	
Estado	Líquido	
Aleación con otros metales	Oro, plata, platino, cobre, plomo	
Densidad	$13,55 \text{ g/cm}^3$	
Masa atómica	200.59 u	
Radio medio	150 pm	
Radio atómico	171	
Radio covalente	149 pm	
Configuración electrónica	[Xe]4f14 5d10 6s2	
Estados de oxidación	+2, +1	
Punto de fusión	−38, 9°C	
Punto de ebullición	357,3°C	
Electronegatividad	2,00 (Pauling)	
Calor específico	140 J/(kg·K)	
Conductividad eléctrica	$1.04 \times 106 \text{ m-1} \cdot \Omega - 1$	
Conductividad térmica	8,34 W/(m·K)	
Soluble	En todo tipo de solvente	
Presión de vapor a 20°C	es 0,0012 mm	

Tomado de: (Blesa & Castro, 2015)(Monteagudo, 2001)

Es un metal de transición, brillante, que al aumentar su temperatura por encima de 40°C produce vapores tóxicos y corrosivos, es más pesado que el aire por lo cual este se evapora, se solidifica a una presión de 7.640 atmósferas (5.800.000 mm Hg), el mercurio forma compuestos con radicales orgánicos, generalmente formando enlaces covalentes con los átomos de carbono; posee un índice de dureza en la escala de Mohs de 1,5, a temperatura ambiente reacciona con el cloro y a altas temperaturas reacciona con el azufre, no se altera con el agua, pero si con el oxígeno del aire formando óxido mercurioso.

El mercurio metálico debido a su alta presión de vapor  $(163x10^{-3}Pa3)$ , se evapora fácilmente a temperatura ambiente, a  $20^{\circ}$ C su concentración en el aire puede alcanzar hasta 0,014 g/m³, y a  $100^{\circ}$ C hasta 2,4 g/m³. Se hace referencia al vapor de mercurio cuando este elemento se encuentra presente en la atmósfera y de mercurio metálico cuando se encuentra en su estado líquido.

## Principales compuestos del mercurio

Jimenez Gomez, (2005, p. 24) refiere que:

"El mercurio se encuentra en la naturaleza en diferentes formas o estados de oxidación  $(Hg^{1+} y Hg^{2+})$  y en compuestos orgánicos e inorgánicos, puede aparecer en la fase gaseosa  $(Hg^0$  elemental, dimetil mercurio), como líquido  $(Hg^0$  elemental), en fase solidad (sulfuro de mercurio), en solución en varias formas (sales mercúricas, mercuriosa y metilmercurio) en sedimentos, suelos mineralizados y sedimentos anaeróbicos".

## **Compuestos inorgánicos:**

El mercurio como compuesto inorgánico es un elemento constitutivo de la tierra esto quiere decir que son polvos o cristales blancos y por o general se encuentran en cosméticos, antisépticos, antibacterianos, diuréticos y catárticos, en detonadores de explosivos y pigmentos de pinturas.(M. Gaioli et al., 2012) adicionalmente el mercurio al combinarse con otros elementos como cloro, azufre, y oxígeno, producen sales inorgánicas.

Las cuales pueden tener varios usos como lo mencionan Sepúlveda et al., (2006), el cloruro de mercurio o sublimado corrosivo precipita proteínas y se usa como conservante de tejidos y catalizador químico, el cloruro mercurioso o calomel se usa en terapéutica dermatológica como mercurio amoniacado antiséptico y antipsoriásico, el óxido rojo de mercurio se emplea en la fabricación de las pinturas anti incrustantes que se aplican en los cascos de los barcos, los óxidos sirven tanto para hacer baterías secas de larga duración como para producir antisépticos, las sales oxomercúricas, como el sulfonato de mercurio, sirven de catalizadores en la síntesis de ácido acético y cloruro de vinilo, el nitrato ácido de mercurio (mordiente de piel de conejo para convertirlo en fieltro) para taxidermia y tratamientos especiales de pieles, el sulfuro de mercurio se usa como pigmento rojo, el fluoruro mercúrico para la fluoración de compuestos orgánicos; las sales en las pinturas protectoras, el tratamiento de la madera y el papel. Las sales emulsionadas en vehículos como fármacos dermatológicos tópicos (psoriasis, pigmentaciones y antisépticos). El fulminato de mercurio es detonante de cartuchería, fácilmente absorbible y cáustico irritante.

## Compuestos orgánicos

Este tipo de compuestos se caracterizan por la unión del mercurio a uno o dos átomos de carbonos para formar compuestos tipo: RHg<sub>x</sub> y RHgR; donde R y R representan el sustituyente orgánico o cadena de carbonos de longitud variable, "Se presenta un enlace covalente ,carbono – mercurio , donde se presenta una estabilidad y no hay ruptura en presencia de agua ni ácidos débiles o bases, la estabilidad se debe a la afinidad del mercurio por el oxígeno" (Yarto Ramirez, Mario., Gavilan Garcia, Arturo Y Castro Diaz, 2004, p. 22). Los compuestos organometálicos como el etil y propil mercurio, se utilizan en las industrias y otros en la agricultura; "el mercurio da lugar a compuestos orgánicos representados por tres tipos estructurales: fenilmercurio,

metoximercurio y alquilmercurio, de estos tres el más común y presenta mayor toxicidad es el del alquilmercurio". (Jimenez Gomez, 2005, p. 18).

Existen una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio como fenilmercurio, dimetilmercurio, cloruro de metilmercurio y metilmercurio, se sabe que el de mayor abundancia en la naturaleza es el metilmercurio, cabe resaltar que el metilmercurio y el fenilmercurio son los compuestos de mayor preocupación ya que se presentan con mayor disposición dentro de la cadena alimenticia de los seres vivos.

#### Efecto del mercurio sobre la salud

Los efectos del mercurio están asociados a sus diferentes formas como se presenta en el medio ambiente como se mencionan en el numeral 2.2, y la exposición y manipulación por los seres vivos de este metal, causando afectaciones en la salud.

De esta manera, la inhalación de vapores de mercurio es la principal vía de exposición a este metal, sin embargo, el mercurio también puede absorberse por la piel, en forma líquida o vapor, o por las vías gastrointestinales (0,01%), debido a su característica relacionada con la liposubilidad se filtra fácilmente a los tejidos atravesando la barrera hematoencefálica y la placenta. El mercurio elemental se oxida a ion mercúrico perdiendo la capacidad de difundirse, queda luego retenido en los glóbulos rojos, produciendo daños en la salud, se sabe que ocasiona daños irreversible en el sistema nervioso central (SNC) y riñones principalmente en su etapa de mayor vulnerabilidad (M Gaioli et al., 2012).

Con relación a los efectos adversos del mercurio elemental, se sabe que el vapor de mercurio elemental se absorbe rápidamente en los pulmones (75-85%) de la dosis inhalada, los síntomas de exposición prolongada y agudas se asocian con temblores, cambios emocionales los cuales incluyen cambios de humor, irritabilidad, nerviosismo, excesiva timidez; otros síntomas como las jaquecas, cambios neuromusculares tales como atrofia muscular, espasmos, y debilidad

muscular; se presentan también perturbaciones de las sensaciones, cambios en la respuesta nerviosa y pobre desempeño en las evaluaciones de las funciones mentales.

Respecto al metil mercurio considerado una neurotóxina potente, los síntomas por envenenamiento pueden producir perdida de la visión periférica, sensaciones de cosquilleo generalmente en manos, pies y alrededor de la boca, falta de coordinación motora, audición y la capacidad para caminar, debilidad muscular; los bebes recién nacidos y niños son más susceptibles a los efectos adversos del metilmercurio que los adultos, ejerciendo acción tóxica en el crecimiento del cerebro y en el sistema nervioso, teniendo afectación funciones como el pensamiento cognitivo, memoria, atención, lenguaje, habilidades motoras finas y habilidades visuales espaciales.

En general los complejos de mercurio y el mercurio como elemento tienen como característica: "Ser tóxicos por inhalación, ingestión y contacto; además de ser irritantes para la piel, ojos y vías respiratorias, son incompatibles con, el acetileno, el amoníaco, el cloro y los metales" (Paredes & Millán, 2018). También es preciso mencionar que "el mercurio se ha convertido en un veneno circundante, con gran facilidad de bioacumulación dentro de la cadena trófica, lo que aumenta sus efectos y el riesgo de intoxicación y contaminación por contacto". (Pinzón et al., 2018, p. 1.)

#### Efecto del mercurio en el ambiente

Una forma de ingreso del mercurio al medio ambiente es la ruptura de minerales de rocas y suelos a través de la exposición al viento y agua, la liberación de mercurio proveniente de fuentes naturales ha permanecido en los mismos rangos a lo largo de tiempo,

"La mayor fuente de contaminación por mercurio y es responsable del 45% de todas las emisiones de mercurio a nivel mundial provenientes de fuentes antropogénicas; la minería

de oro artesanal y en pequeña escala es la segunda mayor fuente de contaminación por mercurio y es responsable de un 18%, aproximadamente, de las emisiones" (Weinberg, J., 2007, p. 35).

Gaioli et al.(2012) manifiestan que "los ríos y océanos también actúan como medios de transporte del mercurio a grandes distancias, se han observado altos niveles de mercurio en el Ártico, muy lejos de las fuentes importantes de liberación" (p. 12). La escorrentía (Agua de lluvia que circula libremente sobre la superficie de un terreno) de mercurio de los ríos presenta un contenido de mercurio natural inferior a 200 ng/l esto representada aproximadamente 5.000 toneladas de mercurio por año, esto lleva a considerar las fuentes naturales de mercurio como significativas dentro de la contaminación local, (Sepúlveda et al., 2006,p. 3) refiere que las fuentes de agua cercanas a yacimientos de mercurio suelen contener hasta 80 μg/l comparadas con niveles de 0,1 μg/l en las fuentes no contaminadas.

Adicionalmente, la carga de mercurio de un lago y la concentración en el agua atmosférica depende de la entrada de la sustancias húmicas de la corriente y del nivel de contaminación del suelo, en aguas boreales, en la mayoría de casos en los que el agua tiene se caracteriza por un alto contenido de sustancias húmicas, las concentraciones de mercurio son altas, este se ve reflejado en el agua y también en la biota (Sataloff et al., n.d.).

En consecuencia, la contaminación del ambiente en general debido a la presencia de mercurio ha demostrado la vulnerabilidad del hombre ante el poder tóxico de este metal. (Sepúlveda et al., 2006,p. 1).

#### **Toxicidad Del Mercurio**

Jimenez Gomez (2005) mediante estudios afirma que la toxicidad del mercurio se encuentra directamente relacionada con el estado quimico del elemento, por ejemplo, el metilmercurio que al encontrarse en la atmosfera aumenta nivel toxico, estos estudios

permiten concluir que el mercurio en estado liquido en menos toxico que cuando se encuentra disperso en el ambiente, y cuando se encuentra amalgamado (pastas dentales) es menos o nada toxico; por los motivos ya mencionados en termino se salud la exposicion al mercurio produce diferentes riesgos de tipo neurologico, cognitivo, respiratorio, hematologico, inmunitario, entre otros riesgo que estan relacionados con el estado quimico del mercurio y la forma de ingreso al organismo, la biotransformacion, el tiempo de exposicion, condiciones particulares del individuo y eliminacion (Avila Carreras & Bovi Mitre, 2018,p. 33)

## Contaminación por mercurio

Rocha-Román et al. (2018, p. 18) afirman que:

"La contaminación por mercurio puede deberse a fuentes naturales tales como volcanes, erosión del suelo y océanos, o bien a fuentes antrópicas tales como combustibles fósiles, producción de metales, minería del oro y plantas de cloro-álcali, entre otras, siendo la minería aurífera la principal causa de contaminación ambiental."

Así mismo, las formas de uso poco seguras, indiscriminadas e ineficiente del mercurio para la realización de actividades antropogénicas; además de la falta de tratamiento de vertederos y desechos industriales, causa que grandes cantidades del elemento dejen marcas en el ambiente en forma de gas o líquido, incrementando significativamente los niveles de contaminación en el medio ambiente y el agua.

Contaminación de los afluentes causada por la minería artesanal para la explotación del oro.

Desde los primeros tiempos del hombre, la minería ha sido una actividad productiva de suma importancia a nivel global, regional y local, en los últimos 25 años se ha dado un crecimiento desmedido de la minería (Calderon Robles, 2019-2020). Por lo tanto, "La minería de oro artesanal y en pequeña escala, produce entre el 20% y el 30% de oro a nivel mundial,

precisamente entre 500 y 800 toneladas al año, utilizando tecnología como la amalgación en la extración del oro" (Garcia Gomez, 2013).

Por otra parte, Sanchez Arriaga & Cañon Barriga, (2010), afirman que la cantidad anual de mercurio vertida a las fuentes hídricas como el Río San Juan y en el Choco las explotaciones mineras se estiman entre 200 y 1000 kg/año (con base en la producción local de oro), esto indica que los niveles en el rio (San Juan) son detectables y es posible hacer un rastreo en algunas especies de peces afectados, esto representan un alto riesgo de salud pública para los habitantes.

A su vez Ccolqque, (2019). Manifiesta que, la técnica de amalgamación con mercurio en la actividad minera es perjudicial para la salud y el medio ambiente, a pesar de esto ha sido empleada en el pasado y aún sigue siendo usada en algunos procesos de extracción de oro, presentándose elevadas concentraciones (30 mil veces el límite máximo) de mercurio en el medio ambiente.

Las concentraciones de mercurio encontradas en el suelo, agua y aire son diversas dependiendo del área de estudio. Con respecto al agua se ha encontrado en lugares no industrializados por la mineralización una concentración media de 50 ng/L. En regiones donde su actividad económica es la minería se han reportado valores entre 400 y 700 ng/L y en lugares donde se reportaron intoxicación masiva por la ingesta de mercurio (bahía minata – Japón) se reportaron cifras entre 1.600 – 3.600 ng/L. en la figura 2 se muestra el ciclo de bioacumulación de mercurio en aire, agua y suelo (wang et al. 2007).

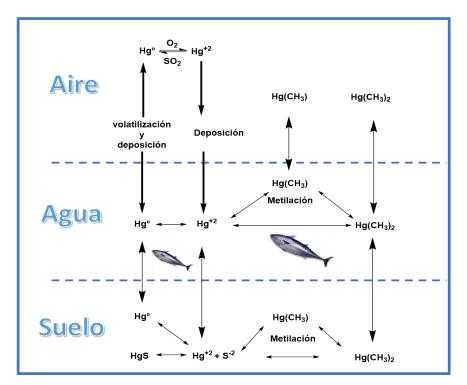


Figura 2. Ciclo de bioacumulación del mercurio en aire, suelo y agua Fuente: wang et al. (2007)

.

En la figura anterior Wang et al. (2007) explica como el mercurio inicia su ciclo biogeoquímico en la corteza terrestre y de aquí pasa al aire, el agua y los suelos, a continuación, pasa a las plantas y a los animales, por último, al hombre; una vez este ciclo se ha incorporado a los seres vivos el mercurio y sus compuestos reinician el ciclo en sentido inverso en forma sólida, disuelta, absorbida y gaseosa. Una condición que favorece la movilización de mercurio al suelo es el pH entre 5 y 7 incrementándose de esta manera la concentración en el agua.

"Aproximadamente un tercio de las emisiones totales del mercurio global actual circulan en un ciclo cerrado entre los océanos y la atmósfera, pero se cree que mucho menos del 50 % de las emisiones oceánicas proceden del mercurio originalmente movilizado por fuentes naturales", esto

último se explica mediante las propiedades del metal las cuales le permiten una fácil movilidad en medios físicos y químicos.

El mayor aliado del mercurio además de la minería es la naturaleza con su proceso biológico como la desgasificación de la corteza terrestre, las emisiones de los volcanes y la evaporación desde los cuerpos de agua. Esto lleva a pensar que la humanidad históricamente ha habitado un medio ambiente con mercurio; sin embargo, como se ha mencionado en apartados anteriores los niveles de mercurio presentes en el ambiente han aumentado considerablemente desde la revolución industrial. Concluyendo que la actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición, contribuyendo con un legado de mercurio en vertederos, los desechos de la minería, suelos y sedimentos industriales contaminados.

Según informes de la Organización Internacional del Trabajo del (2004), a nivel mundial la minería artesanal representa el trabajo directo de 13 millones de personas (30 % mujeres y 15 % niños) e indirectamente de esta actividad depende la subsistencia de 100 millones de personas. En el año 2007, el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, en un informe sobre la minería artesanal del oro, afirmó que dentro de la crisis económica mundial, el incremento del precio del oro, el impacto del cambio climático los cuales se relacionan con las formas de trabaja y de vida agrícolas o de pastoreo y los conflictos armados en algunos países, todas estas problemáticas crecientes han hecho que la afluencia de personas dedicadas a esta actividad en países en desarrollo incremente exponencialmente.

Cabe resaltar que la extracción de oro bajo el método artesanal y en pequeña escala es, por sí sola, la mayor fuente de liberación de mercurio, el PNUMA (2007), afirma que anualmente esta actividad consume 806 toneladas y genera emisiones del orden de 150 toneladas.

Las cifras anteriores han contribuido a la creación de un imaginario del minero artesanal poco consiente de las problemáticas ambientales, estafador que intencionalmente trabaja con tecnología inadecuada, destruyendo el ambiente. Ante esto, si bien es evidente la nocividad de la minería artesanal para la naturaleza, para las comunidades y para la vida en general, también es importante llevar la mira en el carácter de subsistencia que tiene esta actividad para muchas comunidades ante la ausencia de alternativas económicas. Ejemplos de buenas prácticas, tales como metodologías preventivas aplicadas en Sanidad Laboral y Ambiental en las minas de Almadén (España), mayor productor mundial de mercurio elemental, esta iniciativa llamada Oro Verde (Green Gold) en Colombia y el proyecto GAMA (Gestión Ambiental en la Minería Artesanal) en Perú, evidencian que en la medida que se brindan incentivos y apoyo apropiado a las necesidades, la minería artesanal o en pequeña escala puede ser trasformada en una forma de responsable y sostenible; como consecuencia de estos estudios que abre vía a nuevas posibilidades de extracción de oro es posible pensar en el desarrollo social y ambiental que la minería artesanal podría llevar a las vidas de muchas familias de Latinoamérica, África y el sudeste asiático, mientras que seguir ignorando solo pospondrá el problema y agudizará la pobreza, la enfermedad, la desigualdad, el conflicto y la degradación ambiental en muchas regiones del mundo.

Consecuencias de la utilización del Mercurio en la explotación artesanal minera del oro.

En Colombia la contaminación por metales pesados ha sido estudiada por el IDEAM (Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales); durante el año 2013 en el país, se realizaron 169 muestreos de cadmio, 180 muestreos de cromo y plomo y 104 muestreos de mercurio. Reyes et al (2016) manifiestan que según los valores de concentración obtenido en

los diferentes monitoreos los metales pesados más destacados son: el mercurio en primer lugar y con mayor presencia en los ríos Marmato, Nechí, Magdalena, Guachal y río Coello, seguido del Cadmio (Cd) cuyas mayores concentraciones se encontraron en los ríos Negro, Bogotá y Carare y finalmente el Plomo (Pb) el cual se encuentra presente en los ríos Marmato, Bogotá, Cauca la Pintada, Achi y Pinillos.

Los vertimientos que ocurren en las fuentes hídricas con diferentes concentraciones de metales pesados como Hg, As, cd y Pb afectan a las poblaciones cercanas a riberas del río, puesto que, al utilizar el recurso para el riego de cultivos, indirectamente se está llevando el metal a los suelos y plantas que posteriormente servirán como alimentos.

# Normatividad nacional e internacional de los límites permisibles del Mercurio en aguas de consumo humano.

Respecto a la normatividad internacional el mercurio se mencionó por primera vez en 1971, para la fecha se propuso un límite superior provisional de concentración igual a 0,001 mgL-1 (mercurio total), teniendo en cuenta los posibles efectos para la salud, posteriormente casi la totalidad de países han adoptado esta recomendación, a excepción de Estados Unidos en donde tiene un valor mayor 0,002 mgL-1 (WHO citado en Pastrana Muñoz & Mora Alvarez, 2017,p. 45).

En la actualidad la normatividad vigente sobre la disposición final de residuos de Mercurio en Colombia se rige por la Resolución 159 del 2015, la cual establece lineamientos que deben cumplir los prestadores de servicios de salud para la eliminación de productos y dispositivos con contenido de mercurio y la sustitución del metal por alternativas seguras y tecnológicamente no contaminantes (secretaria distrital de salud, 2015).

De acuerdo a esta resolución se establecen los sistemas de recolección selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Bombillas y se adoptan otras disposiciones (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010).

La resolución 1511 de 2010 se refiere al uso de bombillas con tecnología fluorescente compacta, haluros, fluorescente tubular, vapor de sodio o vapor de mercurio; las entidades productoras, consumidoras y comercializadoras de estos productos, están obligados a formular, presentar e implementar sistemas individuales o colectivos de recolección selectiva y de gestión ambiental de los residuos de las bombillas usadas (Ministerio de Minas y Energía - Unidad de Planeación Minero Energética y Universidad de Córdoba, 2014).

Resolución 1297 de 2010 establece los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores también adopta otras disposiciones (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010).

Resolución 693 de 2007 por la cual se establecen criterios y requisitos que deben ser considerados para los Planes de Gestión de Devolución de Productos Pos consumo de plaguicidas que contengan mercurio. De igual manera el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2007 en la Ley 1658 de 2013 establece disposiciones para la comercialización y el uso del mercurio en las diferentes actividades industriales del país, se fijan requisitos e incentivos para su reducción y eliminación y se dictan otras disposiciones (Agencia Nacional de Minería, 2013).

El Programa de las Naciones Unidas por el Medio Ambiente, (2007), debatió la necesidad de encarar una acción internacional sobre el control del mercurio para disminuir las emisiones

antropogénicas a la atmósfera, adecuar el manejo de los desechos, reducir la demanda y oferta mundial, atender la restauración de los sitios contaminados, prohibir el tránsito del mercurio a países en desarrollo y ofrecer soluciones para la disposición final.

Se fijaron además los límites máximos permisibles de concentración de metales pesado mercurio (Hg), Arsénico (As), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), en el agua de consumo humano, publicada en el códex año 1995; revisada por la Unión Europea en el año 2006. (Codex Alimentarios significa "Código de alimentación" y es la compilación de todas las normas, Códigos de Comportamientos, Directrices y Recomendaciones de la Comisión del Codex Alimentarios. La Comisión del Codex Alimentarios es el más alto organismo internacional en materia de normas de alimentación.

A la vez, Pastrana Muñoz & Mora Alvarez (2017), afirman que:

"En el año 2002 El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, dio a conocer el informe de evaluación mundial del mercurio, donde se encuentra detallada la contaminación ambiental y los daños a la salud a escala mundial provocados por el mercurio y en 2009 el consejo de gobierno del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, adoptó una resolución para elaborar un acuerdo que tiene fuerza restrictiva para reducir los riesgos derivados del mercurio antes del 2013. Las negociaciones para el acuerdo se iniciaron en 2010 y un anteproyecto de texto del acuerdo fue adoptado en la quinta sesión del Comité Intergubernamental de Negociación en enero de 2012, en donde se da el Convenio de Minamata en materia de mercurio" como medida de prevención a daños en la salud humana y la destrucción del ambiente."

El Convenio de Minamata establece medidas de control sobre los productos con mercurio añadido, tiene en cuenta los procesos de fabricación que emplean mercurio o alguno de sus derivados e incluye el tema de la extracción de oro artesanal, estas medidas tienen por finalidad la reducción de las emisiones y liberaciones de mercurio originadas por establecimientos industriales. De igual manera, también se imponen controles sobre el suministro, comercio,

disposición de mercurio y apoyo financiero y técnico a los países en desarrollo (Ejecutivo, 2014) (Pastrana Muñoz & Mora Alvarez, 2017,p. 45).

#### Remoción de mercurio en disoluciones acuosa+

En este apartado se revisarán diversas metodologías por métodos convencionales y no convencionales para remoción de mercurio. Entre los convencionales se tienen la coagulación, el intercambio iónico, la electrocoagulación, adsorción (remoción con carbón activado), entre los no convencionales se examinarán principalmente aquellos relacionados con la bioadsorción y el uso de biomasa (Alga Ulva Rígida, moringa oleífera, cabello humano, y carbón activado como soporte de biomasa) como biorremediador de esta problemática ecológica.

#### Métodos convencionales de remoción de mercurio

## Remoción de mercurio por coagulación

Esta técnica es empleada en el tratamiento de efluentes inorgánicos con una concentración de metal inferior a 100 mg / L o superior a 1000 mg / L, debido a que el proceso de coagulación desestabiliza las partículas coloidales por la adición de coagulantes de sustancias como el sulfato de aluminio, policloruro de aluminio, sales de hierro, cal, sulfato ferroso, cloruro férrico, y produce sedimentación. Posteriormente, en la floculación el tamaño de las partículas inestables aumenta y se convierte en flóculos voluminosos, por otra parte el enfoque general para esta técnica incluye el ajuste del pH y la adición de sales de hierro y aluminio por su efecto coagulante, para irrumpir las fuerzas repulsivas entre las partículas, estudios demuestras que el pH necesario para que esto ocurra debe estar entre 11.0 y 11.5, de este modo es efectivo para mejorar la eliminación de metales pesados por coagulación-floculación.(Medina, 2020,p. 11).

Por lo general, los metales se precipitan al variarse el pH del medio y la adición de algún compuesto químico coagulante, así se genera un lodo cargado con el metal y mediante esta acción

es posible hacer la separación por el método de sedimentación o filtración físicos, en este caso las precipitaciones químicas preferidas implican la formación de hidróxidos o sulfuros.

## Mecanismos de la coagulación:

De la manera que ya se ha mencionado, las partículas coloidales junto con las sustancias húmicas y algunos microorganismos en unión con el agua presentan carga negativa, esto impide la aproximación de las mismas, por esta razón en el caso del tratamiento de aguas contaminadas con mercurio es necesario alterar la fuerza iónica mediante la adición de sales de aluminio, de hierro o de polímeros sintéticos que provoquen el fenómeno de la coagulación.

La clase de interacción entre los coagulantes químicos y los contaminantes determinan los mecanismos de coagulación. Son cuatros los mecanismos que describen la remoción de coloides o partículas:

- Comprensión de la doble capa
- Adsorción o neutralización de la carga
- Coagulación de barrido
- Puentes Inter particulares

#### Comprensión de la doble capa:

Se refiere a un modelo físico de doble capa mediante el cual se explica el fenómeno de la desestabilización de un coloide por un coagulante; la curva de atracción de fuerzas de Van der Walls es fija mientras que la de repulsión eléctrica disminuye al incrementar en la solución los iones de carga opuesta, como consecuencia, al reducir el potencial repulsivo, decrece la curva resultante de la interacción y por lo tanto, las partículas pueden acercarse suficientemente para ser desestabilizadas por la energía atractiva de Van der Waals.

Los mecanismos observables en este modelo durante la coagulación convencional con coagulantes metálicos son neutralización de cargas por adsorción y coagulación por barrido, para sales de aluminio o férricos, los mecanismos de coagulación se controlan por hidrolisis y la neutralización de carga por adsorción implica la interacción de un coagulante químico y una carga contaminante.

### Adsorción o neutralización de la carga:

En este mecanismo al agregar agua sales de aluminio o de hierro, se forman nuevas especies solubles como Al<sup>+3</sup> y Al(OH)<sup>+2</sup>, estas especies se adsorben sobre la superficie de las partículas coloidales formando complejos sobre la superficie que conduce a la desestabilización, a este mecanismo se denomina desestabilización por adsorción, debido a que la carga de las partículas coloidales se produce por la ionización de grupos hidroxilo, carboxilo, fosfato o sulfuros, los cuales pueden estar presente en la superficie de los coloides, a su vez estos grupos reaccionan con los iones metálicos de los coagulantes lo que genera la posterior precipitación (Gomez Puentes, 2005).

### Captura en un precipitado de hidróxido metálico o captura por barrido.

En este método se busca exceder el producto de solubilidad de hidróxidos metálicos como el Al(OH)<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub> en las soluciones de sales metálicas como Al<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>, produciendo de esta manera una precipitación rápida de los hidróxidos, estos, a medida que precipitan pueden atrapar las partículas coloidales (Gomez Puentes, 2005). Como ejemplo se puede referir, la sal de fierro, el producto de solubilidad del hidróxido férrico que se expresa de la siguiente manera:

$$Fe(OH)_3(s) = Fe^{+++} + 3OH^{-}$$

$$(Fe^{+++})(OH^{-})^{3} = Kps = 10^{-38}$$

donde:

(Fe<sup>+++</sup>) y (OH<sup>-</sup>) = concentración molar de iones hidróxidos y férricos en solución,

Kps = producto de solubilidad de Fe(OH)<sub>3</sub> (s) amorfo.

En consecuencia, cuanto menor sea el Kps, la precipitación será más rápida, ya que la velocidad de precipitación de un hidróxido metálico depende del grado de sobresaturación.

La coagulación mediante sales inorgánicas se produce predominantemente por medio de dos mecanismos:

- 1) La adsorción de especies hidrolíticas por el coloide, provoca la neutralización de la carga.
  - 2) La coagulación de barrido, en la que se producen las interacciones entre el coloide y el hidróxido precipitado.

Cuando se añaden soluciones de sulfato de aluminio al agua, las moléculas se disocian en  $Al^{+3} + SO_4^{-2}$ . El  $Al^{+3}$  puede combinarse con coloides cargados negativamente para neutralizar parte de la carga de la partícula coloidal.

Reacción del sulfato de aluminio

$$Al_2(SO_4)_3 + H_2 O \rightarrow Al^{+3} + SO_4^{-2}$$

Hidrolisis del ion metálico  $Al^{+3}$  evoluciona a la formación de ion soluble.

El  $Al^{+3}$  puede también combinarse con los OH- del agua para formar hidróxido de aluminio, de la siguiente manera:

El 
$$Al^{+3} + H_2O \rightarrow H_2 + Al(OH)_3$$

El hidróxido de aluminio tiene carácter coloidal, puesto que durante su reacción absorbe iones positivos en solución para formar un sol cargado positivamente, este sol neutraliza la carga de los coloides negativos y ayuda a completar la aglomeración de los coloides, finalmente como resultado de esta reacción se genera un exceso de Hidróxido de aluminio el cual precipita y se

elimina mediante los iones sulfato y otros iones negativos que presenta el agua de la siguiente manera:

$$[Al(OH)_3] + SO4^{-2} \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + sulfatos absorbidos$$

Los cationes metálicos de aluminio reaccionan al entrar en contacto con el agua y de esta manera se forman iones e hidrógeno que se mantienen libres o combinados con otros cationes.

Con el aluminio ocurren las siguientes reacciones:

$$Al^{+++} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{++} + H^+$$
  
 $Al^{+++} + 2H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + 2H^+$   
 $7Al^{+++} + 17H_2O \rightarrow Al \ 7(OH)17^{+++} + 17H^+$   
 $Al^{+++} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$ 

Estos iones se absorben por el coloide (negativo), de esta manera se neutraliza la carga de la reacción y como resultado ocurre la coagulación y precipitación.

Ante el propósito de que no se formen sustancias indeseadas, se debe distribuir de manera homogénea el sulfato de aluminio en la cantidad de agua que se desea tratar, una opción es hacerlo mediante la mezcla rápida, para disminuir el tiempo de formación sustancias que en este caso no son deseadas. Cuando se ha logrado la floculación, donde se aglomeran los coloides de manera que llegan a precipitarse, tras este proceso de aglomeración, crecen los flocs permitiendo la clarificación del agua depurada; es importante resaltar que para asegurar la efectividad del proceso se debe mantener el pH entre 5.5 y 8; algunos autores sostiene que si las aguas estas no cumple este requisito, este propósito también se puede lograr adicionando cal viva, cal apagada, carbonato de sosa, sosa cáustica. (Lopera lopez, 2019, pág. 33)

Al adicionar el Sulfato ferroso al agua residual la molécula se disocia en Fe<sup>++</sup> y SO4 <sup>2-</sup>, de esta forma el Fe<sup>++</sup> se combina con coloides cargados negativamente y neutraliza parte de la carga

eléctrica de la partícula coloidal así, el potencial zeta se reduce a un valor en que la unión de las partículas así lo permiten. El Fe<sup>++</sup> se combina también con el OH<sup>-</sup> del agua y forma el Hidróxido Ferroso. El SO4 <sup>2-</sup> reacciona con el Calcio presente en el agua, generándose una precipitación en el fondo del recipiente. El Sulfato ferroso también reacciona con el cloro residual del agua, de la siguiente manera:

$$2 \text{ FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + 3 \text{ Ca} (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{ Fe} (\text{OH})_3 + 2 \text{ CaSO}_4 \downarrow + \text{CaCl}_2 + 6 \text{ CO}_2$$

Sulfato férrico: al adicionar el Sulfato férrico al agua residual esta se disocia en iones hierro y sulfato de la siguiente manera:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2 Fe^{3+} + 3 (SO_4)^{2-}$$

Cloruro férrico: al adicionar Cloruro férrico al agua se presenta la siguiente disociación  $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^{-}$ 

Las siguientes reacciones química se plantean a continuación en la tabla N°2 con la alcalinidad del agua:

Tabla 2.

Principales reacciones químicas de los coagulantes en el agua

Coagulante	Reacción con Alcalinidad del agua
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 + 3 \ Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3 \ CaSO_4 + 2 \ Al(OH)_3 + 6 \ CO_2$
cloruro férrico	$2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ca} (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{Fe} (\text{OH})_3 + 6\text{CO}_2$
Sulfato ferroso FeSO4	$FeSO_4 + Ca (HCO_3)_2 \rightarrow Fe (OH)_2 + CaSO_4 \downarrow + 2 CO_2$

Sulfato ferroso	$2 \text{ FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + 3 \text{ Ca } (\text{HCO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{ Fe } (\text{OH})_3 + 2 \text{ CaSO}_4 \downarrow + \text{CaCl}_2 +$
Reacción con el cloro	$6\mathrm{CO}_2$

Reacciones del sulfato  $Fe_2(SO_4)_3 + 3 Ca (HCO_3)_2 \rightarrow 2 Fe (OH)_3 + 3 CaSO_4 \downarrow + 6CO_2$ férrico

Fuente: Lopera lopez, (2019)

#### Estudios realizados:

El Samrani y colaboradores (2008). Investigaron la eliminación de metales pesados por coagulación de desbordes de alcantarillado combinados con dos coagulantes comerciales, una solución de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) y un cloruro de poli aluminio (Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl - PAC). En su investigación, encontraron que se logró una excelente eliminación de metales pesados dentro de un rango estrecho de coagulante alrededor de las concentraciones óptimas del coagulante. En la figura 3 se muestra el mecanismo de acción de los coagulantes hacia los metales pesados como son el ion mercurio o el ion plata, mostrando la necesidad de condiciones específicas de coagulante y presencia de cationes bivalentes en la formación de una red de captación para remoción de dichos metales (Okuda et al., 2001).

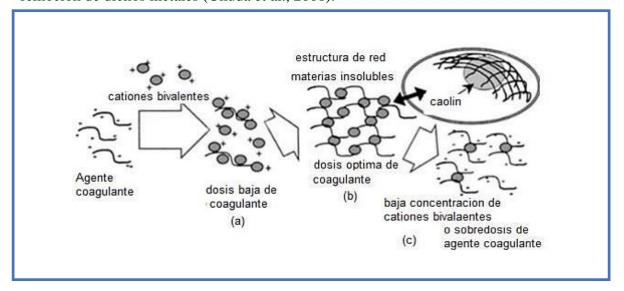


Figura 3. Representación esquemática del mecanismo de coagulación con extracto 0.1 M NaCl y posteriormente purificada con caolín

Fuente: Okuda et al., (2001).

En la figura 3(a) muestra que, si la dosis es baja de coagulante hay grandes cantidades de iones remanentes aun después de aplicar el agente coagulante y no se da la formación de la redes de retención que facilita la captación de metales pesados, en la figura 3(b) muestra la formación de la estructura de red usando dosis optimas de coagulante la cual permite la canalización y retención de estos metales pesados usando caolín como facilitador de remoción, en la figura 3(c) se muestra el efecto causado por sobresaturación del coagulante.

Flórez-Mojica et al., (2016) en la presente investigación evaluaron la eficiencia del Cloruro Férrico y Sulfato de Aluminio como agente coagulante – floculante en la remoción de materia orgánica en aguas residuales, realizando tres muestreo sobre el a fuente del rio cesar, se tuvieron en cuenta aspecto como, temperatura 25°C, pH, muestras 1 pH (7.33), muestras 2 pH (7.55), muestra 3 pH (7.54), Demanda Química de Oxígeno, M1(205.44mg/l), M2(189.3mg/l), M3(192.34mg/l), Sólidos suspendidos Totales M1(100mg/l), M2(80mg/l), M3(78.08mg/l), y Biomasa de algas, M1(2.0823μg/ml),M2(1.635μg/ml); M3(1.5805 μg/ml). Obteniendo como resultado porcentaje de remoción para el FeCl de 77.13% DQO, 91.03% SST, 96.22% de Algas y para el Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se lograron remociones de 76.36% DQO, 88.47% SST y 90.34% Algas. De este estudio se concluyó que el coagulante más en efectivo para la remoción de materia orgánica en las aguas residuales municipales fue FeCl<sub>3</sub>, y el Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> que obtuvo muy bueno resultados.

Henneberry et al.,(2011) realizaron la remoción de mercurio a través de la implementación de 3 tipos de coagulantes comerciales: sulfato férrico, cloruro férrico y cloruro de poli aluminio donde la cantidad máxima de carbón orgánico disuelto se determinó utilizando un detector de corriente de flujo demostrando que el método de coagulación, eliminó hasta un

85% de DOM de la solución. En ausencia de DOM (materia orgánica disuelta), los tres coagulantes liberaron IHg en solución, sin embargo, en presencia de DOM, los coagulantes eliminaron hasta el 97% de IHg y el 80% de MeHg. Demostrando que puede eliminar de manera eficaz las concentraciones ambientalmente relevantes de Hg disuelto.

### Remoción de mercurio por el método de electrocoagulación

Este método de remoción se basa en el principio de coagulación, en donde la formación del coagulante se hace mediante corriente eléctrica aplicada al medio líquido contaminado; de esta forma se desestabiliza las partículas contaminantes y quedan suspendidas, emulsionadas o disueltas en un medio acuoso, esto se logra por la inducción de corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de hierro y/o aluminio (Srivastava & Goyal, 2010). Este tratamiento (electrocoagulación) remueve más del 90% de la contaminación, la remoción de mercurio en agua minera, sin embargo, un factor que se debe tener en cuenta son los costos elevados (García P. et al 2014).

Según Cañizares et al., (2004), en la electrocoagulación por lo general se emplea como material anódico planchas de aluminio o acero, las cuales generan disolución de iones al aplicar una diferencia de potencial a la celda, así de obtienen:

- Hidróxidos insolubles como Al(OH)<sup>2+</sup> sobre los que quedan retenidos los contaminantes, que son fácilmente separados del agua.
- 2. Hidroxocomplejos catiónicos o aniónicos, que desestabilizan las fuerzas de repulsión electroestáticas existentes en la materia coloidal, favoreciendo el posterior proceso físico de floculación.

Mecanismo de Reacción Química:

Existen tres mecanismos de reacción química

- Oxidación del electrodo
- Generación de burbujas de gas
- Flotación y sedimentación de los flóculos

## Reacción química:

En el ánodo se presenta la siguiente reacción de oxidación

$$metal(s) \rightarrow m(aq)^{n+Especie\ ionica} + ne^-\ electrones\ perdidos$$

El metal pierde electrones por medio de corriente eléctrica

En el cátodo se presenta la siguiente reacción de reducción

 $metal(aq)^{n+Especie\ ionica} + ne^- \rightarrow m(s)\ electrones\ ganados\ por\ el\ catodo$ 

$$H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_2(s) + 2OH$$

Como ya se ha mencionado los metales más utilizados en este método son el hierro y el aluminio, por esta razón se tratarán de manera especial las reacciones que se desarrollan manteniendo electrodos de estos dos metales en la celda. En el caso particular del hierro este actúa como ánodo, se han propuesto dos mecanismos que explican la formación in situ de dos posibles coagulantes, los cuales pueden ser hidróxido ferroso Fe(OH)<sub>2</sub> o hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub>.

Tabla 3.

Reacciones presentes en la electrocoagulación

Metal	Mecanismo 1 Formación del hidróxido férrico		Mecanismo 2 Formación del hidróxido ferroso		Referentes	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo	-	
Fe	$4Fe(s) \rightarrow 4Fe+2 (ac) + 8e-$	$8H+ (ac) + 8e- \rightarrow 4H2 (g)$	Fe (s) $\rightarrow$ Fe +2	$2H_2O(1) + 2e \rightarrow H2(g) + 2OH$	García et al, (2014)	
	$4\text{Fe}+2 \text{ (ac)} + 10\text{H}_2\text{O(1)} +$		(ac) + 2e-	(ac)		
	$O2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) +$	Reacción global	Fe+2 (ac) + 2OH- (ac) $\rightarrow$			
	8H+(ac)		Fe (OH) 2 (s)	Reacción global		
		$4Fe(s) + 10H_2O(l) + O2(g)$				
		$\rightarrow$ 4Fe(OH) <sub>3</sub> (s) + 4H2 (g)		$Fe(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Fe(OH) 2(s)$		
				+ H2 (g)		
Al	$Al \rightarrow Al^{+3} + 3^{e-}$	$3H2O + 3e \rightarrow 3 H2 + 3OH$			Dimoglo et al, (2004).	
	Al $^{+3}$ (ac) + 3H <sub>2</sub> O $\rightarrow$				Nanseu et al, (2009),	
	$Al(OH)_3(s) + 3H +$				Chaturvedi (2013).	
	(ac)				Quispe Q. (2015)	
	$nAl(OH)_3 \rightarrow Aln(OH)3n$				Chaturvedi (2013)	
Mg	$Mg \to Mg^{2+} + 2e^-$	$2H_2O + 2e^- \qquad \rightarrow \qquad H_{2(g)} +$			Vasudevan et al,	
	$Mg^{2+} + H_2O \rightarrow Mg(OH)_3$	2OH→Mg(OH) <sub>3</sub> Hidróxido			(2012)	
	+ 2H <sup>+</sup>	complejo				

Fuente: elaboración propia

Estos mecanismos de reacción son aplicables para los estudios que se mencionan a continuación sobre métodos de remoción de mercurio en aguas usando electrocoagulación, teniendo en cuenta las diferentes condiciones experimentales, en consecuencia, se tienen diferencias en los porcentajes de remoción obtenidos, algunas investigaciones son descritas a continuación:

Tabla 4.

Condiciones experimentales para remover metales pesados mediante electrocoagulación

Especie	Condiciones						Ref.
-	pН	Concentración inicial	Tiempo	Temperatura °C	Método y complemento	remoción	
Cu <sup>+2</sup>	4,8	12ppm	30min	Ambiente	Después de la electroquímica, los líquidos dosificados se llevaron a floculación y sedimentación	95%	Jack et al; 2013
$Ni^{+2}$ $Pb^{+2}$ $Cd^{+2}$ $Mg$ , Fe	1,7	1ppm	0-10 min	Ambiente	Potasio clorhídrico fue adicionado para aumentar la conductividad de la solución	99,0%, 98,3% respectiva mente utilizando electrodo de hierro	Khosa et at; 2013
$\begin{array}{c} Cu^{+2} \\ Cr^{+2} \ Ni^{+2} \\ Zn^{+2} \end{array}$	9,5	93,33,57,20 ppm	45min	26	Un electrodo reactor con electrodo de acero de carbono con configuraciones monopolares (6)	>97% en todos los metales	Al shannag et at; 2015

fuente: Caviedes Rubio, (2015)

Quispe Q. (2015) evaluó la electrocoagulación para la remoción de mercurio (Hg<sup>+2</sup>) utilizando electrodos de aluminio, en un tiempo de 30 minutos, volúmenes de 20 litros de dos puntos distintos del centro poblado la Rinconada, diseñando un experimento compuesto por

variables como la densidad de corriente (J) de 3.31 y 6.61 mA\* cm<sup>-2</sup>, concentración de NaCl de 1 y 3 g/L y tiempo de electrocoagulación comprendido entre 15 y 30 minutos, el pH se mantuvo constante durante el tratamiento, para la realización de ensayos se hizo distribución por lotes en celdas con capacidad de 1 litro, previamente provisionadas con electrodos de aluminio las cuales tenían divisiones de 2 centímetros, se conectaron a una fuente de poder buscando el control de la corriente y diferencia de potencial, se procedió a retirar los electrodos dejando la celda en reposo por lapso de 30 minutos, mientras los residuos sólidos quedaban suspendidos o sedimentados; el resultado final obtenido fue el 97% y 94,93% de remoción de mercurio.

El porcentaje de remoción de mercurio se determinó mediante la siguiente expresión matemática:

Porcentaje de remoción de mercurio en aguas residuales

$$\%R = \frac{(Co - Cf)}{Co} x 100$$

Co = Concentración inicial de mercurio en agua ressidual ( $mg.l^{-1}$ )

Cf = Concentración final de mercurio en agua residual  $(mg. l^{-1})$ 

En este caso la remoción de mercurio de aguas contaminadas o residuales se realiza mediante la absorción de flóculos de aluminio o hierro formado por el mecanismo de complexación superficial, actuando como ligamento al unirse con un hidróxido de hierro o de aluminio según las siguientes reacciones químicas.

### Ecuación 1 Flóculos de Aluminio por complexación

$$Al(OH)_{3(S)} + H_{(a)}^{2+} \to (Al(OH)_3 * H^{2+})_{(S)}$$
 (1)

# Ecuación 2 Flóculos de hierro por complexación

$$Fe(OH)_{2(S)} + H_{(a)}^{2+} \to (Fe(OH)_2 * H^{2+})(S)$$
 (2)

Según Chen (2004) estos mecanismos de remoción por electrocoagulación incluyen oxidación, reducción, coagulación, absorción, adsorción, precipitación y flotación, cuando se emplean electrodos de aluminio, y se llevan a cabo las siguientes reacciones electroquímicas en el método descrito:

### Ecuación 3 En el ánodo

$$Al - 3e^- \to Al^{3+} \tag{3}$$

#### Ecuación 4 En condiciones alcalinas

$$A^{l3+} + 30^- \to Al(0)_3 \tag{4}$$

#### Ecuación 5 En condiciones acidas:

$$A^{l3+} + 3H_2O \rightarrow Al(O)_3 + 3H^+$$
 (5)

Dimoglo y colaboradores (2004), investigaron el método de electrocoagulación para la remoción de mercurio usando electrodos de aluminio con un área superficial activa de 300 cm<sup>2</sup> y determinaron que las condiciones óptimas de operación corresponden a una densidad de corriente de 1.6-6.6 mA cm<sup>-2</sup> y tiempo entre 5 y15 minutos, obteniendo como resultado remociones superiores al 90%.

Nanseu y colaboradores (2009), removieron mercurio por electrocoagulación de soluciones, cuya concentración fue 2 x 10<sup>-5</sup> M, como resultado la remoción alcanzo el 99.9% con una distancia entre electrodos de 3 cm y una densidad de corriente de 2.5 a 3.125 A\*dm<sup>-2</sup>, durante 25 minutos con electrodos de aluminio.

En este mismo propósito Vasudevan y colaboradores (2012), lograron una eficiente remoción de mercurio en aguas contaminadas mediante la electrocoagulación, utilizando aleaciones de magnesio como ánodo y hierro galvanizado como cátodo, a una densidad de corriente de 0.15 A/dm<sup>-2</sup> y pH 7.0 con remociones superiores al 90%.

García y colaboradores (2014), realizaron investigaciones en el uso de electrodos, dentro de su metodología tomaron muestras de agua contaminadas con Hg de la mina El Alacrán (departamento de Córdoba-Colombia), utilizaron celdas de acrílico de 10x10 cm con espesor de 6 mm, los electrodos utilizados en el proceso fueron hierro y aluminio de 20 x 2.3 cm con 2.5 mm de espesor y una fuente de corriente directa. Se trabajó con los pares Fe-Al y Al-Fe como ánodocátodo respectivamente a un tiempo de 12 horas. Optimizaron el resultado incluyendo el modelo de superficie respuesta con los factores: Potencial aplicado (V), Distancia entre electrodos (cm), sobre la respuesta (Eficiencia de remoción %R) de mercurio a un tiempo de 2.15 horas. De este modo reportaron distintos valores de absorción a diferentes valores de potencial empleado, los valores máximos alcanzados fueron de 99.84 % para Fe-50 V y 99.66 % para Al-30 V con consumos de electrodos de 0.359 y 0.257 g respectivamente.

Chaturvedi (2013), incluyo al proceso electrodos de aluminio como ánodos de sacrificio para la remoción de mercurio por medio de la electrocoagulación, evaluó el efecto del potencial, el pH inicial, la concentración inicial, la agitación y la concentración de electrolito. Como resultado se obtuvo una remoción máxima de mercurio igual a 98.5% en un ambiente controlado de pH igual a 4.5, un potencial de 9.0 V, una concentración inicial 50 ppm y concentración de electrolito de 1.333 g/L y agitación de 400 rpm.

#### Remoción de mercurio por el método de Intercambio iónico

En este proceso los iones en solución son transferidos a una matriz sólida que, a su vez libera iones de un tipo diferente, con la excepción de tener la misma carga, el intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente (Caviedes Rubio, Diego Ivan, Muñoz Calderón, Ramiro Adolfo et al., 2015, p. 78).

Al igual que en el proceso de coagulación, el intercambio iónico es una técnica efectiva, los intercambiadores iónicos son sustancias granulares que presentan dentro de su estructura radicales básicos o ácidos que pueden intercambiar con el analito, el cual, presenta iones negativos y positivos. Las resinas iónicas son polímeros insolubles con grupos químicos activos. Las más comunes son las que contienen grupos ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) y grupos carboxílicos (-COOH).

La ventaja principal del intercambio iónico se encuentra en la posibilidad de la recuperación del valor del metal, la selectividad, volumen inferior de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas.

Esta técnica presenta un amplio espectro en el tratamiento de residuos y una cinética envidiable (Kang et al., 2004).

Alyüz & Veli, (2009) afirman que esta técnica no es utilizada a gran escala por los altos costos que representa su manejo. A la fecha, los estudios con zeolitas han cogido gran relevancia dentro de los grupos de investigación debido a su bajo costo ya que se trata de un buen intercambiador iónico, sin embargo, los rendimientos de extracción no son comparables a las resinas sintéticas, y hasta ahora solo se encuentra a escala de laboratorio.

Como ya se ha dicho, los intercambiadores de cationes más comunes son las resinas débilmente ácidas con grupos de ácido carboxílico (-COOH) y también las resinas fuertemente ácidas con grupos de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H), los iones de hidrogeno en el grupo sulfónico o

grupo carboxílico de la resina pueden servir como iones intercambiables con cationes metálicos, en la medida que la solución o agua contaminada pasa a través de la columna de cationes, los iones metálicos se intercambian por iones hidrógeno en la resina con el siguiente proceso de intercambio iónico:

Ecuación 6 Intercambio de iones metálicos con resinas de ácido sulfónico

$$nR - SO_3H + M^{n+} \to (R - SO_{3-})nM^{n+} + nH^+$$
 (6)

Ecuación 7 Intercambio de iones metálicos con resinas de ácido carboxílico

$$nR - COOH_{+}M^{n+} \to (R - COO^{-})nM^{n+} + nH^{+}$$
 (7)

La figura 4 muestra el mecanismo de reacción en donde el complejante derivado del ácido sulfónico y el ion citrato, encapsula las moléculas del ion mercurio Hg<sup>2+</sup> liberando iones hidronio permitiendo el intercambio iónico de estos cationes y la remoción del mercurio presente en la solución.

Figura 4. Mecanismo sensibilizado por mercurio Fuente: Kim et al.,(2010)

La absorción de iones de metales pesados por las resinas de intercambio iónico se ve bastante afectada por ciertas variables como el pH, la temperatura, la concentración inicial del metal y el tiempo de contacto(Gode & Pehlivan, 2006).

La influencia de la carga iónica en la eliminación de  $Ce^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Pb^{2+}$  en sistemas acuosos fueron estudiada a través de una resina de intercambio catiónico purolite C100 por (Abo-Farha y colaboradores 2009). Donde se dieron cuenta que la secuencia de adsorción de iones metálicos se puede dar como  $Ce^{4+} > Fe^{3+} > Pb^{2+}$ .

Garcia & Lwnel, (1991). Realizaron estudios sobre la resina catiónica Dowex HGR 50-X10, la cual probó ser eficiente en la eliminación del mercurio. con concentración de reducción de 0.034 rng/lt y eficiencia de remoción del 97%. para el rango de temperatura entre 75'F° - 200 F° la capacidad de intercambio alcanzó valores entre 99.5 mgHg<sup>+2</sup>/g y 104.8 mgHg<sup>+2</sup>/g para niveles de Hg" en solución de 15 ppm, Para niveles de mercurio de 1 ppm a temperatura ambiental. Las eficiencias de remoción alcanzaron los valores de 63% como Hg (OH)2, 86.6% como Hg Br y 92.70% como HgCl.

Para analizar el proceso de intercambio iónico para la solución de HgO. Es necesario observar las siguientes reacciones:

$$HgO + H_2O \rightarrow Hg(OH)_2$$

$$Hg (OH)_2 \to Hg^{+2} + 2OH^-$$

$$Hg^22R-H\to 2H+R_2-Hg$$

Donde R representa la resina sintética sulfonada. Los factores limitantes para el proceso son las limitadas soluciones de HgO, grado de disociación de Hg (OH)<sub>2</sub> y la alta movilidad iónica del OH<sup>-</sup> (conductancia iónica de 198.6 mho). Según el criterio anterior, cuanto mayor es la difusividad iónica del ion común al sistema –Hg<sup>+2</sup> menor es la tasa de transferencia, debe esperarse reducción en la capacidad de intercambio para la solución de HgO.

Tabla 5.

Estudios Realizados en la Remoción de metales pesados método de intercambio iónico

Especie			(	Condiciones		% de	Ref.
	pН	Concentración inicial	Tiempo	Temperatura °C	Método y complemento	remoción	
Ee <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Pb <sup>+2</sup>	4,5	24-58 mg/l	4h	25°C	Resina THQSA sintetizada por reacción de exposi propil éter de tamarindo con ácido 8- hidroxiquinolina-5- sulfonico	60-90	Chachar&Singh, 2014
Cd <sup>+2</sup>	3	30 mg/l	24h	26°C	Adsorción y desorción de cd (II) con resina dooi	185,8 mg/g	Zhen,et al; 2015
Cr <sup>+2</sup> Cu <sup>+2</sup> Ni <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup> Co <sup>+2</sup>	5-6	0,5 -20 Nm	24h	26°C	Resina sintetizada en la reacción de polimetil venil éter ali anhídrido maleico con una base de schift	En un rango de 29,95- 157,25 mg/g	Ceglowski & Schroeder, 2015

Fuente: Cabiedes Rubio, Diego Iván, Muñoz Calderón, Ramiro Adolfo et al., 2015)

## Remoción de mercurio por el método de adsorción mediante carbón activado (CA):

Los carbones activados son materiales porosos con una gran área superficial interna, cualidad que los hace útiles en industrias donde se busca la separación y purificación de líquidos y gases o también la eliminación de sustancias tóxicas, entre otras (Henning & Schäfer, 1993), en la figura 5 muestra en la parte izquierda zonas de porosidad en donde se alojan los metales como el mercurio, sin embargo, se aprecia que su remoción no es total y se relacionan diferentes estrategias como la activación química o la preparación del CA a partir de procesos químicos o físicos para mejorar la capacidad de remoción de metales pesados en fuentes hídricas usando el CA.



Figura 5. Representación esquemática de la interacción entre el carbón activado y los metales a purificar en fuentes hídricas. (pay D., 2021).

# Método Bohart y Adams, adsorcion con carbón activado.

El modelo Bohart y Adams se constituye como una herramienta fundamental para la evaluación del comportamiento del CA en procesos de drenaje en minería, evidencia el uso de columnas de lecho fijo empleando CA como adsorbente es un método efectivo en la remoción del mercurio. De manera experimental se ha establecido que el punto de ruptura del CA ocurre alrededor de 20 minutos, lo que evidencia que la fase inicial del proceso de adsorción se adapta a la curva determinada teóricamente. Esta duración se incrementa levemente con el aumento de la altura del lecho con el diámetro de la columna absorbiendo una mayor cantidad en el CA, debido a que un aumento del lecho implica una mayor superficie disponible.

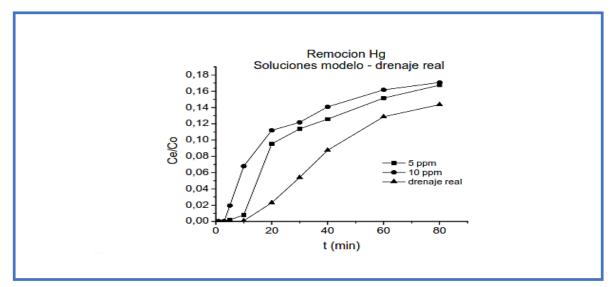


Figura 6: Curva de ruptura para la remoción de mercurio del agua de un drenaje real de minería de carbón.(Rojas et al., 2012)

Rojas et al., (2012) mediante curvas de ruptura evaluaron la capacidad de adsorción y el tiempo de servicio de un CA granular (GAC), el cual se obtuvo por carbonización y activación física de cáscara de coco (Cocos nucifera), sobre la remoción de iones mercurio (Hg<sup>2+</sup>), presente en disoluciones modelo y en aguas drenadas de minas de carbón en Guachetá (Colombia), en la

figura 6 se evidencia la curva de ruptura donde se destaca que en la sección inicial (10%) de la curva proporciona los parámetros cuantitativos (constante de velocidad de adsorción, capacidad de adsorción y altura del lecho) esto permitió de manera predictiva, diseñar y optimizar el funcionamiento de sistemas de adsorción de lecho fijo para la remoción de iones Hg<sup>2+</sup> de efluentes acuosos siendo que a los 50 min la mayor absorción por parte de la columna para todas las concentraciones del metal.

Obregón-valencia y colaboradores,<sup>17</sup> emplearon carbón activado con un grado de impregnación de 0.75 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g precursor obtenido de semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa*) en soluciones que contenían Hg. No obstante, la composición del Hg (II) en soluciones acuosas es complejo y varía de acuerdo al pH presentándose como especie dominante a un pH < 3,0, el compuesto Hg(OH)<sub>2</sub> se vuelve dominante a un pH > 5,0, en el rango de pH de 3 a 5 podemos encontrar las especies Hg(II), HgOH<sup>+</sup> y Hg(OH)<sub>2</sub>. Frente a esto se ajustaron los resultados teniendo en cuenta el de pseudo segundo orden, este indica que la etapa limitante es el proceso de sorción en vez del de difusión; la capacidad de adsorción aumento en una solución con pH 2, este hecho se atribuye se atribuye a la competencia entre los iones H<sup>+</sup> contra los Hg(II) por el mismo sitio activo del adsorbente. El CA modificado a pH 9 alcanzó una mayor capacidad de adsorción que el CA modificado a pH 3 mostrado en la figura 7

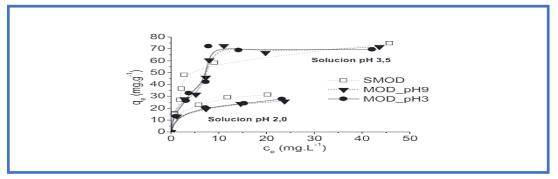


Figura 7 Isotermas de adsorción de los carbones activados modificados y sin modificar en soluciones de distinto pH.(Rojas et al., 2012).

## Remoción de mercurio por métodos no convencionales

Los métodos convencionales en si presentan algunos problemas, por ejemplo, la precipitación y el tratamiento electroquímico se consideran inefectivos en especial cuando la concentración del metal en la solución se encuentra entre 1 y 100 mg\*L-1 (Josefina & Cazón, 2012); además, el primero de ellos produce grandes cantidades de lodo que debe ser posteriormente tratado.

Entre los tratamientos físicos, el intercambio iónico y la adsorción sobre carbón activado son procesos caros costosos cuando se tratan grandes volúmenes de agua y afluentes, conteniendo metales pesados en baja concentración por lo que no pueden ser usados a gran escala.

Entre las tecnologías biológicas, se destaca la biosorción (Volesky, 2001) es un tipo de tecnología de remoción de metales y metaloides de efluentes por materiales biológicos. Grandes cantidades de metales pueden acumularse en los materiales biológicos a través de una amplia variedad de procesos dependientes o independientes del metabolismo (Vèglio y Beolchini, 1997). La biosorción comprende dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa los cuales son la bioacumulación y la bioadsorción, por su parte la bioacumulación se basa en la absorción de las especies metálicas mediante mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas. En este documento se revisaran diferentes procesos que se han considerado más eficientes como son los relacionados con la bioadsorción(Josefina & Cazón, 2012) utilizando algas como bioadsorbente.

#### Tratamientos alternativos - bioadsorción

Esta técnica comprende la eliminación de compuestos en disolución empleando diferentes tipos de biomasa muerta que actúa mediante procesos no metabólicos, el término comprende como adsorbente (fase sólida) que puede ser cualquier tipo de biomasa y como adsorbato (fase

liquida con impurezas). Donde, el prefijo "bio" limita al adsorbente a que sea de origen biológico, es decir, que la superficie de contacto con el contaminante será de una matriz biológica.

En la bioadsorción, se debe ser cuidadoso con los mecanismos en el cual la superficie del material y el contaminante interacciona, la literatura refiere que, el primer mecanismo es la fisisorción, que implica la participación de fuerzas de atracción con la superficie del adsorbente y quimisorción, que relaciona a la formación de nuevos enlaces químicos, al mirar este procedimiento de manera globalizada, se comprende que es robusto en el que se pueden dar procesos de quelación, intercambio iónico, adsorción y difusión a través de la pared celular, influidos por la especie utilizada, el origen y procesado de la biomasa y la química en disolución.

## Beneficios de las algas como Bioadsorbente en la remoción de mercurio.

Las algas al considerarse en el reino vegetal se distinguen de otros tipos por su manera de reproducción. Además, si se consideran las algas con pared celular se pueden subdividir en 3 tipos: clorófitas o algas verdes; feófitas o algas pardas y rodófitas o algas rojas. Las clorófitas, feófitas y rodófitas se componen de un esqueleto fibrilar y una matriz amorfa. la pared celular de las algas pardas se encuentra constituida principalmente por ácido algínico o alginato y una pequeña cantidad de polisacáridos sulfatados (fucoidano) mostrados en las figuras 6 y 7. Por otro lado, la pared celular de las algas verdes la constituye complejos de heteropolisacáridos y las algas rojas galactanos (agar o carreganos). Debido a que las algas rojas y verdes poseen una matriz polisacárida son los adsorbentes más prometedores en la eliminación de metales pesados.

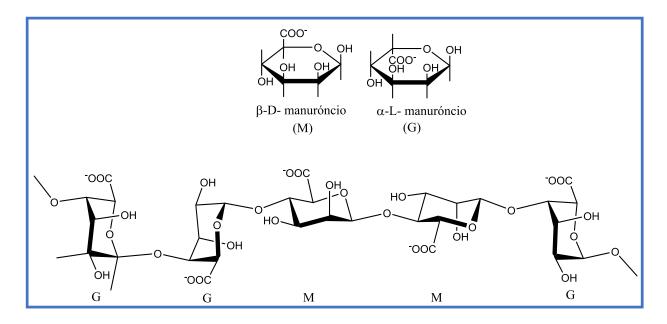


Figura 6. Estructura del alginato con sus monómeros y cadena polimérica. Fuente: Nestlé y Kimmich, (1996).

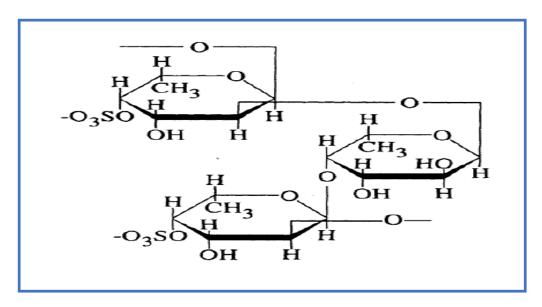


Figura 7. Cadena de ficoideo

Fuente: Kang H. et al (2015).

No obstante, hay que tener en cuenta la composición química que contiene los materiales y como deberían actuar al momento de someterlo a un experimento de bioadsorción. Las algas y

los grupos de ácidos responsables del enlace con el metal, son los grupos carboxílicos de los ácidos urónicos (gluónico, manurónico, glucurónico) y también los grupos sulfonatos.

Por su parte el grupo de los carboxílicos determinan las uniones con el metal especialmente en las algas pardas, así el ácido algínico, compuesto por ácido manurónico y ácido gulurónico, puede constituir más del 40% del peso de alga seca.

La importancia del grupo carboxílico en el proceso de adsorción se ha demostrado mediante la eliminación de cationes divalente la cual se ve afectada si se lleva a cabo una esterificación, Asimismo, estudios de interacción de metales pesados con alginatos han demostrado que mayor cantidad de ácido gulurónico la afinidad por los cationes divalentes es mayor.

El segundo grupo funcional más abundante en las algas pardas es el ácido sulfónico de los fucoidanos. Este grupo tiene un papel importante cuando el pH es bajo siendo más activo para la formación del enlace metálico. Por otro lado, estos ácidos contienen grupos hidroxilos, Sin embargo, solo son cargados negativamente cuando el pH del medio es mayor a 10 siendo menos importante para la eliminación de metales a pH bajos.

Se ha propuesto que la unión de los metales con los grupos carboxílicos se realiza con una estequiometria 2:1, es decir, por cada ion metálico se une con 2 moléculas de ácido carboxílico. En este proceso también intervienen otros monómeros de cadenas distintas, las cuales, se coordinan a través de los grupos hidroxílicos. También se ha postulado que a concentraciones bajas de calcio el enlace requiere sólo de una cadena y de la participación de grupos hidroxilo, sin embargo, a altas concentraciones el calcio forma un enlace puente entre dos cadenas y son necesarios grupos carboxílicos y ácidos gulurónicos contiguos.

Las algas pueden presentarse de forma natural o inmovilizada a través de técnicas sobre un soporte sólido. La ventaja de este tipo de biomasa es que son de fácil obtención y además

poseen características estructurales traducidas a biopolímeros que permiten fácilmente enlazarse a iones metálicos. Investigaciones han demostrado que son excelentes en la remoción de metales pesados llegando al punto de incluirla en procesos de adsorción por columna.

Como ya se ha mencionado, las algas pardas son de principal interés ya que poseen los grupos funcionales suficientes para promover la remoción de distintos iones metálicos duros o blandos a distintos valores de pH. Desde el punto de vista de bioadsorción, se encuentran dos familias: las laminares y fucales, ambas familias son abundante en la naturaleza e incluyen las algas más complejas desde el punto de vista estructural.

A la fecha, existen un gran número de trabajos de investigación sobre la biosorción de metales utilizando biomasa de algas los cuales se describen a continuación:

Rivera P, jilver. Tapia H, (2002) utilizaron algas marinas pre tratada Gretelupia doryophona (Rhodophyte), la biomasa fue tratada con solución de 0.2 M de CaCl<sub>2</sub> durante 24 horas mediante agitación constante, en un nivel de pH igual a5 usando una solución de 0.1 M de NaOH; como resultado a los 40°C la biomasa se secó, la cantidad de adsorción de la biomasa se observó entre el pH 4, pH 4,5. Para determinar la cantidad de sustancia retenida durante el proceso por una masa de adsorbente se utilizó la siguiente ecuación:

#### Ecuación 8 capacidad de adsorción

$$q(\frac{mmol}{a} = \frac{(Ci - Ceq)V}{m} \tag{8}$$

Donde Ci es la concentración inicial del adsorbato (iones de metal). Ceq es la concentración del absorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el estado en equilibrio, V es

el volumen que se ha tomado para estudiar la adsorción (ml), m es la masa del bioadsorbente seco (g), generalmente para los tratamientos de los datos experimentales para el fenómeno de bioadsorción se utiliza las ecuaciones de freudlich y langmuir, expresada en las siguientes ecuaciones.

Ecuación 9 freudlich

$$q = KC^{1}/_{2} \tag{9}$$

La ecuación de langmuir para el caso de la bioadsorción de iones de metales pesados se expresa con la siguiente ecuación:

## Ecuación 10 langmuir

$$\frac{q}{qemax} = \frac{bCeq}{1 + bCeq} \tag{10}$$

Donde q<sub>max</sub> representa la máxima cantidad de adsorbato retenido por 1 g de bioadsorbente; q es la cantidad de adsorbato retenido en dependencia de la concentración inicial y la temperatura, c<sub>eq</sub> es la concentración del absorbato cuando el sistema de adsorción, alcanza el estado de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

Ajjabi y colaboradores (2009) estudiaron la biosorción de Cu<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> utilizando la macroalga verde marina seca *Chaetomorpha linum* donde se dieron cuenta que es importante tener en cuenta el tamaño de partícula, el pH y la concentración inicial del metal ya que afectan considerablemente la absorción del metal por las algas secas, llegando a concentraciones máximas de biosorción de 1.46 y 1.97 mmol/g para Cu<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup>.

Respectivamente, Pavasant y colaboradores(2006) estudiaron la biosorción de Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> a través de la macroalga verde marina seca *Caulerpa lentillifera* donde la adsorción de los iones metálicos alcanzó rápidamente el equilibrio en un rango de 10 a 20 min. Las isotermas de Langmuir sugieren que la adsorción ocurre en una sola capa.

El-Sikaily y colaboradores(2007) idearon la biosorción del Cr<sup>+6</sup> por medio del alga *Ulva Lactuca* logrando ordenes cinéticos de segundo orden a pH muy bajos. El carbón activado desarrollado a partir de la biomasa exhibió una alta capacidad de biosorción logrando que el proceso de adsorción se controlara mediante la difusión de la película a concentraciones muy bajas del adsorbato.

Cameselle, C.Sánchez,(2016) estudiaron la bioadsorción del mercurio sobre 12 tipos de materiales sólidos donde las biomasas compuestas por las algas *Ulva rígida y Cystoseira* nodicaulis mostraron los mejores resultados con un 96.5% y 94.5% respectivamente en un rango de pH 3-6.

Rezaee et al., (2006) estudiaron la remoción de mercurio a través de la familia *Spirogyra* donde la mayor remoción del metal se dio en un rango de 20-40 min.

Entre los estudios mencionados la Ulva rígida tiene el mayor porcentaje de remoción reportado, la metodología usada fue:

La biomasa de Ulva Rígida se tomó como bioadsorbente, la cual tiene capacidad potencial de adsorción de contaminantes, además se utilizó carbón activo como adsorbente físico de referencia para establecer la capacidad de adsorción. El material de la Ulva Rígida, se molió y posteriormente se pasó por un tamiz de luz 2 mm, obteniéndose diferentes fracciones; enseguida, los materiales fueron lavados con agua destilada y se dejaron secar al ambiente durante 7 días, cubiertos de radiaciones solares, una parte de la biomasa de algas fue pre tratada con una disolución de HCl 0,1 M durante 2 horas en una relación 1g biomasa: 50 ml de disolución ácida.

Una vez terminado el proceso anterior, la biomasa fue lavada con agua des ionizada y nuevamente se dejó secar a temperatura ambiente durante siete días más, entre cada experimento, los materiales sólidos se secaron en una estufa durante 24 horas, a temperatura constante de 60°C con el fin de no causar dolor o cambios significativos en la estructura. También se agregó HgCl<sub>2</sub> químicamente en estado puro a modo de preparación de las disoluciones de Hg<sup>2+</sup> en un rango de concentraciones entre 14 y 108 mg/L. El pH de las disoluciones se ajustó con NaOH y HCl 0.1 M en cada uno de los experimentos según fue necesario.

Para los experimentos de adsorción se puso en contacto 100 mg del adsorbente y 50 mL de disolución de cloruro de mercurio (HgCl<sub>2</sub>) con una concentración entre 14 y 108 mg/L, al pH seleccionado para cada experimento; la mezcla adsorbente-adsorbato se introdujo en un envase cilíndrico de plástico polipropileno cerrado, con un volumen útil de 100 mL, y la mezcla se agitó a 105 rpm durante 72 h a 20±1°C. La suspensión adsorbente-adsorbato se separó por centrifugación a 1000 rpm durante 5 minutos y en el sobrenadante se determinó el pH y la concentración de Hg<sup>2+</sup> mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío.

La cinética de adsorción se determinó mediante la realización de experimentos diversos, de la siguiente manera, se tomaron 12 muestras de 100 µL cada uno con intervalos de tiempo diferentes (entre 0 y 72 h.), el volumen de las muestras fue pequeño por lo que no alcanzo a perturbar el comportamiento del sistema ni tampoco ocasionó la pérdida de precisión en el análisis de la concentración de Hg<sup>2+</sup>. La concentración de mercurio en agua y la relación sólidolíquido (adsorbente-adsorbato) usadas en los experimentos, se seleccionaron para:

- a) Que la relación sólido-líquido sea manejable durante los ensayos (laboratorio controlado).
  - b) Que la amplia concentración de mercurio en el agua sea barrida.

- c) Comprobar que la adsorción de Hg es efectiva incluso a concentraciones bajas.
- d) Demostrar en qué medida una cantidad relativamente pequeña de adsorbente tiene la capacidad de tratar una cantidad relativamente alta de efluente con Hg.

Por ello se realizará a continuación un análisis detallado de este procedimiento con relación a la cinética química involucrada y las condiciones específicas del tratamiento empleado.

Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la adsorción de  $Hg^{2+}$  en carbón activo y Ulva rígida.

Tabla 6.

Isotermas de adsorción

Set de Experimentos	100 miligramos Adsorbente	Concentración Hg <sup>2+</sup>	pH Inicial
	Carbón Activado, Ulva Rígida (100mg)	39,4 mg/L (50 mL)	pH natural de la disolución de HgCl <sub>2</sub> pH = 4,2
Influencia del pH	Carbón Activado, Ulva Rígida (100mg)	39,1 mg/L	pH = 2, 3, 4, 5 y 6
Influencia de la relación adsorbente/adsorbato	Carbón Activado, Ulva Rígida 10,20,30,50,70,90 y 100mg	14,0 mg/L 63,6 mg/L 108, mg/L	pH = 4,7 - 5,1
Cinética de Adsorción	Carbón Activado en mg	96.1mg/L (50mL)	pH = 5,1

La tabla 6 muestra la adsorción de mercurio en carbón activo y Ulva rígida para diferentes cantidades de adsorbente y 3 niveles de concentración de mercurio: 14, 63,6 y 108 mg/L, para el caso del carbón activado, la fracción de mercurio adsorbido aumenta hasta una dosis de 50 mg (para un volumen de disolución de mercurio de 50 mL) a partir de este porcentaje permanece más o menos constante en un 90 – 97%. De intervalo de adsorción.

A diferencia de los anteriores métodos, el alga U. rígida alcanza los valores más altos de adsorción a dosis de adsorbentes superiores a 70 mg, alcanzando la máxima adsorción, entre 80 – 99%, a la dosis de 100 mg, la biomasa del alga ensayada ha mostrado una buena capacidad de adsorción de mercurio, aunque ligeramente inferior a la adsorción en carbón activo; de cualquier modo este porcentaje se puede compensar con un aumento de la dosis de adsorbente; esto esta relacionado con que, para una concentración inicial constante de la especie metálica, la cantidad de sitios activos involucrados en la captura de iones es mayor al incrementar la dosis de adsorbente, favoreciendo, en consecuencia, la adsorción.

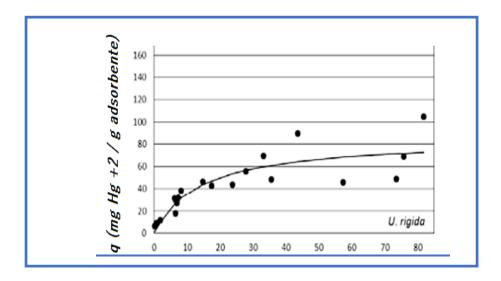


Figura 8 Isoterma de Langmuir concentración de Hg2+ usando Alga Ulva Rígida como bioadsorbente

Fuente: Cameselle, C.Sánchez, (2016)

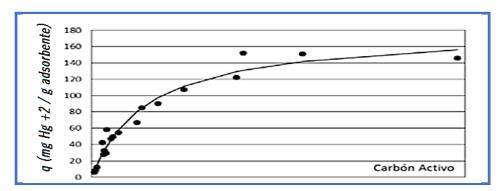


Figura 9 Isoterma de Langmuir de la concentración de Hg+2 usando Carbón Activado como bioadsorbente de referencia

Fuente: Cameselle, C.Sánchez, (2016)

Los resultados experimentales de adsorción de mercurio en carbón activo de U. rígida fueron ajustados a las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich según se indica en las ecuaciones 9 y 10. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 9 y confirman que la isoterma de Langmuir representa el comportamiento de adsorción del mercurio  $Hg^{2+}$  en carbón activo y en la biomasa *Ulva rígida*.

Tabla 7.

Resultados de ajuste isotermas de Langmuir y Freundlich ulva rígida y carbón activado

Modelos	Parámetros	Adsorción		
		Carbón Activado	Ulva rígida	
Langmuir	R2	0,96	0,67	
	qmax (mg/g)	180.32	85,12	
	b (L/mg)	0.09	0.07	
Freundlich	R2	0.891	0.68	
	K (mg/L)	27.0	14.06	
	N	2.28	2.56	
Temkin	R2	0.931	0.517	
	A (mg/g)	1.30	2.28	
	D (L/mg)	73,52	189.16	
Langmuir-Freundlich	R2	0.960	0.649	
	qmax (mg/g)	186.16	114.91	
	B (L/mg)	0.08	0.03	
	n	1.05	1.46	

# Bioadsorción del mercurio usando Moringa oleífera.

Oviedo S y colaboradores (2017) estos autores trataron de evaluar la capacidad de remoción de mercurio, mediante procesos de bioadsorción, con el uso de vainas secas de la especie arbórea *Moringa oleífera*, el centro de investigación CORPOICA Nataima recolecto estas vainas, se procedió a secar, moler y tamizar hasta lograr un grosos igual a 1 mm, se caracterizaron por Espectrofotometría Ultravioleta Visible, una vez obtenido el polvo de *Moringa oleífera* se realizaron diversos ensayos en donde el potencial de las vainas de moringa para la remoción de mercurio en diferentes condiciones de pH, biomasa (5, 10 y 15g), concentración de

metal (97 ppm), con tiempos de contacto (20, 60 y 100 min) y volumen de solución (1 L); para la medición de la concentración de metal residual se hizo por espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Como resultado se demostró que este biomaterial contiene taninos, que a su vez están compuestos por grupos polihidroxi-polifenol (ver figura 9), adecuados para la retención de iones metálicos. La eliminación óptima de iones de Hg se puede lograr a pH 7.

Figura 10. Núcleo común para la formación de taninos. Fuente: propia

Para desarrollar este proceso Oviedo S. y colaboradores establecieron la temperatura del laboratorio de la universidad de Cundinamarca, seccional Girardot la cual está a los 28 °C, a continuación se pesaron 5, 10 y 15 g de vainas de Moringa oleífera, estas fueron expuestas a la solución de cloruro de mercurio (HgCl2) sin modificar su pH el cual estuvo entre 6 y 7, para determinar los porcentajes de adsorción de las vainas de Moringa oleífera a tres tiempo establecidos por esta investigación de (20, 60 y 100 min), lo anterior en la intención de establecer el tiempo óptimo de remoción con las condiciones de pH y temperatura ya establecidas. Como resultado del proceso se identificó que la Moringa oleífera contiene 1,5 mg de taninos como lo confirma el análisis fitoquímico de espectrofotometría ultravioleta-visible realizado a las vainas

en esta investigación, los porcentajes de remoción encontrados en esta investigación se reportan en la tabla 8.

Tabla 8.

Porcentaje de Remoción de iones de Hg+2 en cada tratamiento con Moringa oleífera

Tratamientos	C.I (ppm)	C.F (ppm)	% Remoción
T 0/0	97	97	0
T 5/20	97	75	23
T 5/60	97	58	40
T 5/100	97	52	46
T 10/20	97	70	28
T 10/60	97	55	43
T 10/100	97	52	46
T 15/20	97	73	25
T 15/60	97	52	46
T 15/100	97	50	48

Convenciones: T: Tratamientos; C.I: Concentración Inicial; C.F: Concentración Final.

Fuente: (Oviedo, 2017)

En la tabla 8, se aprecia como máximo porcentaje de remoción el 48% del mercurio expuesto, mostrando la deficiencia en el método, sin embargo, es un aporte significativo para buscar futuras relaciones de pH o una activación química previa para modificar la eficiencia del método.

Algunos métodos como el descrito por reyes y colaboradores (2006), en donde combinan métodos convencionales y no convencionales para el mejoramiento de las capacidades adsortivas del CA, ellos combinaron la técnica de remoción tradicional adsorción con la técnica no convencional biosorción.

# Remoción de metales pesados (mercurio) con carbón activado como soporte de biomasa

Reyes et al., (2006), afirman que el uso de biomasa en suspensión tiene algunas desventajas, como la separación final del efluente y la biomasa, como el diseño de reactores para la remoción de metales pesados mediante efluentes líquidos debe considerar un contacto óptimo entre los metales pesados y la biomasa con finalidad de lograr una mayor eficiencia de remoción, frente a esto los autores propusieron como material de soporte el carbón activado de esta manera se evita que el biosorbente sea removido del reactor en la corriente de salida y al mismo tiempo se obtiene una mayor estabilidad mecánica disminuyendo los esfuerzos de corte que podrían dañar la estructura del microrganismo activador de la biomasa, lo cual afecta su eficiencia de remoción.

Todo esto aprovechando la alta capacidad para fijar compuestos orgánicos del CA, además de la ventaja ya mencionada como es el bajo costo teniendo en cuenta que es subproducto de la producción de aceite a partir de coco, oliva y procesamiento de la caña de azúcar (producto representativo de Colombia) por mencionar solo algunos productos agrícolas. El mecanismo de acción de la biomasa inmovilizada en CA activado químicamente modificado se ilustra en la figura 11.

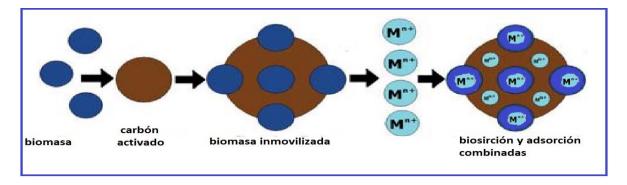


Figura 11. Adsorción de metales sobre soportes de carbón activado modificados biológicamente. (Reyes et al., 2006)

En la figura 11 se aprecia que el CA inmoviliza la biomasa luego la mezcla CA- biomasa es usada para la remoción de metales pesados aumentando la eficiencia de los métodos si actuaran por separado.

En la investigación de Reyes y colaboradores (2006) se reportaron diferentes capacidades de absorción de metales pesados para combinaciones de biomasa y soportes mostrados en la tabla 9.

Tabla 9.

Capacidades de absorción de metales pesados para biomasa con diferentes materiales como soporte. BM: biomasa CA: Carbón activado

dos
de adsorción de
modelo de
, 85 mg de metal
le adsorción del
el, fue de 164,5,
M
orbida fue de 8,5
/ gC partiendo
inicial de 10 mg
C
I) 26,4 mg/g y
jorada al
carbón
de adsorción de
ninuyo al
rganismo.

Fuente: (Reyes et al., 2006)

# Cabello humano como agente de remoción de mercurio (2+) y otros iones metálicos.

Eliminación de fenoles, aldehídos, tintes y contaminantes de metales pesados del agua. El cabello humano absorbe varios productos químicos de las soluciones acuosas. Los experimentos

muestran que el cabello humano puede absorber contaminantes orgánicos como formaldehído y fenol, y metales pesados como mercurio (Hg), cobre (Cu), cadmio (Cd) y plata (Ag) de una solución acuosa.

La capacidad de absorción de metales se puede mejorar al pre tratar el cabello con un álcali. El cabello humano en polvo tiene una buena capacidad de absorción de iones Ni (II) y Cr (VI) a pH ácidos, y el cabello humano parcialmente quemado muestra una absorción selectiva de mercurio (Hg <sup>2+</sup>) y iones de plata (Ag <sup>+</sup>) sobre cobalto (Co<sup>2+</sup>), cobre (Cu<sup>2+</sup>) y hierro (Fe <sup>3+</sup>).(Gupta, 2014).

El cabello humano también se ha utilizado como biosorbente para la eliminación de diferentes iones metálicos (Tan et al. 1985). La absorción de iones metálicos por estos materiales se atribuyó a sus constituyentes que contienen grupos funcionales tales como carboxilo, hidroxilo, fosfato y amina que actúan como aglutinantes para estos iones.

A continuación, se realizará una clasificación de los componentes químicos estudiados como principales bioadsorbentes, analizando su abundancia, costo y eficiencia de remoción:

En esta sección se discutirá materiales que contienen dentro de su estructura elevadas concentraciones de lignina donde se destacan los helechos, hojas de arbusto, árboles, musgos entre otros. Los cuales, lo hacen prometedores como Bioadsorbentes e implícitamente en el tratamiento de aguas.

## Uso de la lignina como bioadsorbente para la eliminación de mercurio:

Por definición, la lignina es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. La cual, contiene dentro de su estructura poli fenoles que se encuentran en gran parte en la pared celular de las plantas y se forma sintéticamente a través de la polimerización enzimática de tres monómeros: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico (figura 14). Es

una macromolécula con una diversidad estructural interesante la cual comprende distintos grupos funcionales y diferentes puntos para enlazarse químicamente. La función principal de la lignina es consolidar las fibras de celulosa en las plantas.

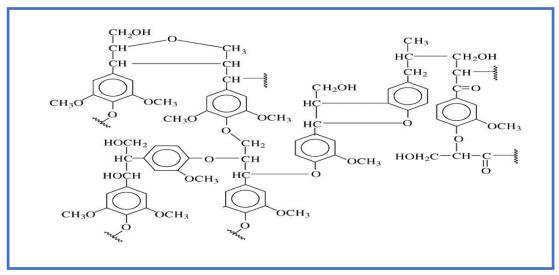


Figura 12 Estructura de la lignina Fuente: propia

La gran cantidad de poli fenoles en su estructura y grupos funcionales como aldehídos, cetonas e hidróxidos entre otros. Hacen de la lignina un gran bioadsorbente. Sin embargo, es complicado definir su estructura puesto que la lignina presenta variaciones en su composición química dependiendo de donde se haya extraído.

A la fecha, se han encontrado estudios de bioadsorción aplicados a metales de cobre, plomo, cadmio entre otros metales. También, como colorantes y compuestos orgánicos que comprenden pesticidas, fenoles, surfactantes. Por otro lado, se han centrado también en estudios de materiales lignocelulósico, siendo complicado relacionar la capacidad de adsorción entre la lignina y la celulosa presente en el material.

Koch et al.,(2006), a través de las soluciones acuosas individuales que contienen las sales metálicas de distintos metales entre ellos el mercurio (II) se analizaron antes y después del paso a

través de la columna de adsorción utilizando la longitud de onda característica de cada metal. Las sales metálicas se introdujeron en la columna como soluciones  $1 \times 10^{-3}$ M. Por medio del método ICP-AES descrito en una anterior publicación.

Jitao et al., (2012), realizaron el estudio de adsorción de mercurio (II) a través de isotermas donde, la influencia del pH sobre la adsorción de Hg (II) se examinó ajustando el pH de 2.0 a 6.5 en un sistema que contenía 0.25 mmol/L de HgCl<sub>2</sub> y 2g/L de lignina. Se observó que el mercurio se enlaza sobre la superficie de lignina donde contiene estructuralmente ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos y ácidos fenólicos.

#### Taninos como bioadsorbente en la remoción de mercurio

El tanino es un biopolímero natural, abundante y sobre todo económico, el cual, proviene de materiales como la corteza del café, de un árbol o el té. Este tipo de estructuras poseen propiedades de adsorción debido a la presencia de grupos poli fenólicos y polihidroxílicos (figura 13).

$$R_2$$
 $R_3$ 
 $OH$ 
 $OH$ 
 $OH$ 

Figura 13. Estructura de un Tanino Fuente: Olivas-Aguirrez, & Medrano, (2015)

Los taninos pueden clasificarse en dos grandes grupos: los hidrolizables y los condensados. Los hidrolizables contienen glucosa u otros alcoholes poli hídricos esterificados

con ácido gálico (galo taninos) o ácido hexahidroxidifénico (elagitaninos). El hidrolisis ácido de este grupo de taninos logra la separación a sus monómeros de bajo peso molecular. Por otro lado, los taninos condensados están compuestos de flavolanos o polímeros de flavan-3-oles (catequinas) o flavan-3,4-dioles (leucoantocianidinas) a comparación de los hidrolizables, los condensados tienen un amplio rango de peso molecular que va de 500 a más de 20.000 y tienen la capacidad de reaccionar con aldehídos para generar materiales poliméricos.

Figura 14. Taninos hidrolizables (imagen A) y Taninos condensados (imagen B)(Das et al., 2020)

Los taninos condensados actúan como coagulantes siendo útil para el tratamiento de aguas residuales.

Bello y colaboradores(Bello et al., 2020), estudiaron el tanino extraído de la corteza de *Picea abies* mostrando una mayor eficiencia de coagulación en comparación con los taninos de quebracho.

Hobbes y colaboradores (Hobbes, 2008), demostraron que los productos comerciales a base de taninos están disponibles en el mercado y se utilizan para erradicar la materia coloidal en suspensión como la arcilla y la materia orgánica. La capacidad quelante del tanino es importante para eliminar los iones metálicos, es decir, Cr, Hg, Ni, Zn o Cd de las aguas residuales.

Combs y colaboradores (Combs, 2016), generaron criogel de *A. mearnsii* obtenido de la extracción del tanino de A. mearnsii con formaldehído en medio alcalino, el cual, se utiliza como absorbente de metales pesados. Este absorbente catiónico también se utiliza para la eliminación de metales entre ellos el Hg.

## Utilización de quitosano y quitina en la bioadsorción de mercurio.

El quitosano es un polímero natural obtenido por la parcial des acetilación de la quitina, es uno de los biopolímeros más comunes sobre la tierra. Estos se pueden encontrar en las conchas de crustáceos como el cangrejo y el camarón. Generalmente, su estudio ha estado enfocado dentro de la ingeniera de tejidos proporcionando propiedades como la biocompatibilidad, la no toxicidad y la biodegrabilidad.

En la última década se han desarrollado significativamente estudios en el área medio ambiental con aplicabilidad en la remoción de metales pesados incluyendo el mercurio. Debido a que el quitosano presenta sitios de anclaje (pares de electrones libres) el cual, se puede anclar el metal pesado. En este sentido, el sitio activo que prefieren para la captación del metal pesado son los grupos hidroxílicos y aminos siendo este último el grupo más reactivo que los grupos acetamida presentes en la quitina. La principal desventaja de este tipo de bioadsorbente que presenta es su solubilidad en soluciones acuosas y su baja porosidad.

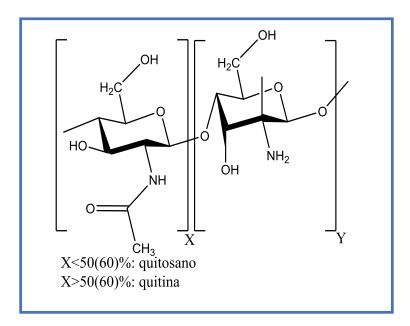


Figura 15. Formulas estructurales de la quitina y el quitosano

Zhang et al., (2009), idearon una forma de captación de mercurio elemental en fase gaseosa modificando el quitosano usando un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. Donde la modificación de quitosano con iodo demostró gran absorción de mercurio elemental que los modificados con bromo siendo el CTS-I-S-412 el de mayor eficiencia.

Zheng y colaboradores(Zeng et al., 2019), desarrollaron un material entre el biopolímero quitosano y la arcilla (HPFC/MT-S) a través de la reacción de reticulación. Desarrollando su debida caracterización y evaluación como un adsorbente rentable, potencial y alternativo para la eliminación de mercurio (II) (figura 16), los estudios cinéticos revelaron que la quimisorción está involucrada en el proceso de adsorción en comparación a sus monómeros por separado.



Figura 16. Biopolímero de quitosano y arcilla

.

## Otros materiales de bajo costo que se utilizan en la remoción de mercurio

Además, de los explicado anteriormente existen productos agrícolas que permiten desempeñarse como matriz biológica. Entre ellos se encuentran las cascarillas de arroz y el residuo de café.

## Cascarillas de arroz

Los métodos bilógicos como los microorganismos entre ellos las algas, levaduras y bacterias requieren grandes áreas para su ejecución y se ven limitados por variaciones ambientales. Por lo anterior, se ha buscado nuevas metodologías que permitan minimizar el costo e impacto ambiental con el objetivo de reducir las concentraciones de los diferentes iones metálicos en los afluentes(Ahmaruzzaman, 2011). Se muestran algunos de los adsorbentes utilizados en estudios de bioadsorción.

Tabla 10.

Algunos Bioadsorbentes agrícolas

Bibliografía	
(ali, 2013)	
(bhatnagar et al., 2010)	
(yasemin & zeki, 2007)	

Adicionalmente, las cascarillas de arroz se encuentran con propiedades fisicoquímicas únicas y de muy buen interés en la comunidad científica como la gran área superficial de 270 m²/g y el 90% de óxido de silicio, el cual, le permiten a la cascarilla de arroz interactuar con el ion metálico para su remoción debido a su tamaño fino y alta reactividad.

Según la FAO en el 2015 se produjo aproximadamente 491 millones de toneladas de arroz en el mundo, de las cuales, la cascarilla de arroz representa entre el 20 y 25% por lo que se estima una cantidad de 123 millones de toneladas. Estas son cantidades que se deben de tener en cuenta por la cantidad de desechos sin una remediación ambiental significativa. No obstante, la cascarilla de arroz ha tenido usos dentro de la industria como la producción de silicatos(Ahumada & Rodríguez-Páez, 2006), biocombustibles(Alvarez et al., 2014) y producción de cemento puzolánico.

Kurtis & Rodrigues, (2003). Sin embargo, donde ha tenido un gran impacto es en el uso de este material como bioadsorbente en procesos de remoción. La cascarilla de arroz la compone en su mayoría celulosa al ser un tejido vegetal. Además, se puede encontrar lignina, D-xilosa y

pequeñas cantidades de D-galactosa. Su análisis composicional la podemos ver en la siguiente tabla según Doria y colaboradores.

Tabla 11.

Análisis composicional de la cascarilla de arroz

Análisis Composicional	% Abundancia	%Promedio Reportado
Celulosa	60.12	41.20
hemicelulosa	11.19	21.00
Lignina	6.66	22.40
Cenizas	15.90	17.40

Otro estudio similar por (Bansal et al., 2009) encontraron que al variar los parámetros anteriormente discutidos significativamente como la cantidad de adsorbente (0.20 g/100mL), pH entre 2 y 7 y dejando constante el tamaño de partícula con un tratamiento de la cascarilla de arroz con formaldehido al 1 %, el porcentaje de remoción disminuye a un 70%.

# Efectividad de los métodos convencionales y no convencionales en la remoción de mercurio

En este capítulo se mostrará una evaluación de los porcentajes de remoción de mercurio en disoluciones acuosas y los métodos utilizados para determinar la eficacia de cada bioadsorbente, para ello se iniciará revisando los bioadsorbentes usados en la remoción de mercurio complementarios a los estudiados en el capítulo anterior y haciendo un análisis comparativo de sus eficiencias y sus rendimientos de remoción. Se inicia haciendo una revisión de las ventajas y desventajas de los métodos convencionales y la comparación con el método de biosorción.

Tabla 12.

Ventajas de los métodos convencionales

Método	Ventajas
precipitación:	- Simplicidad de operación.
coagulación	- Alto nivel de eliminación de metales pesados.
y otros métodos similares	- Bajo costo de operación
electro-	- Requiere equipos relativamente simples en cuanto a manipulación.
coagulación	- Remueve partículas coloidales pequeñas.
	- No usa agentes químicos adicionales.
	- Los procesos electrolíticos en la celda son controlados sin dispositivos adicionales
intercambio	- Es posible la eliminación de metales a bajas concentraciones.
iónico	- Presenta alta selectividad hacia diversos metales pesados.
	- Es posible la recuperación de los metales por electrolisis
Osmosis	- Altos niveles de remoción.
	- Es un proceso fácilmente automatizable.
inversa y membranas.	- No hay cambio en la composición química de las aguas residuales.
memoranas.	- Recuperación de metales pesados.
Biosorción	
	- Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de mercurio.
	- Fácil de operar.
	- Permite la fijación de mercurio en presencia de cationes.
	- La recuperación de metales pesados es posible con tratamiento posterior.
	- El adsorbente puede ser regenerado o retirado a disposición, los estudios con algas,
	plantas maleza, cascarilla de arroz y otros subproductos de procesos industriales o de fácil adquisición pueden aprovecharse

Tabla 13.

Desventajas de los diferentes métodos para la remoción de metales

Método	Desventajas		
precipitación:	- La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento.		
coagulación	No es selectivo hacia el mercurio.		
y otros métodos	- Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del		
similares	efluente.		
	- Generación de lodos con alto costo de tratamiento		
electro-coagulación	- Los electrodos se disuelven en la corriente residual como resultado de la		
	oxidación y necesitan ser reemplazados regularmente.		
	- El uso de electricidad es costoso en la generalidad de las situaciones.		
	- Las películas impermeables de óxidos que se forman en el cátodo conducen		
	a la pérdida de eficiencia en la unidad.		
	- El hidróxido gelatinoso puede solubilizarse y generar lodos de difícil		
	remoción si se acumulan sin control		
intercambio iónico	- La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido		
	a que pueden saturar la resina de intercambio.		
	- La competencia entre metales pesados con otros cationes.		
	- Las resinas no presentan robustez ante cambios de pH.		
	- La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los		
	materiales en suspensión		
	- Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH.		
	- Tiempo de vida reducido frente a soluciones corrosivas.		
Osmosis inversa y	- Requiere altas presiones para su funcionamiento.		
membranas.	- Las membranas en general son de alto costo.		
	- Es necesario separar las partículas insolubles para evitar la saturación de la		
	membrana		
Biosorción	- Los costos de sustitución del adsorbente pueden ser altos dependiendo de la		
	composición de este.		
	- La capacidad de adsorción es altamente dependiente del control del pH.		
	- Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes del tratamiento		

Tabla 14.

Porcentaje Remoción de mercurio en los métodos convencionales

Método	Porcentaje de remoción	Referente
coagulación	77%	Flórez-Mojica et al., (2016)
coagulación	85%	Henneberry et al.,(2011)
electro- coagulación	97 %	Quispe Q. (2015)
electro- coagulación	90 %	Dimoglo y colaboradores (2004)
intercambio iónico	97%	García & Lwnel, (1991)
Carbón activado	75%	(cristina, 2016)

Tabla 15.

Ventajas destacables del método de biosorción en comparación con los métodos convencionales

Método	létodo Ventajas	
Bioadsorción	- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.	
	- Alta capacidad para acumular el ion mercurio de manera eficaz y rápida	
	- Capacidad de tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido	
	la velocidad del proceso llevado.	
	- Alta selectividad para iones pesados como cadmio, cromo y mercurio	
	- Reducción en el volumen de los residuos nocivos en el proceso.	
	- Bajo costo.	
	- Actúa en general bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímica	
	incluyendo temperatura, pH y presencia de otros iones.	

Estas ventajas son nombradas en diversos estudios con relación al uso de la biosorción con diferentes tipos de biomasa como son la *moringa oleífera*, algas pardas y rojas, cascarilla de arroz, bagazo de caña, cascara de coco y hasta aserrín. En cada caso se destaca su selectividad

hacia el mercurio y otros metales pesados, así como también el bajo costo de obtención de estas biomasas.

En la tabla 16 podemos analizar los porcentajes de remoción de cada uno de los bioadsorbentes

Tabla 16.

Porcentajes de remoción de los Bioadsorbentes

Biosorbente	Condiciones Máxima	Porcentaje De	Fuente
	De Remoción	Remoción	
algas Ulva rígida y	pH 3 y 6	06 50/ x 0/ 50/	(Rezaee et al., 2006)
Cystoseira nodicaulis	respectivamente	96.5% y 94.5%	
especie arbórea Moringa	15 g de moringa	48%	(Oviedo, 2017)
oleífera	oleífera, 100 minutos		
	en solución y Ph		
Cascarilla de arroz	HCl 1 N y llevada a	90%	(Feng et al., 2004)
	cenizas a 700°C		
Lignina procesos	Aumenta con el	90%	(Lv et al., 2012)
adsortivos	aumento del pH en el		
	rango de 2,0 a 6,0.		
Taninos (criogel de A.	Formaldehido en	No reporta**	(Combs, 2016)
Mearnsii)	medio alcalino.		
Biopolímero de	reacción de	No reporta**	(Zang et al. 2010)
quitosano y quitina	reticulación		(Zeng et al., 2019)

<sup>\*\*</sup> no reportan porcentajes, estudian su viabilidad adsortiva y características.

No obstante, una herramienta importante en los procesos industriales en la remoción de mercurio han sido los métodos convencionales. En general, estos métodos son muy laboriosos,

consumen mucho tiempo y requieren procesos robustos en la preparación de muestras. Además, no permiten la remoción en su totalidad que se depositan en los diferentes lodos cargados. En la actualidad hay diversas tecnologías, que se ocupan de este tipo de desechos tóxicos, entre ellas se destaca la precipitación, ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico y electrodiálisis; las cuales a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías no les permite ser accesibles para pequeñas y medianas empresas, como resultado de esto la industria y sectores productivos que trabaja con metales pesados a pesar de que hay alternativas siguen generando descargas acuosas con metales altamente contaminantes.

Esto ha llevado a seguir buscando y experimentando con nuevas tecnologías de remoción de metales, de manera que reemplacen de forma más eficiente y económica, los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales; en este documento se ha mencionado algunas de las alternativas más promisorias, las cuales, comprenden en parte a los desechos orgánicos producidos en la industria agrícola.

Ante la fijación de metales pesados en la bioadsorción se sugieren algunos mecanismos mediante los cuales se explica la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente. Así, puede ocurrir vía:

- Complejación o quelación: en este caso los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos se unen al metal.
- Adsorción física: aquí están incluidos los fenómenos relacionados con las fuerzas de Van der Waals, en este caso la biosorción es rápida y reversible.
- Intercambio iónico: este proceso es rápido y reversible; se caracteriza porque los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa.

 Precipitación: este mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

Así mismo, se encontró que las biomasas lignocelulósicas modificadas presentan la mayor cantidad de remoción de los iones metálicos estudiados anteriormente, ejemplo de ello son las cáscaras de arroz modificadas con ácido sulfúrico con una absorción aproximadamente de 348.6 mg/g. También existe la misma tendencia cuando se habla de metales del grupo 12 ya que poseen la misma química como por ejemplo el cadmio el cual presenta la mayor remoción con bioadsorbentes a base de cascaras de arroz modificada llegando a una absorción de 73.96 mg/g.

Por otro lado, si se comparan las biomasas sin modificación alguna, como por ejemplo la madera de papaya con una cantidad de 70.8 mg por gramo de adsorbente, la que mayor remoción presenta para el mercurio, y las hojas de níspero con 48.78 mg/g para el cadmio. En el capítulo anterior, se discutió que la ecuación cinética de pseudo-segundo orden describe la mayor parte de la cinética de los procesos de adsorción de las distintas biomasas, ya que los datos experimentales se ajustan a esta ecuación permitiendo hallar los porcentajes de remoción o concentración para cada proceso.

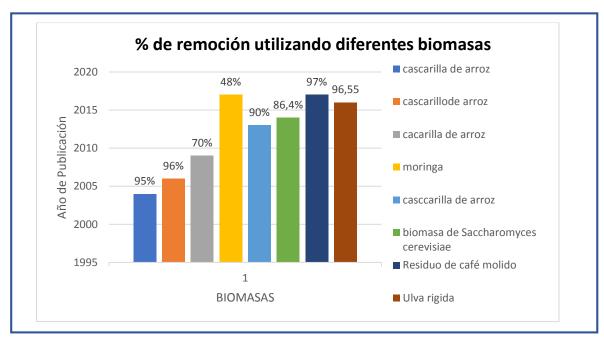


Figura 17.% de remoción de mercurio utilizando diferentes biomasas por año de publicación Fuente: propia

A través de la base de datos *Science Direct*, se investigó las diferentes biomasas que se utilizó en la remoción con los distintos metales presentes en los afluentes. En la figura 18 y 19 se presenta la relación entre la cantidad de artículos y el año de publicación para el cadmio y mercurio respectivamente.

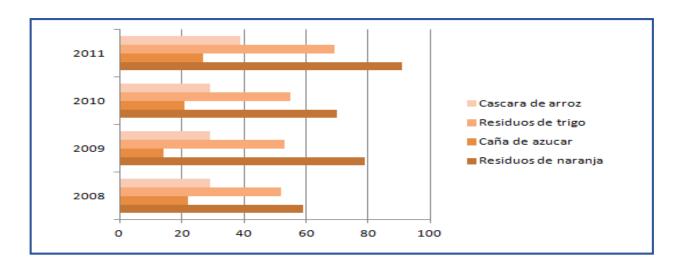


Figura 18. Artículos publicados sobre la adsorción de Cadmio con diferentes biomasas (Cantidad de artículos / año de publicación)

Fuente: Tomado de (Tejada Tovar, villabona, & Ruiz, 2012)

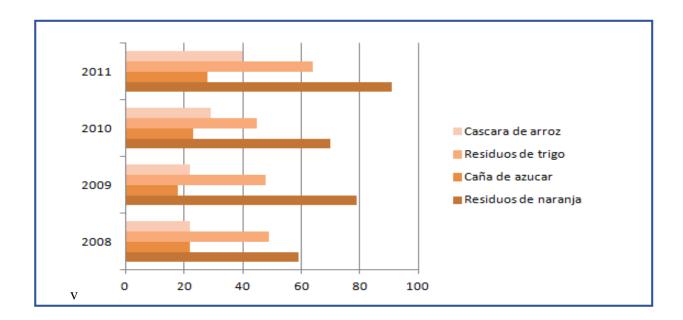


Figura 19. Artículos publicados sobre la adsorción de mercurio con diferentes biomasas (Cantidad de artículos / año de publicación).

Fuente: Tomado de (Tejada Tovar, villabona, & Ruiz, 2012)

Adicionalmente, se puede observar que se buscó la relación entre el tipo del método usado con el año de publicación. Los resultados arrojados por estas variables fueron clasificados entre el

año 2008 y 2011, con el fin de determinar la tendencia investigativa para la remoción de metales como se muestra en la figura 20.

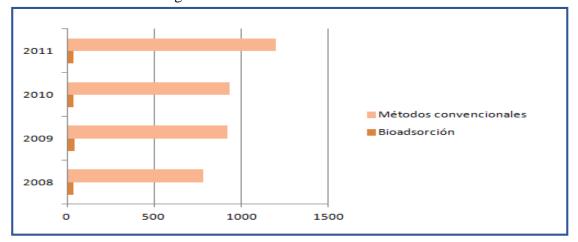


Figura 20. Comparación métodos convencionales y bioadsorción para remoción de metales pesados (cantidad de artículos / año de publicación).

Fuente: Tomado de (Tejada Tovar, villabona, & Ruiz, 2012)

De la elaboración de este documento se llega a muchas conclusiones, la principal es que las investigaciones sobre la utilización de biomasas residuales vegetales (algas y otras plantas) para remover metales pesados es amplia en el ambiro científico, incluso supera los estudios sobre la utilización de los métodos convencionales (Intercambio iónico, precipitación química y Osmosis inversa); hecho que lleva a pensar en las tendencias a la utilización de bioadsorbentes naturales como método para remover los iones metálicos, del mismo modo para el tratamiento del cadmio y el plomo.

Como residuos más usados para la remoción de partículas contaminantes están los residuos de naranja y de trigo, los cuales muestran una tendencia creciente en nuevas investigaciones y su eso.

Es importante resalta que a pesar de que en la actualidad variedad de biosorbentes de bajo costo, el carbón activo y las resinas de intercambio iónico continúan siendo los principales sorbentes de metales en la actualidad, se puede decir que esto se debe a las propiedades

extractoras y su alta capacidad de regeneración. En cuanto a costos elevado y accesibles, el precio en el mercado de Estados Unidos de carbón activado es de 20-22 \$/kg, pero puedo variar según la calidad y las resinas de intercambio de 13-30 \$/kg, en contraste, los biosorbentes son materiales, entre 0,03-15 \$/kg según el material, lo que facilita su uso industrial.

## **Conclusiones**

Dentro de las conclusiones a las que se ha llegado se encuentra que la contaminación por metales pesados en aguas residuales es un problema de salud internacional, el cual afecta y seguirá afectando si no se toman las medidas necesarias al ser humano y a todos los seres vivos que habitan el planeta; por lo cual es importante tanto desde el ámbito científico adelantar estudio como desde las industrias y los gobiernos establecer y acatar normas que propendan el uso de tratamientos que buscan la remoción de los elementos contaminantes del agua y de este modo cumplir con las regulaciones ambientales exigidas.

Aquí es importante resaltar que, si bien existe diferentes métodos y tratamientos para la remoción de metales pesados, hay unos más indicados teniendo en cuenta la el origen de la contaminación, la cantidad, el entorno y los recursos, por lo que se debe de considerar que la aplicabilidad depende más allá del resultado deseado, de las ventajas y limitaciones inherentes a cada método, en este orden de ideas los métodos convencionales tiene la capacidad de eliminar los metales pesados, su amplio uso se debe a la simplicidad operativa y bajo costo; sin embargo, se debe tomar en cuenta que también existen tratamientos no convencionales, capaces de obtener los mismos resultados con impactos controlados en el ambiente y costos económicos razonables.

Dentro de los metales más contaminantes del ambiente y el agua debido a su alta carga toxica están el mercurio, cromo, níquel, cadmio y plomo, en el presente documento se estudian las generalidades de la adsorción como proceso alternativo para la remoción de contaminantes en solución y las biomasas comúnmente usadas en estos procesos, también se mencionan algunas variaciones a los métodos tradicionales las cuales fueron hechas en laboratorio bajo el método científico con el objetivo de mejorar la eficiencia de adsorción de las mismas; de este modo se concluye que el uso de la adsorción en la remoción de contaminantes en solución acuosa mediante el uso de biomasa residual es aplicable en los proceso de descontaminación y como

beneficio adicional su aplicación evita problemas subsecuentes como la generación de lodos químicos, y promueven el uso alternativo de materiales considerados como desechos (cascar de naranja), a esta conclusión se agrega que factores como el tamaño de partícula, el pH de la solución, la temperatura y la concentración del metal influyen de manera directa en el proceso y en el resultado final.

Por otro lado resientes investigaciones sobre los métodos de adsorción de iones de metales pesados en aguas residuales, realizadas a nivel mundial, destacan la capacidad de adsorción que tiene diferentes biomasas residuales como las cortezas de árboles (pirul), las cascara de alimentos como el tamarindo, plátano (Musa paradisiaca), limón (Cítricos limonum), naranja (Cítricos sinensis), hoja de maíz, quitosano, cáscara de maní, desechos de tallo de uva el quitosano, entre otros; como también las algas, hongos y levaduras.

En esta revisión también se incluye el análisis de la problemática ambiental producida por los altos índices de contaminación de efluentes industriales por la presencia de iones de mercurio; además, se plantea la bioadsorción como un método alternativo para la remoción de estos iones y el uso de materiales lignocelulósicos como posibles materiales adsorbentes. De este modo la bioadsorción se constituye como una alternativa de tratamiento de aguas residuales eficiente, de bajo costo y fácil mantenimiento en comparación con los tratamientos de recuperación tradicionales.

Se agrega que los mecanismos para la captación de los iones metálicos, es muy variado y está sujeto al metal del cual se desea descontaminar y del tipo de material bioadsorbente a evaluar, en la mayoría de casos los bioadsorbentes pueden ser materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomasas residuales y productos agroindustriales; el proceso de

bioadsorción realizado con biomasas que aún están vivas aprovechando todos sus compuestos, por lo que es importante ser cuidados con las proporciones, temperatura y pH ya que así como tienen la capacidad de limpiar aguas contaminadas también pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de la biomasa. Por situaciones como la anterior, en casos particulares el uso de biomasa no viva, se ha convertido en el principal tema de investigación para los científicos, siendo estas de fácil acceso, bajo costo y con gran capacidad de adsorción. Además, sus propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas, incrementando los sitios activos de sorción.

Otros estudios han resaltado diferentes técnicas para la recuperación de ecosistemas que han sido afectados por el vertimiento de mercurio y otros metales pesados; entre ellos se puede destacar el utilizado con carbón granular como elemento descontaminante bajo la técnica fisicoquímica.

## Referencias

- Abo-Farha, S. A., Abdel-Aal, A. Y., Ashour, I. A., & Garamon, S. E. (2009). Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. Journal of Hazardous Materials, 169(1–3), 190–194. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.086.
- Advances in Colloid and Interface Science, 160(1–2), 1–15. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.011
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (1999). ATSDR Resumen de Salud Pública: Mercurio. División de Toxicología y Ciencias de La Salud, 8. www.atsdr.cdc.gov/es
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Advances in Colloid and Interface Science, 166(1–2), 36–59. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005
- Ahumada, L. M., & Rodríguez-Páez, J. E. (2006). Uso del SiO2 obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. Revista Acad. Coloma. Cien, 30(117), 581–594
- Ajjabi, L. C., & Chouba, L. (2009). Biosorption of Cu2+ and Zn2+ from aqueous solutions by dried marine green macroalga Chaetomorpha linum. Journal of Environmental Management, 90(11), 3485–3489. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.001
- Ali, N. A. (2013). Removal of heavy metals from drainage waters using sugar cane bagasse. Egy J Aquac, 3(4), 39–53
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2014). Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. Fuel, 128, 162–169. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074

- Alyüz, B., & Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, 167(1–3), 482–488. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006
- Avila Carreras, N., & Bovi Mitre, M. (2018). Bioaccesibilidad de arsénico y cálculos de ingestas en dietas consumidas por una población endémica de Taco Pozo. Comparación entre las ingestas infantiles y adultas. Rev. Toxicol, 1(2018), 11–17
- Bachand, S. M., Kraus, T. E. C., Stern, D., Liang, Y. L., Horwath, W. R., & Bachand, P. A. M. (2019).

  Aluminum- and iron-based coagulation for in-situ removal of dissolved organic carbon,
  disinfection byproducts, mercury and other constituents from agricultural d
- Bansal, M., Garg, U., Singh, D., & Garg, V. K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. Journal of Hazardous Materials, 162(1), 312–320. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 4(4), 361–377. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- Bello, A., Virtanen, V., Salminen, J. P., & Leiviskä, T. (2020). Aminomethylation of spruce tannins and their application as coagulants for water clarification. Separation and Purification Technology, 242(December 2019), 116765. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2
- Bhatnagar, A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2010). Coconut-based biosorbents for water treatment-A review of the recent literature. Advances in Colloid and Interface Science, 160(1–2), 1–15. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.011

- Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N., & Gupta, A. (2004). Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. Bioresource Technology, 91(3), 305–307. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00204-9
- Blesa, M. A., & Castro, G. D. (2015). Historia Natural y Cultural Del Mercurio
- Casais Caamaño, E. (n.d.). Desarrollo de cultivos de "Ulva" (Ulvales, Chlorophyta) como biofiltro en sistemas de AMTI
- Ccolqque, E. (2019). Contaminación Minera en el Área Sur-Medio del Perú por la Minería del Oro a Pequeña Escala. Articulos Universitarios, 1–67
- Chang, Q., & Wang, G. (2007). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals.

  Chemical Engineering Science, 62(17), 4636–4643. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.05.002
- Chiarle, S., Ratto, M., & Rovatti, M. (2000). Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. Water Research, 34(11), 2971–2978. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00044-0
- Combs, C. A. (2016). Tannins: Biochemistry. Food Sources and Nutritional Properties
- Daniel, E., Toriz, R., Jesús, F. De, Córdova, C., Química, I., & Químicas, F. D. C. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. IX(31), 59–64
- Das, A. K., Islam, M. N., Faruk, M. O., Ashaduzzaman, M., & Dungani, R. (2020). Review on tannins:

  Extraction processes, applications and possibilities. South African Journal of Botany, 135, 58–70.

  https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008

- El Samrani, A. G., Lartiges, B. S., & Villiéras, F. (2008). Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. Water Research, 42(4–5), 951–960. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.009
- El-Sikaily, A., Nemr, A. El, Khaled, A., & Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga Ulva lactuca and its activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 148(1–2), 216–228. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.146
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S., & Shoya, M. (2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science, 278(1), 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.030
- Gaioli, Marisa, Amoedo, D., & González, D. (2012). Impacto del mercurio sobre la salud humana y el ambiente. Archivos Argentinos de Pediatría, 110(3), 259–264. https://doi.org/10.1590/S0325-00752012000300017
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2006). Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100:

  The effect of pH, time, metal concentration and temperature. Journal of Hazardous Materials,

  136(2), 330–337. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.021
- Gupta, A. (2014). Human Hair "Waste" and Its Utilization: Gaps and Possibilities. Journal of Waste Management, 2014, 1–17. https://doi.org/10.1155/2014/498018
- Henneberry, Y. K., Kraus, T. E. C., Fleck, J. A., Krabbenhoft, D. P., Bachand, P. M., & Horwath, W. R. (2011). Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts. Science of

- Henning, K. D., & Schäfer, S. (1993). Impregnated activated carbon for environmental protection. Gas Separation and Purification, 7(4), 235–240. https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80023-P
- Herrera, D., María, G., Anaguano, A. H., & Suarez, D. G. (2011). Cascarilla de arroz material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi). Gestión y Ambiente, 14(1), 73–84
- Hobbs, T. J. (2008). Review of wood products, tannins and exotic species for lower rainfall regions of southern Australia. FloraSearch 1c. Joint Venture Agroforestry Program (JVAP) and the Future Farm Industries CRC RIRDC, Canberra
- Josefina, I., & Cazón, P. (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas
- Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., & Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co2+, Ni2+, and Cr3+ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater.
  Chemosphere, 56(2), 141–147. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.004
- Kim, Y. R., Mahajan, R. K., Kim, J. S., & Kim, H. (2010). Highly sensitive gold nanoparticle-based colorimetric sensing of mercury(II) through simple ligand exchange reaction in aqueous Media.

  ACS Applied Materials and Interfaces, 2(1), 292–295. https://doi.org/1
- Koch, H. F., Roundhill, D. M., Koch, H. F., & Roundhill, D. M. (2006). Separation Science and Technology removal of mercury (ii) nitrate and other heavy metal ions from aqueous solution by a thiomethylated lignin material and other heavy metal ions from aqueous
- Kurtis, K. E., & Rodrigues, F. A. (2003). Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft X-ray microscopy. Cement and Concrete Research, 33(4), 509–515. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00995-X

- Lv, J., Luo, L., Zhang, J., Christie, P., & Zhang, S. (2012). Adsorption of mercury on lignin: Combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. Environmental Pollution, 162, 255–261. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.11.012
- Meena, A., Mishra, G.K., Rai, P.K., Chitra, R., Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 122, 161–170
- Monteagudo, F. (2001). Evaluación de la contaminación por mercurio en población de mineros artesanales de oro de la comunidad de Santa Filomena-Ayacucho-Perú durante el periodo de agosto 2000-septiembre 200. Environmental Health Perspectives, 112(3), 324–330
- Obregón-valencia, D., & Acostaa, I. (2020). Remoción De Mercurio Empleando Carbón Activado

  Removal Of Mercury Using Activated Carbon Prepared From Aguaje (Mauritia flexuosa). Rev

  Soc Quim Peru, 86(1), 70–87
- Observatorio pacífico y territorio-OPT, & Coordinación Regional del Pacífico Colombiano- CRPC.

  (2018). Impactos de la minería en el pacífico colombiano. https://pacificocolombia.org/informe-impactos-de-la-mineria-en-el-pacífico-colombiano
- Olivero-Verbel, J., Young-Castro, F., & Caballero-Gallardo, K. (2014). Contaminación por mercurio en aire del distrito minero de San Martín de Loba en el departamento de Bolívar, Colombia. Revista Internacional de Contaminacion Ambiental, 30(1), 7–13
- Oviedo, stefania; villalba erika. (2017). moringa-Bioadsorción Del Mercurio En Agua Tratada

- Paredes, J. Y M. E. J. (N.D.). Paredes, J. Y Millán E. Jc. (2018) Riesgos químicos..Condiciones de salud por exposición a sustancias químicas. Ediciones de la U. Bogotá. Retrieved November 19, 2020, from https://scholar.google.es/scholar?hl=es&as\_sdt=0%2C5&q=PARE
- Pastrana Muñoz, Jhonny Marcelo., & Mora Alvarez, N. (2017). Evaluación De La Capacidad De Adsorción Del Residuo De Café Molido En La Remoción De Mercurio (Ii) En Matrices Acuosas. In Universidad De Nariño Facultad De Ciencias Exactas Y Naturales Programas De Quí
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., & Marhaba, T. F. (2006). Biosorption of Cu2+, Cd2+, Pb2+, and Zn2+ using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera. Bioresource Technology, 97(18), 2321–2329. https://doi
- Pinzón, C. P., Andrés, C., & Gomez, F. (2018). Impacto del mercurio en los ecosistemas colombianos y las técnicas aplicables para su biorremediación. In hemeroteca.unad.edu.co. http://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/workpaper/article/view/2774
- Quispe Q., K. K. (2015). Electrocoagulación en la Remoción de Mercurio de las Aguas Residuales en el Centro Poblado la Rinconada-Puno
- Reyes Toriz, E. D.; Cerino Córdova, F. de J.; Suárez Herrera, M. A. Remoción de Metales Pesados Con Carbón Activado Como Soporte de Biomasa. ingenierias 2006, IX (31), 59–64.
- Rezaee, A., Ramavandi, B., Ganati, F., Ansari, M., & Solimanian, A. (2006). Biosorption of mercury by biomass of filamentous algae Spirogyra species. Journal of Biological Sciences, 6(4), 695–700. https://doi.org/10.3923/jbs.2006.695.700

- Rocha, L. S., Lopes, C. B., Duarte, A. C., & Pereira, E. (2013). A cost-effective and eco-friendly treatment technology to remove realistic levels of mercury by means of the unmodified rice husk. E3S Web of Conferences, 1, 1–4. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201
- Rocha-Román, L., Olivero-Verbel, J., & Caballero-Gallardo, K. R. (2018). Impacto de la minería del oro asociado con la contaminación por mercurio en suelo superficial de san martín de loba, sur de bolívar (Colombia). Revista Internacional de Contaminacion Ambient
- Rodríguez, Y., Rios, C., Salinas, L., & Vargas, L. (2012). Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial, 10(1), 146–156
- Rojas, H. A., Guerrero, D. C., Vásquez, O. Y., & Valencia, J. S. (2012). Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. Informacion Tecnologica, 23(3), 21–32. https://doi.org/10.4067/S0
- Sánchez, J.Cameselle, C. (2017). Biosorción de mercurio (Hg2+) usando materiales solidos residuales como adsorbentes. Afinidad, 74(577), 18–25
- Sataloff, R. T., Johns, M. M., & Kost, K. M. (n.d.). Quimica inorganica ambental
- Sepúlveda, L., Agudelo, L., & Arenga, Á. (2006). El mercurio, sus implicaciones en la salud y en el ambiente. Revista Luna Azul, 1, 1–9
- Srivastava, S., & Goyal, P. (2010). Novel biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater. Springer Science & Business Media

- Vasudevan S., Lakshmi J. and Sozhan G. (2012). Optimization of electrocoagulation process for the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water. Environmental Science Pollutant Research, 19, 2734-2744
- Vèglio, F, Beolchini, F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy, 44, 301-316
- Wang, L.K., Chen J.P., Hung Y., Shammas N.K., (2009), Heavy Metals in the Environment. CRS Press

  Taylor & Francis, Boca Raton
- Weinberg, J., & P. (2007). Introducción a La Contaminación Las Ong. Annual Review of Plant Biology, 42(1), 35
- Yarto Ramirez, Mario. Gavilan Garcia, Arturo Y Castro Diaz, J. (2004). La contaminación por mercurio en México. Gaceta Ecológica, 21–34
- Yasemin, B., & Zeki, T. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption.

  Journal of Environmental Sciences, 19(2), 160–166
- Zeng, H., Wang, L., Zhang, D., Wang, F., Sharma, V. K., & Wang, C. (2019). Amido-functionalized carboxymethyl chitosan/montmorillonite composite for highly efficient and cost-effective mercury removal from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Scienc
- Zhang, A., Xiang, J., Sun, L., Hu, S., Li, P., Shi, J., Fu, P., & Su, S. (2009). Preparation, characterization, and application of modified chitosan sorbents for elemental mercury removal. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48(10), 4980–4989.