



**Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería en Medioambiente
Ingeniería Ambiental**

**Evaluación del desempeño de una columna de biosorción, en base a
residuos de cuesco de almendra, para la remoción de ion férrico a
diferentes condiciones de operación**

Trabajo de Titulación para optar al Título de Ingeniero Ambiental

AUTOR: Daniela Andrea Alhambra Maldonado

PROFESOR GUÍA: Dr. Ociel Cofré Carvajal

Valparaíso, Chile

2017

Resumen

En el presente trabajo se estudió la biosorción de Fe(III) a través de la utilización de residuos de cuesco de almendra bajo un sistema de flujo continuo. Por una parte, el hierro se encuentra presente en una gran variedad de efluentes como por ejemplo el lixiviado de relleno sanitario, el cual ocasiona problemas a los sistemas de tratamiento como también en los sistemas de conducción de este. Por otro lado, con la finalidad de revalorizar el residuo proveniente de actividades productivas en Chile, se tomó la decisión de validar la capacidad de biosorción del cuesco de almendra bajo diferentes condiciones de operación. Para ello, en una primera etapa se caracterizó el residuo de cuesco de almendra en base a sus características físicas y químicas, y para los experimentos de biosorción en flujo continuo se seleccionaron las condiciones de operación más adecuadas como el tamaño de partícula ($< 2 \text{ mm}$), pH (2,5), altura del lecho (10 cm), caudal de alimentación (4 mLmin^{-1}), concentración inicial ($100 - 300 \text{ mgL}^{-1}$) y temperatura ($10 - 30^\circ\text{C}$). Se aplicó la metodología de superficie de respuesta utilizando un diseño central compuesto de dos factores para determinar la influencia de la concentración inicial y la temperatura en la eficiencia de remoción de Fe(III). Los resultados experimentales arrojaron que el modelo que mejor describe esta relación es el que involucra a las dos variables independientes y su interacción (con un $p < 0,05$) del cual se desprende que a medida que la concentración inicial disminuye (menor a 100 mgL^{-1}) es mejor utilizar temperaturas por sobre los 30°C , caso contrario al utilizar un rango mayor de concentración inicial a temperaturas bajo los 15°C se obtiene una eficiencia de remoción más estable, por lo que si se quiere llevar a un escalamiento a nivel industrial sería más recomendable trabajar a temperatura ambiente.

Índice de Contenidos

1. Introducción.....	1
2. Problema.....	5
3. Objetivos.....	6
3.1 Objetivo General.....	6
3.2 Objetivos Específicos	6
4. Revisión Bibliográfica.....	7
4.1 Alternativas de Tratamiento de Lixiviado de Relleno Sanitario	7
4.1.1 Transferencia de Lixiviados	10
4.1.2 Procesos Biológicos	12
4.1.3 Procesos Físicos y Químicos	15
4.2 Biosorción	24
4.2.1 Mecanismos de la biosorción	26
4.2.2 Naturaleza y caracterización de los adsorbentes.....	28
4.2.3 Tipo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato.....	30
4.2.4 Factores que influyen en la biosorción	33
4.2.5 Modelos matemáticos aplicados al proceso de biosorción	36
4.3 Cuesco de almendra como potencial biosorbente de metales pesados	40
4.3.1 Producción y exportación de almendra en Chile	41
4.3.2 Usos actuales del cuesco de almendra.....	42
5. Metodología	44
5.1 Caracterización del cuesco de almendra	44
5.2 Selección de condiciones de operación.....	44
5.3 Metodología Experimental.....	45
5.3.1 Residuo de cuesco de almendra.....	45

5.3.2 Construcción de la columna de relleno	46
5.3.3 Preparación de la solución de Fe ⁺³	47
5.3.4 Ajuste de pH	47
5.3.5 Ensayo exploratorio en flujo discontinuo.....	48
5.3.6 Montaje de los equipos para los experimentos de biosorción en flujo continuo	49
5.3.7 Diseño de experimentos: Metodología de Superficie de Respuesta	52
5.3.8 Recolección y preparación de las muestras	55
5.4 Metodología Analítica	56
5.4.1 Medición de pH	56
5.4.2 Análisis de las muestras.....	56
5.4.3 Eficiencia de remoción del adsorbato	58
6. Resultados	59
6.1 Caracterización del residuo de cuesco de almendra.....	59
6.1.1 Caracterización Física	59
6.1.2 Caracterización Química.....	60
6.2 Selección de las condiciones de operación	62
6.2.1 Parámetros constantes.....	62
6.2.2 Parámetros a evaluar	69
6.3 Ensayos Experimentales en flujo discontinuo	71
6.4 Experimentos de biosorción en flujo continuo	72
6.4.1 Dominio Experimental.....	72
6.4.2 Matriz de Diseño de Experimentos	72
6.4.3 Datos obtenidos del análisis de las muestras.....	73
6.4.4 Análisis estadístico de los datos	75
7. Discusión.....	79
8. Conclusiones.....	81

9. Referencias	82
Anexos	95
Anexo 1. Análisis de Varianza (ANOVA) de los Modelos Matemáticos descartados	95

Índice de Tablas

Tabla 1-1. Clasificación y características de los lixiviados acorde a la edad del relleno sanitario (Cortés, 2014).	2
Tabla 1-2. Biomosas utilizadas para la biosorción de metales pesados.....	3
Tabla 4-1. Características de los tipos de tratamiento aerobio más utilizados. (Bódalo <i>et al.</i> , 2007a; Liu, 2013).	13
Tabla 4-2. Eliminación de distintos parámetros del lixiviado por ósmosis inversa, nanofiltración y ultrafiltración (Bódalo <i>et al.</i> , 2007c).	21
Tabla 5-1. Dimensiones del set de tamices.	46
Tabla 5-2. Condiciones de operación para los ensayos exploratorios en flujo discontinuo.	48
Tabla 5-3. Matriz experimental con variables codificadas para el Diseño Central Compuesto utilizando dos factores ($\alpha = 1,414$).	54
Tabla 5-4. Factores de dilución utilizados en los análisis de las muestras.....	55
Tabla 6-1. Propiedades físicas del cuesco de almendra.	59
Tabla 6-2. Clasificación del tipo de poro de acuerdo a su tamaño (modificado de IUPAC, 1972).....	60
Tabla 6-3. Análisis elemental del cuesco de almendra según diversos autores.	60
Tabla 6-4. Grupos funcionales presentes en el cuesco de almendra.....	61
Tabla 6-5. Condiciones operaciones para las pruebas realizadas con diferente tamaño de partícula.....	63
Tabla 6-6. Condiciones de operación utilizadas por diferentes autores.....	68
Tabla 6-7. Concentraciones de Hierro presentes en Lixiviados de Rellenos Sanitarios en Chile.	69
Tabla 6-8. Rango de valores para las condiciones de operación influyentes en el proceso de biosorción.	70
Tabla 6-9. Resultados obtenidos de los ensayos experimentales en flujo discontinuo.....	71
Tabla 6-10. Factores y Dominio Experimental.....	72
Tabla 6-11. Matriz de diseño de experimentos.....	73
Tabla 6-12. Resultados del análisis de las muestras al tiempo 0 y 60 minutos.	74

Tabla 6-13. Porcentaje de remoción de Fe^{+3} durante un periodo de 60 minutos.	75
Tabla 10-1. Análisis de Varianza para los modelos propuestos.	95

Índice de Figuras

Figura 4-1. Evolución de la generación del gas y la composición del lixiviado en el relleno sanitario (Tchobanoglous, 1994).....	7
Figura 4-2. Clasificación de los tratamientos de lixiviado de relleno sanitario.....	9
Figura 4-3. Comparación de los rangos de filtración (<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i> , 2007).....	21
Figura 4-4. Columna de adsorción con carbón activo granular (Bódalo <i>et al.</i> , 2007a).....	23
Figura 4-5. Diferencia entre adsorbente y adsorbato.....	24
Figura 4-6. Esquema del proceso de biosorción (Adaptado de Martín, 2008).....	26
Figura 4-7. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción (Martín, 2008).....	27
Figura 4-8. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos en discontinuo (Dionisio, 2012).....	30
Figura 4-9. Esquema de una columna de lecho fijo con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene la especie a remover (Doran, 2013).....	31
Figura 4-10. Fruto del almendro. (a) Fruto sin madurar. (b) Fruto maduro. (c) Anatomía del fruto.....	40
Figura 4-11. Cuesco (o cáscara) del fruto del almendro.....	41
Figura 4-12. Exportaciones chilenas de almendras sin cáscara del 2009 al 2014 (Adaptado de ODEPA, 2014).....	42
Figura 5-1. Composición física y química del residuo de cuesco de almendra.....	44
Figura 5-2. Parámetros involucrados en el proceso de biosorción en flujo continuo.....	45
Figura 5-3. Columna de relleno construida a partir de tubos de cultivo cuyas dimensiones son 20 cm de largo y 1,8 cm de diámetro interno.....	47
Figura 5-4. Columna envuelta en manguera de acuario.....	49
Figura 5-5. Conexiones entre el recipiente de almacenamiento, la bomba peristáltica y la columna de relleno.....	50
Figura 5-6. Esquema del montaje de equipos para los experimentos, donde el pH-metro sólo se utilizó para el ajuste del pH de la solución de Fe ⁺³	51
Figura 5-7. Diseño Central Compuesto para k=2 (Montgomery, 2004).....	53

Figura 5-8. Etapas de la aplicación del diseño experimental utilizando MSR.	54
Figura 5-9. Equipos y suministros utilizados en ICP-AES.	57
Figura 6-1. Tamaños de partículas obtenidos del tamizado de los cuescos de almendra. ...	62
Figura 6-2. Prueba A. (a) Agua sobre los 4,5 cm de la altura del lecho. (b) Colapso de la columna.	64
Figura 6-3. Prueba B, tamaño de partícula de 2 mm.	64
Figura 6-4. Diagrama de zona de predominancia de la especie química Fe(III) en solución acuosa. (◆) Fe ⁺³ ; (○) Fe(OH ₃ (s)); (◇) FeOH ⁺² ; (■) Fe(OH) ₂ ⁺ (Lugo <i>et al.</i> , 2012).	66
Figura 6-5. Precipitación de hidróxido de hierro (III) en solución acuosa a un pH superior a 5.	66
Figura 6-6. Gráfico de temperatura promedio mensual en la ciudad de Valparaíso, Chile durante los años 2015-2016 (Clima Temps, 2016).	70
Figura 6-7. Análisis de Varianza para el modelo ajustado considerando las dos variables principales y su interacción.	76
Figura 6-8. Gráfico de Probabilidad Normal de los Residuos.	77
Figura 6-9. Gráfico de Residuos versus Orden de datos.	77
Figura 6-10. Gráfico de contorno para R en función de la Concentración Inicial y la Temperatura.	78
Figura 6-11. Gráfico de superficie para R en función de la Concentración Inicial y la Temperatura.	78

1. Introducción

La generación de residuos, así como su disposición final, constituyen uno de los principales problemas ambientales generados por la actividad humana (Ministerio del Medio Ambiente, 2013). Es por eso que un componente importante de la gestión integral de residuos es su eliminación de manera segura y fiable al largo plazo.

El método de disposición final de prácticamente todos los residuos sólidos municipales lo constituye el relleno sanitario (Jaramillo, 2002) que de acuerdo al D.S. 189/08 del Ministerio de Salud es definido como una “instalación de eliminación de residuos sólidos en la cual se disponen residuos sólidos domiciliarios y asimilables, diseñada, construida y operada para minimizar molestias y riesgos para la salud y la seguridad de la población y daños para el medio ambiente, en la cual las basuras son compactadas en capas al mínimo volumen practicable y son cubiertas diariamente”.

Una vez que los residuos sólidos son dispuestos en el relleno sanitario, éstos sufren un cierto grado de descomposición que se basa en una serie de cambios físicos, químicos y biológicos de manera simultánea e interrelacionada (Jaramillo, 2002) que dan lugar a diferentes productos que pueden presentarse en forma líquida o gaseosa, conocidos como lixiviado y biogás, respectivamente.

La producción de lixiviado viene dada por el agua de la escorrentía superficial, lluvia o la producida por la propia dinámica de descomposición de los residuos que se pone en contacto con los residuos depositados, excediendo su capacidad de adsorción, pasando a través de ellos y aumentando la concentración de contaminantes (Cárdenas, 2012). Con respecto a su composición, podemos decir que éstos presentan un alto poder contaminante, ya que poseen un alto contenido de materia orgánica, nitrógeno y fósforo, presencia abundante de patógenos e igualmente de sustancias tóxicas como metales pesados y constituyentes orgánicos (Giraldo, 2001) que dependen principalmente de la edad del relleno sanitario, como se muestra en la Tabla 1-1. Debido a estas características los lixiviados son considerados uno de los mayores problemas ambientales, en términos de la contaminación del agua, dado que una pequeña cantidad de este residuo puede contaminar grandes volúmenes de agua subterránea, afectando la biodiversidad de los

ecosistemas acuáticos y, de esa manera, tienden a ser bioacumulados y biomagnificados a medida que se avanza en los diferentes niveles de la cadena trófica (Cortés, 2014).

Tabla 1-1. Clasificación y características de los lixiviados acorde a la edad del relleno sanitario (Cortés, 2014).

Característica	Joven/Reciente	Intermedio	Viejo/Maduro
Edad (años)	<5	5-10	>10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO (mgL ⁻¹)	>10000	4000-10000	<4000
DBO ₅ /DQO	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
Compuestos Orgánicos	80% AGV	5-30% AGV + Ácidos húmicos y fúlvicos	Ácidos húmicos y fúlvicos
N-NH ₃ (mgL ⁻¹)	<400	N.A.	>400
TOC/DQO	<0,3	0,3-0,5	>0,5
NTK (gL ⁻¹)	0,1-0,2	N.A.	N.A.
Metales Pesados (mgL ⁻¹)	>2 (bajo-medio)	<2 (bajo)	<2 (bajo)
Biodegradabilidad	Alta	Media	Baja
Color	Café-pardo-grisáceo	-	Negro-viscoso
Potencial Redox	Bajo	-	Alto

Uno de los contaminantes presentes en el lixiviado, que es de interés a tratar, son los metales pesados. Si el relleno sanitario es joven, el lixiviado producido tiene un carácter ácido por la presencia de los ácidos grasos volátiles (AGV), lo que permite la solubilización de los metales presentes en la mezcla (Morales, 2007) y, a medida que estos ácidos son degradados, el pH aumenta y los metales se adsorben o precipitan, pero sólo hasta cierto límite, después del cual son de nuevo solubilizados (Álvarez *et al.*, 2011). Adicionalmente, la alta presencia de DBO en el lixiviado provoca que los metales se mantengan en solución lo que dificulta y limita su remoción (Zapata, 2012).

La presencia de metales pesados en el lixiviado puede causar graves problemas de contaminación cuando se pone en contacto con el suelo circundante, las aguas superficiales y subterráneas causando efectos perjudiciales sobre los organismos vivos (Abdul *et al.*, 2014). Además, la presencia de agentes incrustantes, como el hierro, generan problemas prácticos pues taponan la mayoría de los sistemas de conducción y de tratamiento (Giraldo, 2001).

Debido a la variada composición que presentan los lixiviados, el tratamiento se ve complejizado por el hecho de que la remoción de uno de los grupos de contaminación se ve impedido por la presencia de otro grupo, por lo que el tratamiento está determinado según el contaminante que se quiera remover y a las eficiencias que se logren con las diferentes técnicas existentes. Así, existen diversas alternativas para el tratamiento de lixiviados como los son la transferencia de lixiviados (que consta de una recirculación o una combinación con aguas residuales domésticas), a través de procesos biológicos que pueden ser en presencia o ausencia de oxígeno y por procesos tanto físicos como químicos.

Dentro de los procesos fisicoquímicos encontramos la biosorción, que se basa en la captación de iones metálicos por medio de una biomasa viva o muerta a través de mecanismos como la adsorción y el intercambio iónico (Mejía, 2006). Algunos tipos de biomásas utilizadas para la remoción de metales pesados se presentan en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2. Biomásas utilizadas para la biosorción de metales pesados.

Tipo de biomasa		Autor
Algas	<i>Ulva lactuca</i>	Mar <i>et al.</i> , 2012
	<i>Macrocystis pyrifera</i>	Plaza, 2012
	<i>Undaria pinnatifida</i>	Plaza 2012
Hongos	<i>Phanerochaete chrysogenum</i>	Acosta <i>et al.</i> , 2012
	<i>Penicillium spinulosum</i>	Acosta <i>et al.</i> , 2012
Residuos Agrícolas	Huso de aceituna	Driss, 2010
	Cáscara de naranja	Cardona <i>et al.</i> , 2013; Muñoz, 2007
	Tallos de rosa	Ordóñez y Moreno, 2013
	Cáscara de limón	Villanueva, 2006
	Cáscara de maní	Witek <i>et al.</i> , 2011

Así, la biosorción se plantea como una alternativa técnica y económicamente viable por ser considera una tecnología limpia en la eliminación de compuestos orgánicos e

inorgánicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas (Cuizano *et al.*, 2009).

Para el presente trabajo se considera emplear el residuo de cuesco de almendra como un potencial biosorbente de ion férrico, por su bajo costo y fácil adquisición. La generación de este residuo en Chile se debe a que la mayoría de las exportaciones de almendras son realizadas sin el cuesco (ODEPA, 2014), por lo que actualmente este residuo es utilizado como combustible por su alto poder calorífico y para evitar la emisión de polvo en los caminos. Al utilizar el residuo de cuesco de almendra como biosorbente de metales pesados se plantea la idea de revalorizar este residuo para ser aprovechado para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario.

2. Problema

Dada la composición de los lixiviados generados en los rellenos sanitarios y su potencial riesgo para la salud humana y el medio ambiente, es que se necesitan sistemas de tratamiento económicamente viables que puedan remover elementos como los metales pesados.

Dentro de los diferentes metales pesados presentes en el lixiviado encontramos el hierro, el cual genera inconvenientes para el tratamiento de este residuo líquido. Uno de los problemas es que si este metal se encuentra en altas concentraciones puede afectar la actividad biológica de los sistemas de tratamiento biológicos y a la producción de biogás en la etapa metanogénica del lixiviado, ya que los microorganismos utilizados se ven limitados por los fuertes cambios en el ambiente reduciendo su eficiencia en la remoción de cualquier otro componente como por ejemplo la DBO. Otro problema asociado es el provocado en los sistemas de conducción y en los equipos que se utilicen en un sistema de tratamiento, ya que el hierro en presencia de oxígeno precipita formando óxidos de hierro.

Así, la búsqueda por mejoras en alternativas para la remoción del hierro hacen que la biosorción sea una propuesta interesante por el hecho de revalorizar un residuo agrícola económico y de fácil obtención como es el cuesco de almendra, el cual ha sido estudiado para la remoción tanto de metales pesados como de colorantes por ser un material lignocelulósico que se caracteriza por su alta porosidad y alto volumen superficial libre.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Establecer el desempeño de una columna de biosorción para la remoción de ion férrico evaluando la influencia de la concentración inicial y la temperatura, utilizando como biosorbente residuos de cuesco de almendra.

3.2 Objetivos Específicos

- i. Caracterizar bibliográficamente el residuo de cuesco de almendra, para determinar su potencialidad como biosorbente de metales pesados.
- ii. Seleccionar los rangos de condiciones de operación para la utilización del residuo del cuesco de almendra como biosorbente de ion férrico.
- iii. Evaluar la eficiencia de remoción de ion férrico en una columna, con residuo de cuesco de almendra como soporte, a través de la aplicación de un diseño experimental de superficie de respuesta.

4. Revisión Bibliográfica

4.1 Alternativas de Tratamiento de Lixiviado de Relleno Sanitario

La composición del lixiviado a lo largo de la vida útil de un relleno sanitario es muy variada. En las primeras etapas de generación de este líquido se obtienen altas concentraciones de materia orgánica, presencia de nutrientes, patógenos y compuestos tóxicos como metales pesados, los que con el paso del tiempo y producto de la acción de microorganismos (aerobios y anaerobios) se logran reducir o transformar en otros productos. En la Figura 4-1 se puede observar la generación de gases en el interior del relleno sanitario y la evolución de la composición de los lixiviados que consta de cinco fases.

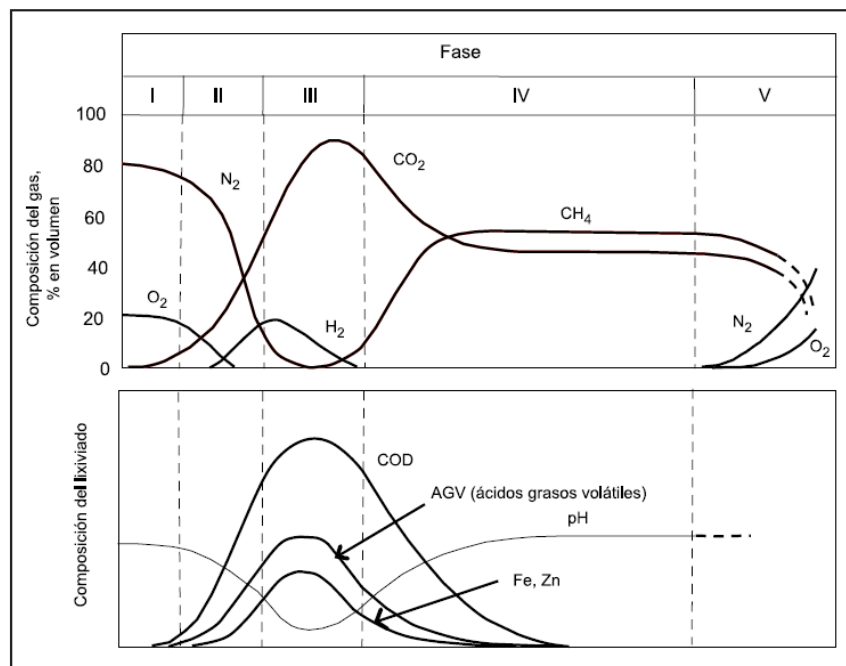


Figura 4-1. Evolución de la generación del gas y la composición del lixiviado en el relleno sanitario (Tchobanoglous, 1994).

Dentro de cada fase ocurren diferentes reacciones y su duración es función de la distribución de los componentes orgánicos, la disponibilidad de nutrientes, el contenido

de humedad de los residuos, el paso del agua por el relleno y el grado de compactación inicial (Tchobanoglous, 1994). A continuación se describen cada una de estas etapas (Bonmatí, 2008):

- I. **Ajuste inicial:** en esta etapa hay una degradación aeróbica hasta que se consume el oxígeno existente.
- II. **Fase de transición:** aquí se establecen las condiciones anaeróbicas. La concentración de oxígeno disminuye y la de dióxido de carbono aumenta. La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) en los lixiviados se incrementa.
- III. **Fase ácida:** la concentración de ácidos en los lixiviados es máxima, lo que implica un aumento importante de la materia orgánica y un pH en muchos casos inferior a 5. Las concentraciones de CO₂ y de H₂ en el gas aumentan.
- IV. **Fase metanogénica:** en esta etapa se registra la máxima generación de metano. Es la etapa más larga y en la que es necesario recuperar el gas. La DQO de los lixiviados y la concentración de AGV disminuyen y el pH aumenta hasta valores próximos a la neutralidad.
- V. **Fase de maduración:** la generación de metano disminuye progresivamente y la concentración en materia orgánica de los lixiviados es baja pero difícilmente biodegradable.

Esta variación en la composición hace que la búsqueda y aplicación de alternativas para el tratamiento de lixiviado de relleno sanitario sean muy diversas dentro de la literatura existente. Es por esto que la amplia gama de alternativas para el tratamiento de lixiviados llega hasta el punto en que la mayoría de las tecnologías aplicadas al tratamiento de aguas residuales se han empleado para su manejo (Giraldo, 2001). Esto debido a que el lixiviado se considera como un agua residual compleja que posee más sustancias contaminantes que un agua residual doméstica. Así, una forma de categorizar las diversas alternativas para el tratamiento de lixiviados son de acuerdo al tipo de contaminación que puedan remover o a los niveles de tratamiento que se logren con cada una de ellas (Giraldo, 2001), por lo que es necesario en primer lugar una caracterización de los lixiviados para determinar cuáles serán las estrategias de tratamiento que contrarresten los potenciales

efectos tóxicos de esas sustancias (Rivera *et al.*, 2013) y posteriormente de la localización geográfica y física del relleno sanitario (Tchobanoglous, 1994).

En la literatura existe abundante información sobre las técnicas que se utilizan para el tratamiento de lixiviados, dentro de las cuales encontramos la transferencia de lixiviados, procesos biológicos y procesos físicos y químicos cuyas opciones se extienden en la Figura 4-2, cuya caracterización se realiza a continuación.

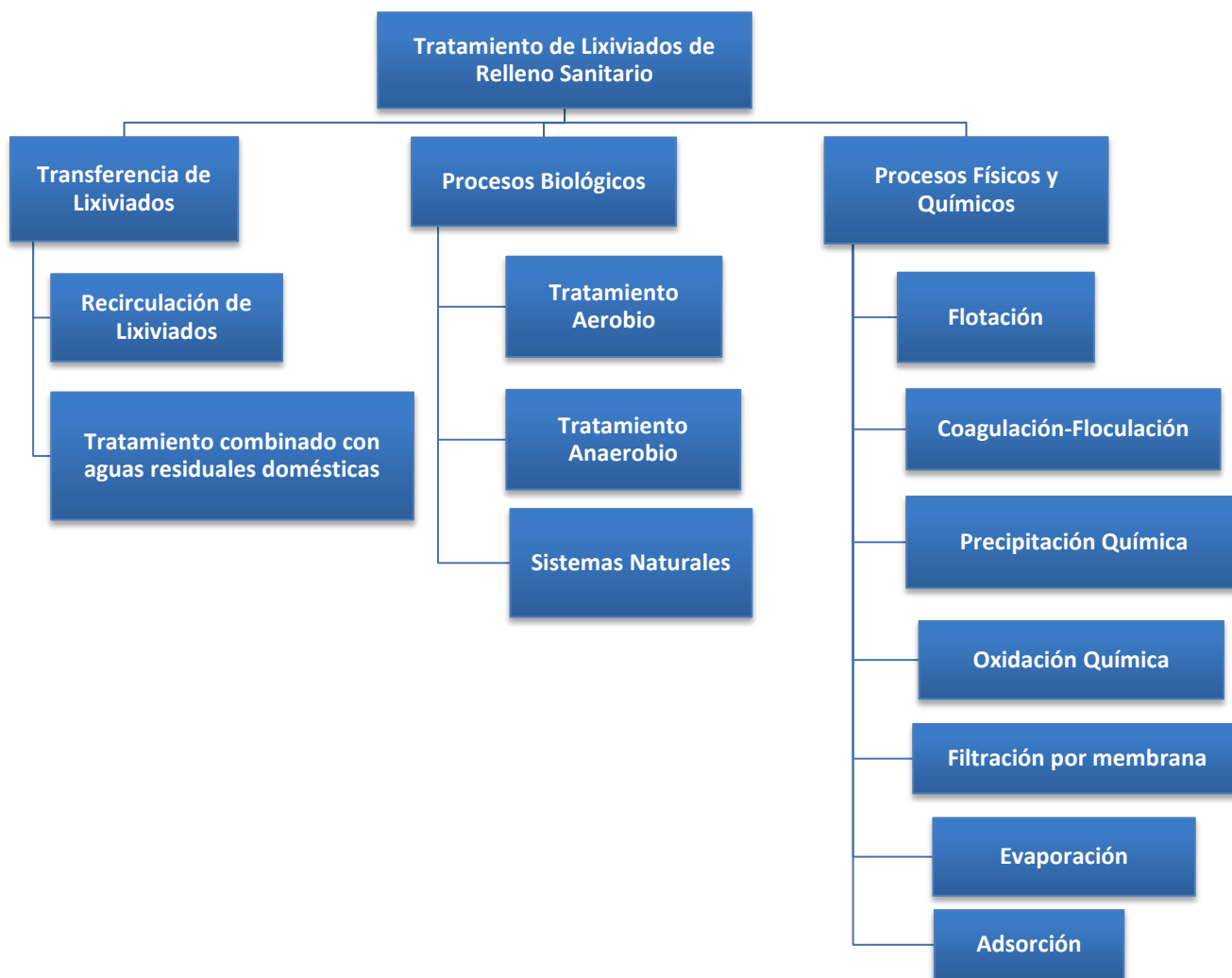


Figura 4-2. Clasificación de los tratamientos de lixiviado de relleno sanitario.

4.1.1 Transferencia de Lixiviados

4.1.1.1 Recirculación de Lixiviados

La recirculación de los lixiviados se ha propuesto desde hace varios años como una alternativa para su tratamiento por ser una de las opciones menos costosas. El principio de esta técnica se basa en que al recircular el líquido, se diluyen y atenúan los compuestos producidos por la actividad biológica y por otras reacciones químicas y físicas que se producen dentro del relleno sanitario (Tchobanoglous, 1994), lo que provoca que los ácidos grasos que no se alcanzaron degradar ingresen de nuevo al sistema y sean transformados en metano por los microorganismos metanogénicos aumentando las tasas de producción de biogás (Giraldo, 2001), lo que a la vez genera un aumento del pH disminuyendo la solubilidad de los metales presentes. Así, se utiliza el relleno sanitario como un gran reactor anaerobio.

Existen tres tipos de métodos para llevar a cabo la recirculación, los cuales son (Bódalo *et al.*, 2007b):

- La introducción del lixiviado en forma líquida que se puede mezclar directamente con los residuos, mientras se produce su compactación.
- La irrigación por aspersión sobre el residuo sólido, así el lixiviado se evapora de forma más rápida que introduciéndolo en forma líquida.
- Reintroducir el lixiviado internamente en la celda de vertido, lo que conlleva a un mayor costo económico.

Las desventajas que presenta este método es con respecto al volumen de lixiviado recirculado, ya que si éste es muy alto pueden ocurrir problemas de saturación, anegamiento y condiciones ácidas que afectan negativamente la degradación anaeróbica de los residuos sólidos (Renou *et al.*, 2008). Además, el aumento de las presiones internas de los fluidos pueden comprometer la estabilidad estructural de los taludes (Giraldo, 2001) lo que implica tener cuidados especiales en términos de la instrumentación geotécnica del relleno, en los sistemas de drenaje y evacuación de líquidos y gases.

Independientemente del método que se utilice para la recirculación de lixiviados, los problemas generados son los malos olores y el riesgo de exposición sobre la salud de los trabajadores (Bódalo *et al.*, 2007b).

El nivel de tratamiento alcanzado por la recirculación de lixiviados es el de pretratamiento, por lo que se hace necesario algún tipo de tratamiento posterior en base a otro tipo de tecnología.

4.1.1.2 Tratamiento combinado con Aguas Residuales Domésticas

La incorporación de lixiviados de rellenos sanitarios, en instalaciones de plantas de aguas residuales con procesos biológicos, como una medida de tratamiento y/o disposición, es una alternativa atractiva tanto desde el punto de vista técnico como económico, ya que es una alternativa viable y eficiente, con mayor simplicidad operacional y menores costos de implementación, operación y mantenimiento, en la cual la degradación de la materia orgánica presente en el lixiviado se ve favorecida por la dilución y capacidad de adaptación al proceso biológico (Torres, 2010). Sin embargo, esta opción se ha cuestionado cada vez más debido a la presencia en el lixiviado de compuestos inhibidores orgánicos poco biodegradables y metales pesados que pueden reducir la eficacia del tratamiento y aumentar las concentraciones de efluentes (Abbas *et al.*, 2009), como también la cantidad de lixiviado que se combine con estas aguas, ya que a medida que se incrementa este porcentaje, el impacto en la eficiencia del tratamiento se ve reducida. Un argumento a favor de este tipo de tratamiento es el aporte de nitrógeno en forma amoniacal por parte del lixiviado y de fósforo del agua residual doméstica, lo que permite suprimir o reducir la adición de nutrientes al sistema de tratamiento (Barba *et al.*, 2010).

Si bien es posible combinar el lixiviado de relleno sanitario con aguas residuales este tiene una limitante, que según diversos autores la adición de lixiviado no puede ser superior al 5% en el agua residual (Barba *et al.*, 2010; Orta de Velásquez *et al.*, 2006; Torres, 2010) para así no causar efectos negativos en los procesos de tratamiento y en la calidad del efluente.

4.1.2 Procesos Biológicos

Los procesos biológicos se clasifican como aeróbico o anaeróbico, dependiendo si el medio requiere o no suministro de oxígeno. En condiciones aerobias la materia orgánica se degrada en presencia de oxígeno produciendo dióxido de carbono (CO_2), agua y productos biológicos sólidos. Caso contrario, en condiciones anaerobias, la materia orgánica se degrada para producir biogás cuyos componentes son metano (CH_4) y CO_2 .

Los procesos biológicos han demostrado ser muy efectivos para lixiviados jóvenes, que generalmente presentan altas concentraciones de ácidos grasos volátiles (AGV) y cuya relación DBO/DQO es mayor a 0,4 (Martinez *et al.*, 2014). Así, dependiendo de las características del lixiviado y de las necesidades del operador se podrá optar por un tratamiento biológico aerobio o anaerobio.

4.1.2.1 Tratamiento Aerobio

Los procesos aerobios consisten en la depuración de los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado por microorganismos en presencia de oxígeno y agitación, que de acuerdo con Martinez *et al.* (2014) es para evitar condiciones de anaerobiosis dentro de los equipos. Existen variadas opciones que utilizan este tipo de tratamiento, pero las extendidas son los lodos activados, el reactor biológico rotativo de contacto (del inglés RBC, Rotating Biological Contactor) y los reactores secuenciales discontinuos (SBR); que tienen como fin obtener una baja concentración de materia orgánica en los efluentes. Lo que implica que al utilizar un lixiviado joven con altas concentraciones de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en un proceso aerobio es posible obtener remociones superiores al 90% (Giraldo, 2001). Sin embargo, la DBO remanente puede ser mayor a 1000 mgL^{-1} (Martinez *et al.*, 2014).

En la Tabla 4-1 se presenta el funcionamiento y los porcentajes de eliminación que poseen los tipos de tratamiento aerobios de uso más extendido.

Tabla 4-1. Características de los tipos de tratamiento aerobio más utilizados. (Bódalo et al., 2007a; Liu, 2013).

Tipos de Tratamiento	Funcionamiento	% de Eliminación	
		DQO	NH ₄ -N
Lodos Activados	Utiliza microorganismos que están en suspensión en la mezcla, los que están encargados de la degradación aerobia.	95	95
Reactor Biológico Rotativo de Contacto (RBC)	Tecnología de crecimiento adherido, que cuenta con discos de plástico montados sobre un eje que parcialmente está sumergido en un tanque que contiene lixiviado. Así, los microorganismos crecen en la superficie de los discos donde se lleva a cabo la degradación biológica.	86	95
Reactores secuenciales discontinuos (SBR)	Están basados en el proceso de degradación biológica aerobia que se produce por la suspensión de microorganismos introducida en dicho reactor.	45	90

Los métodos de tratamiento aeróbicos simples parecen ser adecuados para el tratamiento de los lixiviados producidos en rellenos sanitarios jóvenes, mientras que los de los antiguos relleno sanitarios se necesitaría una combinación de tratamientos biológicos y fisicoquímicos (Del Borghi *et al.*, 2003).

4.1.2.2 Tratamiento Anaerobio

La digestión anaerobia es un proceso para degradar la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Este método ofrece menores costos de operación y producción de biogás utilizable (Liu, 2013) y además genera una menor cantidad de lodos (Martinez *et al.*, 2014).

El proceso se lleva a cabo en un reactor completamente cerrado. Los lodos se introducen en el reactor de forma continua o intermitente, y permanecen en su interior durante periodos de tiempo variables. El lodo que es extraído tiene un bajo contenido en materia orgánica y patógenos, y no es putrescible (Metcalf & Eddy, 1995).

Las consideraciones que se deben tener al utilizar los sistemas anaerobios son principalmente en la etapa de operación, ya que los altos contenidos de amoníaco y de minerales disueltos pueden generar problemas de toxicidad para los microorganismos, lo que llevaría a una remoción previa del amoníaco o la aplicación de cargas de trabajo reducidas (Martinez *et al.*, 2014). Otro problema es la acumulación de material inorgánico precipitado dentro de los reactores que termina por formar incrustaciones que limitan el volumen del reactor, la actividad de los lodos y taponan los sistemas de conducción de los reactores (Martinez *et al.*, 2014).

El sistema de tratamiento anaerobio más utilizado en lixiviado de relleno sanitario es el digestor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodo, más conocido como reactor UASB. El tratamiento se produce al entrar en contacto el agua residual y el lodo microbiológico. Los gases producidos en condiciones anaeróbicas provocan una circulación interior, que colabora en la formación y mantenimiento de los gránulos (Lorenzo y Obaya, 2006).

Al tratar el lixiviado por medio de reactores UASB se presentan problemas de sensibilidad en el momento en que se varía la calidad del lixiviado, pues con los ligeros cambios de pH decae la eficiencia de remoción de DQO. Además el alto contenido de nitrógeno amoniacal influye en la inhibición de los procesos de las bacterias metanogénicas (Martinez *et al.*, 2014).

En relación al trabajo realizado por Torres *et al.* (2005), los resultados obtenidos utilizando el reactor UASB para el tratamiento de lixiviados arrojó que es una alternativa viable, pero que requiere del ajuste de las variables pH y fósforo. Para el caso del pH, su valor se debe mantener cercano a 5,75 y, para el caso del fósforo, éste debe complementarse al sistema. Finalmente, se alcanzó una eficiencia de remoción de DQO superior al 90%.

4.1.2.3 Sistemas Naturales

Los sistemas naturales son aquellos que logran la eliminación de las sustancias contaminantes de las aguas residuales a través de mecanismos y procesos naturales los cuales no requieren de energía externa ni de aditivos químicos (García *et al.*, 2008). Las

ventajas de estos sistemas son su simplicidad y la posibilidad de lograr diferentes niveles de tratamiento.

Dentro de los sistemas naturales encontramos las lagunas y humedales artificiales, que en conjunto pueden manejar adecuadamente algunos de los problemas que poseen otras tecnologías, como lo son: acumulación de precipitados, formación de espumas, toxicidad a los microorganismos y variaciones en cargas hidráulicas y orgánicas (Martinez *et al.*, 2014).

La principal desventaja de estos sistemas es la cantidad de terreno que requiere para localizar los procesos. Sin embargo, por la naturaleza misma de los diseños de los rellenos sanitarios, las áreas aledañas podrían utilizarse como parte de los sistemas naturales de tratamiento (Giraldo, 2001).

Las lagunas aerobias utilizadas para el tratamiento de lixiviados son grandes depósitos, de poca profundidad, que incluyen la utilización de algas y de bacterias en suspensión, las que con el oxígeno suministrado y el generado por las algas es utilizado por las bacterias en la degradación aerobia. Los nutrientes y el CO₂ liberados en el proceso, son a su vez, empleados por las algas (Metcalf & Eddy, 1995). La eficiencia de este sistema alcanza una remoción de DQO superior al 80% (Liu, 2013).

Por el contrario los humedales artificiales son sistemas de depuración constituidos por lagunas o canales poco profundos plantados con vegetales propios de las zonas húmedas y en los que los procesos de descontaminación tienen lugar mediante las interacciones entre el agua, el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación e incluso la fauna (García y Corzo, 2008). De acuerdo con el estudio realizado por Nihla *et al.* (2011), la utilización de estos sistemas, específicamente en humedales de flujo subsuperficial horizontal y vertical, para la remoción de metales pesados es eficiente a escala laboratorio, rondando valores entre un 90 a 99% en la eliminación de hierro y magnesio.

4.1.3 Procesos Físicos y Químicos

Las técnicas físicas y químicas se han utilizado ampliamente para el tratamiento de lixiviados debido a sus ventajas, que incluyen la simplicidad de la planta, menor sensibilidad a la temperatura y alta resistencia a los agentes tóxicos (Sun *et al.*, 2015).

Se aplican para la reducción de sólidos en suspensión, partículas coloidales, material flotante, color y compuestos tóxicos por medio de diferentes técnicas (Renoun *et al.*, 2008). Estos métodos se utilizan en conjunto con los procesos biológicos para mejorar la eficiencia del tratamiento (Abbas *et al.*, 2009), por lo tanto pueden utilizarse como pre-tratamiento, tratamiento final o para tratar un contaminante en específico.

4.1.3.1 Flotación

La flotación es una operación unitaria utilizada para separar las partículas líquidas o sólidas de baja densidad de una fase líquida. La separación se consigue introduciendo burbujas finas de gas, normalmente aire, en la fase líquida. Las burbujas se adhieren a las partículas y la fuerza ascendente del conjunto de partículas y burbujas de gas es tal, que hace que la partícula ascienda a la superficie (Metcalf & Eddy, 1995).

Existen tres métodos de flotación que son utilizados en el tratamiento de aguas residuales donde las burbujas se añaden o se inducen para su formación, los cuales son:

- **Flotación por aire disuelto (FAD):** el aire se inyecta en el agua residual a presión y posteriormente se procede a la liberación de la presión hasta alcanzar la presión atmosférica.
- **Flotación por aireación:** las burbujas de aire se introducen directamente en la fase líquida por medio de difusores turbinas sumergidas.
- **Flotación por vacío:** consiste en saturar de aire el agua residual directamente en el tanque de aireación, o permitiendo que el aire penetre en el conducto de aspiración de una bomba. Al aplicar un vacío parcial, el aire disuelto abandona la solución en forma de burbujas diminutas.

Normalmente, se suelen añadir determinados compuestos químicos para facilitar el proceso de flotación. En su mayor parte, estos reactivos químicos funcionan de manera que crean una superficie o estructura que permite absorber fácilmente las burbujas de aire (Méndez *et al.*, 2008).

El campo de aplicación de la flotación se ha expandido para el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario. Estudios realizados por Méndez *et al.* (2008) tuvieron como objetivo

realizar ensayos del proceso de flotación por aire disuelto en lixiviados de rellenos sanitarios para determinar la eficiencia de remoción de materia orgánica y metales pesados mediante la adición de coagulantes. Los máximos porcentajes de remoción de materia orgánica fueron de un 36,8% para la DQO y en metales pesados fueron: Fe 37,4%, Cu 43,2%, Ni 25,7%, Mn 24,3%, Cd 84,6%, Pb 90,1% y Zn 52,1%.

4.1.3.2 Coagulación-Floculación

Coagulación es el proceso de desestabilización química de las partículas, en el que la adición de un coagulante es capaz de neutralizar la carga eléctrica del coloide para que forme un aglomerado de partículas. La floculación es el proceso de aglomeración de las partículas desestabilizadas en partículas de mayor tamaño llamados flóculos que pueden sedimentar (Sistema Nacional de Información Ambiental, a).

La coagulación y floculación se utilizan para la eliminación de materiales de desecho presentes en forma suspendida o coloidal (*Integrated Pollution Prevention and Control*, 2007), es por eso que pueden utilizarse con éxito en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios estabilizados y maduros como pre-tratamiento o tratamiento final (Renoun *et al.*, 2008). Para ello se requieren de diversos coagulantes como las sales metálicas (sulfato y cloruro de aluminio, sulfato y cloruro férrico o poliférrico, etc.) y sustancias orgánicas generalmente denominadas polielectrolitos (Méndez *et al.*, 2004).

La clave para el éxito de este método es establecer el valor de pH óptimo y determinar el coagulante o la combinación de coagulantes más eficiente que se relacionan necesariamente con las características fisicoquímicas del líquido (*Integrated Pollution Prevention and Control*, 2007).

El estudio realizado por Méndez *et al.* (2004), tuvo como propósito determinar el tipo de coagulante y las dosis óptimas necesarias para la mejor remoción de materia orgánica (medida como DQO) desde lixiviado de relleno sanitario utilizando cuatro coagulantes metálicos (cloruro férrico, sulfato férrico, policloruro de aluminio y sulfato de aluminio) y dos polielectrolitos (aniónicos y catiónicos de alta densidad). La mejor dosis de coagulante fue de 300 mgL⁻¹ de sulfato férrico, con la que se obtuvo una eficiencia del 5,7% para la

remoción de DQO soluble. Para el caso del pH se obtuvieron remociones cercanas al 42% de DQO a un pH igual a 1.

4.1.3.3 Precipitación Química

La precipitación química es un proceso fisicoquímico en el cual un contaminante disuelto se transforma en un sólido insoluble, facilitando su eliminación posterior de la fase líquida por sedimentación o filtración (Moreno). Mediante el uso de cal, sulfato de aluminio o cloruro férrico y el sulfato ferroso, se obtienen mejoras en la eliminación del color, contenidos en sólidos en suspensión, amonio y eliminación de algunos cationes pesados (Cortés, 2014). Para el caso de tratamiento de lixiviados, la precipitación química se utiliza ampliamente como pre-tratamiento con el fin de eliminar la presencia de nitrógeno de amonio ($\text{NH}_4\text{-N}$) (Renoun *et al.*, 2008).

Dentro de sus principales ventajas están la simplicidad de equipos, períodos de arranque cortos y poca sensibilidad a la temperatura; algunas de sus desventajas son los elevados costos asociados a los reactivos que utiliza y la elevada producción de lodo.

4.1.3.4 Oxidación Química

La oxidación química es un proceso que permite oxidar iones o compuestos para eliminar su peligrosidad o hacerlos más susceptibles de sufrir un proceso de eliminación o destrucción. Las especies son oxidadas por adición de un agente oxidante químico, que a su vez, es reducido (Moreno).

Para el tratamiento de lixiviados de relleno sanitario, una gama limitada de oxidantes se han aplicado de manera exitosa, principalmente ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (*Integrated Pollution Prevention and Control*, 2007). Estos agentes permiten oxidar las sustancias orgánicas a su estado más estable (dióxido de carbono y agua), mejorando la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos recalcitrantes hasta un valor compatible con posterior tratamiento biológico (Cortés, 2014).

La oxidación Fenton es uno de los tratamientos más prometedores para lixiviados de relleno sanitario, consiste en la oxidación de la carga contaminante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), ya que el peróxido por sí

mismo no posee las propiedades oxidantes significativas (Martinez *et al.*, 2014). El proceso Fenton involucra un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior, una oxidación parcial que redundaría en una disminución de la toxicidad del efluente, y/o una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento (Méndez *et al.*, 2010).

Para el seguimiento y control del proceso de oxidación se realizan mediciones y ajustes del pH así como del potencial de oxidación-reducción (ORP). También es necesario el ajuste de la temperatura para que el proceso opere en las condiciones óptimas (Bódalo *et al.*, 2007a).

Se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de agua residual municipal y subterránea, y en el tratamiento de lixiviados, además es útil como pre-tratamiento de compuestos no biodegradables (Martinez *et al.*, 2014).

4.1.3.5 Filtración por membrana

La filtración a través de membranas es un proceso en el cual las membranas actúan como barreras, impidiendo el paso selectivo de partículas, iones o moléculas. Las membranas se pueden clasificar según su tamaño de poro, que está relacionado con el tamaño de los iones, moléculas o partículas que son capaces de retener (Bódalo *et al.*, 2007c). Los procesos de membrana basados en la separación del agua de las sales y otros componentes, atendiendo al tamaño de poro, se clasifican en: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI); los cuales todos han sido aplicados al tratamiento de lixiviados.

La ultrafiltración y microfiltración son métodos de filtración de flujo transversal, similar a la ósmosis inversa pero con presiones más bajas, que utiliza una membrana para separar partículas coloidales pequeñas y moléculas grandes del agua y otros líquidos (Sistema Nacional de Información Ambiental, b). Las membranas utilizadas pueden ser de diferentes materiales tales como: nylon, microfibras de polietileno, microfibras de vidrio, polipropileno, entre otros (Rocha).

El mecanismo de remoción de partículas sólidas por medio de la microfiltración y ultrafiltración viene dado por la retención del sólido por la membrana, así el líquido pasa a través de la película de donde es reunido y enviado a un punto para su recolección (Rocha). Generalmente se utilizan como pre-tratamiento antes de una unidad de ósmosis inversa o nanofiltración, para así proteger y prolongar la vida útil de las membranas de ósmosis (Sistema Nacional de Información Ambiental, b).

La nanofiltración es una técnica de remoción parcial de sólidos disueltos contenidos en el agua. Es posible separar del agua material orgánico y sustancias que le imparten color, ya que sus membranas tienen poros de diámetro mucho menor que la MF y UF (Rocha).

La ósmosis inversa es el fenómeno reversible de osmosis natural o directa que constituye el nivel más fino de filtración existente, a través de una membrana semipermeable por un proceso de difusión controlada (Sistema Nacional de Información Ambiental, c). Esta técnica es muy utilizada para tratamientos de desalación, depuración de aguas residuales, así como de acondicionamiento de los lixiviados de relleno sanitario. El efluente resultante de un proceso de ósmosis inversa se caracteriza por una baja concentración en materia orgánica, exención casi total de sales y alta eficiencia en la remoción de la DQO (Bódalo *et al.*, 2007c).

En la Figura 4-3 se observa una comparación de los tamaños de partículas que cada tipo de membrana puede retener, para así en la Tabla 4-2 especificar el porcentaje de eliminación alcanzado por tres tipos de filtración por membrana.

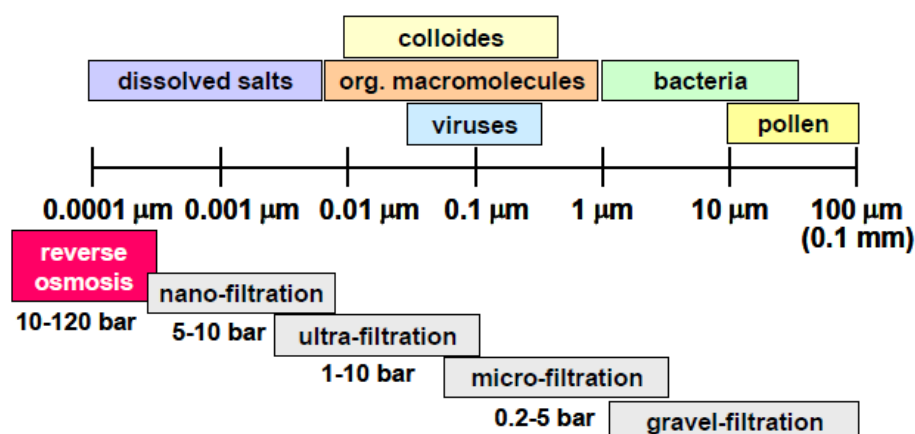


Figura 4-3. Comparación de los rangos de filtración (Integrated Pollution Prevention and Control, 2007).

Tabla 4-2. Eliminación de distintos parámetros del lixiviado por ósmosis inversa, nanofiltración y ultrafiltración (Bódalo et al., 2007c).

Parámetros	% Eliminación Ósmosis Inversa	% Eliminación Nanofiltración	% Eliminación Ultrafiltración
DQO	95-99	80-90	25-60
NH ₃ (N) (pH=6,5)	90-98	80-90	< 20
Compuestos orgánicos halogenados (COH)	95-99	70-90	30-60
Cloruro	90-99	40-90	< 40

4.1.3.6 Evaporación

Este proceso consiste en evaporar el agua contenida en el lixiviado por calentamiento, utilizando como fuente de energía el biogás emanado del relleno sanitario (Martinez *et al.*, 2014). La evaporación se puede aplicar a cualquier mezcla, siempre que el líquido sea lo suficientemente volátil para ser evaporado, en condiciones de temperatura y presión adecuadas, y que los demás componentes sean lo suficientemente no volátiles y estables (Bódalo *et al.*, 2007a).

Las ventajas adheridas a este tipo de tratamiento son la simplicidad tecnológica de los equipos, y los bajos costos comparativos con otras tecnologías similares. Por el contrario las desventajas son la formación de espumas por la turbulencia generada durante el proceso, el incrustamiento de precipitados en el sistema, y el arrastre de compuestos orgánicos volátiles (COVs) (Giraldo, 2001).

4.1.3.7 Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una solución, la cual puede hallarse entre un líquido y un gas, un sólido, o entre dos líquidos diferentes (Metcalf & Eddy, 1995). El material que proporciona la superficie sólida se denomina como adsorbente mientras que el material eliminado de la fase líquida se conoce como adsorbato (Shehzad *et al.*, 2015).

Varios son los medios absorbentes utilizados actualmente en el tratamiento de lixiviados, pero hasta la fecha se ha encontrado que solamente el carbón activado puede ser rentable (Integrated Pollution Prevention and Control, 2007) en sus formas granular o en polvo (Liu, 2013).

Este tipo de adsorbente posee una alta área de superficie porosa, termoestabilidad y capacidad superior para eliminar una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medios acuosos (Shehzad *et al.*, 2015).

El proceso de adsorción se realiza de la siguiente forma: el contaminante se transporta hasta las superficies externas de las partículas del carbón activo granular, para dar paso a la difusión de la sustancia hasta el interior de los poros. Así, la adsorción del contaminante se realiza mediante la formación de enlaces físicos o químicos entre el compuesto y la superficie de los poros (Bódalo *et al.*, 2007a). El rendimiento de este tratamiento para la eliminación de compuestos orgánicos está influenciado por (Integrated Pollution Prevention and Control, 2007):

- La capacidad de un carbono específico para absorber un compuesto orgánico específico;
- La concentración del compuesto orgánico en la alimentación;

- El tiempo de contacto entre el líquido y el carbón;
- La tasa de carga aplicada al carbón; y
- La presencia de otros compuestos orgánicos que pueden competir por los sitios de adsorción.

La adsorción por carbón activo se realiza en una columna rellena de este material, como se observa en la Figura 4-4, proporcionando así una mejor reducción de los niveles de DQO (Shehzad *et al.*, 2015). El carbón activado, de acuerdo con Renoun *et al.* (2008) presenta una capacidad de adsorción de un 85% de DQO.

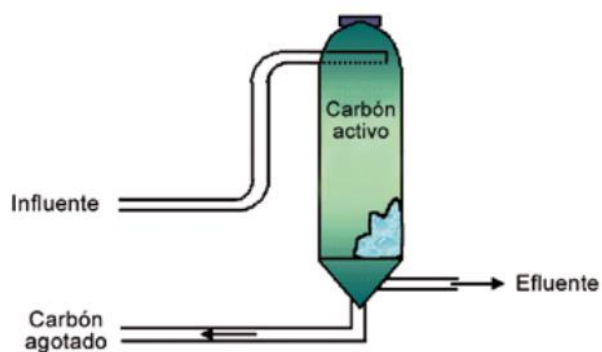


Figura 4-4. Columna de adsorción con carbón activo granular (Bódalo *et al.*, 2007a).

4.2 Biosorción

Anteriormente se mencionaron y caracterizaron los diferentes tipos de tratamientos que son aplicados para el manejo de lixiviados de relleno sanitario, cada uno de ellos con diferentes mecanismos de acción que pueden verse dificultados por la presencia de sustancias contaminantes que desfavorezcan la remoción de otra sustancia o principalmente por el elevado costo económico que una tecnología pudiese tener.

La búsqueda entonces por alternativas que sean de bajo costo y que permitan obtener altas eficiencias en la remoción, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, llega hasta el descubrimiento de la biosorción como una alternativa de tratamiento de efluentes con presencia de sustancias tóxicas como metales pesados.

La biosorción es un término que se utiliza para referirse a la captación de compuestos por medio de materiales biológicos, ya sean vivos o muertos, a través de vías fisicoquímicas (Acosta *et al.*, 2012). Por lo que está basada en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasas para enlazar y acumular elementos por diferentes mecanismos (como la adsorción física, intercambio iónico, complejación, entre otros) (Driss, 2010).

Este proceso involucra una fase sólida, identificada como adsorbente (o biosorbente si proviene de materiales biológicos), y una fase líquida (solvente) que contiene especies disueltas que van a ser capturadas, llamadas adsorbato (Cardona *et al.*, 2013), las que se pueden identificar en la Figura 4-5.

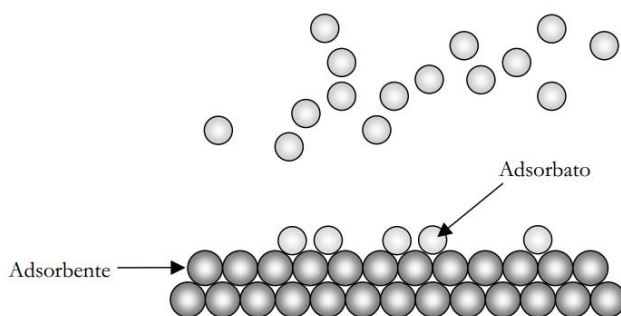


Figura 4-5. Diferencia entre adsorbente y adsorbato.

Las ventajas de utilizar la biosorción para la remoción de metales pesados son las siguientes (Driss, 2010):

- Bajo costo
- Alta eficiencia
- Minimización de los lodos tanto biológicos como químicos
- No requiere adición de nutrientes
- Regeneración del biosorbente
- Permite la valorización de residuos que se utilizan como biosorbentes
- Posibilidad de recuperación del metal

En la Figura 4-6 se puede apreciar de modo general como es el proceso de biosorción utilizando materiales biológicos para la remoción de metales pesados. La figura presenta dos vías una vez que el metal ha sido adsorbido por la biomasa, lo que implica que el proceso tiene una alternativa no destructiva conocida como desorción. La desorción es principalmente la regeneración de la biomasa para otro ciclo de aplicación y la recuperación de los metales extraídos de la fase líquida, todo esto con el fin de reducir los costos del proceso (Ahalya *et al.*, 2003).

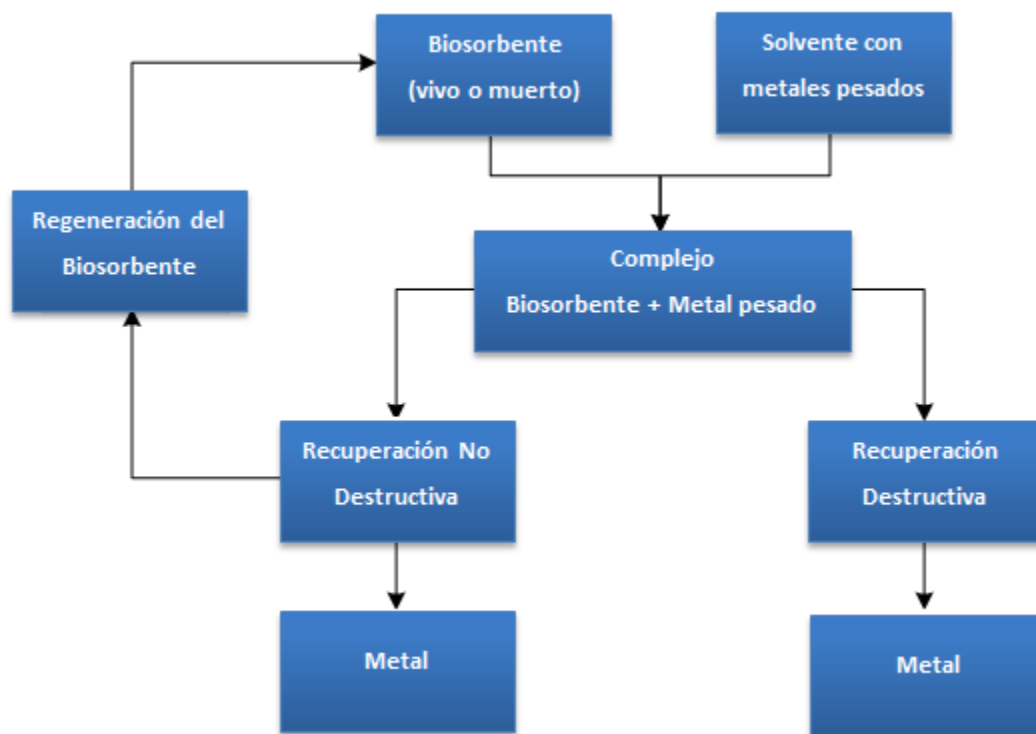


Figura 4-6. Esquema del proceso de biosorción (Adaptado de Martín, 2008).

4.2.1 Mecanismos de la biosorción

A lo largo del tiempo las investigaciones sobre la biosorción han identificado diferentes tipos de biomasas que pueden ser utilizadas en este proceso. Así, se ha llegado a la utilización tanto de biomasa viva como muerta, para las cuales existen diferentes mecanismos de captación de metales pesados.

El mecanismo basado exclusivamente en la captación pasiva de iones metálicos cuando se emplea una biomasa muerta o inerte se denomina biosorción y un mecanismo de transporte a través de la membrana celular que solo tiene lugar cuando se utilizan células vivas se le denomina bioacumulación (Ordóñez y Moreno, 2013).

La complejidad que presentan las estructuras biosorbentes, implica que existan diferentes maneras de que el metal sea capturado por las superficies de éstos. Los mecanismos de biosorción son por tanto variados y dependen en cada caso del metal y del material

biosorbente (Dionisio, 2012). Por lo que en algunas ocasiones resulta difícil explicar cuál (o cuáles) es el mecanismo que tiene un proceso de biosorción determinado.

Los mecanismos que pueden estar presentes en el proceso de biosorción son los presentados en la Figura 4-7, cuya descripción se presenta a continuación.

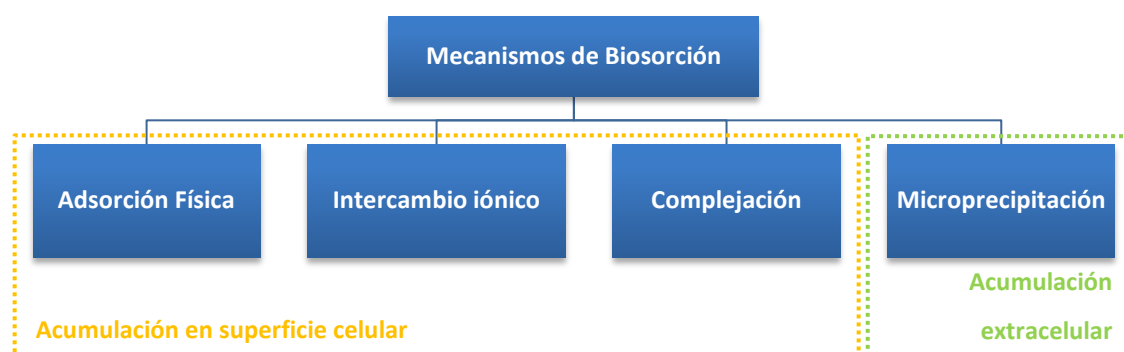


Figura 4-7. Mecanismos implicados en el proceso de biosorción (Martín, 2008).

4.2.1.1 Adsorción Física

La adsorción física se produce por la unión entre la superficie del biosorbente y el metal, esta unión se origina por fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals), donde la molécula adsorbida tiene movimiento libre sobre la superficie del sólido que no está unido a un sitio específico (Ordóñez y Moreno, 2013).

4.2.1.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en la sustitución de iones presentes en la superficie del sólido por iones de la misma carga que se encuentran presentes en la disolución. Este intercambio está gobernado por una reacción química reversible y estequiométrica (Izquierdo, 2010).

Determinadas biomasas tienen su superficie cargada eléctricamente y, cuando están en contacto con los efluentes a tratar, su carga provoca que iones de carga opuesta presentes en el solvente se concentren en la interfase líquido-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie lo están muy débilmente de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones conservándose la

carga. Se trata de un fenómeno regulado por un equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los del solvente (Driss, 2010).

4.2.1.3 Complejación o quelación

La remoción de metales de una disolución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la superficie de la biomasa, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los sitios activos. El metal se puede unir a estos sitios activos a través de ligaduras simples o por quelación (Dionisio, 2012).

Los metales pesados tienen tendencia a formar complejos con ligandos orgánicos que pueden ser sustancias húmicas o compuestos poliméricos de composición variable que contienen grupos aptos para la coordinación del tipo de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, etc. (Driss, 2010).

4.2.1.4 Microprecipitación

La microprecipitación de metales pesados tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite (Martín, 2008). Esto se produce como consecuencia de un cambio en las condiciones locales como pueden ser los cambios de pH ocasionados por la propia presencia de la superficie del sólido (Izquierdo, 2010). Pero también la microprecipitación puede producirse por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo, seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular (Martín, 2008).

4.2.2 Naturaleza y caracterización de los adsorbentes

Las investigaciones sobre biosorción en estos últimos años, ha enfocado la atención sobre el aprovechamiento de los materiales residuales y los subproductos que se forman por los varios procesos que se llevan a cabo en las industrias por su variedad y bajo costo (Ordóñez y Moreno, 2013).

La caracterización de estos adsorbentes constituye un paso fundamental para la comprensión de los mecanismos físico-químicos involucrados en el proceso de biosorción. Para ello existen avanzadas técnicas de microanálisis y análisis superficial que permiten

obtener información morfológica, estructural y de los grupos funcionales que contienen los adsorbentes (Gutiérrez *et al.*, 2015).

Dentro de la gama actual de biosorbentes, su origen es un factor importante a la hora elegir la biomasa para los experimentos de biosorción. Esta biomasa puede provenir de (i) los desechos industriales que deben obtenerse de forma gratuita; (ii) los organismos fácilmente disponibles en grandes cantidades en la naturaleza; y (iii) organismos de crecimiento rápido, especialmente cultivados o reproducidos para los propósitos de biosorción (Vieria y Volesky, 2000).

Debido al bajo coste y a la eficacia del empleo de materiales naturales, son muchas las investigaciones que han trabajado con biomazas naturales o residuales como biosorbentes de distintos metales (Driss, 2010). Así, se han empleado biomazas como desechos agrícolas (cáscaras de arroz, naranja, limón y pomelo, salvado de soja y arroz, etc.), algas con pobre poder gelificante no utilizadas en procesos industriales, hongos y levaduras (Sala *et al.*, 2010).

El estudio de las características de estos diferentes materiales biológicos ha permitido identificar numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de captación de metales pesados. Las paredes celulares de estos materiales contienen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de estos. Entre los grupos funcionales presentes se pueden mencionar los grupos amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol que difieren en su afinidad y especificidad respecto a la susceptibilidad para unirse a diferentes iones metálicos (Cardona *et al.*, 2013).

Entonces, para que un determinado grupo tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, debe tenerse en cuenta los siguientes factores (Martín, 2008):

- i. Cantidad de sitios en el material biosorbente
- ii. Accesibilidad del sitio
- iii. Estado químico del sitio, es decir, disponibilidad
- iv. Fuerza de unión (afinidad entre el sitio y el metal)

4.2.3 Tipo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato

Dado que la adsorción se produce por el contacto entre una fase líquida y otra sólida, esta puede realizarse mediante un sistema de flujo discontinuo o continuo. Así, las alternativas para que se lleve a cabo el contacto puede ser a través de experimentos por lotes o en una columna de lecho fijo. A continuación, se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contacto.

4.2.3.1 Experimentos por lotes (Flujo discontinuo)

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos por lotes proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción (Castellar *et al.*, 2013). Este tipo de experimento consiste en colocar un cantidad determinada de adsorbente en contacto con la fase líquida que contiene la especie química a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación durante un tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (Valencia y Castellar, 2013).

En la Figura 4-8, se puede observar un esquema de cómo sería la realización de experimentos a través de un sistema por lotes.

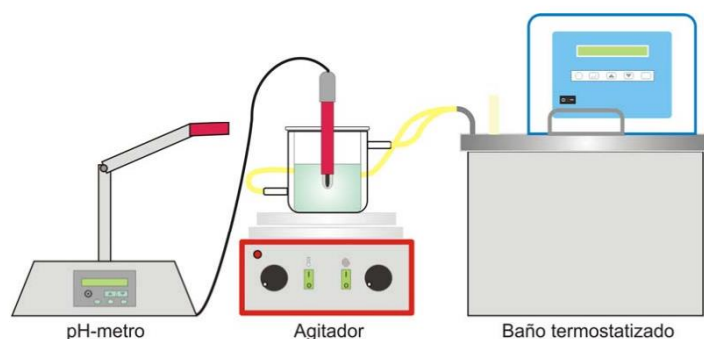


Figura 4-8. Esquema del dispositivo experimental para los experimentos en discontinuo (Dionisio, 2012).

Una vez que la sustancia es retenida por el adsorbente, ha de ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido, dando como resultado un flujo de líquido claro y la recuperación del sólido utilizado en el proceso (Dionisio, 2012).

4.2.3.2 Columnas de lecho fijo (Flujo continuo)

Al contrario de los experimentos por lotes, la adsorción en una columna de lecho fijo no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene la sustancia a remover y la fase sólida del lecho adsorbente (Castellar *et al.*, 2013).

La circulación del líquido suele realizarse de forma descendente, para así asegurar un buen contacto entre la disolución y el sólido (Izquierdo, 2010). El esquema de este procedimiento se puede observar en la Figura 4-9 y su explicación se detalla a continuación.

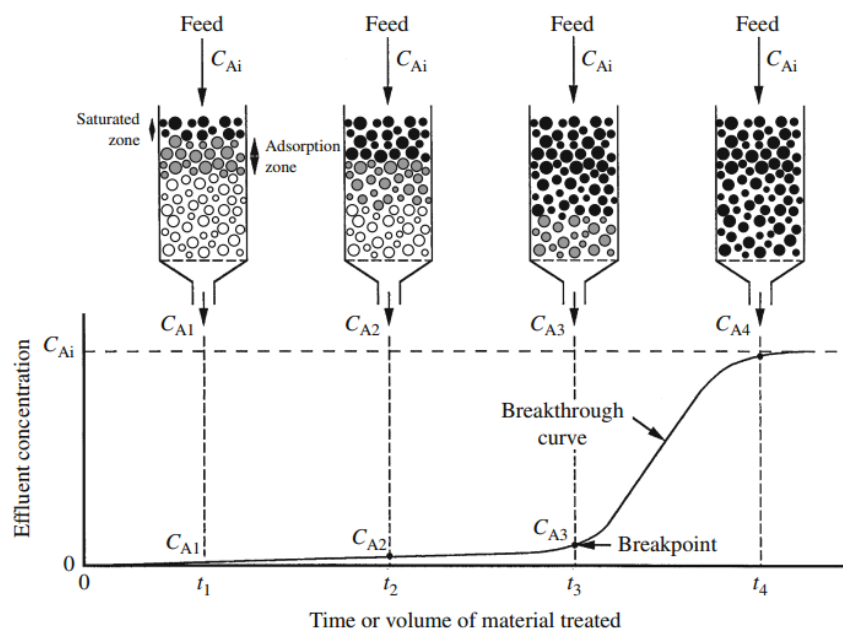


Figura 4-9. Esquema de una columna de lecho fijo con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene la especie a remover (Doran, 2013).

Inicialmente el líquido que contiene la especie química a remover es alimentado en la parte superior de la columna, así el fluido que sale de la columna está prácticamente libre del adsorbato. A medida que aumenta el volumen del líquido que atraviesa la columna, la zona de transferencia de masa comienza a desplazarse y la concentración del adsorbato a la salida aumenta con el tiempo.

Se denomina punto de ruptura (*breakpoint*) al valor máximo en la concentración del adsorbato que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura para cada una de las condiciones de operación de la columna. La gráfica que se desprende de la correlación entre la concentración del efluente y el tiempo de operación se conoce como curva de ruptura (*breakthrough curve*).

El comportamiento de las columnas de lecho fijo se basa en la construcción de las curvas de ruptura, ya que a partir de éstas es posible obtener una descripción de la velocidad de transferencia de masa del adsorbato al adsorbente; estas curvas son función de las dimensiones de la columna, de las condiciones de operación y de las concentraciones de equilibrio del adsorbato en las dos fases (Serrano, 2004).

En las columnas de lecho fijo, la concentración del adsorbente es superior a la de los experimentos en discontinuo y el disolución de alimentación se bombea de forma continua, por lo que los solutos presentes en la columna se renuevan continuamente hasta que una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de metal en la disolución en contacto con el adsorbente es igual a la concentración de metal en la corriente de entrada (Izquierdo, 2010). Es por esto que el caudal de alimentación ejerce una influencia importante en el proceso de biosorción en columnas de lecho fijo, en particular para el tratamiento continuo de aguas residuales a escala industrial. En el trabajo realizado por Simate & Ndlovu (2015) se estudió el efecto de la velocidad de flujo, mediante la variación de ésta entre 0,83 a 1,61 mLs⁻¹, mientras que la profundidad del lecho y la concentración de iones metálicos se mantienen constantes. Los resultados obtenidos por ellos confirmaron que la eficiencia de biosorción fue menor a mayor velocidad de flujo.

4.2.4 Factores que influyen en la biosorción

La eliminación de metales pesados mediante la utilización de biosorbentes, requiere de un conocimiento previo sobre las condiciones más favorables para que se produzca este fenómeno. Es por eso que la eficiencia de la biosorción puede verse favorecida o limitada por una serie de condiciones de operación del sistema adsorbente-adsorbato. A continuación se presentan estos factores con su respectiva influencia en el proceso.

4.2.4.1 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula del biosorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula (Izquierdo, 2010).

4.2.4.2 pH

El pH parece ser el parámetro más importante en el proceso de biosorción, ya que afecta a la química de la solución de los metales, la actividad de los grupos funcionales en la biomasa y la competencia de los iones metálicos (Ahalya *et al.*, 2003).

Es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema de biosorción estudiado, en función tanto del metal como del biosorbente y de la composición de la disolución que contiene el metal a eliminar. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 para el caso de los aniones se prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Martín, 2008).

A valores de pH superiores, se forman hidroxicomplejos (originados por la disociación ácida de los iones hidratados) con una disminución de la carga neta positiva de la especie. Por otro lado, los valores de pH demasiado elevados pueden ocasionar la precipitación del metal en la disolución, hecho que debe evitarse durante los experimentos de biosorción para no sobreestimar la capacidad de adsorción de los biosorbentes (Izquierdo, 2010).

4.2.4.3 Temperatura

El efecto de la temperatura está relacionado con el tipo de adsorción que tiene lugar tras la reacción del metal con la biomasa. Cuando el proceso de adsorción es físico, es favorable a bajas temperaturas y cuando el proceso es químico, es favorable a temperaturas altas (Driss, 2010).

Cerino *et al.* en el 2012 realizaron el estudio de diferentes condiciones de operación, donde una de ellas era la influencia de la temperatura en la optimización de la remoción de cobre utilizando *Aspergillus terreus*, obteniendo que al utilizar una temperatura de 30°C la eficiencia de remoción fue de un 62%, en cambio utilizando 50°C la eficiencia de remoción aumentó a un 72%. Otro caso es el estudiado por Kumar *et al.* (2009) que utilizaron *Bacillus brevis* como biosorbente para la optimización del proceso de biosorción de Cr(VI), Ni(II) y Zn(II) experimentando un rango de temperatura de 25 a 40°C, donde concluyeron que la máxima remoción de Cr(VI) y Ni(II) se obtuvo a los 40°C con un 77,24% y 75,21%, respectivamente. Caso contrario con el Zn(II) que con una temperatura de 32,5°C, se obtuvo un 71,6% de eficiencia.

4.2.4.4 Concentración Inicial del adsorbato

Una variación en la concentración inicial del adsorbato promueve efectos en la eficiencia del proceso de biosorción, independientemente del tipo de adsorbente y de adsorbato que se utilice. Un aumento de la concentración inicial conduce a una disminución del tiempo de servicio, es decir, la saturación del adsorbente es mucho más rápida (Crini y Badot, 2010). Zhang *et al.* (2014) estudiaron el efecto de la concentración inicial para la remoción de iones Fe(II) y Mn(II) cuyo resultado fue de que la eficiencia de remoción disminuyó exponencialmente con el aumento de la concentración inicial. Cuando ésta aumentó de 5 a 40 mgL⁻¹, la eficiencia de remoción disminuyó de un 96% a 80% y 90% a 55% para Fe(II) y Mn(II), respectivamente. Esto debido a la falta de sitios de unión disponibles requeridos para la alta concentración inicial del adsorbato.

4.2.4.5 Caudal

El caudal ejerce una influencia importante en el proceso de biosorción en una columna de lecho fijo. Uno de los efectos observados cuando se varía el caudal de la solución alimentada es la disminución del volumen tratado y el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, lo que conduce a una disminución del tiempo de servicio de la columna y que los sitios de unión disponibles no sean ocupados en su totalidad. Por el contrario, si se utilizan caudales bajos el tiempo de servicio y la eficiencia de remoción del adsorbato son mayores, ya que el tiempo es más prolongado para que el adsorbato se ponga en contacto con el adsorbente (Crini y Badot, 2010).

4.2.4.6 Altura del lecho

La remoción de metales en una columna de lecho fijo, depende, entre otros factores, de la cantidad de adsorbente utilizado, o lo que es lo mismo, de la altura del relleno con que se trabaja. A medida que aumenta la altura del lecho, el adsorbato tiene más tiempo para ponerse en contacto con el adsorbente y existen más sitios activos disponibles para la adsorción, lo que conlleva a una mejora en la eficiencia de remoción del adsorbato. Shanmugaprakash & Sivakumar (2015) estudiaron el efecto de la dosis de biosorbente, obteniendo que un aumento de 0,05 a 0,5 g provoca un aumento de la eficiencia de remoción de Zn(II) de 25,62 a 60,15%.

4.2.4.7 Presencia de otros iones de metales pesados

Los tipos de efluentes que pueden ser tratados por medio de la biosorción pueden contar con más de un tipo de iones metálicos en la mezcla. La eliminación de un ion metálico puede verse influenciada por la presencia de otros iones de metales, por lo que puede producirse una competencia entre los metales para enlazar en los sitios activos ofrecidos por el adsorbente (Driss, 2010). La inhibición o el favorecimiento de la biosorción de un metal por otros depende de las condiciones del agua a tratar, de la concentración de los metales y de la reacción de la biomasa frente al conjunto de los iones metálicos.

Generalmente, en la biosorción de cationes, los iones de los metales pesados más ligeros se unen menos fuertemente que los iones de los metales pesados (Martín, 2008).

4.2.5 Modelos matemáticos aplicados al proceso de biosorción

La evaluación de un sistema de adsorción sólido-líquido generalmente se basa en dos tipos de investigaciones: las pruebas de equilibrio en adsorción por lotes y estudios dinámicos de adsorción de flujo continuo (columnas de lecho fijo).

4.2.5.1 Modelos para flujo discontinuo (o por lotes)

Para el caso de la experimentación por lotes, la distribución de iones metálicos entre la solución y la biomasa es medida por la posición de equilibrio y puede ser expresada por una o más isotermas (Farooq *et al.*, 2010). Los modelos de isotermas más utilizados para describir los datos experimentales de adsorción por lotes son las isotermas de Langmuir y Freundlich (Kumar *et al.*, 2014), las que se describen a continuación.

a) Isotherma de Langmuir

Este modelo describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie externa del adsorbente, representando así la distribución de equilibrio del adsorbato entre las fases sólido-líquido. La isoterma de Langmuir es la más ampliamente utilizada para la biosorción de contaminantes de una solución líquida y se basa en tres supuestos (Kumar *et al.*, 2014):

- i. La superficie del adsorbente está en contacto con una solución que contiene un adsorbato que está fuertemente atraído a la superficie.
- ii. La superficie tiene un número específico de sitios en los que las moléculas de soluto puede ser adsorbido.
- iii. La adsorción implica la unión de una sola capa de moléculas a la superficie, es decir, adsorción monocapa.

La ecuación de la isoterma de Langmuir es la siguiente (Farooq *et al.*, 2010):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida del metal en equilibrio (mgg^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad de adsorción monocapa (mgg^{-1}), b es la constante de Langmuir que representa la afinidad

entre el biosorbente y el ion metálico, y C_e es la concentración en equilibrio de iones metálicos en solución. La forma lineal es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{bq_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

Al graficar C_e/q_e debe formarse una línea recta con pendiente igual a $1/q_{m\acute{a}x}$ e intercepto igual a $1/bq_{m\acute{a}x}$.

La viabilidad de la isoterma de Langmuir puede ser expresada por un factor de separación constante adimensional o el parámetro de equilibrio R_L definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (3)$$

Donde b sigue siendo la constante de Langmuir y C_o la concentración inicial del metal (mgL^{-1}). El valor de R_L indica el tipo de isoterma que puede ser desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), irreversible ($R_L = 0$) o favorable ($0 > R_L > 1$). Los valores de R_L indican además el orden de preferencia o selectividad para la biosorción de ciertos iones metálicos por algunos biosorbentes específicos, lo que puede ser útil en los experimentos para más sistemas de iones de varios metales (Farooq *et al.*, 2010).

b) Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una expresión empírica que toma en cuenta la heterogeneidad de la superficie y las múltiples capas de adsorción a los sitios de unión localizados en la superficie del adsorbente (Witek *et al.*, 2011). La ecuación que describe este modelo se presenta a continuación (Farooq *et al.*, 2010):

$$q_e = K_f(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Donde K_f y $1/n$ son constantes de Freundlich. La forma lineal de esta expresión es la siguiente:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

La gráfica representada por $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ debe producir una línea recta con $1/n$ como pendiente y $\ln K_f$ como intercepto. El grado de linealidad entre la concentración de solución y la adsorción está definido por el valor de $1/n$ que puede oscilar entre 0 y 1, lo que implica que mientras más cercano a uno el valor la adsorción es lineal (Rangabhashiyam *et al.*, 2014).

4.2.5.2 Modelos para flujo continuo

El éxito del diseño de un proceso de adsorción en columna requiere predicción del perfil concentración-tiempo o curva de avance para el efluente. Por lo tanto, varios modelos matemáticos se han desarrollado para la evaluación de la eficiencia y la aplicabilidad de columnas de lecho fijo para operaciones a gran escala (Simate & Ndlovu, 2015). Algunos de los modelos utilizados se presentan a continuación.

a) Modelo de Bohart-Adams

El modelo de Bohart-Adams o modelo BDST (*Bed depth service time*) asume que la velocidad de flujo y la capacidad de retención del lecho son constantes a lo largo de la columna, y por tanto el frente de adsorción se desplaza a velocidad constante, suponiendo que el adsorbato se adsorbe directamente sobre la superficie del sólido (Izquierdo, 2010).

El modelo establece que la altura del lecho y el tiempo de servicio de la columna tienen una relación lineal y la ecuación se puede expresar como (Simante & Ndlovu, 2015):

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 v} - \left(\frac{1}{K_a C_0} \right) \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (6)$$

Donde t es el tiempo de servicio en el punto de ruptura (h); N_0 es la capacidad de adsorción del lecho (mgL^{-1}); Z es la profundidad del lecho de la columna (cm); C_0 es el afluente o la concentración inicial de soluto (mgL^{-1}); C_b es la concentración del ion metálico en el punto de quiebre; K_a es la constante de velocidad de adsorción ($\text{Lmg}^{-1}\text{h}^{-1}$); v es la velocidad lineal del flujo de alimentación en el lecho (cmh^{-1}). La ecuación puede ser linealizada y queda de la siguiente forma:

$$t = mZ - n \quad (7)$$

Donde m y n son la pendiente e intercepto de la línea BDST. A partir de esta ecuación se puede observar claramente que la profundidad del lecho (Z) y el tiempo de servicio de la columna están linealmente relacionadas.

b) Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. Sus principales limitaciones están asociadas al hecho de que se basa en la cinética de la reacción de segundo orden reversible y también en la consideración de que la adsorción es controlada por la transferencia de masa en la interfase no limitado por la reacción química (Crini y Badot, 2010). La expresión del modelo de Thomas para una columna de adsorción es como sigue (Simante & Ndlovu, 2015):

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{TH}}{Q}\right)(q_0M - C_0V_{eff})}} \quad (8)$$

Donde k_{TH} es la constante de velocidad Thomas ($\text{Lmg}^{-1}\text{h}^{-1}$); q_0 es la concentración máxima en fase sólida del soluto (mgg^{-1}); M es la cantidad de adsorbente en la columna (g); Q es el caudal volumétrico a través de la columna (Lh^{-1}); V_{eff} es el volumen de efluente; C_0 es la concentración de iones metálicos inicial (mgL^{-1}) y C_e es la concentración de iones metálicos en el efluente (mgL^{-1}) en cualquier momento t (min).

A continuación se presenta la forma linealizada del modelo de Thomas:

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_0} - 1\right) = \left(\frac{K_{TH}q_0M}{Q}\right) - \left(\frac{K_{TH}q_0M}{V_{eff}}\right) \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_0} - 1\right) = \left(\frac{K_{TH}q_0M}{Q}\right) - K_{TH}C_0t \quad (10)$$

4.3 Cuesco de almendra como potencial biosorbente de metales pesados

La almendra es el fruto del almendro, *Prunus dulcis*, árbol propio de zonas cálidas. Este fruto está compuesto por el pericarpio que es la parte del fruto que procede de la pared del ovario de la flor y consta de exocarpo (cubierta más externa), mesocarpo (pulpa) y endocarpo (cáscara). La semilla madura está formada por el embrión (almendra) y el tegumento (piel); y en estados inmaduros se puede observar la nuclea y el endospermo como se observa en la Figura 4-10.

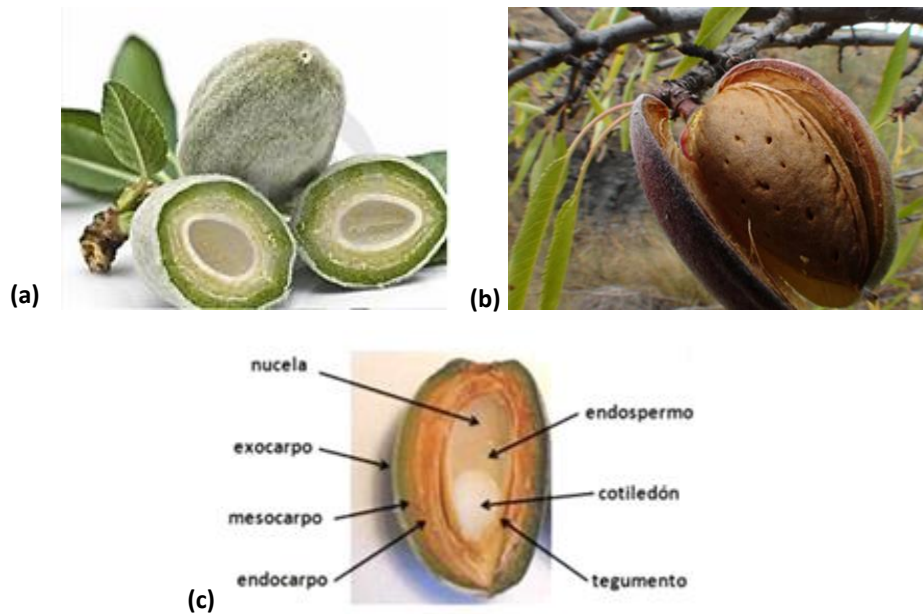


Figura 4-10. Fruto del almendro. (a) Fruto sin madurar. (b) Fruto maduro. (c) Anatomía del fruto.

El crecimiento del fruto es rápido. La cáscara que forma la envoltura exterior de la almendra es verdosa, más o menos aterciopelada y al llegar la época de la madurez adquiere un color rosáceo que se abre, se deseca y se cae. El cuesco (o cáscara) del fruto, mostrado en la Figura 4-11, que queda descubierto una vez que la envoltura verdosa se desprende, es muy duro o tan blando que se quiebra con la sola presión de los dedos, es redondeado en la base y un poco agudo en su extremo con hoyuelos y estrías irregulares en la superficie.



Figura 4-11. Cuesco (o cáscara) del fruto del almendro.

4.3.1 Producción y exportación de almendra en Chile

La superficie total plantada con almendros en Chile alcanza actualmente las ocho mil quinientas hectáreas, siendo la Región Metropolitana y la Región de O'Higgins las con mayor superficie plantada, con 43,5% y 36,5% del total, respectivamente. En términos productivos nuestro país alcanzó en el 2011 un volumen de 12 mil toneladas de almendras en pepa, equivalentes al 1% de la producción total mundial (Sotomayor *et al.*, 2012).

Las exportaciones chilenas de almendras se concentran en el formato sin cáscara, según lo mostrado en la Figura 4-12, que en los últimos tres años ha aumentado su participación de 97,3% a 98,7% del total de exportaciones base con cáscara, lo que refleja la nula participación en las exportaciones del formato con cáscara (ODEPA, 2014).

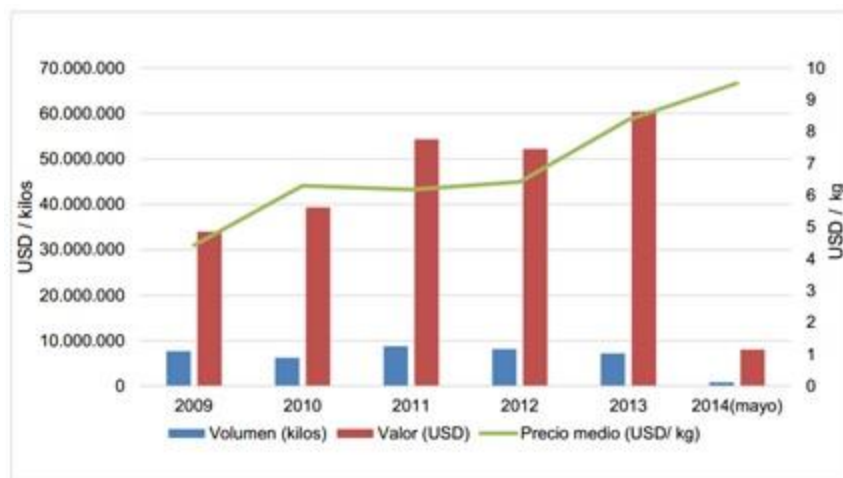


Figura 4-12. Exportaciones chilenas de almendras sin cáscara del 2009 al 2014 (Adaptado de ODEPA, 2014).

Los destinos de las almendras chilenas sin cáscara se concentran en Sudamérica con un 75% del volumen exportado, Europa, Medio Oriente e India. Siendo el mayor productor mundial de almendras Estados Unidos (Sotomayor *et al.*, 2012).

4.3.2 Usos actuales del cuesco de almendra

La cáscara de almendra es un subproducto procedente del descascarado de almendra y corresponde al 60% del peso total de la misma, por tanto corresponde a la mayor parte del peso total de la almendra. La cáscara de almendra posee un alto poder calorífico y tiene diferentes usos tanto energéticos como industriales (Dionisio, 2012).

Usos de la cáscara de almendra:

- Hornos de panaderías
- Industria de la cerámica
- Calefacción de estufas
- En caminos para evitar la emisión de polvo
- Materia orgánica

Debido a que las mayores exportaciones en Chile son de almendras sin cáscara y, añadiendo la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles,

la cáscara de almendra toma mayor protagonismo para ser un biosorbente de metales pesados. Estudios demuestran la utilización de este residuo para la eliminación de metales pesados en disoluciones (Calero, *et al.*, 2011; Pehlivan & Altun, 2008) y para la eliminación de colorantes como el Direct red 80 (Doulati *et al.*, 2008). Así, se contribuye a la revalorización de este residuo y su utilización como biosorbente en otro tipo de efluentes.

5. Metodología

Para realización de la evaluación de los residuos de cuesco de almendra como potencial biosorbente de metales pesados se partió por una revisión bibliográfica sobre las características del cuesco de almendra y las condiciones de operación para el proceso de biosorción en flujo continuo, para finalmente realizar los experimentos de biosorción y determinar la relación entre dos variables a través del análisis estadístico.

5.1 Caracterización del cuesco de almendra

La búsqueda de la composición tanto física como química del residuo de cuesco de almendra se llevó a cabo por medio de una revisión bibliográfica que se fundamentó en los componentes presentados en la Figura 5-1.

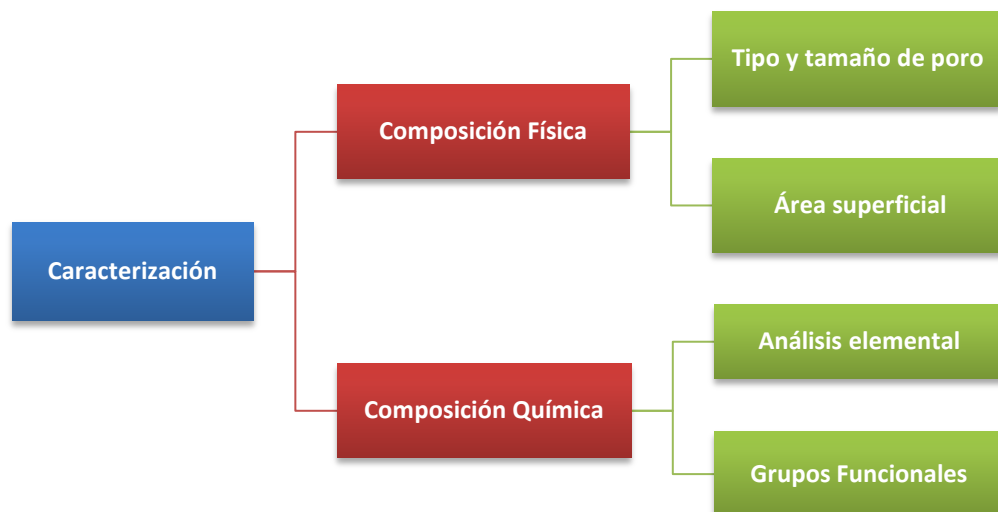


Figura 5-1. Composición física y química del residuo de cuesco de almendra.

5.2 Selección de condiciones de operación

Para la realización de los experimentos de biosorción en flujo continuo se deben determinar las condiciones de operación en las cuales operará la columna de relleno. Así, los parámetros identificados son los presentados en la Figura 5-2 y sus valores fueron seleccionados a partir de una revisión bibliográfica. Dentro de estos parámetros se encuentran dos, los cuales son la concentración inicial y temperatura, que fueron estudiados para determinar su influencia dentro del proceso de biosorción.

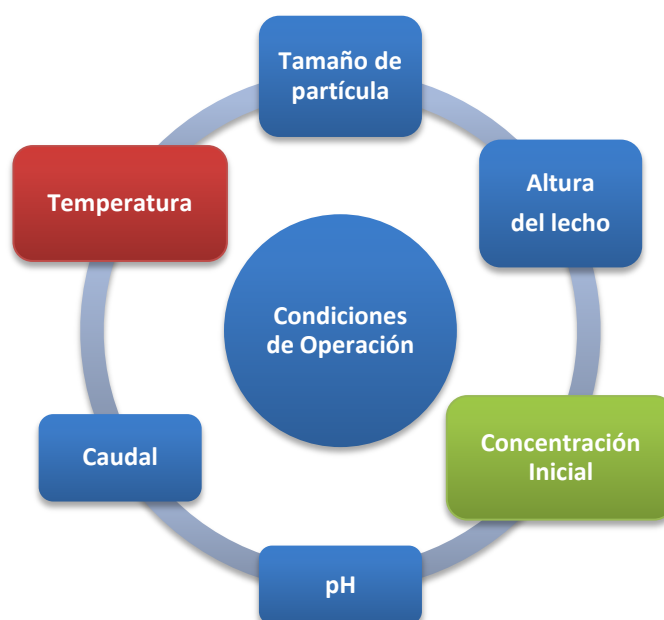


Figura 5-2. Parámetros involucrados en el proceso de biosorción en flujo continuo.

5.3 Metodología Experimental

Para llevar a cabo la evaluación del residuo de cuesco de almendra como biosorbente de metales pesados se requirieron una serie de elementos y/o equipos que en conjunto lograron llevar a cabo la realización de los experimentos de biosorción, por lo que a continuación se describe la metodología experimental del trabajo.

Cabe destacar, que la gran parte del trabajo se realizó en el Laboratorio de Biotecnología Ambiental y otra parte en el Laboratorio de Química Analítica y Ambiental, ambos ubicados en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valparaíso.

5.3.1 Residuo de cuesco de almendra

Los cuescos de almendra fueron obtenidos de una parcela ubicada en El Asilo s/n parcela 16, San Antonio, Región de Valparaíso, Chile. Los cuescos fueron revisados por si aún contenían la semilla, en el caso de que la tuviera con la ayuda de un mortero se partieron y se separaron para los pasos posteriores.

La preparación del cuesco de almendra consistió en un secado en estufa modelo LDO-150N marca LabTech durante 24 horas a 50 °C para pasar al proceso de molienda con una picadora modelo P-123 Silhouette, marca Sindelen. La separación por tamaños se realizó de forma manual con un set de tamices marca Fieldmaster, cuyas dimensiones se presentan en la Tabla 5-1, obteniéndose cinco diferentes tamaños de partículas.

Tabla 5-1. Dimensiones del set de tamices.

N° de Tamiz	Dimensión malla (μm)
5 mesh	4000
10 mesh	2000
35 mesh	500
60 mesh	250
120 mesh	125
230 mesh	63

5.3.2 Construcción de la columna de relleno

La columna de relleno se construyó a partir de dos tubos de cultivos de vidrio con tapa a rosca GL-18, cuyas medidas eran de 18 cm de largo y 1,8 cm de diámetro interno, y dos uniones de manguera para oxígeno.

La unión de los tubos se realizó de tal medida que en los extremos quedaran las roscas, facilitando así su relleno. Este procedimiento se realizó en el Taller de vidrio ubicado en el Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María, Casa Central. Para la instalación de las uniones de manguera, se tuvieron que realizar orificios en las tapas con un taladro y se adhirieron con silicona. La unión que queda en la parte inferior de la columna fue recubierta con una malla para evitar la pérdida del relleno. El antes y después de la construcción como las medidas finales de la columna se puede observar en la Figura 5-3.

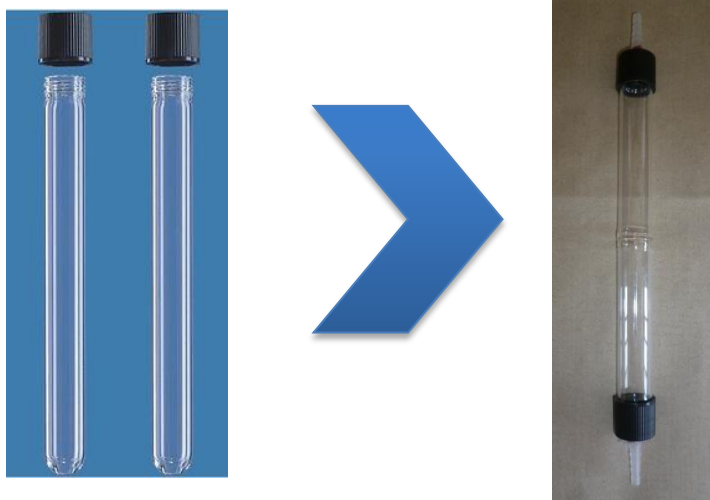


Figura 5-3. Columna de relleno construida a partir de tubos de cultivo cuyas dimensiones son 20 cm de largo y 1,8 cm de diámetro interno.

5.3.3 Preparación de la solución de Fe^{+3}

La preparación de las soluciones a diferentes concentraciones de Fe^{+3} se realizaron utilizando la sal de Cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) marca Winkler y como solvente agua desionizada.

5.3.4 Ajuste de pH

Se preparó una solución de ácido clorhídrico 0,1 M a partir de ácido clorhídrico al 32% p/v marca Merck para realizar los ajustes de pH a un valor de 2,5, tanto para las soluciones de Fe^{+3} como para el agua acidificada utilizada para humedecer el lecho.

5.3.5 Ensayo exploratorio en flujo discontinuo

Los ensayos realizados en Batch se realizaron utilizando matraces Erlenmeyer de 500 mL y una incubadora agitadora de laboratorio modelo LSI-3016A marca LabTech para regular la agitación y la temperatura durante el proceso. Se realizaron cuatro ensayos en flujo discontinuo, cuyas condiciones de operación se muestran la Tabla 5-2, y que sirvieron para determinar si el Fe^{+3} se mantenía en solución como también si era necesario realizar un tratamiento previo al biosorbente.

Los ensayos exploratorios realizados consistieron en:

- A. Solución de Fe^{+3} en ausencia de biosorbente.
- B. Agua acidificada con biosorbente seco y sin pre-tratamiento.
- C. Solución de Fe^{+3} con presencia de biosorbente húmedo, el cual fue lavado previamente con agua acidificada.
- D. Solución de Fe^{+3} con presencia de biosorbente seco, el cual fue previamente lavado con agua desionizada y secado en la estufa por 24 horas a 50°C .

Tabla 5-2. Condiciones de operación para los ensayos exploratorios en flujo discontinuo.

Parámetros	Ensayos Exploratorios			
	A	B	C	D
$[\text{Fe}^{+3}]$ (mgL^{-1})	250	0	250	250
Masa biosorbente (g)	0	9,6012	9,6027	9,6002
pH		2,5		
Agitación (rpm)		200		
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		30		
Tiempo (min)		60		
Volumen (mL)		250		

5.3.6 Montaje de los equipos para los experimentos de biosorción en flujo continuo

- En el soporte universal se instalaron dos pinzas de laboratorio con doble nuez cada una para sujetar la columna de relleno.
- Se envolvió toda la columna, exceptuando las conexiones de las tapas a rosca, con una manguera para acuario con la finalidad de regular la temperatura al interior de esta como se muestra en la Figura 5-4. La manguera se inmovilizó con cinta masking para evitar cualquier desajuste que pueda afectar el proceso. Uno de los extremos (succión) de la manguera fue conectado a una bomba de acuario sumergible marca Hailea con la cual se hizo circular el agua a diferentes temperaturas proveniente del baño de laboratorio de refrigeración modelo LCB-R12 marca Labtech y la descarga fue recirculada al equipo.



Figura 5-4. Columna envuelta en manguera de acuario.

- En la unión superior de la columna se conecta la bomba peristáltica produciendo un flujo descendente y la unión inferior se deja libre para la extracción de las muestras a diferentes periodos de tiempo.

- La solución de Fe^{+3} utilizar se almacena en un recipiente de 500 mL y es conducida a través de la columna con una bomba peristáltica Masterflex L/S modelo 7554-85 y un cabezal modelo 7013-20, ambas de la marca Cole-Parmer Instrument Co., y una manguera N° 13 marca Masterflex. En la Figura 5-5 se muestran las conexiones mencionadas anteriormente.



Figura 5-5. Conexiones entre el recipiente de almacenamiento, la bomba peristáltica y la columna de relleno.

- Todas las uniones de manguera fueron reforzadas con papel Parafilm “M” para evitar que la conexión sufriera filtraciones durante su utilización. Además, para cada concentración a utilizar se realizó el cambio de manguera para evitar su contaminación.

El montaje general con todas las conexiones y los equipos utilizados para los experimentos de biosorción en flujo continuo se muestra en la Figura 5-6.

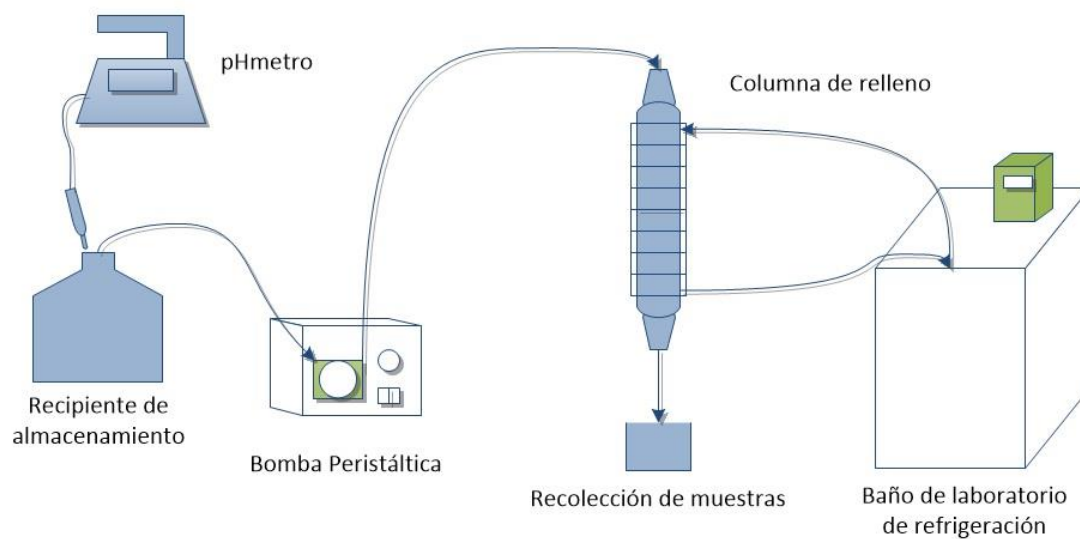


Figura 5-6. Esquema del montaje de equipos para los experimentos, donde el pHmetro sólo se utilizó para el ajuste del pH de la solución de Fe^{+3} .

5.3.7 Diseño de experimentos: Metodología de Superficie de Respuesta

5.3.7.1 Modelo Matemático

Dado que la biosorción es un proceso que depende de varios factores cuyo efecto general tiene un impacto directo en el rendimiento del mismo, es que se requiere de la selección de un modelo matemático que pueda predecir y optimizar el proceso.

La optimización dentro del proceso de biosorción va conducido a encontrar las condiciones específicas, ya sean parámetros ambientales y/o de diseño, en el que el proceso podría dar una mejor respuesta, es decir, una mayor eficiencia. La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), se define como un conjunto de técnicas matemáticas que describen la relación entre varias variables independientes y una o más respuestas. Este método se basa en el ajuste de modelos matemáticos a los resultados experimentales generados a partir del experimento diseñado y la verificación del modelo obtenido por medio de técnicas estadísticas para su interpretación final.

Como en un principio la relación entre las variables independientes y la respuesta asociada es desconocida, es necesario como primer paso encontrar una aproximación que describa la relación funcional mediante el ajuste de una función polinomial. El modelo más simple que se puede utilizar en MSR se basa en una función lineal, y para su aplicación la respuesta se debe ajustar a la ecuación 11.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (11)$$

Donde k es el número de variables, β_0 es el intercepto, x_i representa a las variables independientes y ε es el residuo asociado a los experimentos. Para este caso la respuesta no presenta ninguna curvatura, pero para evaluar la curvatura se debe utilizar un modelo polinomial de segundo orden. Este modelo polinomial debe contener términos adicionales, que describan la interacción entre las diferentes variables experimentales. Así, la ecuación 12 representa un modelo con interacciones de segundo nivel.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (12)$$

Donde β_{ij} representa el coeficiente de los parámetros de interacción. Si se quiere determinar un punto crítico es necesario que el modelo polinomial contenga términos cuadráticos como el presentado en la ecuación 13, donde β_{ii} representa el coeficiente del efecto cuadrático.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (13)$$

5.3.7.2 Diseño Central Compuesto (DCC)

El ajuste y análisis de una superficie de respuesta se facilita con la elección apropiada de un diseño experimental. Uno de estos diseños para ajustar modelos de segundo orden es el Diseño Central Compuesto, que consta de un factorial 2^k con n_f corridas, $2k$ corridas axiales o estrella y n_c corridas centrales, en la Figura 5-7 se presenta el DCC para 2 factores (x_1 y x_2) y en la Tabla 5-3 se presenta el orden estándar de los experimentos para esta misma cantidad de factores. Dentro de este diseño hay dos parámetros que deben especificarse: la distancia α de las corridas axiales al centro del diseño y el número de puntos centrales n_c que, para dos factores corresponden a 1,414 y 5, respectivamente.

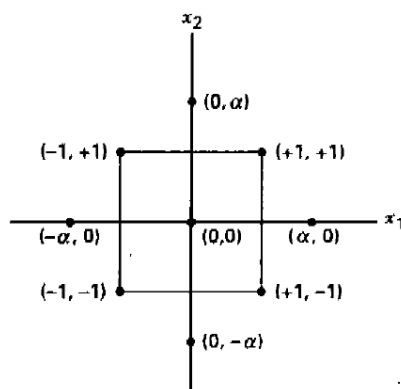


Figura 5-7. Diseño Central Compuesto para $k=2$ (Montgomery, 2004).

Tabla 5-3. Matriz experimental con variables codificadas para el Diseño Central Compuesto utilizando dos factores ($\alpha = 1,414$).

Orden Estándar	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

La aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta a través de la utilización del Diseño Central Compuesto para dos factores se realizó siguiendo los pasos presentados en la Figura 5-8.

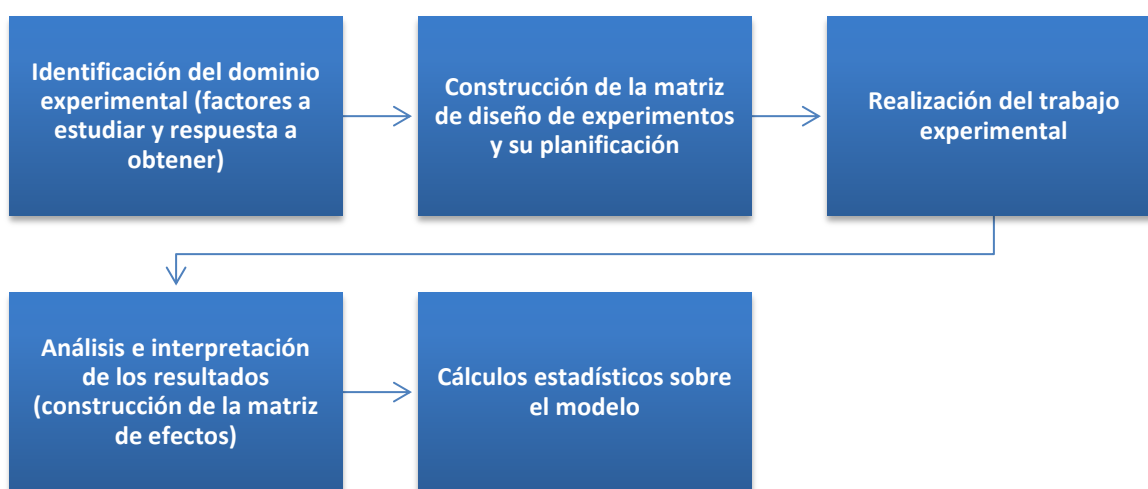


Figura 5-8. Etapas de la aplicación del diseño experimental utilizando MSR.

5.3.8 Recolección y preparación de las muestras

La recolección de las muestras fue realizada a diferentes periodos de tiempo, siendo 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos los seleccionados para todos los experimentos en flujo continuo. Cada muestra tomada contenía 6 mL del líquido los que fueron tomados a la salida de la columna a través de un vaso precipitado de 50 mL para luego ser extraídos con una jeringa desechable de 10 mL y filtrarlas con un filtro de 0,45 μm para ser almacenado en tubos de centrifugas estériles de 15 mL y llevados al congelador para su conservación. Para que las muestras fueran analizadas, previamente tuvieron que ser diluidas de acuerdo a lo indicado en la Tabla 5-4 para cada concentración inicial utilizada, a fin de no sobrepasar la capacidad de detección del equipo.

Tabla 5-4. Factores de dilución utilizados en los análisis de las muestras.

Concentración inicial (mg/L)	Alicuota de muestra (mL)
58,579	1,7
100,000	1
200,000	0,5
250,000	0,4
300,000	0,3
341,421	0,3

Cada alícuota de muestra fue diluida en un matraz de aforo de 50 mL y para cada uno de ellos se añadió 50 μL de Ácido Nítrico suprapuro (HNO_3) con la finalidad de mantener el metal en solución.

5.4 Metodología Analítica

5.4.1 Medición de pH

Las mediciones de pH tanto para los ensayos exploratorios como para los experimentos en flujo continuo se realizaron con un pH-metro marca Oakton. El electrodo de pH utilizado fue higienizado con agua desionizada para evitar la presencia de otros iones en las soluciones preparadas.

5.4.2 Análisis de las muestras

Los análisis de las muestras para la determinación de Fe^{+3} se realizó a través del método de Espectrofotometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), cuyo equipo se encuentra en las dependencias de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valparaíso.

La espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente es usada para determinar metales y algunos no metales en solución después de una filtración adecuada y preservación con ácido. Este método es una consolidación de métodos existentes para el agua, aguas residuales y desechos sólidos.

El principio de este método implica determinaciones multielementales por ICP-AES utilizando instrumentos secuenciales o simultáneos. Los instrumentos miden espectros de emisión de líneas atómicas característicos por espectrometría óptica. Las muestras son nebulizadas y el aerosol resultante es transportado a la antorcha de plasma. Los espectros de emisión de elementos específicos se producen mediante un plasma acoplado inductivamente de radiofrecuencia. Los espectros se dispersan mediante un espectrómetro de rejilla, y las intensidades de los espectros de líneas son monitorizadas a longitudes de onda específicas mediante un dispositivo fotosensible. Las fotocorrientes del dispositivo fotosensible son procesadas y controladas por un sistema informático. Se requiere una técnica de corrección de fondo para la determinación de elementos traza. Se deben reconocer las interferencias adicionales para hacer las correcciones apropiadas (EPA, 1994).

En la Figura 5-9 se presentan los equipos utilizados para este método, el cual consta de un espectrómetro de emisión controlado por un ordenador con capacidad de corrección de fondo, un generador de radiofrecuencia, una bomba peristáltica de velocidad variable para suministrar las soluciones estándar y las muestras al nebulizador y reguladores de flujo para el argón (opcional) y como suministro se debe contar con gas argón con un alto grado de pureza (99,99%).

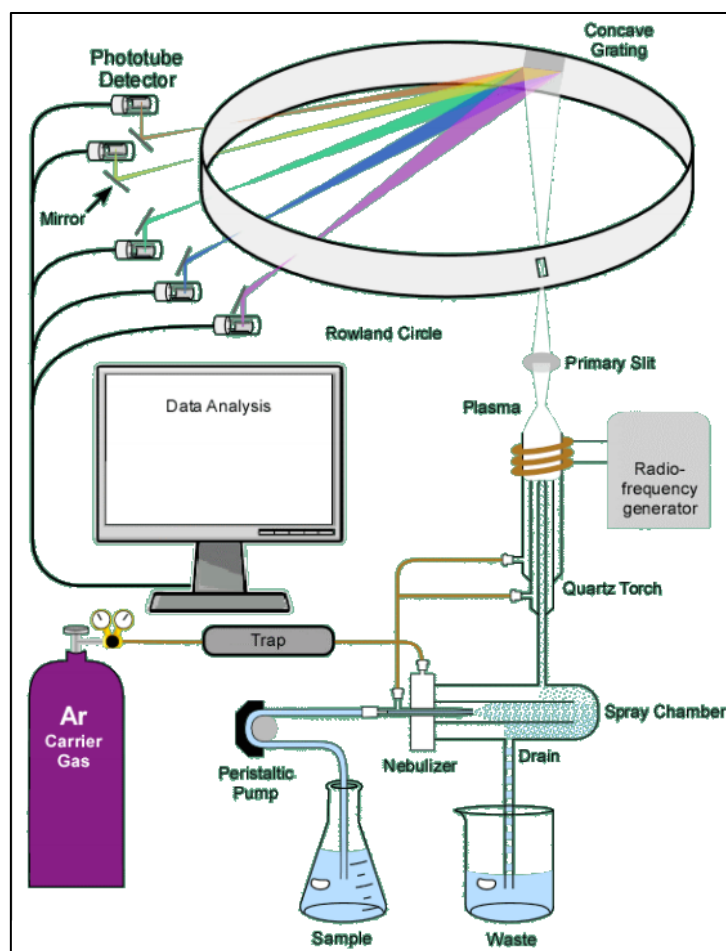


Figura 5-9. Equipos y suministros utilizados en ICP-AES.

El metal pesado a analizar para este trabajo es el Hierro (Fe), cuyo nivel de detección estimado en el equipo es de $7 \mu\text{gL}^{-1}$ y un límite superior de concentración de 100mgL^{-1} (APHA, AWWA y WPCF, 2012).

5.4.3 Eficiencia de remoción del adsorbato

La eficiencia de remoción del adsorbato, simbolizada por R y cuya unidad es el porcentaje (%), se calculó en base a la ecuación 14 donde C_i representa la concentración inicial y C_f es la concentración final, ambos en unidades de mgL^{-1} .

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (14)$$

6. Resultados

6.1 Caracterización del residuo de cuesco de almendra

La caracterización de un biosorbente es el primer paso para determinar su eficiencia en la remoción de metales pesados presente en cualquier medio. Así, al realizar una identificación de sus características físicas como la disponibilidad de la superficie, y su composición química en base a los sitios de unión que presenta hace que la selección de cualquier material vivo o inerte sea utilizado como potencial adsorbente.

A continuación se describen estas características para el residuo de cuesco de almendra de acuerdo a la información recopilada de diversos autores.

6.1.1 Caracterización Física

Un sólido poroso puede describirse como un sólido que posee cavidades, canales e intersticios, comúnmente llamados poros, que se encuentran disponibles para adhesión de partículas. Para este caso, el residuo de cuesco de almendra en relación al tamaño de partícula en el que se encuentre puede presentar distintos diámetros de poro y que determinan el tipo de poro que está presente en él. Los valores encontrados para el cuesco de almendra son en relación al área superficial y diámetro del poro de acuerdo al tamaño de partícula que se tenga y se presentan en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Propiedades físicas del cuesco de almendra.

Tamaño de partícula (mm)	Área superficial (m ² /g)	Diámetro del poro (Å)	Referencia
< 1	-	54,5	Ronda <i>et al.</i> , 2013
0,002 – 0,400	10,95	75*	Estevinho <i>et al.</i> , 2006
0,006 – 0,600	14,84	38*	Estevinho <i>et al.</i> , 2006
< 0,106	10,5	-	Doulati <i>et al.</i> , 2008

*Valor promedio

Con respecto al área superficial se obtuvieron diferentes valores de los cuales se desprende que a medida que el tamaño de partícula disminuye éste aumenta su superficie por gramo de cuesco de almendra utilizado.

Los datos recogidos sobre el diámetro del poro fueron para tamaños de partículas menores a 1 mm y varían entre 38 y 75 Å, se puede inferir que de acuerdo a la clasificación de la Tabla 6-2, el cuesco de almendra presenta poros mesoporosos.

Tabla 6-2. Clasificación del tipo de poro de acuerdo a su tamaño (modificado de IUPAC, 1972).

Tipo de poro	Diámetro de poro
Microporo	< 20 Å
Mesoporo	20 – 500 Å
Macroporo	> 500 Å

6.1.2 Caracterización Química

La caracterización química del cuesco de almendra se realizó en base al análisis elemental y a los grupos funcionales presentes. Se encontraron cuatro referencias con respecto al análisis elemental, de los cuales dos de ellos se encontraban completos, es decir, arrojaban resultados porcentuales de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, en cambio en los otros dos sólo se entregaban resultados de los tres primeros. De acuerdo con la Tabla 6-3 el residuo de cuesco de almendra es efectivamente un compuesto orgánico, ya que en su composición principal está conformada por carbono, hidrógeno y oxígeno.

Tabla 6-3. Análisis elemental del cuesco de almendra según diversos autores.

Análisis Elemental					Referencias
% C	% H	% N	% S	% O	
44,77	7,10	0,43	0,05	47,65	Ronda <i>et al.</i> , 2013
48,170	5,893			45,937	Pehlivan <i>et al.</i> , 2009
53,3	5,2			41,4	Hashemian & Shayegan, 2014
47,27	6,09	0,20	0,14	46,10	Duran <i>et al.</i> , 2011

Dada esta composición principal, el residuo de cuesco de almendra puede contener grupos de átomos que identifican la presencia de grupos funcionales. La identificación de estos grupos se realiza mediante la técnica de espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) el cual proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los grupos presentes. En la Tabla 6-4 se encuentran los resultados arrojados por esta técnica de tres autores diferentes indicando el número de onda de cada unión identificada. Los resultados del número de onda y su identificación correspondiente son semejantes entre sí, lo que permite la identificación de grupos funcionales como carboxilos e hidroxilos.

Tabla 6-4. Grupos funcionales presentes en el cuesco de almendra.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Referencias
O-H	3330	Ronda <i>et al.</i> , 2013
C-H	2922	
C=O	1727	
C=C	1506	
C-O	1250	
C-O (alcohólico)	1030	
C-H _n (alifático o aromático)	897 y 667	
O-H	3440	Estevinho <i>et al.</i> , 2008
C-H (aromático y alifático)	2904	
C=O	1740 y 1650	
C=C (aromático)	1600 y 1507	
C-H	1466 y 1377	
C-O	1161	Basri <i>et al.</i> , 2010
O-H	3400	
C-H (aromático y alifático)	2930	
C=O	1740	
C=C (aromático)	1608 y 1505	
C-H	1465 y 1378	
C-O	1040	

6.2 Selección de las condiciones de operación

6.2.1 Parámetros constantes

6.2.1.1 Tamaño de partícula

Al realizar el tamizado de los residuos de cuesco de almendra se obtuvieron diferentes tamaños de partículas acorde a los diferentes tamaños de tamices, los que se evidencian en la Figura 6-1. Entre los cinco tamaños, se escogieron dos de ellos para observar el comportamiento de la columna y determinar la elección final del tamaño de partícula.

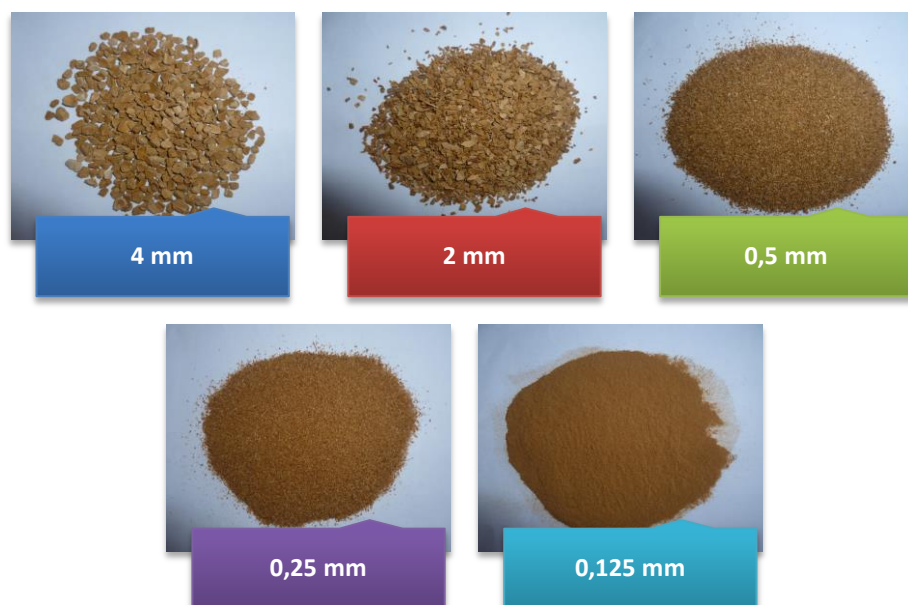


Figura 6-1. Tamaños de partículas obtenidos del tamizado de los cuescos de almendra.

Se realizaron 3 pruebas con diferentes tamaños de partícula a iguales condiciones de altura del lecho y caudal de alimentación, las cuales se presentan en la Tabla 6-5, haciendo circular en las tres pruebas agua desionizada.

Tabla 6-5. Condiciones operaciones para las pruebas realizadas con diferente tamaño de partícula.

Condiciones Operacionales	Pruebas		
	A	B	C
Tamaño de partícula (mm)	0,5	2	0,5 – 2
Masa del residuo (g)	8,2	8,2	8,8
Altura del lecho (cm)	10		
Caudal (mLmin ⁻¹)	4		

Para el caso de la prueba A pasados los 10 minutos, la columna ya tenía agua por sobre los 2 cm de la altura del lecho y se habían consumido aproximadamente 33 mL de agua, lo que indica que el lecho a medida que se va humedeciendo hace que los espacios que quedan para que circule el agua y salga de la columna se vean reducidos, así pasados 7 minutos más la altura del agua sobre el lecho es de 4,5 cm y finalmente a los 23 minutos la columna se llena de agua colapsando en dos minutos más provocando la salida del agua por sobre el extremo inferior, como se puede evidenciar en la Figura 6-2. Lo ocurrido en cambio con la prueba B, utilizando un tamaño de partícula mayor a la prueba anterior, fue totalmente diferente y la columna no colapso en ningún momento como se observa en la Figura 6-3, con un tiempo de funcionamiento de 1 hora y 45 minutos y un volumen gastado de agua de 300 mL.

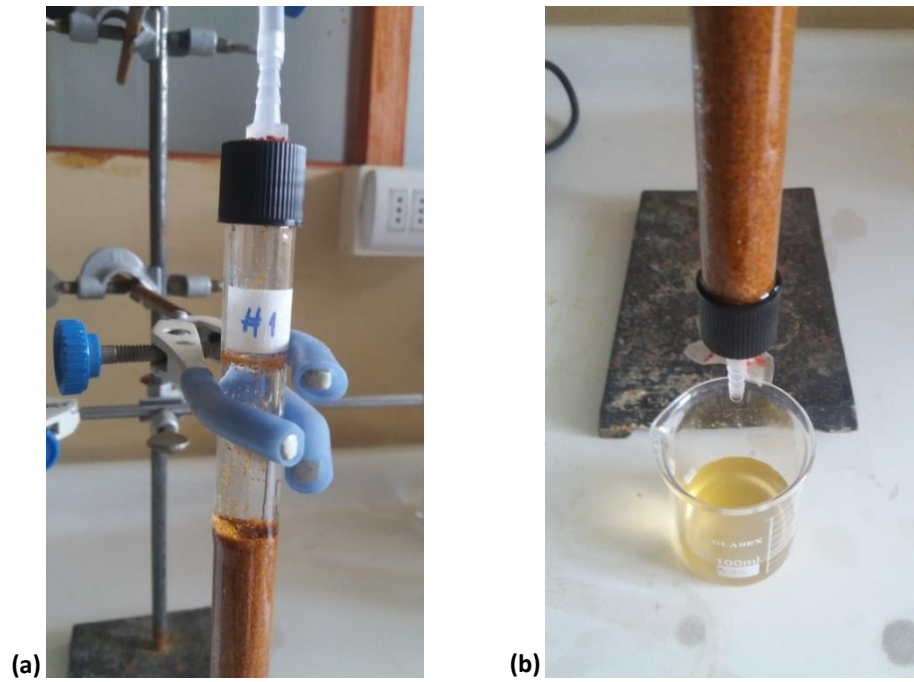


Figura 6-2. Prueba A. (a) Agua sobre los 4,5 cm de la altura del lecho. (b) Colapso de la columna.



Figura 6-3. Prueba B, tamaño de partícula de 2 mm.

También, se realizó una prueba en base a una mezcla homogénea de los dos tamaños de partículas utilizados en las pruebas anteriores y se observó el comportamiento de la columna. Esta prueba arrojó que cerca de los 9 minutos de funcionamiento ya había agua por sobre los 2,5 cm del lecho siendo que todavía el residuo no se humedecía por completo, para finalmente a los 10 minutos con 43 segundos se produjo el colapso de la columna al igual que en la prueba A con un volumen gastado de agua de 35 mL. Así, el tamaño de partícula escogido dadas las pruebas realizadas en las columnas es menor 2 mm porque permite un paso continuo del efluente dadas las condiciones operacionales utilizadas.

6.2.1.2 pH

La presencia del metal pesado a remover depende del pH de la solución en la que se encuentre, ya que este se puede hallar como ion o formando parte de otros compuestos que pueden precipitar o mantenerse en solución. La especie química a remover en este estudio es el hierro, específicamente en su forma de Fe^{+3} , el cual está presente en el Lixiviado de Relleno Sanitario.

En la Figura 6-4 se muestra el diagrama con la zona de predominio del Fe^{+3} en relación al pH de la solución acuosa. Aquí se evidencia que a medida que el pH aumenta, el Fe^{+3} acuoso hidroliza fácilmente formando $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$ y finalmente $Fe(OH)_3$ un precipitado insoluble en medio acuoso como se observa en la Figura 6-5. Así, el valor del pH adecuado para trabajar es de 2,5, ya que así se asegura la presencia del ion férrico en solución.

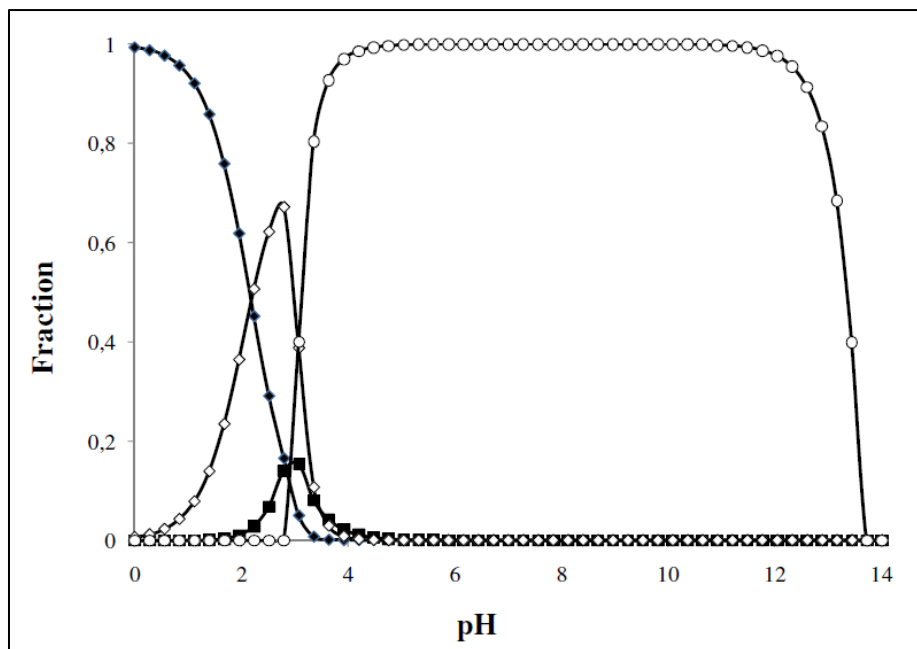


Figura 6-4. Diagrama de zona de predominancia de la especie química Fe(III) en solución acuosa. (◆) Fe³⁺; (○) Fe(OH)₃(s); (◊) FeOH²⁺; (■) Fe(OH)²⁺ (Lugo et al., 2012).



Figura 6-5. Precipitación de hidróxido de hierro (III) en solución acuosa a un pH superior a 5.

6.2.1.3 Altura del lecho

La altura del lecho, o la cantidad de adsorbente a utilizar, tiene influencia en la remoción de metales pesados en una columna de lecho fijo y es uno de los parámetros más estudiado. Es por esto que, en la Tabla 6-6, se presentan algunas alturas de lecho utilizadas por diferentes autores, los que concuerdan en que al aumentar la altura del lecho produce un aumento de la capacidad de adsorción de la especie a remover, lo que deriva en un aumento del tiempo de funcionamiento y en el tiempo de saturación. Como el largo de la columna a utilizar es de 20 cm, la altura del lecho escogida es el equivalente a la mitad de la columna, es decir, 10 cm lo que se traduce a una cantidad de 8,9 g de cuesco de almendra.

6.2.1.4 Caudal de alimentación

Los experimentos realizados en columnas de lecho fijo se diferencian de los experimentos en discontinuo en que en éstos se debe introducir un volumen conocido durante un periodo de tiempo determinado y este mismo volumen sale de la columna a medida que ingresa. Así, el estudio del caudal en este tipo de contacto entre adsorbente y adsorbato es otro de los parámetros que es estudiado y que genera un cambio en la eficiencia del proceso a medida que este cambia. En la Tabla 6-6 se presentan diferentes caudales utilizados por cinco autores, quienes obtuvieron eficientes resultados en la remoción de metales pesados utilizando bajos caudales.

Para el caso de este trabajo, dado que las medidas de la columna tienen semejanza con Calero *et al.* (2009), Vázquez *et al.* (2009) y Hasan *et al.* (2010), el caudal debe ser menor a 6 mLmin^{-1} . Así, teniendo en cuenta la capacidad de la bomba peristáltica a utilizar, el caudal escogido es de 4 mLmin^{-1} .

Tabla 6-6. Condiciones de operación utilizadas por diferentes autores.

Adsorbente	Adsorbato	Dimensiones de la columna		Caudal (mLmin ⁻¹)	Referencia
		D _i – L (cm)	Altura del lecho (cm)		
Hueso de aceituna	Cr(III)	1,5 – 23	4,4	2	Calero <i>et al.</i> , 2009
			8,9	4	
			13,4	6	
Cáscara de castaña	Pb(II)	1,7 – 23,7	15	6	Vázquez <i>et al.</i> , 2009
	Cu(II)			20,4	
	Zn(II)				
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Pb(II)	2,0 – 30	7	2	Hasan <i>et al.</i> , 2010
			10	4	
			13	6	
			16	8	
			19	10	
Salvado de trigo	Se(IV) Se(VI)	2,0 – 30	5	1,66	Ranjan y Hasan, 2010
			9,05	3,01	
			15	4,99	
			20,95	6,98	
			25	8,33	

D_i: diámetro interno
L: largo

6.2.2 Parámetros a evaluar

6.2.2.1 Concentración inicial

Los efluentes líquidos denominados lixiviados, se caracterizan por ser mezclas complejas con concentraciones elevadas de compuestos orgánicos e inorgánicos y metales pesados. Dentro de estos últimos se encuentra el hierro, el cual está presente en diferentes concentraciones como se puede observar en la Tabla 6-7. Estos valores tienden a variar de acuerdo a la etapa del proceso del relleno sanitario, ya sea en la etapa ácida como metanogénica (Méndez *et al.*, 2004).

Tabla 6-7. Concentraciones de Hierro presentes en Lixiviados de Rellenos Sanitarios en Chile.

Relleno Sanitario	Localización	Concentración		Referencia
		mínima Fe (mgL ⁻¹)	máxima Fe (mgL ⁻¹)	
El Molle	Valparaíso, Chile	7	500	Gestión Integral de Residuos S.A., 2005
Santa Marta	Santiago, Chile	7,75	660	SAG, 2005

Dado que las concentraciones máximas de hierro son de alrededor de 500 mgL⁻¹, se escogieron los valores medios para ser utilizados en el dominio experimental del diseño de experimentos.

6.2.2.2 Temperatura

La temperatura es el segundo factor de estudio y fue seleccionado por un tema de costos asociado a la necesidad de utilizar un equipo extra durante el proceso de biosorción.

La temperatura promedio mensual en la ciudad de Valparaíso se grafica en la Figura 6-6, registrándose un valor promedio anual de 14 °C y una temperatura promedio anual máxima y mínima de 19,1 y 10,6 °C, respectivamente.

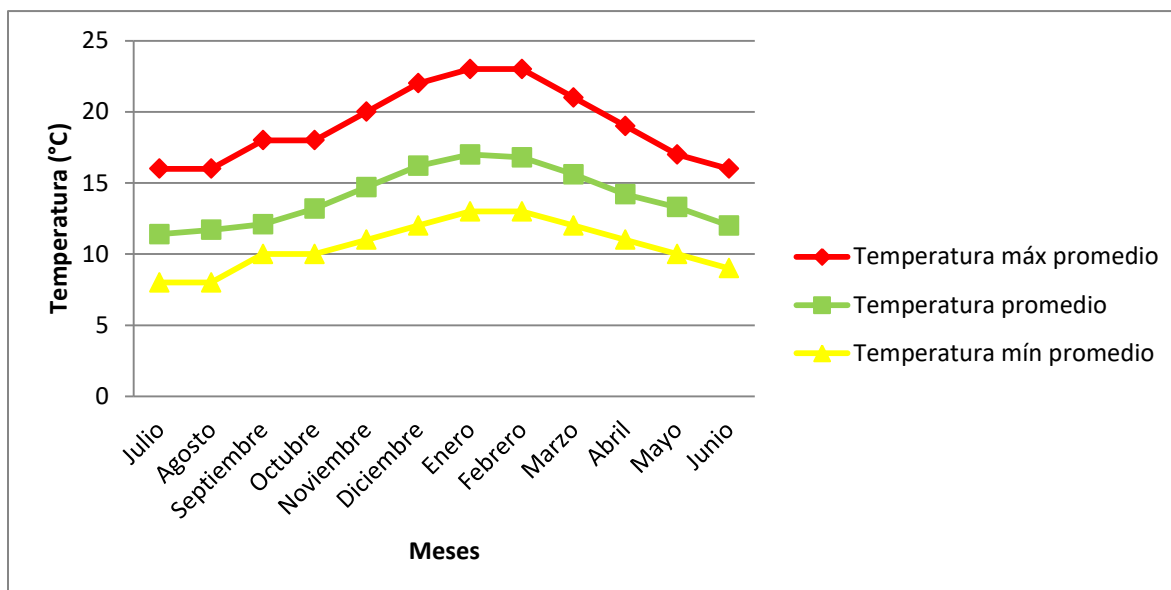


Figura 6-6. Gráfico de temperatura promedio mensual en la ciudad de Valparaíso, Chile durante los años 2015-2016 (Clima Temps, 2016).

Finalmente, los valores de los parámetros a estudiar para el proceso de biosorción en flujo continuo son los presentados en la Tabla 6-8.

Tabla 6-8. Rango de valores para las condiciones de operación influyentes en el proceso de biosorción.

Parámetro	Rango de valores	Unidad
Concentración Inicial	100 – 300	mgL ⁻¹
Temperatura	10 – 30	°C

6.3 Ensayos Experimentales en flujo discontinuo

Los ensayos experimentales fueron realizados a un pH de 2,5, por lo que se tuvo que ajustar el pH de la solución con metal y para el agua desionizada con la cual se lavó el residuo, y para esto se utilizó una solución de HCl 0,1 M. Para los ensayos A, C y D a cada solución de Fe^{+3} se le añadieron 5 mL y para la preparación del agua acidificada se utilizaron 12 mL del ácido.

Las mediciones se realizaron a los 0 y 60 minutos y los resultados arrojados en estos ensayos son los que se presentan en la Tabla 6-9. La medición en el tiempo 0 minutos se realizó para obtener el resultado de la concentración inicial real que fue utilizada.

Tabla 6-9. Resultados obtenidos de los ensayos experimentales en flujo discontinuo.

Concentración	Ensayos Experimentales			
	A	B	C	D
Inicial Real (mgL^{-1})	253,625	0,858	250,750	253,625
Final (mgL^{-1})	247,000	0,784	175,750	181,125

Del ensayo A, que era sólo Fe^{+3} en solución acuosa sin presencia del biosorbente, se obtiene que a un pH de 2,5 el ion férrico se mantenga en solución con un porcentaje de presencia mayor al 95% durante un tiempo de 60 minutos. Para el caso contrario, es decir, el ensayo B, que sólo consistió en la mezcla de biosorbente con agua acidificada ($\text{pH} = 2,5$) para determinar si existía la presencia de hierro en la superficie del biosorbente, los resultados demuestran que el residuo de cuesco de almendra no libera ni presenta en su superficie ion férrico.

Finalmente, en los ensayos C y D donde sí se introdujo el biosorbente manteniéndose en contacto con la solución de Fe^{+3} , es que se obtuvo la eficiencia del proceso en flujo discontinuo con un porcentaje de remoción del ion férrico del 29,91% y 28,59% para C y D, respectivamente.

6.4 Experimentos de biosorción en flujo continuo

6.4.1 Dominio Experimental

Los factores de entrada que se escogieron para ser estudiados fueron dos, concentración inicial y temperatura, y la respuesta es la eficiencia de remoción del adsorbato (R). En la Tabla 6-10 se presenta el dominio experimental y su notación codificada, es decir, -1 al extremo inferior y el valor +1 al extremo superior.

Tabla 6-10. Factores y Dominio Experimental.

Factores	Nombres	Unidades	Dominio Experimental	
			Nivel (-1)	Nivel (+1)
x_1	Concentración inicial	mgL ⁻¹	100	300
x_2	Temperatura	°C	10	30

6.4.2 Matriz de Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos para el proceso de biosorción en continuo se realizó utilizando el Diseño Central Compuesto y la planificación de los experimentos se muestra en la Tabla 6-11 donde el orden de corrida representa el orden a seguir para la realización de los experimentos de forma aleatoria.

Tabla 6-11. Matriz de diseño de experimentos.

Orden Estándar	Orden Corrida	x_1	x_2	Concentración Inicial (mgL ⁻¹)	Temperatura (°C)
11	1	0	0	200	20
5	2	-1,414	0	58,579	20
13	3	0	0	200	20
8	4	0	1,414	200	34,142
6	5	1,414	0	341,421	20
2	6	1	-1	300	10
9	7	0	0	200	20
1	8	-1	-1	100	10
7	9	0	-1,414	200	5,858
12	10	0	0	200	20
4	11	1	1	300	30
3	12	-1	1	100	30
10	13	0	0	200	20

6.4.3 Datos obtenidos del análisis de las muestras

La realización de los experimentos se realizó con la toma de siete muestras a lo largo de un periodo de tiempo de 120 minutos, pero finalmente sólo se analizaron las muestras en el tiempo 0 y 60 minutos cuyos resultados se presentan en la Tabla 6-12. Se midió la concentración inicial (C_i) al tiempo 0 minutos para conocer la concentración inicial real (C_{iR}) que fue alimentada en la columna y la concentración final (C_f) que fue obtenida a los 60 minutos para el cálculo de la eficiencia de remoción del adsorbato (R).

Tabla 6-12. Resultados del análisis de las muestras al tiempo 0 y 60 minutos.

Orden Estándar	C_i (mgL ⁻¹)	C_{iR} (mgL ⁻¹)	C_f (mgL ⁻¹)
1	100	96,600	86,150
2	300	280,500	261,167
3	100	96,550	81,400
4	300	279,167	268,167
5	58,579	56,382	49,118
6	341,421	319,333	303,000
7	200	195,300	173,800
8	200	192,000	172,500
9	200	187,900	175,400
10	200	195,400	171,200
11	200	193,300	173,700
12	200	188,200	171,300
13	200	192,800	176,100

Utilizando la ecuación 14 se obtuvo el porcentaje de remoción de Fe⁺³ para un periodo de funcionamiento de la columna de 60 minutos, cabe recalcar que para este cálculo se reemplazó C_i por la concentración inicial real (C_{iR}). Así, la eficiencia de remoción de Fe⁺³ (R) para los 13 experimentos realizados se muestra en la Tabla 6-13.

La mayor eficiencia obtenida fue en el experimento 3 con un 15,619% y la menor se dio en el experimento 4 con un 3,940%. Para todos los demás experimentos la eficiencia de remoción fluctuó entre un 5 a 12% aproximadamente al tiempo de 60 minutos.

Tabla 6-13. Porcentaje de remoción de Fe^{+3} durante un periodo de 60 minutos.

Orden Estándar	C_{iR} (mgL ⁻¹)	C_f (mgL ⁻¹)	R
1	96,600	86,150	10,818
2	280,500	261,167	6,893
3	96,550	81,400	15,691
4	279,167	268,167	3,940
5	56,382	49,118	12,885
6	319,333	303,000	5,115
7	195,300	173,800	11,009
8	192,000	172,500	10,156
9	187,900	175,400	6,653
10	195,400	171,200	12,385
11	193,300	173,700	10,131
12	188,200	171,300	8,971
13	192,800	176,100	8,662

6.4.4 Análisis estadístico de los datos

El análisis de varianza (ANOVA) para el modelo ajustado más adecuado para el modelo presentado se muestra en la Figura 6-7, el cual sólo toma en consideración los dos efectos principales y su interacción, dando un valor p al modelo de 0,002 lo que resulta significativo dado que el valor de $p < 0,05$. Con respecto a las variables independientes, la concentración inicial (x_1) resultó ser significativa y por lo tanto tiene una influencia dentro de la respuesta, pero la temperatura (x_2) arrojó un $p = 0,832$ lo que hace que la componente lineal de esta variable no sea significativa dentro del modelo. Otra variable que influye en la eficiencia de remoción del adsorbato es la interacción entre las dos variables independientes (x_1x_2) que con un $p = 0,046$ resultó ser significativo.

Dado entonces los resultados experimentales observados la ecuación 15 demuestra que el modelo de primer orden está bien ajustado, considerando el R^2 -ajustado del 72,04%.

También se hizo la prueba excluyendo otras variables del modelo, pero estas no resultaron favorables para el ajuste del modelo, aun así los análisis de varianza y gráficas de residuos correspondientes para estas pruebas se presentan en el Anexo 1.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	101,940	33,9799	11,31	0,002
Lineal	2	86,325	43,1624	14,36	0,002
Concentración Inicial	1	86,237	86,2365	28,70	0,000
Temperatura	1	0,144	0,1440	0,05	0,832
Interacción de 2 factores	1	16,035	16,0350	5,34	0,046
Concentración Inicial*Temperatura	1	16,035	16,0350	5,34	0,046
Error	9	27,043	3,0048		
Total	12	128,983			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
1,73343	79,03%	72,04%	63,31%

Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	VIF
Constante		9,130	0,485	18,82	0,000	
Concentración Inicial	-7,109	-3,554	0,663	-5,36	0,000	1,00
Temperatura	-0,271	-0,135	0,619	-0,22	0,832	1,02
Concentración Inicial*Temperatura	-4,366	-2,183	0,945	-2,31	0,046	1,02

Figura 6-7. Análisis de Varianza para el modelo ajustado considerando las dos variables principales y su interacción.

$$R = 7,78 + 0,0081 x_1 + 0,423 x_2 - 0,002183 x_1 x_2 \quad (15)$$

Los gráficos de los residuos se presentan en la Figura 6-8 y Figura 6-9. El gráfico de probabilidad normal nos muestra que la mayoría de los residuos presentan una distribución normal y el gráfico de residuos versus orden de datos muestra que todos los puntos caen en el intervalo ± 3 . No existe evidencia de no-normalidad, asimetría, valores atípicos o variables no identificadas.

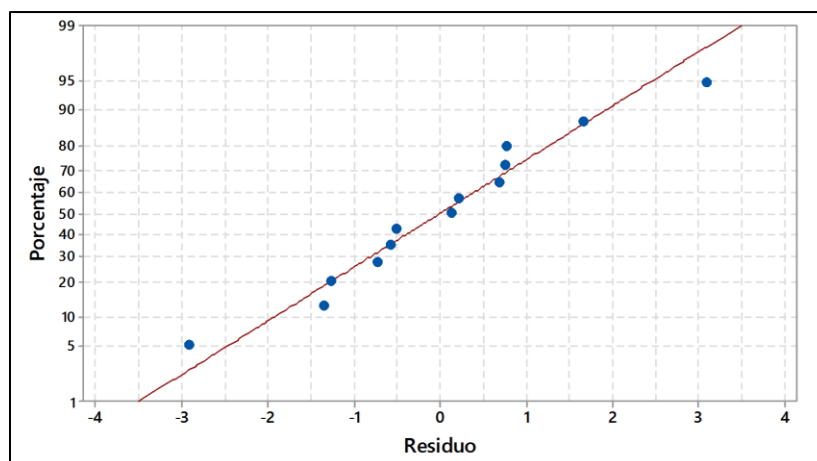


Figura 6-8. Gráfico de Probabilidad Normal de los Residuos.

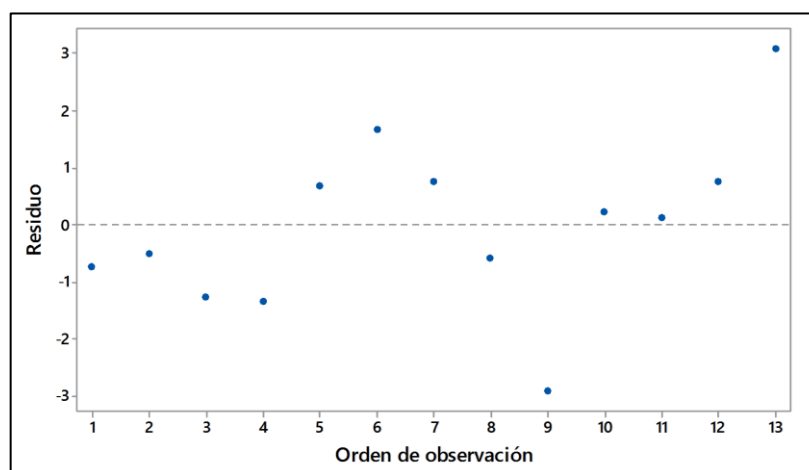


Figura 6-9. Gráfico de Residuos versus Orden de datos.

El gráfico de contorno representa una proyección de la superficie de respuesta como un plano bidimensional, lo que permite comprender mejor la influencia de las variables y su interacción en la respuesta. El efecto combinado de la concentración inicial y la temperatura se presenta en la Figura 6-10, donde las líneas de trazos de contorno predicen los valores de la eficiencia de remoción de Fe^{+3} para diferentes valores de las variables independientes.

En la Figura 6-11 se presenta el gráfico de superficie para este modelo en el cual se aprecia que a medida que se utilicen valores bajos de concentración inicial y valores altos

de temperatura la eficiencia de remoción de Fe^{+3} será mayor. Por el contrario cuando se utilicen valores de concentración inicial mayor a 300 mgL^{-1} y temperaturas por sobre los 30°C la eficiencia de remoción de Fe^{+3} se ve desfavorecida.

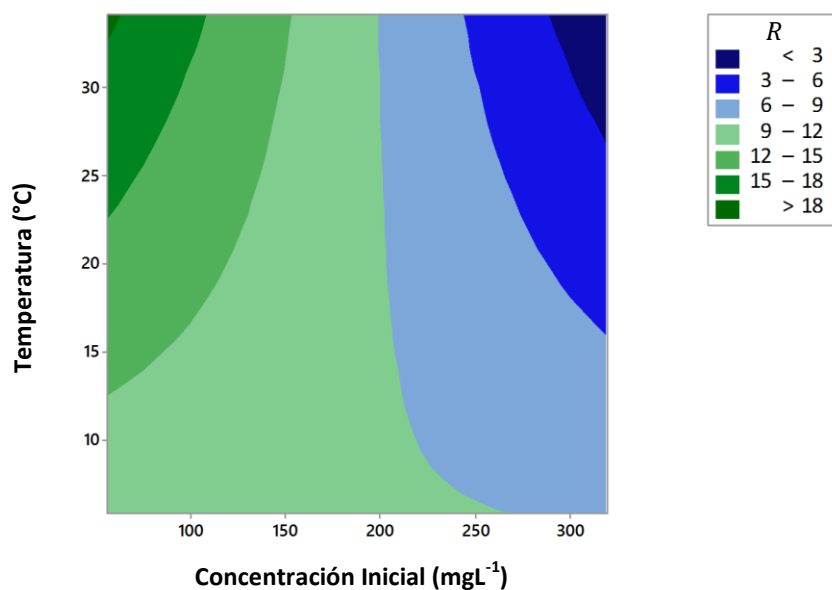


Figura 6-10. Gráfico de contorno para R en función de la Concentración Inicial y la Temperatura.

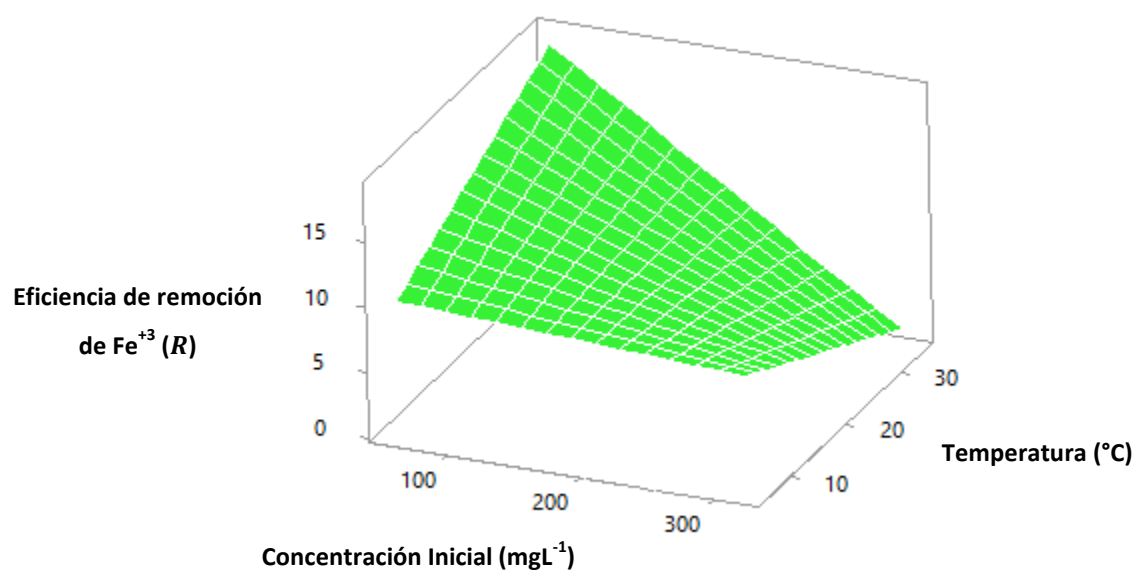


Figura 6-11. Gráfico de superficie para R en función de la Concentración Inicial y la Temperatura.

7. Discusión

La caracterización del cuesco de almendra tuvo como fin conocer los mecanismos físico-químicos que están involucrados en el proceso de biosorción. Las características físicas fueron descritas en base al área superficial que está relacionada con el tamaño de partícula, ya que es en la superficie del sólido donde se produce la interacción con el adsorbato y mientras más pequeño sea el tamaño de partícula mayor será la superficie de contacto, y el diámetro de poro es el que nos entrega qué tipo de poro presenta el sólido. En relación a sus características químicas, podemos afirmar que el residuo de cuesco de almendra es un residuo de carácter lignocelulósico ya que se compone de un 35,160% de hemicelulosa, 28,991% de celulosa y 30,015% de lignina (Deniz, 2013), lo que le brinda altas posibilidades de unir metales pesados (Nguyen *et al.*, 2013). Además, este residuo agrícola presenta diferentes grupos funcionales activos donde el adsorbato puede unirse por intercambio de iones. Los mejores grupos químicos según Volesky (2007) desde los más fuertes a los más débiles son hidroxilos, carbonilo, carboxilo, sulfonato, fosfonato, fosfodiéster, amina, amina secundaria, amida, imina y sulfhidrilo. El estudio de las propiedades ácido-base del biosorbente hacen que los grupos activos presentes en él puedan predecir la capacidad de eliminación de los metales pesados a diferentes valores de pH y también pueden usarse para la investigación de las interacciones iónicas que se producen durante el proceso (Martín, 2008).

El Fe(III) fue el ion metálico escogido para su remoción en solución acuosa, el pH de la solución fue seleccionado para que la presencia del metal durante todo el tiempo de funcionamiento de la columna se mantuviera en solución. Además, la disponibilidad de las especies de hierro depende si la solución acuosa es aireada o tiene presencia de desechos orgánicos, ya que muchas sustancias orgánicas tienen la tendencia a reducir la parte soluble e insoluble del ion férrico a ion ferroso. La relación entre el potencial redox (Eh) y el pH es importante de comprender para la estabilidad de las especies de hierro en el medio ambiente y la efectividad de los sistemas de tratamiento de hierro (Aryal *et al.*, 2013).

Antes de comenzar con los experimentos en flujo continuo se realizaron ensayos exploratorios en flujo discontinuo para determinar si el residuo de cuesco de almendra requería de un pretratamiento que favoreciera la remoción del adsorbato, ya que dentro de la gran gama de biosorbentes estudiados algunos autores han realizado tratamientos previos tanto físicos (como la molienda y el tamizado) como químicos (el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico) (Martín, 2008). Fue así, en que la diferencia entre el ensayo C donde el residuo fue lavado con agua acidificada y el ensayo D donde se utilizó el residuo previamente lavado y secado no arrojaron diferencias significativas que aseguraran la elección de uno sobre otro, por lo que finalmente se decidió para los experimentos en flujo continuo el lavado en la misma columna del residuo con agua acidificada antes de la alimentación de la solución con el adsorbato.

Los experimentos realizados en columna de lecho fijo mantienen una adsorción del metal bajo el 15% a los 60 minutos de contacto, esto puede tener relación con las condiciones de operación que se seleccionaron para el proceso. Una de ellas puede deberse a que el tiempo de contacto entre el biosorbente y el adsorbato no fue el suficiente para alcanzar la saturación del biosorbente. Además, las muestras analizadas solo fueron las de entrada y salida debido a que no se contaba con los recursos necesarios para realizar un análisis más acabado, lo que derivó a que no se cuantificara la masa del metal acumulada durante ese periodo de tiempo. Para tener una referencia, Ahalya *et al.* (2006) estudió el efecto del tiempo de contacto para el Fe(III) utilizando cáscara de garbanzo (*Cicer arietinum*) para una concentración inicial de 100 mgL^{-1} donde el equilibrio de adsorción se alcanzó a los 180 minutos con una eficiencia de remoción del 70%.

Con respecto al diseño experimental realizado, dado que no se conocía como sería la relación entre las dos variables a estudiar (concentración inicial y temperatura) se partió ajustando el modelo a un modelo polinomial de segundo orden, pero los factores resultaron ser no significativos. Finalmente, realizando la exclusión de los factores cuadráticos se obtuvo una mejor descripción del modelo con un modelo polinomial de primer orden.

8. Conclusiones

El cuesco de almendra presenta un área superficial mayor a medida que el tamaño de partícula disminuye. Por otro lado los valores documentados del diámetro de poro arrojaron que presentaba del tipo mesoporosos en su superficie. Con respecto a las características químicas, se puede asegurar que conforme a su análisis elemental el cuesco de almendra está conformado en una mayor parte por carbono, oxígeno e hidrógeno lo que le da el nombre de residuo orgánico. Los grupos funcionales presentes derivados de este análisis son mayormente grupos hidroxilos y carboxilos los que son calificados como fuertes grupos de unión en el proceso de biosorción.

Los experimentos de biosorción en flujo continuo fueron realizados a las siguientes condiciones de operación: tamaño de partícula menor a 2 mm, pH de 2,5, altura del lecho de 10 cm (equivalente a 8,9 g) y a un caudal de 4 mLmin⁻¹. Los parámetros estudiados fueron la concentración inicial y la temperatura, para los cuales se seleccionaron los rangos entre 100 a 300 mgL⁻¹ y 10 a 30 °C, respectivamente.

Se realizó el diseño de experimentos en base a la metodología de superficie de respuesta utilizando el Diseño Central Compuesto de dos factores, para el cual el modelo que mejor se ajustaba a las condiciones resultó ser un modelo de primer orden que incluía las variables independientes y su interacción con un valor $p = 0,002$ resultando significativo. Además, el valor de R²-ajustado del modelo fue del 72,04% y el error estándar de la regresión de 1,73343 lo que llevo a que este fuera el modelo escogido entre los demás que se compararon.

Los resultados describieron la relación entre la concentración inicial y la temperatura, dando como mejor opción trabajar a temperaturas bajas para obtener eficiencias de remoción más estables. Así, si se realiza el proceso de biosorción a escala industrial se evitaría el aumento de los costos en la utilización de esta tecnología. Cabe destacar también, que este es un primer avance en la aplicación de la biosorción por lo que es recomendable seguir con las investigaciones a escala de laboratorio para observar la influencia de otras variables que no fueron evaluadas en este estudio.

9. Referencias

- Abbas, A., Jingsong, G., Zhi, L., Ying, P., Al-Rekabi, W. Review on landfill leachate treatments. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4): 672-684, 2009.
- Abdul, S., Suleiman, H., Eldin, F., Abdallah, O. Assessment of heavy metals in leachate of an unlined landfill in the Sultanate of Oman. *International Journal of Environmental Science and Development*, 5(1): 60-63, 2014.
- Acosta, I., Cárdenas J., Martínez V. El uso de diferentes biomásas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados. *Ide@s CONCYTEG*, 7(85): 911-922, 2012.
- Ahalya, N., Ramachandra, T., Kanamadi, R. Biosorption of heavy metals. *Journal of Chemistry and Environment*, 7(4): 1-9, 2003.
- Ahalya, N., Kanamadi, R., Ramachandra, T. Biosorption of iron(III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13: 122-127, 2006.
- Álvarez, N., Hernández, M., Vaca, R., Márquez, L., Lugo, J. Determinación de metales pesados en sólidos y lixiviados en biorreactores a diferentes tasas de recirculación. 4º Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. 2011. 606p.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. 22ª Edición, E.U.A, 2012. 3.40-3.43p.
- Aryal, M., Liakopoulou, M. Binding Mechanism and Biosorption Characteristics of Fe(III) by *Pseudomonas* sp. Cells. *Journal of Water sustainability*, 3:117-131, 2013.

- Barba, L., Torres, P., Rodríguez, J., Marmolejo, L., Pizarro, C. Influencia de la incorporación de lixiviados sobre la biodegradabilidad anaerobia de aguas residuales domésticas. *Ingeniería e Investigación*, 30(1): 1-10, 2010
- Basri, H., Ozdes, D., Duran, C. Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond Shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, 252, 81-87, 2010.
- Bódalo, A., Hidalgo, A., Gómez, M., Murcia, M., Marín, V. Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (I): Tratamientos convencionales. *Ingeniería Química*, 451: 142-149, 2007a.
- Bódalo, A., Hidalgo, A., Gómez, M., Murcia, M., Marín, V. Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (II): Tecnologías de bajo coste. *Ingeniería Química*, 452: 204-212, 2007b.
- Bódalo, A., Hidalgo, A., Gómez, M., Murcia, M., Marín, V. Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (III): Tratamientos avanzados. *Ingeniería Química*, 454: 108-114, 2007c.
- Bonmatí, August. Capítulo 8: Gestión y Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos. 2008, 246-248p.
- Bulut, Y., Tez, Z. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 35-41, 2007.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Dionisio, E., Martín, M. Evaluación de la biosorción de Cu con cáscara de almendra. *AFINIDAD LXVIII*, 554: 274-284, 2011.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín, M. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 886-893, 2009.

- Cárdenas, Ana. Evaluación del desempeño de humedales construidos con plantas nativas tropicales para el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios. Proyecto para optar el título de Magister en Tecnología Química y Ambiental. Sevilla, España. Universidad de Sevilla, 2012. 20p.
- Cardona, A., Cabañas, D., Zepeda, A. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 17(1): 1-9, 2013.
- Castellar, G., Cardozo, B., Suarez, J., Vega, J. Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. Prospectiva, 11(1): 66-75, 2013.
- Cerino, F., García, A., Soto, E., Sánchez, M., Lozano, T., García, B., Loredó, J. Experimental desing for tje optimization of copper biosorption from aqueous solution by *Aspergillus terreus*. Journal of Environmental Management, 95: 77-82, 2012.
- Clima Temps. Average Temperatures in Valparaiso, Chile. 2016. <http://www.valparaiso.climatemps.com/temperatures.php> [consulta: Diciembre 2016]
- Cortés, Andrés. Evaluación del desempeño de humedales construidos subsuperficial de flujo horizontal sembrados con especies nativas tropicales para la eliminación de Cr (VI) y Cd (II) de lixiviado de relleno sanitario. Trabajo de investigación para optar al título de Magister en Ingeniería: área de énfasis en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Santiago de Calo, Colombia. Universidad del Valle, 2014. 24, 28p.
- Crini, Grégorio, Badot, Pierre-Marie. Sorption Processes and Pollution. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2010. 86, 79-106p.

- Cuizano, N., Llanos, B., Navarro, A. Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: parte 1- compuestos fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(4): 495-508, 2009.
- Decreto Supremo Nº189. Aprueba el reglamento sobre condiciones sanitarias y seguridad básicas en los rellenos sanitarios. Ministerio de Salud, Santiago, Chile, enero 2008.
- Del Borghi, A., Binaghi, L., Converti, A., Del Borghi, M. Combined treatment of leachate from sanitary landfill and municipal wastewater by activated sludge. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17(4): 277-283, 2003.
- Deniz, Fatih. Dye removal by almond Shell residues: Studies on biosorption performance and process desing. *Materials Science and Engineering C*, 33: 2821-2826, 2013.
- Dionisio, Elena. Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medio acuosos mediante biosorción. Trabajo para obtener el grado de Doctor. Granada, España. Universidad de Granada, 2012.
- Doran PM. Chapter 11 - Unit Operations. In: Doran PM, editor. *Bioprocess Engineering Principles (Second Edition)*. London: Academic Press; 2013, p. 445.
- Doulati, F., Badii, Kh., Yousefi, N., Shafaei, S., Mirhabibi, A. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almod shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151: 730-737, 2008.
- Driss, Saloua. Aprovechamiento de huso de aceituna, biosorción de iones metálicos. Trabajo doctoral para obtener el grado de Doctor con mención Europea. Granada, España. Universidad de Granada, 2010.

- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Basri, H. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond Shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 2136-2147, 2011.
- Environmental Protection Agency (EPA). Methods for the determination of metals in environmental samples: Supplement I. 1994, 200.7-1 – 200.7-37p.
- Estevinho, B., Ratola, N., Alves, A., Santos, L. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond Shell residues. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1175-1181, 2006.
- Estevinho, B., Ribeiro, E., Alves, A., Santos, L. a preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond Shell residues. *Chemical Engineering Journal*, 136, 188-194, 2008.
- Farooq, U., Kozinski, J., Ain, M., Athar, M. Biosorption of heavy metals ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101: 5043-5053, 2010.
- García, J., Ferrer, C., Albarrán, F. Tratamiento de lixiviados de vertederos de RSU por procesos de membranas. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. 2008.
- García, Joan, Corzo, Angélica. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial. 2008, 1p.
- Gestión Integral de Residuos S.A. Estudio de Impacto Ambiental: “Relleno Sanitario El Molle”, Capítulo 2: Descripción del Proyecto. 2005.
- Giraldo, Eugenio. Tratamiento de Lixiviados de Rellenos Sanitarios: Avances Recientes. Universidad de los Andes, 2001, 35p.

- Gutiérrez, O., González, J., Freire, M., Rodríguez, I., Moreira, Á. Potencialidades de un biosorbente algal para la remoción de metales pesados. RTQ, 35(3): 282-293, 2015.
- Hasan, S., Srivastava, P., Talat., M. Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. Journal of Hazardous Materials, 177, 312-322, 2010.
- Hashemian, S. & Shayegan, J. A comparative study of cellulose agricultural wastes (almond shell, pistachio shell, walnut shell, tea waste and orange peel) for adsorption of Violet B from aqueous solutions. Oriental Journal of Chemistry. Vol. 30, No. 4, 2091-2098, 2014.
- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Guidance for the Treatment of Landfill Leachate. 2007.
<https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/322411/Guidance_for_the_Treatment_of_Landfill_Leachate_part_1.pdf>
[consulta: Diciembre 2016]
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Manual of Symbols and Terminology for physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I. 1972. 12p.
- Izquierdo, Marta. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Trabajo para optar al título de Doctora. Valencia, España. Universitat de València, 2010.
- Jaramillo, Jorge. Guía para el diseño, construcción y operación de rellenos sanitarios manuales: Una solución para la disposición final de los residuos sólidos municipales en pequeñas poblaciones, 2002. 29, 50-51p.

- Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K., Bishnoi, N. Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr(VI), Ni(II) and Zn(II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*. Chemical Engineering Journal, 146: 401-407, 2009.
- Kumar, R., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chandra, M. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2: 239-259, 2014.
- Liu, Sha. Landfill leachate treatment methods and evaluation of Hedeskoga and Måsalýcke landfills. Lund University, 2013.
- Lorenzo, Yaniris, Obaya, Ma. Cristina. La digestion anaerobia y los reactores UASB: Generalidades. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), 1: 13-21, 2006.
- Lugo, V., Barrera, C., Ureña, F., Bilyeu, B., Linares, I. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. Journal of Environmental Management, 112, 120-127, 2012.
- Mar, M., Hanela, S., Duran J., dos Santos, M. Biosorption of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) by dead biomasses of Green alga *Ulva lactuca* and the development of a sustainable matrix for adsorption implementation. Journal of Hazardous Materials, 123-132, 2012.
- Martín, M^a Angéles. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Trabajo para obtener el grado de Doctor. Granada, España. Universidad de Granada, 2008. 45-83p.

- Martinez, A., Padrón, W., Rodríguez, O., Chiquito, O., Escarola, M., Elvira, E., Méndez, G., Tinoco, J., Martínez, J. Alternativas actuales del manejo de lixiviados. *Avances en Química*, 9(1): 37-47, 2014.
- Mejía, Gregory. Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 1(1): 77-99, 2006.
- Méndez, R., Castillo, E., Sauri, M., Quintal, C., Giacoman, G., Jiménez, B. Tratamiento fisicoquímico de los lixiviados de un relleno sanitario. *Ingeniería*, 8(2): 155-163, 2004.
- Méndez, R., Novelo, A., Coronado, V., Castillo, E., Sauri, M. Remoción de materia orgánica y metales pesados de lixiviados por flotación con aire disuelto. *Ingeniería* 12(1): 13-19, 2008.
- Méndez, R., García, R., Castillo, E., Sauri, M. Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación*, 30(1): 80-85, 2010.
- Metcalf & Eddy. *Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. 3ª edición. España, Ediciones McGraw-Hill, 1995. 277-278, 358, 478, 495p.
- Ministerio del Medio Ambiente. *Primer Reporte del estado del Medio Ambiente*. 2013. 50p.
- Montgomery, Douglas. *Diseño y análisis de experimentos*. 2ª Edición. México, Limusa Wiley, 2005. 427-500p.
- Morales, Claudia. *Estudio para la remoción de metales pesados en los lixiviados de rellenos sanitarios*. Trabajo de grado para obtener el título especialista en Ingeniería Ambiental con énfasis en Ingeniería Sanitaria. Manizales, Colombia. Universidad Nacional de Colombia, 2007.18p.

- Moreno, Yolanda. Módulo 4: Tecnologías para el Tratamiento de los Residuos.
<<http://docplayer.es/11450703-Modulo-4-tecnologias-para-el-tratamiento-de-los-residuos.html>>
[consulta: Diciembre 2016]
- Muñoz, Juan. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "*Citrus sinensis*" pretratada. Trabajo para optar al título profesional de Químico. Lima, Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2007.
- Nihla, A., Abdul, R., Faizal, M. Removal of heavy metals from landfill leachate using horizontal and vertical subsurface flow constructed wetland planted with *Limnocharis flava*. International Journal of Civil & Environmental Engineering, 11(5): 73-79, 2011.
- Nguyen, T., Ngo, H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., Li, Q., Nguyen T.V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technology, 148: 574-585, 2013.
- Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA). Almendras, con espacio para crecer. 2014.
- Ordóñez, Jorge, Moreno, Raúl. Estudio del aprovechamiento de residuos orgánicos de cultivos de flores (tallos de rosa) como biosorbente de cadmio para el tratamiento de aguas residuales. Trabajo para optar al título de Ingeniero Ambiental. Cuenca, México. Universidad Politécnica Salesiana, 2013.
- Orta de Velásquez, M., Rojas, M., Yañez, I., Monje, I., Londoño, W. Alternativa de tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios en plantas de aguas residuales urbanas. Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica, 1(1): 1-16, 2006.

- Pehlivan, E., Altun, T. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond Shell. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 378-384, 2008.
- Pehlivan, E. Altun, T., Cetin, S., Iqbal, M. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1203-1208, 2009.
- Plaza, Josefina. Remoción de metales pesados empleando algas marinas. Trabajo de tesis para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas. Buenos Aires, Argentina. Universidad Nacional de la Plata, 2012.
- Qaiser, S., Saleemi, A., Umar, M. Biosorption of lead(II) and chromium(VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electronic Journal of Biotechnology*, 12(4): 1-17, 2009.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri, M., Selvaraju, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 398-414, 2014.
- Ranjan, D. & Hasan, S. Parametric optimization of Selenite and Selenate biosorption using wheat bran in batch and continuous mode. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 55, No. 11, 4808-4816, 2010.
- Renoun, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous Materials*, 150: 468-493, 2008.
- Rivera, E., Barba, L., Torres, P. Determinación de la toxicidad de lixiviados provenientes de residuos sólidos urbanos mediante indicadores biológicos. *AFINIDAD LXX*, 563: 183-188, 2013.
- Rocha, Edmundo. *Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas*, Capítulo 9: Procesos de Membrana en Tratamiento de Aguas. 9.1-9.7p.

- Ronda, A., Martín, M., Dionisio, E., Blázquez, G., Calero, M. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 466-473, 2013.
- Servicio Agrícola Ganadero (SAG). Criterios de calidad de aguas o efluentes tratados para uso en riego. 2005, 6p.
- Sala, L., García, S., González, J., Frascaroli, M., Bellú, S., Mangiameli, F., Blanes, P., Mogetta, M., Andreu, V., Atria, A., Salas, J. Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Anales de Química*, 106(2): 114-120, 2010.
- Serrano, Ina. Diseño y simulación de columnas de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos. Trabajo para optar al título de Ingeniera Química. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, 2004.
- Shehzad, A., Bashir, M., Sethupathi, S., Lim, J. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. *Process Safety and Environmental Protection*, 98: 309-318, 2015.
- Simate, G., Ndlovu, S. The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 635-643, 2015.
- Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA). Tecnologías de Coagulación y/o Floculación. a
<http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_05.pdf>
[consulta: Diciembre 2016]

Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA). Tecnologías de Membrana Ultra y Microfiltración. b

<http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_26.pdf>

[consulta: Diciembre 2016]

Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA). Tecnologías de Membrana Ósmosis Inversa. c

<http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_25.pdf>

[consulta: Diciembre 2016]

Sotomayor, C., Castro, J., Toro, R., Jara, Á. Almendras Soluciones para aumentar su productividad. Revista Agronomía y Forestal UC, 45: 30-35, 2012.

Sun, H., Peng, Y., Shi, X. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitritation and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. Bioresource Technology, 177: 337-345, 2015.

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. Gestión Integral de Residuos Sólidos. Volumen 1. Madrid, Edición McGraw-Hill, 1995. 434,495-501p.

Torres, P., Rodríguez, J., Barba, L., Morán, A., Narváez, J. Tratamiento anaerobio de lixiviados en reactores UASB. Ingeniería y Desarrollo, 18: 50-60, 2005.

Torres, Patricia. Impacto de la incorporación de lixiviados en el arranque de reactores anaerobios al tratar aguas residuales domésticas. Ingeniería 14(2): 313-326, 2010.

Valencia, J., Castellar, G. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 66: 141-158. 2013.

- Vázquez, G., Calvo, M., Freire, M., González, J., Antorrena, G. Chestnut Shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1402-1414, 2009.
- Vieira, R., Volesky, B. Biosorption: a solution to pollution?. *Internatl Microbiol*, 3: 17-24, 2000.
- Villanueva, Claudia. Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de *Citrus sinensis* (naranja), *Citrus limonium* (limón) y *Opuntia ficus* (palmeta de nopal). Trabajo para optar al título de Químico. Lima, Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2006.
- Volesky, Bohumil. Biosorption and me. *Water Research*, 41: 4017-4029, 2007.
- Witek, A., Szafran, R., Modelski, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265: 126-134, 2011.
- Zapata, Andrés. Un método de gestión ambiental de lixiviados mediante una biobarrera secuencial. Trabajo para optar al título de Magíster en Medio Ambiente y Desarrollo. Medellín, Colombia. Universidad Nacional de Colombia, 2012. 4p.
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Shan, D., Lu, Y. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *BioMed Research International*, 1-10, 2014.

Anexos

Anexo 1. Análisis de Varianza (ANOVA) de los Modelos Matemáticos descartados

Para la elección del mejor modelo ajustado que representara la función de la influencia de las variables independientes sobre el sistema se determinó a través del valor p tanto del modelo como de las variables y los valores de R^2 -ajustado y del error estándar de la regresión (S).

Se encontraron cuatro modelos, de los cuales tres de ellos no describían estadísticamente al modelo elegido finalmente que fue el que incluía las dos variables independientes y su interacción. En la Tabla 9-1 se comparan los análisis de varianza para los cuatro modelos propuestos.

Tabla 9-1. Análisis de Varianza para los modelos propuestos.

Factores	Modelo #1	Modelo #2	Modelo #3	Modelo #4
	<i>valor p</i>	<i>valor p</i>	<i>valor p</i>	<i>valor p</i>
Modelo	0,017	0,006	0,007	0,002
x_1	0,002	0,001	0,001	0,000
x_2	0,843	0,837	0,835	0,832
x_1^2	0,609	-	0,529	-
x_2^2	0,510	0,440	-	-
x_1x_2	0,068	0,054	0,056	0,046
Resumen del Modelo				
S	1,85184	1,76726	1,79083	1,73343
R^2	81,39%	80,63%	80,11%	79,03%
R^2 -ajustado	68,10%	70,94%	70,16%	72,04%

Al analizar el valor de p para los cuatro modelos, todos cumplen con la significancia de $p < 0,05$. Además, al observar las variables lineales, cuadráticas y la interacción la mayoría con cumple con la significancia exceptuando solamente la variable lineal x_1 , es decir, la concentración inicial sí cumple con la significancia para los cuatro modelos y la variable x_1x_2 (interacción entre la concentración inicial y la temperatura) para el modelo #4.

Ahora si se analiza el R^2 -ajustado y el error estándar de la desviación (S), podemos conocer cuál es el mejor modelo entre las alternativas que se tienen. En relación al R^2 -ajustado el modelo será mejor a medida de que este aumente, por lo que de acuerdo a los datos obtenidos del ANOVA para cada modelo a medida que se excluyen las variables cuadráticas el valor de este parámetro aumenta. Caso contrario es lo que le ocurre al error estándar de la desviación, ya que a medida que este disminuye mejor será el modelo. Así, al ir excluyendo las variables cuadráticas es posible obtener un valor menor en S.

La relación entre el R^2 -ajustado y el S nos indica que tan mejor o que tan desfavorable es la exclusión de un término en el modelo. De acuerdo entonces a la comparación de estos cuatro modelos, el modelo ajustado que mejor representa a la respuesta es el modelo #4.