

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

PROGRAMA DE DOCTORADO

DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE



TESIS

**REMOCIÓN DE IONES CADMIO (II), PLOMO (II) Y NÍQUEL (II) DE LODOS
SEDIMENTADOS EN LA BAHÍA INTERIOR DE PUNO – LAGO TITICACA
UTILIZANDO BIOADSORVENTE ACUOSO DE LA SEMILLA DE TARWI
(*Lupinus mutabilis*)**

PRESENTADA POR:

MARTIN CHOQUE YUCRA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
PROGRAMA DE DOCTORADO
DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE
TESIS

**REMOCIÓN DE IONES CADMIO (II), PLOMO (II) Y NÍQUEL (II) DE LODOS
SEDIMENTADOS EN LA BAHÍA INTERIOR DE PUNO – LAGO TITICACA
UTILIZANDO BIOADSORVENTE ACUOSO DE LA SEMILLA DE TARWI
(*Lupinus mutabilis*)**

PRESENTADA POR:

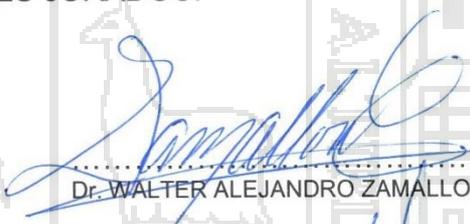
MARTIN CHOQUE YUCRA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

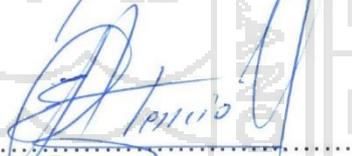
DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

APROBADA POR LOS SIGUIENTES JURADOS:

PRESIDENTE


.....
Dr. WALTER ALEJANDRO ZAMALLOA CUBA

PRIMER MIEMBRO


.....
Dr. SABINO ATENCIO LIMACHI

SEGUNDO MIEMBRO

.....
Dr. ERNESTO JAVIER CHURA YUPANQUI

ASESOR DE TESIS


.....
Dra. SOFÍA LOURDES BENAVENTE FERNÁNDEZ

Puno, 12 de enero de 2017

ÁREA: Ciencia, tecnología y medio ambiente

TEMA: Remoción de metales pesados de sedimentos del lago

LÍNEA: Evaluación tecnológica y del medio ambiente

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico enteramente a Dios y mis papas Hipólito y Amadea, que partieron al más allá que siempre están presentes conmigo por ser fuente de iluminación y apoyo.

A mis compañeros de trabajo de la UNA-Puno.

A mi esposa Paula, porque con sus palabras, cariño y más me ayudo en los momentos más difíciles de la vida.

A mis hijos: Elizabeht, Daisy, Lily, Walter, Paola, Jhon Martin, fueron el motor que me movilizó día a día...Les quiero.

Dedicatoria especial para mi Hijo político M.Sc, Ricardo Romero Loayza por su apoyo moral en todo momento.

A mis hijos de consanguinidad (nietos) Kevin Ricardo, Renmy Yaen Kar. y

A todos y todos gracias con calidad Ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente a:

- Los señores miembros del Jurado, por las sugerencias que permitieron mejorar el borrador de la tesis.
- A mi asesor, el Dra. Sofía Lourdes Benavente Fernández, por las sugerencias constructivas y la motivación constante para la obtención del presente grado.
- A mi compañero de trabajo de Megalaboratorio Sr. Ludwig Aliaga Montesinos que de diferentes maneras me apoyo y contribuyó a la culminación de este trabajo.



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE CUADROS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE ANEXOS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	xiii

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.1.1. Metales pesados	4
1.1.2. Metales pesados en sistemas acuáticos	6
1.1.3. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos epicontinentales	8
1.1.4. Compartimentación de los metales en los sistemas acuáticos	14
1.1.5. Los metales pesados objeto de nuestro estudio, características físico - químico origen en el medio ambiente niveles de sedimentos de aguas.	19
1.1.6. Cadmio	19

1.1.7.	Níquel	28
1.1.8.	Plomo	36
1.1.9.	Importancia del estudio	42
1.1.10.	Objetivos	43

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.	ANTECEDENTES DE CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS	45
2.2.	MARCO REFERENCIAL	49
2.2.1.	Importancia de los sedimentos en ambientes acuáticos.	49
2.2.2.	Geoquímica de los sedimentos y biodisponibilidad de contaminantes	51
2.2.3.	Biota asociada a los sedimentos	53
2.2.4.	Efectos de sedimentos contaminados.	54
2.2.5.	Alcaloides en las plantas.	57
2.2.6.	Estructura química de Alcaloides en tarwi	57
2.2.7.	Complejos de alcaloides de Tarwi	59
2.2.8.	Sistemática de la complejación	60
2.2.9.	Complejación de metales pesados con alcaloides	60
2.3.	MARCO CONCEPTUAL	62
2.3.1.	pH	62
2.3.2.	Sorción o Adsorción	62
2.3.3.	Biosorción de metales pesados,	62
2.3.4.	Alcaloides	63
2.3.5.	Modelos de sorción en equilibrio	63

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1.	MATERIALES	64
3.1.1.	Material Adsorbente (solución acuosa de tarwi)	64
3.1.2.	Materiales	64
3.1.3.	Sedimentos	65
3.1.4.	Preparación de las Muestras para su digestion	65
3.1.5.	Obtención de la solución acuosa de Tarwi (OSAT)	65
3.2.	PROCESO DE ADSORCIÓN CONTINUA	68
3.2.1.	Preparación de Solución bioadsorbente de Tarwi (SBT)	68
3.3.	PREPARACIÓN DE LA COLUMNA	69
3.4.	DESARROLLO DEL PROYECTO	69
3.5.	CUANTIFICACIÓN DE LOS METALES PESADOS	70
3.6.	DISEÑO EXPERIMENTAL	70
3.7.	DISEÑO DE REGRESIÓN SIMPLE Y MÚLTIPLE	71
3.8.	MATRIZ EXPERIMENTAL	72
3.9.	DISEÑO FACTORIALES Y SUPERFICIE DE RESPUESTA	
	DISEÑO FACTORIAL 2 ² CENTRADO	73
3.10.	ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO	
	INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)	75
3.11.	CUANTIFICACIÓN INICIAL DE LOS LODOS	
	SEDIMENTABLES	75
3.12.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	76
3.13.	ANÁLISIS DE REGRESIÓN	76

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE LA BAHÍA INTERIOR DE PUNO.	78
4.1.1.	Contenido de humedad	78
4.1.2.	Potencial de Hidrogeno (pH)	79
4.2.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE METALES PESADOS EN LOS LODOS	79
4.2.1.	Concentración sin y con tratamiento de tarwi de: Cadmio, Níquel, Plomo	80
4.2.2.	Capacidad porcentual de remoción de Cadmio (II)	82
4.2.3.	Capacidad porcentual de remoción Níquel II	84
4.2.4.	Capacidad porcentual de remoción Plomo (II)	86
4.3.	EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN	88
	CONCLUSIONES	93
	RECOMENDACIONES	95
	BIBLIOGRAFIA	96
	ANEXOS	128

ÍNDICE DE CUADROS

1. Concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de los metales pesados objeto de nuestro estudio en varias rocas formadoras de suelos según; (Forstner, 1981a).	10
2. Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados de nuestro estudio.	12
3. Concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de metales pesados en desechos animales	13
4. Reglamentación del ministerio del medio ambiente de ontario (m.o.e.) y de la agencia de protección ambiental de eeuu (u.s.e.p.a.) sobre la utilización de los lodos producto de dragados (Hamdy, y. y l. post, 1985).	18
5. Concentraciones de cadmio ($\mu\text{g/g}$) en varios materiales presentes en el medio ambiente.	21
6. Concentraciones $\mu\text{g-g}$ de cadmio en los sedimentos de varios sistemas acuáticos	26
7. Concentraciones de níquel ($\mu\text{g/g}$) en varios materiales presentes en el medio ambiente.	31
8. Concentración de níquel ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos	33
9. Concentraciones de plomo ($\mu\text{g/g}$) en varios materiales presentes en el medio ambiente	37
10. Concentración ($\mu\text{g-g}$) de plomo en sedimentos de varios sistemas acuáticos	39
11. Criterios de calidad de sedimentos	56
12. Principales alcaloides presentes en los granos de tarwi.	59
13. Clasificación taxonomía del tarwi	67
14. Niveles de variables	71
15. Diseño experimental factorial centrada	75

16. Concentración total de metales en sedimentos acuáticos de la Bahía interior de Puno.	76
17. Determinación de potencial hidrogeno solución acuosa de tarwi	79
18. Valores sin y con tratamiento de, Cd (II), Pb (II), Ni (II) según resultados corlab	80
19. Concentración de Cadmio (II), y porcentaje de remoción	82
20. Concentración de níquel (ni) y porcentaje de remoción	84
21. Concentración de plomo (pb) y porcentaje de remoción	86
22. Resumen de resultados análisis de laboratorio de Corlab-Arequipa antes sin tratamiento y final con tratamiento	129



ÍNDICE DE FIGURAS

1. Esquema de la especiación de metales en sistemas acuáticos.	7
2. Representación esquemática de la compartimentación de un metal pesado en un ecosistema acuático.	15
3. Estructura de los principales alcaloides del tarwi	58
4. Alcaloides del tarwi con pares de electrones libres	61
5. Posibles estructuras de los complejos de metales	61
6. Tipos de isoterma de Langmuir concentración de equilibrio	63
7. Diagrama de flujo del proceso de obtención de solución acuosa de tarwi	66
8. Caracterización de la biomasa como bioabsorbente tarwi (en estado de floración y semilla).	67
9. Equipo de columna empacada de sedimentos y tarwi	70
10. Valores sin y con tratamiento de, Cd (II), Pb (II), Ni (II) según resultados CORLAB.	81
11. Composición porcentual de remoción metales pesados.	81
12. Diagrama Pareto de remoción de Cadmio (II).	83
13. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de cadmio II por solución orgánica de tarwi (<i>Lupinus mutabilis</i>).	83
14. Diagrama Pareto de remoción de níquel (II).	85
15. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de Níquel (II) por solución orgánica de tarwi (<i>Lupinus mutabilis</i>)	85
16. Diagrama Pareto de remoción de plomo (II).	87
17. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de plomo II por solución orgánica de tarwi (<i>Lupinus mutabilis</i>)	87
18. Cinética de adsorción para el Cadmio (II)	89

19. Cinética de adsorción para el níquel (ni ii)	90
20. Cinética de adsorción para el Plomo (II)	91
21. Superficie de respuesta concentración sobre temperatura	130
22. Cinética masa sobre temperatura	130



ÍNDICE DE ANEXOS

1. Informes de ensayo de laboratorio

131



RESUMEN

La Bahía interior de Puno del Lago Titicaca, presenta una contaminación hídrica por los efectos de enriquecimiento de nutrientes orgánicos e inorgánicos debido por las actividades antrópicas dependiendo su movilidad de iones metálicos como el plomo, cadmio y níquel de mayor importancia ecológica. Ha sido el objetivo del presente estudio evaluar la capacidad de remoción de los iones Cadmio (II) Plomo (II) y Níquel (II), para ello se extrajeron los lodos de la parte norte de la planta de estabilización de aguas residuales, los que se llevaron al laboratorio de Corporación de Laboratorios de Arequipa, Megalaboratorio ambiental de la Universidad Nacional del Altiplano Puno, para su obtención de resultados de metales pesados, se analizaron mediante el Mass. Spectrometer (ICP-MS). A los contenidos de metales pesados se aplicaron la solución acuosa de la semilla de tarwi por bioprecipitación para extraer los metales pesados. La humedad de lodos fue 81.52 %, el pH de la solución acuosa inicial fue de 9.3 y después de cinco días el pH fue de 5.3; para remoción de Cadmio (II) inicial, 6,05 mg/kg, después de absorción bajo a 1,0 mg/kg, el porcentaje de remoción fue 83,47 %. Para Ni inicial de 6,8 mg/kg bajo a 6,2 mg/kg resulto una disminución bajo de los otros su porcentaje de remoción fue 8,82 %, Plomo inicial de 342.3 mg/kg, la capacidad de adsorción fue 85,45 mg/kg, con un porcentaje de remoción es 75,02 %. La cinética de adsorción fue bastante rápido mediante la bioprecipitación orgánica de alcaloides de tarwi. Por tanto es necesario ampliar la investigación a pH <5.5 y el tiempo de sorción mediante un proceso abierto de tratamiento de sedimentos.

Palabras claves: biosorción, solución acuosa tarwi, metales pesados, sedimentos, columna continua

ABSTRACT

The inner Bay of Puno of Lake Titicaca presents a water pollution due to the effects of enrichment of organic and inorganic nutrients due to the anthropic activities depending on its mobility of metallic ions such as lead, cadmium and nickel of greater importance toxicological. It was the objective of the present study to evaluate the removal capacity of the Lead (II) and Nickel (II) ions, for which the sludge was extracted from the northern part of the wastewater stabilization plant, which were taken to the laboratory of Corporación de Laboratorios de Arequipa, Environmental Megalaboratorio of the National University of the Puno Plateau, to obtain results of heavy metals, were analyzed by Mass Spectrometer (ICP-MS). To the heavy metal contents the aqueous solution of the tarwi seed was applied by bioprecipitation to extract the heavy metals. Sludge moisture was 81.52%, the pH of the initial aqueous solution was 9.3 and after five days the pH was 5.3; For initial Cadmium (II) removal, 6.05 mg / kg, after low absorption at 1.0 mg / kg, the removal rate was 83.47%. For initial Ni of 6.8 mg / kg low at 6.2 mg / kg the removal was very low of the others, percentage of removal was 8.82%, initial lead of 342.3 mg / kg, the adsorption capacity was 85 , 45 mg / kg, the removal percentage was 75.02%. The adsorption kinetics were quite rapid through organic biocharging of tarwi alkaloids. Therefore it is necessary to extend the investigation to pH <5.5 and the sorption time by an open process of treatment of sediments.

Keywords: biosorption, aqueous solution tarwi, heavy metals, sediments, continuous column



INTRODUCCIÓN

La actividad humana genera grandes cantidades de desechos tóxicos que son liberados al ambiente, ingresando a los diferentes compartimentos de los ecosistemas, ya sea aire, agua, suelo o biota, dependiendo su destino de las propiedades fisicoquímicas, movilidad y persistencia de los compuestos que la integran (Shaw & Chadwich, 1998). Los cuerpos de agua reciben directa o indirectamente descargas de contaminantes como consecuencia de las diferentes actividades antrópicas que tienen lugar en las cercanías de los mismos (Leticia, 2011).

Cuando los desechos tóxicos son vertidos a un cuerpo de agua, dichos compuestos se particionan entre la fase acuosa y la fase particulada los sedimentos se comportan como aceptores finales de contaminantes pudiendo actuar como fuentes secundarias de contaminación (Burton, 2002). Los contaminantes asociados a los sedimentos pueden ser re suspendidos de forma natural, por procesos físicos o biológicos (bioturbación), o por la actividad humana, tal como frecuentemente ocurre en la actividad de dragado (USEPA, 1998; Sprovieri *et al.*, 2007). Estos mecanismos generan la removilización y redistribución de los contaminantes a la de agua desde los sedimentos (Walker *et al.*, 2006; Hill, 2010).

Los cursos de agua han sido desde tiempo inmemorial los receptores, directos o indirectos, de los desechos que el hombre ha generado debido a su propia actividad. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a ellos se vertían merced a su carácter auto depurador. Posteriormente, al crearse grandes asentamientos urbanos, se incrementó

notablemente la cuantía de los vertidos. Los cursos fluviales perdieron su capacidad auto depuradora y se produjeron graves alteraciones en la calidad de sus aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas aguas abajo. Los problemas graves de contaminación de las aguas surgieron hace aproximadamente doscientos años, junto con la Revolución Industrial y con un rápido aumento de la población mundial. La industrialización condujo a una urbanización muy localizada. El hombre abandonó el campo para trabajar en las nuevas fábricas alrededor de las cuales se crearon grandes ciudades densamente pobladas (por tanto, núcleos generadores de fuertes vertidos). (Rovira, 2016).

Desde entonces, los esfuerzos para lograr la eliminación de los contaminantes generados por el hombre no han sido capaces de ajustarse ni al ritmo del incremento en la cantidad de desechos industriales, ni al crecimiento demográfico. Esto ha provocado a menudo la transformación de las aguas de lagos, ríos y costas en depósitos de residuos en los que el equilibrio natural está severamente perturbado y en muchos casos totalmente roto (Fórstner *et al.*, 1981).

Actualmente los procesos biotecnológicos más eficientes utilizan la biosorción y la bioprecipitación, pero otros procesos tales como la unión a macromoléculas específicas pueden tener un potencial en el futuro. Las tecnologías que usan estos procesos son comúnmente usadas para el control de la contaminación de diversas fuentes. En este artículo, el término biosorción es usado para abarcar la utilización por la biomasa total (viva o muerta) vía mecanismos fisicoquímicos tales como la adsorción y el intercambio iónico. El mecanismo de utilización metabólica es usado cuando se utiliza la biomasa

viva. Asimismo se mencionan sistemas que emplean mezclas de microorganismos así como plantas superiores. (Cañizares, 2000).

Los procesos de lavado de Tarwi producen aguas residuales con una alta concentración de alcaloides que pueden ser recuperados y reutilizados. Los metales pesados presentes en aguas residuales ya sea de procesos orgánicos e industriales se los puede remover por medio de la complejacion con alcaloides de tarwi pudiendo reducir las altas concentraciones de estos metales, principalmente en aguas de descarga de refinamiento de petróleo, minería, elaboración de pilas y baterías, en procesos de curtiembre, elaboración de tejados decorativos y otros. (Haro, 2008).

Los alcaloides son sustancias orgánicas de origen vegetal que se encuentran presentes en gran parte del reino vegetal, especialmente en las leguminosas. Las plantas utilizan estos metabolitos secundarios como mecanismos de defensa ante la presencia de depredadores, por lo que muchos de los alimentos de estas plantas son sometidas a procesos de eliminación de alcaloides para evitar su toxicidad. Los residuales producidos durante estos procedimientos se los puede reutilizar como complejantes en el tratamiento de aguas residuales con metales pesados. Al tener una fuente de alcaloides como los procedentes del des amargado de chocho, se los puede reutilizar en la complejación de metales pesados, reduciendo la presencia de estos en aguas de descarga sin que sea un tratamiento demasiado costoso, además de reutilizar los remanentes de los procesos de des amargado, con lo que se mitigaría dos problemas ambientales a la vez. (Haro, 2008).

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1.1. Metales pesados

La rápida industrialización y urbanización de las grandes ciudades han conducido a un incremento en la deposición de desechos conteniendo metales pesados al ambiente debido a la descarga de efluentes industriales sin tratamiento. Los metales pesados son tóxicos, existen como iones en soluciones acuosas pudiendo ser absorbidos por las plantas y el cuerpo humano (Wong *et al*, 2003). El plomo y el cadmio son dos metales que tienen mayor importancia porque la exposición a ellos causa daño al hígado, riñones, intestinos, retardo mental en niños, bronquitis y cáncer a la médula (Alluri *et al.*, 2007).

Los metales pesados están involucrados directa o indirectamente en gran parte de las actividades humanas, especialmente en los sectores industriales, agrícolas, minero y urbano; aumentando la concentración de iones metálicos en los sistemas bióticos terrestres, acuáticos y aéreos. Esto es uno de los principales problemas ambientales a nivel

nacional y mundial, debido a que su acumulación y biomagnificación a través del tiempo afecta a toda la cadena trófica en un ecosistema.

En el 2008, la producción primaria mundial de cadmio aumentó a 19 600 TM; la mayoría del cadmio primario del mundo se estaba produciendo en Asia y el Pacífico, específicamente en China, Japón y la República de Corea, seguidos por Europa Central, Eurasia, América del Norte y Europa Occidental. La producción mundial de cadmio secundario representó aproximadamente el 20% del total de la producción de metales de cadmio, y se espera que este porcentaje aumente en el futuro. La mayoría de metales secundarios se han fabricado con níquel-cadmio (Ni, Cd) del reciclaje de baterías. Había tres grandes programas de recolección y reciclaje de Ni Cd en el mundo, la Corporación de reciclaje de baterías recargables (RBRC), programa en los Estados Unidos y Canadá, la Asociación de baterías de Japón y el programa Collect (Ni, Cd) en Europa. (Gutiérrez, 2015)

El término metales pesados (MPs) es ampliamente utilizado en las publicaciones científicas y en legislación ambiental. Sin embargo, una definición rigurosa de metal pesado todavía no ha sido establecida por los científicos y es tema de discusión y controversias (Duffus, 2002; Hodson, 2004). Una de sus definiciones considera metales pesados (MPs) a los metales que tienen densidad mayor a 5 g/cm^{-3} , en tanto que otras se basan en la masa atómica relativa, número atómico, u otras propiedades químicas. Sin embargo, una definición útil respecto a los efectos toxicológicos es considerar “metales pesados” al grupo de metales o metaloides asociados con contaminación y toxicidad potencial.

1.1.2. Metales pesados en sistemas acuáticos

Debido a que los metales pesados forman parte de la corteza terrestre, se encuentran de forma natural en el ambiente. Los metales pesados que ingresan a los sistemas acuáticos provienen de fuentes naturales (meteorización de las rocas, suelos, emisiones volcánicas), y en la mayoría de los casos, también de fuentes relacionadas con las actividades humanas (antropogénicas). Las fuentes no puntuales de MPs se refieren a fuentes difusas como la meteorización de materiales geológicos, escorrentía, uso de agroquímicos, tránsito vehicular, emisiones volcánicas, o emisiones a la atmósfera de gases de la combustión del carbón, entre otros. Por otro lado, las fuentes puntuales de contaminación incluyen el vuelco de barros cloacales, efluentes industriales y domésticos, y el drenaje ácido de minas (Techounwou *et al.*, 2012).

La concentración de metales pesados en sistemas acuáticos (ríos, lagos, mar) exhibe un amplio intervalo de valores, desde niveles cercanos a los naturales hasta valores muy superiores a ellos. La concentración total de los mismos está influenciada por la litología, la hidrología, las actividades humanas, y la vegetación (Salomons y Förstner, 1984).

Dependiendo de las condiciones del ambiente (ej.: pH, potencial redox, temperatura, contenido de materia orgánica y biota), los metales pueden estar en la columna de agua o ser removidos a los sedimentos, ya sea por precipitación o por adsorción de partículas en sedimentos (Figura 1). En la columna de agua o en el agua los poros de los sedimentos (agua

intersticial), los MPs pueden estar como iones libres o complejados con ligandos orgánicos o inorgánicos que influyen en su especiación y en su biodisponibilidad (Di Toro, 2001; Zanella, 2011).

La evaluación de los efectos de los metales pesados en la biota debe tener en cuenta que solo una fracción de contaminante está disponible en el ecosistema. Lo que primero debe ser considerado es la especiación química, ya que hay una fuerte evidencia de que la concentración biodisponible se correlaciona bien con la concentración de los contaminantes presente en el agua intersticial (Peijnenburg *et al.*, 2005; Vijver *et al.*, 2003), especialmente de las formas ion metálico libre. Para la mayoría de los organismos bentónicos (que viven en los sedimentos) se asume que la absorción de los contaminantes tiene lugar vía agua intersticial.

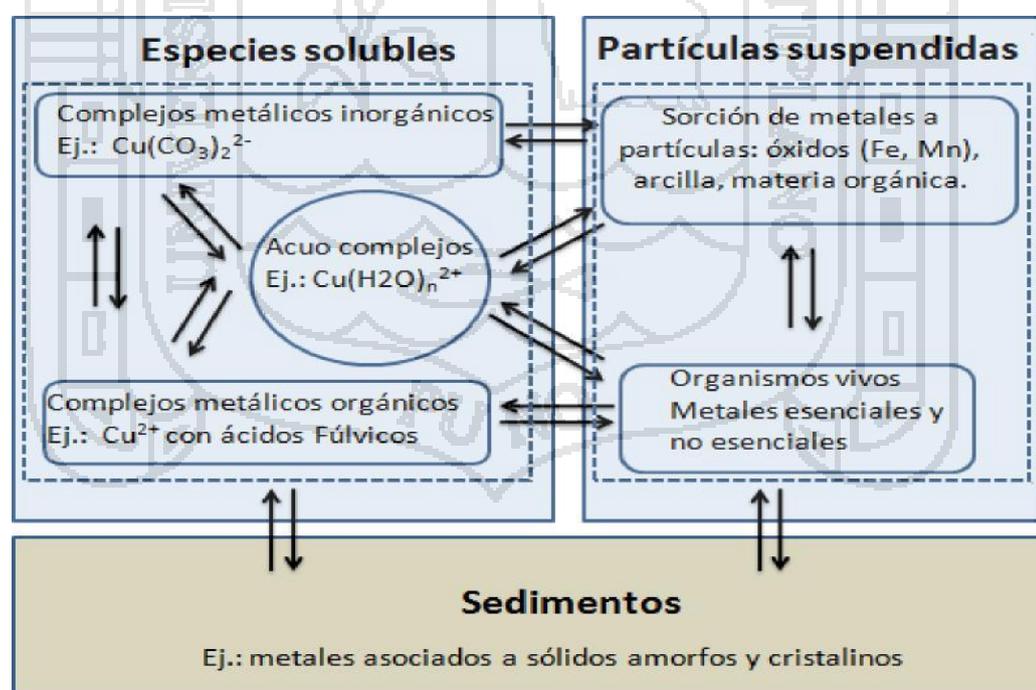


Figura 1. Esquema de la especiación de metales en sistemas acuáticos.

Fuente: Zanella (2011).

El aumento creciente de los niveles de metales pesados a nivel mundial en el medio acuático representa una preocupación debido a su persistencia y toxicidad (Bhattacharya *et al.*, 2008), lo cual se evidencia por las actuales normativas de diferentes países y organizaciones internacionales para la preservación de los sistemas de agua dulce y mar.

1.1.3. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos epicontinentales

Dependiendo de su origen, los metales pesados tendrán tres vías de entrada medio acuática (Figura 1) la vía atmosférica, debida a la precipitación de partículas originadas en procesos naturales, en la combustión de carburantes, en los procesos de fundición de metales, etc. La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de basuras, en la precipitación atmosférica, etc.) y de otras causas naturales; y principalmente la vía directa, por el vertido directo de desechos a los cauces fluviales.

En los sistemas acuáticos epicontinentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Por ello vamos a distinguir entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico; si bien en la práctica la distinción entre una contaminación de origen industrial, doméstico o natural, y la producida por actividades mineras no siempre es posible (Forstner, 1981a).

a) Origen natural.

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos (meteorización) sufridos por los materiales formadores del suelo (Adriano, D.C. 1986). La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota). Las concentraciones de los metales pesados en rocas graníticas, sedimentos arcillosos, calizas y areniscas. Como se comentará más adelante en el apartado entre los materiales que aparecen en la (Cuadro 1), que contiene en los sedimentos por la desembocadura de las aguas residuales de la planta de estabilización de aguas domésticas e industriales de la ciudad (Forstner, 1981a).

Cuadro 1. Concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de los metales pesados objeto de nuestro estudio en varias rocas formadoras de suelos según; (Forstner, 1981a).

ELEMENTO	ROCAS GRANÍTICAS	ESQUISTOS	ARCILLA	ARENISCAS	CARBONATOS
Nique (Ni)	15	68	225	2	20
Plomo (Pb)	15	20	80	7	9
Cadmio (Cd)	0.13	0.3	0.43	0.02	0.035

Fuente: Horn y Adams (1966).

b) Origen antropogénico

Cuando el hombre ha intervenido en algún punto del ciclo biogeoquímico de los metales pesados, hablamos de un origen antropogénico de los mismos. El uso de los metales pesados ha ido aumentando paralelamente al desarrollo industrial y tecnológico. Actualmente es difícil encontrar una industria o un producto manufacturado en los que no intervenga algún metal pesado (Cuadro 2). Si bien, la tendencia aunque lenta, es sustituir progresivamente en la industria, algunos metales pesados potencialmente tóxicos por otros materiales más inocuos (Fórstner y Wittmann, 1981a). El origen antropogénicos de metales pesados MPs pueden ser agrupados en: i) industrial, ii) agrícolas, iii) ganaderos y iv) domésticos y urbanos.

c) Origen industrial.

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos. A menudo dichos vertidos no han sido sometidos a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado o insuficiente, como suele ocurrir en la zona de nuestro estudio. En el cuadro están recogidos algunos de los procesos industriales por los que se introducen metales pesados en el medio ambiente y que pueden afectar a la bahía interior de Puno. En el cuadro 2 se muestran las concentraciones de estos metales en las aguas residuales de algunas industrias "no metálicas".

Cuadro 2. Principales orígenes antropogénicos de los metales pesados de nuestro estudio.

ORIGEN	Cd	Pb	Ni
Minería	*	*	*
Fundiciones	*	*	*
Chapados metálicos	*	*	*
Motores de vehículos, chapados de lanchas, acabado	*		
Galvanizados, electro chapados	*	*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*	*	*
Químicas, petroquímica	*	*	*
Farmacéuticas.		*	
Vitrocerámica.	*	*	*
Textiles		*	
Curtido de pieles	*		
Fotografía	*	*	*
Fotografía	*		
Municiones y explosivos.		*	
Plásticos		*	
Papeleras y similares		*	*
Cementos y amiantos.		*	
Baterías eléctricas	*	*	*
Eléctrica y electrónica	*	*	
Fertilizantes	*	*	*
Pesticidas			

Fuente: Dean *et. al.*, (1972); Mopu (1982).

e) Origen ganadero.

Consideramos como origen ganadero el debido a los desechos de los animales y a las aguas de lavado de establos y granjas. La concentración de estos elementos en dichos materiales es variable y depende del tipo de ganado del que se trate, de la edad del animal, tipo de dieta, tipo de establo, e incluso del manejo de los desechos (Adriano, 1986).

Dadas las altas dosis de micro elementos, (Cd) y (Pb) principalmente, añadidas a determinadas dietas de porcino y aves de corral, (cuadro 3) el estiércol de estos animales puede contener de uno a cinco veces más de (Cd) y de dos a nueve veces más (Pb) que el de un estiércol normal (Adriano, 1986). En el cuadro se muestra la composición típica de metales pesados en los desechos de ganado vacuno, porcino y aves de corral.

Cuadro 3. Concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de metales pesados en desechos animales

ORIGEN DE LOS DESECHOS	CADMIO (Cd)	PLOMO (Pb)
VACUNO	0.24-0.28	2.1-3.3
AVES DE CORRAL	0.42-0.58	2.1-90
PORCINO	-	168

Fuente: Adriano (1986).

1.1.4. Compartimentación de los metales en los sistemas acuáticos

Según Tessier y Campbell (1987) cuando un metal pesado se introduce en un sistema acuático se distribuye, en primera instancia, en dos compartimentos, aunque parte quedará como ion libre (Figura 2): una porción se asociará con ligandos disueltos de carácter tanto orgánico como inorgánico, mientras que otra fracción llegará a asociarse con la materia particulada por adsorción, precipitación, coprecipitación o asimilación por la biota.

Los sedimentos acuáticos actúan como una importante reserva de metales antropogénicos. El flujo de los metales hacia los sedimentos puede ser gravitatorio (sedimentación del material particulado junto con los metales asociados) o por difusión (cuando los metales disueltos en la columna de agua están en mayor concentración que los del agua intersticial del sedimento, especialmente en lagos de carácter ácido). En ambos casos el resultado final es un claro incremento de los niveles de metales en las capas superiores de los sedimentos (Campbell y Tessier, 1989).

Como resultado de procesos físicos, químicos y biológicos, la mayor parte de los metales traza introducidos llegará a estar asociada eventualmente con los sedimentos (hecho expuesto con anterioridad). La compartimentación de los metales pesados en los sedimentos dependerá de muchas variables como la Naturaleza y concentración de ligandos en el agua, naturaleza y composición de los sustratos sólidos, potencial de óxido-reducción, pH, etc. (Catalán, 1981; Stumm y Norgan,

1981; Catalán y Catalán, 1987; Salomon y Forstner, 1985). Todo lo comentado hasta ahora en la problemática de investigación, especialmente al respecto de la movilidad y distribución de los metales pesados en los sistemas acuáticos es válido para el estudio de su compartimentación en dichos ambientes.

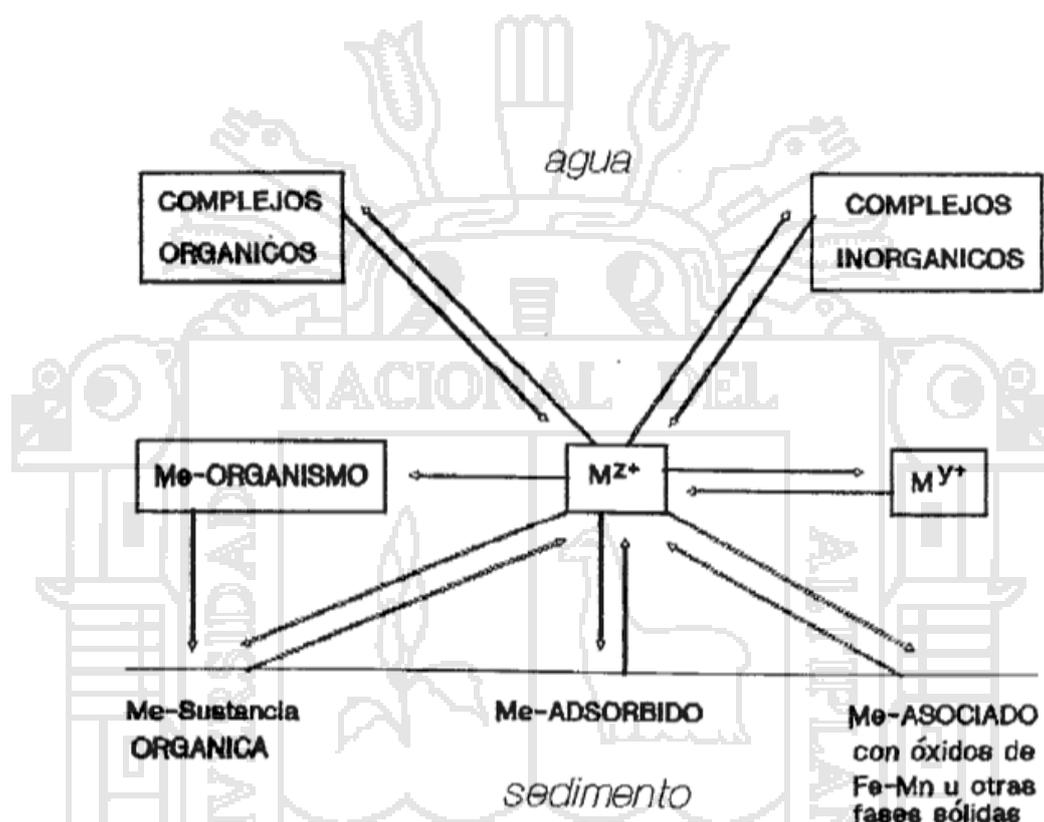


Figura 2. Representación esquemática de la compartimentación de un metal pesado en un ecosistema acuático.

Fuente: (Tessier y Campbell, 1987).

Pero los sedimentos no constituyen compartimentos impenetrables de metales pesados, sino que también influyen la composición de las aguas superficiales ya que estos cationes pueden re solubilizarse al variar alguna condición del sistema. Variaciones en los parámetros

ambientales (dragado de sedimentos anódicos, acidificación de la columna de agua en la interface sedimento-agua, existencia de agentes quelantes en el agua, etc.) pueden variar la compartimentación de los metales y producir su liberación desde los sedimentos (Fórstner y Wittmann, 1981; Tessier y Campbell, 1987).

Según Salomons *et al.* (1987) el sedimento se puede dividir en dos secciones: un horizontal superficial de oxidación de un sedimento profundo anoxico. Existen muy pocos datos que nos permitan conocer el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos epicontinentales, tanto en lo que respecta a la interface oxi-anóxica del sedimento, como a la interface sedimento-agua (especialmente escasos son los datos referentes a ríos). Sin embargo, se sabe que tanto en los ecosistemas marinos, como en los de aguas epicontinentales, es la interface oxi-anóxica la que regula el flujo de elementos traza hacia el agua superficial.

La acumulación de los metales de origen antropogénico en los sedimentos que poseen estos elementos en los sedimentos y su relativa facilidad de intercambio entre las fases sólida y líquida, unido a la toxicidad intrínseca de algunos de ellos, convierte a los sedimentos en un compartimento metálico de alta peligrosidad potencial. Por tanto, puede resultar decisiva la determinación del contenido en metales pesados de los sedimentos para poder detectar fuentes de contaminación en los sistemas acuáticos, tales como descargas ilegales por parte de algunas industrias, ya que se producirían fuertes acumulaciones cercanas a los focos de emisión (Vittmann, 1981).

A falta de una reglamentación específica en nuestro país sobre los niveles permitidos de metales pesados en sedimentos acuáticos, pensamos al igual que opinan otros investigadores, que se pueden utilizar a título orientativo, las disposiciones del M.O.E. (Ontario, Canadá) y E.P.A. (U.S.A.) elaboradas a ese respecto en el cuadro 4.



Cuadro 4. Reglamentación del ministerio del medio ambiente de ontario (m.o.e.) y de la agencia de protección ambiental de EEUU (u.s.e.p.a.) sobre la utilización de los lodos producto de dragados (Hamdy, y. y l. post, 1985).

Elemento	M.O.E. (mg/kg) *	U.S.E.P.A. (mg/kg) **		
		No Contaminado	moderadamente	fuertemente
CADMIO	1	0,6	3,5	47
PLOMO	50	< 35	>35	> 91,3
NÍQUEL	25	< 20	20-50	> 50

Fuente: Tomado de: Persaud, y Wilkins (1976).

U.S.E.P.A. guidelines from (1982). Rangos usados para clasificar los sedimentos de las bahías de los Grandes Lagos de EEUU.

1.1.5. Los metales pesados objeto de nuestro estudio, características físico-químico origen en el medio ambiente niveles de sedimentos de aguas.

En el presente estudio se han determinado tres metales pesados: plomo (Pb), cadmio (Cd), y níquel (Ni) están incluidos en la lista gris de la bahía interior de Puno los valores de porcentaje y limite a los objetivos de calidad para los vertidos de cadmio, plomo y níquel; asimismo se encuentra en la relación primera de sustancias contaminantes.

1.1.6. Cadmio

Símbolo	Cd
Número atómico	48
Peso atómico	112,40
Punto de fusión	320,9 °C
Punto de ebullición	767 ± 2 °C
Densidad	8,642 g.cm ⁻³

Es de color blanco azulado o plateado, relativamente blando, dúctil y maleable. En el medio ambiente no aparece en su forma pura. Es miembro del grupo IIB de la tabla periódica al igual que el Zn y el Hg. Sin embargo Cd y Zn difieren del Hg en que éste último forma uniones Hg-C particularmente fuertes (Adriano, 1986). Fue descubierto en 1817 por F. Stromeyer (químico alemán) como un constituyente del mineral de cinc smithsonita, ZnCO₃. En la lista por orden de abundancia de los

elementos de la corteza terrestre, el cadmio se encuentra situado en el lugar 64 con una concentración promedio de $0,2 \text{ mg-Kg}^{-1}$ (Taylor, 1964). En el (Cuadro 8) hemos representado las concentraciones de Cd en algunos materiales presentes en el medio ambiente. Su principal forma es el estado de oxidación es Cd (II), que se encuentra en series de compuestos inorgánicos (haluros, óxidos, sulfuros, etc.) y orgánicos (dialquilos y difenilos). Varios compuestos Cd (I) también han sido descritos. Forma complejos de cuatro y seis enlaces de coordinación (Aylett, 1973).

Es un metal tóxico "moderno". Hasta hace cincuenta años su utilización era escasa, se le considera importante y con múltiples aplicaciones (Goyer, 1986). Tiene afinidad por los grupos carboxilo y sulfhidrilo y se ha demostrado que inhibe muchos sistemas enzimáticos (gluconeogénesis por ejemplo), que altera la fosforilación oxidativa y que puede afectar a los mecanismos de detoxificación del hígado en mamíferos. Su interacción con las proteínas puede provocar cambios morfológicos en diferentes estructuras subcelulares (Reeder *et. al.*, 1979; Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986). Se muestra en cuadro 5.

Cuadro 5. Concentraciones de cadmio ($\mu\text{g/g}$) en varios materiales presentes en el medio ambiente.

Material	Promedio	Rango
Rocas ígneas (1,a)	0,15	< 0,001-1,6
Calizas (1,a)	0,10	-
Areniscas (1,a)	< 0,03	-
Equistos	1,40	<0,3-11
Carbono	0,10	0,07-0,18
Rocas fosfatadas (3,b)	-	5-110
Superfosfatos (3,b)	-	5-170
Fertilizantes fosfatados (3,c)	4,30	1,5-9,7
Lodos de depuradoras (4,d)		
(Michigan, USA)	74,00	2-1100
Suelos (e)	0,35	0,01-2
Agua dulce (5,e)	0,10	0,01-3
Agua marina (5,e)	0,11	0,01-9,4

Fuente: (a) Fleischer, *et al.* (1974).
 (b) Godbeer y Swaine (1979).
 (c) Lee, y Keeney (1975).
 (d) Page, (1974).
 (e) Bowen, (1979).

Se ha calculado que aproximadamente $0,5 \cdot 10^6$ Kg anuales alcanzan el medio ambiente por fenómenos naturales de lavado erosión (Bertine y Goldberg, 1971). Varma y Katz (1978) estimaron, a priori para 1980, en aproximadamente $2,1 \cdot 10^6$ Kg al año las emisiones mundiales de cadmio. Las principales fuentes antropogénicas son por orden decreciente (Friberg *et al.*, (1974); Reeder *et al.*, 1979):

Las emisiones al aire y agua de las minas, fundiciones metálicas (Zn, Pb, Cu) y de las industrias relacionadas con la manufactura de aleaciones, pinturas, baterías y plásticos, la utilización en agricultura de lodos, fertilizantes y pesticidas que contengan cadmio, y la combustión de carburantes fósiles.

Como parte del Programa en Japón "El hombre y la Biosfera (UNESCO)", Chino y Mori (1982) determinaron las concentraciones de Cd en aguas residuales domésticas de varias familias típicas japonesas. Encontraron unas concentraciones en las aguas de desecho de inodoro, cocina, colada y baño de 38; 0,4; 0,6 y 0,5 $\mu\text{g-L}$ de Cd respectivamente. La cantidad total diaria descargada fue calculada en 128 μg por persona: 18 μg provenientes de las aguas de la cocina, 42 μg de las de la colada, 18 μg de las aguas de baño, 46 μg del inodoro y 4 μg provenientes de otras fuentes.

Su forma más común es el sulfuro (CdS). Durante la erosión penetra en el medio ambiente sobre todo en forma soluble, Cd^{2+} . El pH y el Eh son los principales factores que controlan su movilidad. También forma hidróxidos (CdOH^+ ; $\text{Cd}(\text{OH})^{3-}$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$), cloruros (CdCl^{1+} ; CdCl^{3-} ; CdCl_4^{2-}) e iones complejos con grupos amonio y cianuro ($\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{4+}$ y $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$) y variedad de complejos orgánicos aminados, organometálicos, azufrados y quelatos. Sus iones forman compuestos insolubles de color blanco, normalmente hidratados, con carbonatos, arseniatos, fosfatos, oxalatos y ferrocianuros (Adriana, 1986; Thornton, 1986). Está asociado principalmente con minerales de Zn, Pb-Zn y Pb-Cu-Zn; su concentración depende normalmente del contenido en Zn

(Thornton, 1986). Se conocen dos especies mineralógicas de cadmio (Quer-Brossa, 1983): la greenockita (CdS) y la otavita (CdCO_3). Normalmente aparece como greenockita asociada al mineral sulfuro de cinc, en particular con la esfarelita (Zn, Fe) S (Reeder *et.al.*, 1979). Debido a todas estas características la producción no depende de su demanda, sino de la producción de Zn, pues se obtiene como un subproducto del refinado de éste último (Reeder *et al.*, 1979).

En la industria se utiliza principalmente (Reeder *et al.*, 1979; Quer-Brossa, 1983): galvanizado con otros metales o aleaciones, como protector contra la corrosión (cojinetes de motores), en la manufactura de pigmentos de las series de amarillo a naranja (sulfuros de cadmio) y, de rosa a rojo y marrón (sulfoseleniuros de cadmio), en la fabricación de pinturas y colorantes para el caucho, plásticos, tintes de imprenta, cuero, vidrio, esmaltes vitrificables, papeles pintados, en la producción de P.V.C. (estearato y laureato de cadmio), en tubos de aparatos de televisión, como cadmio metálico para soldadores cadmio-plata y manganeso-cadmio, en cables de teléfono y troles (1% Cd y resto Cu) y en láminas o chapas para aletas de radiadores de automóviles, en baterías de níquel-cadmio, en válvulas de seguridad para contenedores de gases a alta presión, en fusibles de seguridad eléctricos, en aleaciones de bajo punto de fusión para detectores térmicos, en células fotoeléctricas. También se emplean el metal, el nitrato y el fluoruro para diferentes funciones en los reactores nucleares (captadores de neutrones, moderadores de la velocidad de fisión). Se aprovecha además en fotografía y litografía, como catalizador en química orgánica,

en laboratorio de análisis químico, etc. (Haguenoer y Furon, 1981).

Interviene en la fabricación del plomo tetraetilo (Quer-Brossa, 1983).

Sus carbonatos, sulfuros e hidróxidos tienen solubilidades muy bajas y es probablemente por ello que la mayoría del cadmio de los bienes acuáticos

aparece en los lodos (Reeder *et al.*, 1979). Los niveles de Cd en sedimentos de diferentes sistemas acuáticos epicontinentales están representados en el (Cuadro 6).

Huckabee y Blaylock (1974) llevaron a cabo un experimento para estudiar el transporte del Cd desde el ecosistema terrestre al acuático y mostraron que un elevado porcentaje (94%-96%) permanecía en el suelo. El que llegó hasta el agua se acumuló más rápidamente en los sedimentos que en la biota. El 20% del presente en el agua fue encontrado en las partículas en suspensión (Reeder *et al.*, 1979).

Un estudio para conocer el destino del Cd que penetraba en un estanque desde un afluente con dos gramos de Cd diarios indicó que la mayor proporción del metal se hallaba en los sedimentos y una muy pequeña era tomada por los organismos acuáticos (Lisiecki y McNabb, 1975).

Penetra en el cuerpo humano a través de la inhalación y de la absorción de los alimentos; no existe evidencia de absorción dérmica. El humo del tabaco contiene una cantidad considerable de este metal: el contenido corporal para un fumador es aproximadamente el doble del de un individuo que no lo sea. Su absorción gastrointestinal es pobre (entre un

5% y un 8% según autores) y menor que la absorción del Cd respirado (más de un 50% según Carson *et al.* (1986) y según Goyer (1986) entre un 18% y un 30%). Esta absorción gastrointestinal se ve aumentada por dietas deficientes en Ca, Fe y proteínas (Reeder *et al.*, 1979; Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986).



Cuadro 6. Concentraciones µg-g de cadmio en los sedimentos de varios sistemas acuáticos

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencia
Rio Detroit (Canada)	1,86	N.D. -17	vertidos indust. (Quimicas y urb.	Tomas, I. et. al. Y (1983)
Rio Grand (USA)	3,50	-	vertidos domesticos	Hutchinson (1974)
Rio Milwaukee (USA)	16,60	oax. 149	vertidos industriales	"
Rio Perhac, Tennessee (USA)	-	oax. 227	afluente minero	"
Faundry Cove, NY (USA)	-	oax. 50000	fracción <50	Shibahara, et al (1975)
Rio Uda (japon)	0,18	-	fracción <1680 µg	Mizobuchi, et.al. (1975)
Rio Toyohira (Japon)	0,20	-	vertidos indust., urbanos y	Sakai,H. et. al. (1986)
			Mineros; fracción<1680µg	
Rio Conway (G.B.)	-	3-95	efluerteminero Sistema del Rhin:	Thornton,I.et. al. (1975)
- estaciones 9-19 (RFA)	13,00	-	contam. Indust. y urbana	Banat, K. et, al. (1972)
- estaciones 1-B (RFA)	4,00		"	"
- lago Constanza (RFA)	0,20	-	valores basales	Forstner,U.et.al.(1974)
- Sedimentos fosiles (RFA)	0,30	-	media de cuatro valores	Forstner, U.et.al. (1881a).
Rio Nectar (RFA) (1973).	-	oax. 230	factoría de pigmentos	Forstner, U y G.Moller
Rio Sajo (Hungria)	-	oax. 20	-	Literathy, P. y F.Laszlo (1977).
Rio de Huelva (España)	-	0,03-14,40	mineria, indust. Química vert. Urb.	Tomas, I. et. al. Y (1983)

Fuente: N. D. = no detectado.

Es transportado en sangre unido a los glóbulos rojos (70%) y a proteínas plasmáticas de elevado peso molecular (particularmente albúmina). Pequeñas fracciones de este catión en sangre pueden ser también transportadas por metalotioneína. El hígado y los riñones lo concentran, aparentemente también en asociación con la misma proteína. Su vida media biológica ha sido estimada entre diez y treinta años (Reeder *et al.*, 1979; Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986).

La excreción se realiza a través de la orina y de las heces vía bilis, aunque también pequeñas cantidades son expulsadas por el pelo (Goyer, 1986). La toxicidad aguda puede aparecer tras la ingestión de cantidades relativamente elevadas, tanto en bebidas, como en alimentos contaminados. También la inhalación de altas dosis conduciría a una respuesta tóxica aguda que podría provocar un edema pulmonar y una bronconeumonía o neumonía química aguda. La exposición crónica causa una gran variedad de efectos en los que se ven implicados riñones, pulmones, corazón, huesos y gónadas. Las funciones de reabsorción de los túbulos proximales del riñón se ven afectadas cuando la concentración de Cd en la corteza renal supera los $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso seco. Este hecho se pone de manifiesto por los siguientes síntomas: aumento de Cd en orina, proteinuria, aminoaciduria, glucosuria, disminución de la capacidad de concentración de la orina y anomalías en el ciclo del ácido úrico, calcio y fósforo. Los problemas mineralógicos pueden conducir a la formación de piedras en el riñón y a una osteomalacia. Los daños en el sistema respiratorio degeneran en un enfisema pulmonar (reducción de la actividad de una antielastasa). Tras

largo tiempo de exposición se manifiesta una anemia aparentemente debida a una defectuosa absorción del Fe de la dieta y a una posterior toxicidad en la médula ósea. El esqueleto se ve afectado por numerosos efectos probablemente relacionados con la grave nefropatía producida por el Cd, con los desarreglos en el metabolismo de los minerales y en particular con la pérdida de Ca a través de la orina. Estos efectos incluyen: dolor en las extremidades, dificultad al caminar, osteoporosis y/o osteomalacia. Las carencias nutricionales aumentan la gravedad de todos estos síntomas. Esto queda patente en la enfermedad "Itai-Itai" o "ouch-ouch" (Japón, década de los cuarenta) inducida por el Cd ambiental, principalmente en mujeres posmenopáusicas con dietas deficientes (carencia de Ca, malnutrición). El mecanismo de acción de esta enfermedad ya mencionados, como son la edad y la gestación (Como revisiones ver: Reeder *et al.*, 1979; Carson *et al.*, 1986; Goyer, (1986).

Es teratógeno y cancerígeno (cáncer de próstata en hombres), pero los datos no son concluyentes (Goyer, 1986).

1.1.7. Níquel

Símbolo	Ni
Número atómico	28
Peso atómico	58,71
Punto de fusión	1455 °C
Punto de ebullición	2900 °C
Densidad	8,902 g•cm-3

Es de color blanco plateado, duro, dúctil y muy tenaz. Es resistente a la oxidación y a la corrosión. Posee importantes propiedades magnéticas. Es un buen conductor del calor y de la electricidad. Su coeficiente de dilatación es bajo. Fue aislado por primera vez en forma impura por Cronstedt en 1751 a partir de un mineral que contenía nicolita (NiAs). La forma pura fue preparada en 1804 por Richter (Mastromatteo, 1986).

La concentración de níquel en la corteza terrestre es aproximadamente de 80 mg.Kg-L. Es el vigésimotercer elemento más abundante, más que Cu, Sn y Pb (Taylor, 1964; N.A.S., 1975). Su contenido en diferentes tipos de rocas es muy variable. Es un constituyente de los nódulos de los fondos oceánicos (1,5% Ni). Las concentraciones de Ni en algunos materiales presentes en el medio ambiente se muestran en la (Cuadro 7).

Normalmente sus formas químicas más frecuentes son Ni(O) y Ni (II), aunque los estados de oxidación I, III y IV existen bajo ciertas condiciones. Estos últimos iones no son estables en soluciones acuosas, en las que predomina el Ni (II) (Taylor *et al.*, 1979b; Adriano, 1986).

Actualmente el níquel es considerado como un elemento esencial (Taylor *et.al.*, 1979b; Goyer, 1986). Ha sido identificado como componente de metalo-enzimas vegetales (ureasa) y es necesario para el metabolismo de la urea en cultivos celulares de soja. Aunque se conoce algo sobre su papel fisiológico, el mecanismo

exacto de la acción del Ni aún no está claro. Se encuentra presente en el ARN y asociado a diferentes sustancias biológicas como los aminoácidos, proteínas (queratina, insulina, seroalbúminas) y activa diversos sistemas enzimáticos (arginasa, carboxilasa, tripsina, acetil coenzima A sintetasa) (Taylor *et al.*, 1979b). Aparentemente el níquel produce diferentes efectos sobre las enzimas debido a su capacidad para substituir, más o menos hábilmente, a otros iones metálicos divalentes, especialmente al cinc. Dependiendo de su concentración es capaz tanto de activar como de inhibir la misma enzima (Carson *et al.*, 1986).

El níquel que alcanza el medio ambiente lo hace siguiendo principalmente dos caminos: meteorización de minerales y rocas y como resultado de las actividades antropógenicas.

Los minerales de níquel son óxidos (lateritas), sulfuros y arseniuros. Los sulfuros son los más importantes industrialmente. Sin embargo son los óxidos los que contienen la mayor proporción del contenido mundial de Ni al estar ampliamente distribuidos, aunque sólo representen un tercio de la producción (Taylor *et al.*, 1979b; Adriano, 1986; Mastromatteo, 1986).

Las actividades antropicas que más contribuyen a su incorporación al medio ambiente son la minería, la fundición y refinado de los concentrados, la fabricación de las aleaciones y la industria del chapado. Además de la combustión de carbones y aceites, a sus orígenes antropogénicos ya mencionados, hay que

añadir otros resultados de variadas actividades. Aparece por ejemplo en aguas residuales de industrias relacionadas con peleterías, tintes, tahonas, bebidas no alcohólicas, siropes de sabores y helados. También contiene Ni la escorrentía superficial de aguas urbanas y las aguas residuales domésticas (Taylor *et al.*, 1979b).

Cuadro 7. Concentraciones de níquel ($\mu\text{g/g}$) en varios materiales presentes en el medio ambiente.

Material	Promedio	Rango
Rocas ígneas (1, a)	75	2-3600
Calizas (1, a)	20	-
Areniscas (1, a)	2	-
Esquistos (1, a)	68	20-250
Rocas sedimentarias (b)	20	-
Carbón	15	3-50
Petroleo (e)	10	-
Suelo (global)	40 (f)	5-500 (c)
Agua dulce (3, e)	0,5	0,02-27
Agua marina (3, e)	0,56	0,13-43

Fuente: Cannon, (1978), Polemio, *et al.* (1982). Trudinger, *et al.* (1979). Adriano, *et al.* (1980). Bowen, (1979).

Sus principales usos industriales se dan en la producción de: aceros inoxidables, aleaciones (más de 2000 aleaciones), electrochapados (níquelados) de aparatos electrónicos y recubrimientos de piezas metálicas (automóviles, utensilios de cocina, etc.), baterías alcalinas (Ni-Cd), monedas, pigmentos inorgánicos (esmaltes cerámicos, por ejemplo el (Ti, Ni, Sb, O₂), material electrónico, y otros. Es catalizador en numerosos procesos químicos (hidrogenación de grasas y aceites,

intermediario en la síntesis de ésteres acrílicos en la fabricación de plásticos, desulfuración de aceites, producción de amoníaco, etc.), De todos los compuestos de níquel utilizados en la industria el más tóxico es el níquelcarbanilo (líquido incoloro que a 60°C se descompone en CO y Ni finamente dividido) que se produce en el transcurso del procedimiento Mond para la obtención del níquel puro (Quer-Brossa, 1983).

Puede formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos; sin embargo los que forma con ligandos inorgánicos naturales no son tan frecuentes, el orden de afinidad que presentan es $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{C}_1^- > \text{NH}_3$ (Adriano, 1986). En ambientes anaerobios, como ocurre en sedimentos profundos, el ion sulfuro puede controlar la solubilidad del Ni (Richter y Theis, 1980). En un estudio realizado en los ríos Yukón y Amazonas sólo entre un 2,2% y un 2,7% del Ni total se encontró en solución como: i) ion libre, ii) en complejos inorgánicos y iv) orgánicos. El resto apareció: i) adsorbido sobre materiales en suspensión, ii) en revestimientos metálicos, iii) incorporado a materia biológica sólida o iv) en estructuras cristalinas (Gibbs, 1973). Los niveles de Ni presentes en sedimentos de varios sistemas acuáticos epicontinentales están representados en el (Cuadro 8).

Cuadro 8. Concentración de níquel ($\mu\text{g/g}$) en los sedimentos

Lugar	Media	Rango	Observaciones referencias
Rio Ottawa	2b	1-85	extraccion acida Oliver, y Agenian 1974)
Rio Rideau (Ontario, Canada	22	N.D.-135	" "
Lago Great Bear (Canada	28,2	5-150	vertidos ind. L. Post (1985
Lago Ho-Hue (Canada)	930	"	" "
Rio Mapocho (Santiago), Chile	"	24-40	vertidos urb.Garlaschi, G.et.al. Sb Depurar. (1985).
Sistema de Rhin:			
- estaciones 9-19 (RFA	175	-	contas, industrial y urbana Banat, et al.(1972).
- estaciones 1-8 (RFA)	152	-	" "
- Lago Constanca (RFA)	55	-	valores basales Forstner, et al.(1974).
- sedimentos fósiles (RFA)	46	-	media de cuatro valores forsner, (1981a).

Fuente: N.D. = no detectado.

Los alimentos constituyen la principal fuente de incorporación de Ni para un individuo humano referencia, si bien también es importante el proveniente del agua potable. En el medio industrial, la absorción del Ni y sus compuestos se realiza principalmente por vía respiratoria. La absorción dérmica es posible: el níquel carbonilo es capaz de atravesar la piel intacta. Es débilmente absorbido desde el tracto gastrointestinal (entre el 1% y el 10% de la dosis y según la solubilidad del compuesto ingerido) (Taylor *et al.*, 1979b; Quer-Brossa, 1983; Carson *et al.*, 1986; Goyer, R.A. 1986). Es transportado en plasma unido a la seroalbúmina y a diferentes pequeños ligandos orgánicos, aminoácidos o polipéptidos (Goyer, 1986). Según Carson *et al.* (1986) es transportado por una proteína plasmática llamada niqueloplasmina y según Goyer, R.A. (1986) ha sido identificada en plasma una metaloproteína que une Ni con propiedades que sugieren que sea una α -l-glicoproteína con un complejo sérico de α -l-macroglobulina. Ni su distribución intracelular, ni sus ligandos son bien conocidos. Parece ser que los ligandos ultrafiltrables son de gran importancia tanto en el transporte del Ni en suero y bilis como en su excreción urinaria y también en su asociación intracelular (Goyer, 1986).

Este mismo autor comenta que esos ligandos no están bien caracterizados, pero se sugiere que histidina, cisteína y ácido aspártico forman complejos con níquel. La unión in vivo de este metal con la metalotioneína ha sido demostrada, si bien el níquel sólo induce débilmente la síntesis de esta proteína en hígado y riñón (Goyer, R.A. 1986).

Las mayores concentraciones del metal se dan en riñón, hígado y cerebro; los tejidos humanos contiene entre 0,02 y 1,5 g*g⁻¹ de Ni (Carson *et al.*, 1986). La principal ruta de excreción es la orina; también aparece el metal en pelo y sudor (Carson *et al.*, 1986).

Los resultados de la acción toxica aguda del níquel y sus compuestos son las dermatosis y la sensibilización alérgica. Exceptuando la inhalación del níquel carbonilo (altamente irritante para el tejido respiratorio) que puede provocar la muerte por edema pulmonar, el metal y sus compuestos tienen una baja toxicidad aguda (Carson *tal.*, 1986). Posee una evidencia y bien estudiada acción cancerígena. Los estudios epidemiológicos realizados en diferentes países en trabajadores relacionados con la manipulación del Ni demuestran su efecto cancerígeno sobre todo el aparato respiratorio (Quer-Brossa, 1983; Carson *et al.*, 1986; Goyer, R.A.1986). Este último autor también menciona referencias a carcinomas gástricos, sarcomas en tejidos blandos y casos de cáncer renal.

Su deficiencia en ratas está asociada a retraso en el crecimiento y a anemia, probablemente a causa del desacoplamiento en la absorción de hierro desde el tracto gastrointestinal. Además se produce una disminución significativa de la glucosa sérica. También se sospecha la existencia de una interacción del níquel con el cobre y el cinc (Goyer, 1986).

No existen evidencias sólidas acerca de que sea teratógeno, aunque es capaz de atravesar la barrera placentaria; el níquel carbonilo

lo es para ratas y el dicloruro para ratones. No hay datos acerca de mutagenicidad (Carson *et al.*, 1986).

1.1.8. Plomo

Símbolo	Pb
Numero atómico	82
Peso atómico	207,19
Punto de fusión	327,5 °C
Punto de ebullición	1744 °C
Densidad	11,35 g.cm-3

El plomo metálico es de color blanco azulado, tiene brillo metálico, es muy blando, maleable, dúctil y mal conductor de la electricidad. Posee una gran resistencia a la corrosión por aire puro y seco, pero no así por el húmedo (óxido de plomo). Se encuentra situado en el lugar trigésimo sexto por orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre (rocas ígneas) (Taylor, 1964).

El hombre lo utiliza, de una manera u otra, al menos desde hace 5000 años (Settle y Patterson, 1980). Originalmente era explotado para extraer la plata asociada a la galena (PbS) (Waldron, 1980); (Settle y Patterson, 1980). La civilización Romana fue la primera en usar masivamente el plomo propiamente dicho. Según Waldron (1980).

Las emisiones globales de plomo de origen industrial sido establecidas en 2.106 Kg. año⁻¹ y en 400-106 kg.año⁻¹ las antropogénicas, de las

cuales 280.106 kg.año⁻¹ corresponden a emisiones de alquilos de plomo (gasolinas) (Settle y Patterson, 1980).

Existen más de doscientos minerales de plomo: entre otros se encuentra la galena (PbS), con un 87% de Pb y concentraciones variables de Ag (Abel, 1973; Demayo *et al.*, 1979; Adriano, 1986).

Cuadro 9. Concentraciones de plomo (µg/g) en varios materiales presentes en el medio ambiente

Material	promedio	Rango
Rocas ígneas (1, a)	15	2 - 30
Calizas (1, a)	9	-
Areniscas (1, a)	7	< 1 - 31
Esquistos (1, a)	20	16 - 50
Carbon (1, a)	16	> 60
Lodos de depuradores (3)	1832 (USA) (c)	136 - 7627
	281 (Suecia) (d)	52 - 2914
Suelos (e)	20	20 - 200
Agua dulce (4, f)	3	0,03 - 13
Agua marina (4, f)	0,03	

(1) µg/litro (ppb).

Fuente: (a) Cannon, H.L. (1974).

(b) Adriano, D.C. *et al* (1986).

(c) Furr, K.A. *et al* (1976).

(d) Page, A.L. (1974).

(f) Bowen, H.J.M. (1979)

Los principales usos industriales del plomo son (Demayo *et al.*, 1979): acumuladores (35%), plomo tetraetilo (10%), recubrimientos de cables (10%), soldadura (10%), plomo rojo o minio y litargirio (5%), plomo para construcción (5%) y calafateado (5%). También se emplea en municiones, en recipientes para líquidos corrosivos, en pinturas, en cristalería, en escudos protectores contra radiaciones y en contenedores para el transporte de materiales radiactivos.

En los sistemas acuáticos tiende a formar complejos con ligandos orgánicos de tipo soluble, coloidal o particulado. Se sabe que es atrapado por los ácidos húmicos. En presencia de aniones, como sulfatos y fosfatos, reduciéndose la concentración de iones metálicos en agua al formarse precipitadas. Los haluros, en cambio, son bastante solubles en agua (6-10 g/l⁻¹ a 20°C) (Demayo *et al.*, 1979). Cuando en el medio existen suspensiones de arcilla (kaolinita, illita, montmorillonita) y un rango de pH de 5 a 7, como puede ocurrir en los sistemas de aguas turbulentas de los ríos, muchos de los iones metálicos (Cu, Pb, Cd, Zn) precipitan y son adsorbidos probablemente en forma de iones $M_x(OH)_x^{x+}$ escasamente solubles ($PbOH^+$ y $Pb_4(OH)_4^{4+}$, etc.) (I.W.D., 1979). Ramamoorthy y Kushner (1975) demostraron que los metales de la forma M^{2+} (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}). A mayores concentraciones la mayoría de los metales puede ser detectada en forma de iones libres (disueltos). Hutchinson y Fichko (1974) indican que el Pb de los sedimentos (Grandes Lagos). Los niveles de Pb en sedimentos de varios sistemas acuáticos epicontinentales están reflejados en el (Cuadro 10).

Cuadro 10. Concentración ($\mu\text{g-g}$) de plomo en sedimentos de varios sistemas acuáticos

Lugar	Media	Rango	Observaciones	Referencia
Grandes Lagos (Canadá)	-	274	actividad indust. Y urana	Hutchinson, T.C. J. Fitchko (1974)
Saline Branch (Canadá)	-	2330-6300 133-342	areas urbanas areas rurales	Getz, L.L. et.al.(1977)
Río Detroit 1(Canadá)	-	3-760	vertidos indust. (quimicas) y urbanos	Handy, Y, y L, Post (1985)
Lago Wapato (Washington USA)	*	3200	escorrentia urbana sin tratar	Wisseean R,W, y Cook (1977)
Rios de USA	23	*	fraccion (500 μg)	Nassing, H. y J. Wilhu (1977)
Rios de Mapocho (Santiago Chile)	*	233-492	vertidos urbanos sin depuarar	Garlaschi, M. et al (19759)
desembocadura de rios Japones	17	*	fracion (500 μg)	Shibahara,M. et al (1975)
Rio Uda (Japon)	20	*	fraccion (1680 μg)	Mizobuchi, et. al. (1975)
Río Toyohira (Japón)	24	*	vertidos indus., urbanos y mineros; fraccion (1680)	Sakai, H. et. al. (1986)
Sistema del Rhin:				
-estuario (Holanda)	850		contam. Indust, y urbana	De Grost, H. et. al. (1971)
estaciones 9-19 (RFA)	369	*	*	Banat, K. et. al. (1972)
-estaciones 1-8 (RFA)	155	*	*	
-lago Constanza (RFA)	19	*	valores basales	Forstner, U.et al. (1974)
-sedimentos asiles (RFA)	30	*	media de cuatro valores	Forstner, U. (1981a)
Rio Glinde (RFA)	1340	*	antigua sina de cobre fraccion 2-6 μg	Scheineer, W. (1976)
Ría de Huelva (España)	*	17,1-3550	mineria indust. Quimica y vertidos urbanos	Tomas, X. et.al. (1983)
Rios Agrio y Guadiamar (Andalucía, España)	*	28-1966	mineria y nucleos urbanos dispersos	Cabrera, E. et. al. (1987)
Rio Tenes (Cataluña, España)		83-1878	contaminacion urbana e indust..	Rauret, G. et al (1988)

Fuente: I.W.D. (1979).

El aire es la tercera fuente de exposición para la población general: para un urbanita contemporáneo, la magnitud respirada de Pb es alrededor de la mitad del ingerido en la dieta (Goyer, 1986). Esta fuente se convierte en la principal para la población expuesta a humos, vapores y nieblas con Pb.

El naftenato y las sales de plomo y el plomo tetraetilo pueden ser absorbidos a través de la piel. La absorción gastrointestinal depende de gran número de factores, entre ellos tienen particular importancia la edad y el tipo de dieta. Un adulto humano absorbe entre un 5 y 15% del Pb ingerido, siendo normalmente retenido menos del 5% del que absorbió. La absorción oral es más eficaz en los niños que en los adultos, hasta en más de un 50% en algunos casos. Es difícil generalizar acerca de la absorción del Pb inhalado; las partículas pueden depositarse en los alveolos y desde ahí desprenderse lentamente. La incorporación no sólo depende de la concentración del metal sino también del volumen de aire respirado por día, del estado particulado o gaseoso del catión, así como de la distribución por tamaños de las partículas. La absorción a través de los alveolos del Pb retenido es relativamente eficaz y completa (Quer-Brossa, 1983; Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986).

En la matriz mineral del esqueleto se deposita entre el 90 y el 95% del Pb corporal, donde tiene una vida media de 20 años. El resto se distribuye por todo el cuerpo. Más del 90% del Pb en sangre se encuentra en los glóbulos rojos. Parece ser que existen al menos dos compartimentos mayoritarios para el Pb en los eritrocitos, uno asociado a la membrana y otro a la hemoglobina. Los ligandos del plasma no están bien definidos, pero se ha sugerido que plasma y suero pueden contener fracciones circulantes de Pb en equilibrio con tejidos blandos o con lugares de unión en órganos por el plomo (Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986).

Su principal forma de excreción es a través de la orina, aunque también por las secreciones gastrointestinales, pelo, sudor, etc. (Carson *et al.*, 1986). Existen muchas evidencias que muestran que es un veneno metabólico acumulativo que afecta a los sistemas hematopoyético, cardiovascular, nervioso, renal y reproductor de los humanos (Demayo *et al.*, 1979; Carson *et al.*, 1986; Goyer 1986). El mayor riesgo es el debido a su toxicidad para el sistema nervioso central (SNC). Las manifestaciones tóxicas de los efectos del plomo sobre el SNC son una encefalopatía y/o una neuropatía periférica. Esta neuropatía afecta a los nervios motores produciéndose una disminución en la velocidad de transmisión del impulso nervioso (Carson *et al.*, 1986; Goyer, 1986). Los eritrocitos son los primeros en ser afectados a dosis bajas, provocando una anemia inducida por plomo. Las manifestaciones tóxicas relacionadas con la síntesis del grupo hemo incluyen: inhibición de la ferroquelatasa (hemosintetasa), de la eritrocito 5'-nucleotidasa, de la ácido 5-aminolevulinico deshidratasa (ALA-D) y de otras enzimas, incluso de varias relacionadas con el transporte del hierro (Carson *et al.*, 1986).

Los efectos del plomo sobre el sistema gastrointestinal provocan el cólico de plomo, ya bien descrito por Hipócrates. Induce disfunciones de carácter reumatológico (gota saturnina). Asimismo, el riñón puede verse afectado por una nefrotoxicidad. Existen datos sobre disminución de muchas funciones endocrinas, en particular las tiroideas y las adrenales, pero los detalles no son claros (Goyer, 1986). Según este último autor, se sabe hace ya tiempo que una fuerte toxicidad por Pb

causa esterilidad, abortos espontáneos, mortalidad y morbilidad neonatal. También es gametotóxico para animales tanto machos como hembras (Carson *et al.*, 1986).

A pesar de su fetotoxicidad, no existen evidencias de teratogenicidad. Entre los efectos del Pb también se incluyen aberraciones cromosómicas. No está claro que sea cancerígeno para el hombre, aunque a altas dosis si lo es para animales (roedores), siendo el riñón el órgano más afectado (Carson *et. al.*, 1986; Goyer, 1986).

1.1.9. Importancia del estudio

La cuenca de la Bahía Interior de Puno, abarca zonas urbanas y rurales la principal actividad de la cuenca Titicaca es la ganadería y la agricultura, sufre hace tres décadas el grado de contaminación que se va transformando por las necesidades habitacionales, industriales y comerciales de la población en continuo crecimiento, y el mal manejo de los residuos domésticos urbanos y la evacuación de aguas domiciliarias que se descargan directamente hacia la bahía interior de Lago Titicaca, a la fecha no se tiene un planta de tratamiento de aguas residuales los mismos que se descargan hacia el Interior de bahía. (Fonturbel *et al.*, 2008, Durwig *et.al.*, 2014).

Dentro de este marco, es necesario conocer el nivel actual de contaminación por la acumulación de sedimentos dentro de la bahía Interior de Puno, así mismo es conocer la calidad interna de sedimentos a la fecha que comparando con los efectos biológicos de concentración de metales y la incidencia de valores de toxicidad y la afectación del ecosistema acuáticos. La recuperación de la Bahía Interior de Puno solo

requiere la articulación de políticas efectivas para el control de la contaminación, requiere un tratamiento urgente y mitigación por el estado del sistema en particular evaluar índice de calidad de sedimento (ISQGs) y los factores de retención potencial y movilidad y biodisponibilidad de la contaminación acuática. De acuerdo a estas consideraciones se plantea la siguiente interrogante.

- ¿Cuál será el porcentaje de remoción de Cadmio II, Níquel II y Plomo II, mediante las soluciones acuosas, por bioprecipitación con los taninos de semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*)?
- ¿Será posible determinar la capacidad de remoción de los iones Cadmio (II), Níquel II y Plomo II de los lodos extraíbles de la bahía interior de Puno, con la solución acuosa de semilla de tarwi (*lupinus mutabilis*)?
- ¿Cuál será la evaluación de la cinética de la adsorción de Cadmio II, Níquel II y Plomo II por lo taninos de la semilla de tarwi?

1.1.10. **Objetivos**

a) **Objetivo General**

Determinar la capacidad de remoción de los iones cadmio (Cd), plomo (Pb) y níquel (Ni), de lodos sedimentados en la bahía interior de Puno, utilizando bioadsorventes acuosos de la semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*).

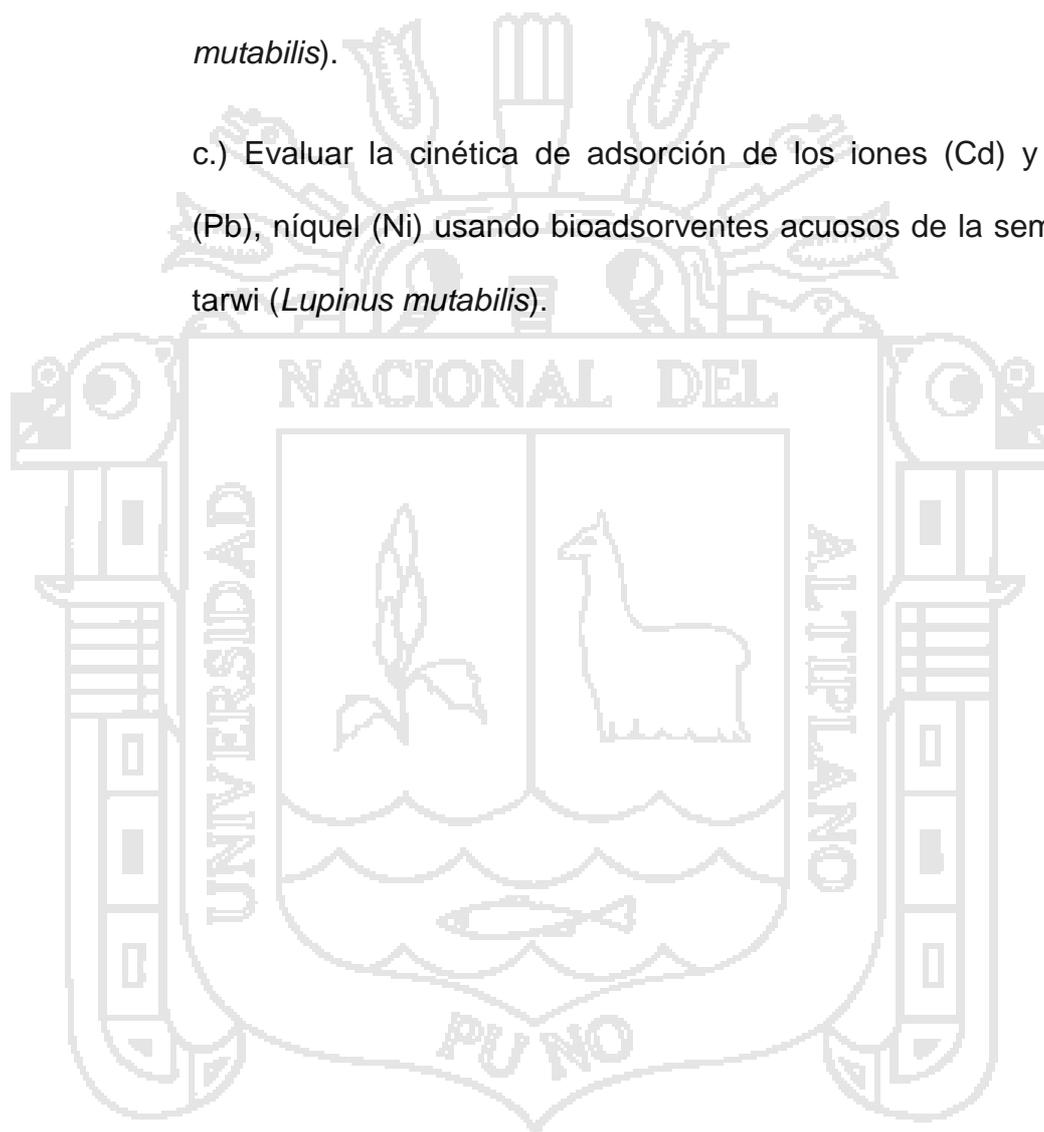
b) **Objetivos específicos:**

- a). Determinar las características físicas y químicas de los bioadsorventes acuosos de la semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*)

que influyen en la bioadsorción de los iones cadmio (Cd), plomo (Pb) y níquel (Ni).

b). Evaluar la capacidad porcentual del proceso de adsorción de los iones cadmio (Cd), plomo (Pb) y níquel (Ni), utilizando bioadsorventes acuosos de la semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*).

c.) Evaluar la cinética de adsorción de los iones (Cd) y plomo (Pb), níquel (Ni) usando bioadsorventes acuosos de la semilla de tarwi (*Lupinus mutabilis*).



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES DE CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS

De acuerdo a las diferentes fuentes de contaminación, los cuerpos de agua reciben cargas contaminantes de diversas clases, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, y cada uno con diferentes características físico-químicas. A su vez, la forma y el destino de cada tipo de contaminante va a depender de las características del ambiente receptor, y como se mencionó anteriormente los sedimentos son el destino final para la mayoría de estos compuestos, esto hace que los estudios y evaluaciones de riesgos asociados a esta fase sean muy complejos y difíciles de abordar.

Los contaminantes orgánicos incluyen los insecticidas y herbicidas, y los productos y desechos de procesos industriales. Algunos son de origen natural y otros son moléculas sintéticas que no se encuentran en la naturaleza. Estos compuestos poseen un amplio rango de propiedades físico-químicas y de persistencia en el ambiente. Se pueden nombrar una gran cantidad de compuestos que son liberados al ambiente, y se generan nuevos productos

continuamente. Dentro de los contaminantes que se encuentran habitualmente y los más estudiados se pueden nombrar los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), bifenilos policlorados (PCBs) y polibromados, pesticidas organoclorados, dioxinas, dibenzofuranos, insecticidas organofosfatos (clorpirifos, metilparatión, diazinon entre otros) y piretroides y herbicidas aromáticos (paraquat, atrazina).

Por otro lado, los metales son elementos que se encuentran presentes en la naturaleza, estos se consideran contaminantes cuando las concentraciones superan los valores naturales a causa de las actividades antrópicas. Los metales pueden ingresar a la atmósfera, al agua y a los ambientes terrestres en los desechos de industrias de manufacturas, minería, productos de combustión y agroquímicos. Las industrias de manufactura química (clor-alkali, ácidos inorgánicos, pigmentos, sulfato de cobre) son fuentes potenciales de contaminación por metales en ambientes acuáticos (Santos *et al.*, 2002). Las combustiones de petróleo, incineraciones de desechos, manufacturas de acero y hierro, por ejemplo, generan contaminación atmosférica, los metales pueden ser transportados en la fase gaseosa o sorbidos a las partículas y así ingresar a los ambientes acuáticos o terrestres por deposición.

Existen numerosos estudios que demuestran la contaminación en sedimentos de sistemas de agua dulce producto de las actividades mineras (Moore & Luoma, 1990; Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Shuhaimi-Othman, 2008). La actividad minera es un ejemplo claro de contaminación, principalmente por metales pesados. Los metales que se encuentran en los desechos (arsénico, cadmio, cobre, plomo, zinc y plata) ingresan a los arroyos y ríos como solutos y particulado, y contaminan sedimentos del río aguas abajo de la zona de

producción minera (Moore & Luoma, 1990). Por ejemplo, las extracciones de oro, al utilizar mercurio y cianuro como métodos de separación, han producido contaminación en sistemas de agua dulce. El río Amazonas es una de las regiones más estudiadas en relación a la contaminación por mercurio producto de dicha actividad (Lacerda, 1997; Artaxo *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2002).

Los sedimentos contaminados son un problema ambiental serio en numerosos puertos, bahías, estuarios y ríos de todo el mundo. Por ejemplo en sitios urbanos, la calidad de los sedimentos puede impactar sobre los recursos pesqueros locales, las actividades recreacionales y en el deterioro del ambiente, lo cual genera problemas tales como riesgos ecológicos y para la salud humana, y restricciones en la disposición de materiales de dragado entre otros (USEPA, 2000).

En el hemisferio Norte, desde hace tres décadas, se ha comenzado a prestar atención a la contaminación presente en los sedimentos de fondo. Los ambientes estuariales suelen ser sitios de interés ya que reciben descargas de contaminantes de diversas fuentes que se acumulan en los sedimentos (Huh *et al.*, 1992). La bibliografía es extensa en relación al estudio de la contaminación de sedimentos en estuarios de todo el mundo (Gómez-Parra *et al.*, 2000; O'Day *et al.*, 2000; Mirlean *et al.*, 2001; Spencer *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2004; Burton *et al.*, 2006; De Marco *et al.*, 2006; Machado *et al.*, 2008).

A fines de los '80 se creó una Comisión Internacional para declarar "áreas de interés" en la región de los Grandes Lagos Laurentian en EEUU de Norteamérica y Canadá, ya que considera el ambiente como severamente degradado. En los últimos años esta Comisión declaró a los sedimentos

contaminados como la mayor fuente de contaminantes en la cadena trófica de los Grandes Lagos; a su vez esta problemática fue identificada como el mayor impedimento para la remediación de las “áreas de interés”. Por otra parte en Europa se formó la European Sediment Research Network (SedNet, 2002) para el desarrollo de niveles guía para el manejo de sedimentos fluviales, basado en estudios multidisciplinarios y coordinados entre 21 países europeos.

Las zonas de puertos, las cuales generalmente están ubicadas en la desembocadura de grandes ríos en zonas urbanas, suelen ser ambientes con un elevado grado de deterioro ambiental tanto de sus aguas como sedimentos. Esto se debe generalmente a los problemas históricos de contaminación en cuerpos de agua afluentes y que finaliza en última instancia en la desembocadura, sumándose además la contaminación propia de las actividades portuarias. Los riesgos ecológicos asociados a dicha contaminación suelen ser importantes si se considera que los sedimentos de fondo son removidos continuamente mediante dragados para mantener libres canales de navegación. También recibe aportes de efluentes cloacales domésticos, industriales y de escorrentías de áreas cultivadas, ya sea en forma directa o a través de ríos, arroyos y canales, a partir de los cuales ingresa una heterogénea carga de contaminantes, desde metales pesados hasta compuestos orgánicos como hidrocarburos y plaguicidas principalmente (Colombo *et al.*, 1990; Ronco *et al.*, 1993; Verrengia Guerrero *et al.*, 1994; AGOBSA-SHN, 1997; Ronco, 1997; Villar *et al.*, 1999, 2002; Colombo *et al.*, 2006; Salibián, 2006).

Frecuentemente se genera una controversia en la toma de decisiones sobre el destino de materiales contaminados asociado a su remoción por diversos tipos

de obras, tales como el mantenimiento del calado de canales de navegación, mantenimiento de puertos, saneamiento de arroyos y ríos, etc. En los sistemas loticos pampeanos comúnmente se realizan canalizaciones y dragado de los cursos de agua para evitar inundaciones sin ningún tipo de planificación ni asesoramiento previo a las obras de ingeniería. En el caso particular de la franja costera sur del Río de la Plata se han realizado diversos estudios que indican la presencia de sedimentos de fondo altamente contaminados en varios sectores de la región (Ronco *et al.*, 1993; Ronco *et al.*, 1997; Kreimer *et al.*, 1996; AA-GOBSA-SHN, 1997; INA, 1999; Ronco *et al.*, 2001; Camillion *et al.*, 2003; Carsen *et al.*, 2005). Sin embargo, hasta el momento, las autoridades correspondientes, no cuentan con una herramienta estandarizada e intercalibrada que les permita evaluar la ecotoxicidad de los sedimentos en su conjunto a nivel regional.

2.2. MARCO REFERENCIAL

2.2.1. Importancia de los sedimentos en ambientes acuáticos.

La actividad humana genera grandes cantidades de desechos tóxicos que son liberados al ambiente, ingresando a los diferentes compartimentos de los ecosistemas, ya sea aire, agua, suelo o biota, dependiendo su destino de las propiedades fisicoquímicas, movilidad y persistencia de los compuestos que la integran (Shaw & Chadwich, 1998). Los cuerpos de agua reciben directa o indirectamente descargas de contaminantes como consecuencia de las diferentes actividades antrópicas que tienen lugar en las cercanías de los mismos (Leticia, 2011).

Cuando los desechos tóxicos son vertidos a un cuerpo de agua, dichos compuestos se particionan entre la fase acuosa y la fase particulada, siendo éstas formadoras de sedimentos a lo largo del tiempo (Rand *et al.*, 1995; Walker *et al.*, 2006). De esta manera los sedimentos se comportan como aceptores finales de contaminantes pudiendo actuar como fuentes secundarias de contaminación (Burton, 2002). Los contaminantes asociados a los sedimentos pueden ser resuspendidos de forma natural, por procesos físicos o biológicos (bioturbación), o por la actividad humana, tal como frecuentemente ocurre en la actividad de dragado (USEPA, 1998; Sprovieri *et al.*, 2007). Estos mecanismos generan la removilización y redistribución de los contaminantes a la columna de agua desde los sedimentos (Walker *et al.*, 2006; Hill, 2010).

En los ambientes acuáticos el material particulado transporta los compuestos químicos desde la columna de agua hacia los sedimentos de fondo (Mackay, 2001), de esta forma las concentraciones de contaminantes en el sedimento superan a las de la fracción disuelta, tanto para el caso de los metales pesados, como para compuestos orgánicos (Horowitz, 1985; Verrengia Guerrero *et al.*, 1994; Kreimer *et al.*, 1996; Bilos *et al.*, 1998; Mountouris *et al.*, 2002; Verrengia Guerrero *et al.*, 2003; Bartlett *et al.*, 2004). En el caso particular de los metales pesados, las concentraciones en sedimentos pueden ser entre tres a seis órdenes de magnitud a las correspondientes a la columna de agua del sitio (Horowitz, 1986; Bryan & Langston, 1992).

Los sedimentos presentan generalmente una mezcla de materiales en términos de sus características físicas, químicas y

biológicas. Están constituidos principalmente por cuatro componentes. El agua intersticial o agua de poro, la cual llena los espacios entre las partículas sólidas de la matriz, puede ser mayor al 50% en sedimentos superficiales. El componente inorgánico está constituido por los fragmentos de rocas y minerales producto de la erosión de los materiales terrestres. El componente formado por la materia orgánica ocupa una pequeña fracción en la totalidad de la composición, la conforman mezclas de proteínas, carbohidratos, lípidos y sustancias húmicas. Por último, los materiales derivados antropogénicamente incluyen diversos tipos de contaminantes. Como resultado de este último proceso, algunos sedimentos pueden acumular cantidades significativas de materiales peligrosos, lo cual hace que se consideren contaminados. Un sedimento contaminado se puede definir como aquel material acumulado en el fondo de cuerpos de agua conteniendo sustancias químicas en exceso, en relación a criterios geoquímicos y/o toxicológicos de calidad, o que pueden tener efectos adversos en el ambiente o en la salud humana (Ingersoll, 1995 y Burton, 2002).

2.2.2. Geoquímica de los sedimentos y biodisponibilidad de contaminantes

La mayoría de los contaminantes orgánicos (HAPs, plaguicidas, PCBs), debido a su naturaleza hidrofóbica, se asocian fuertemente a las partículas del sedimento y a la materia orgánica (Kukkonen & Landrum, 1996), por lo tanto las propiedades de la superficie de las partículas y la proporción de materia orgánica se relacionan con la biodisponibilidad de

los mismos (Davies *et al.*, 1999, Haitzer *et al.*, 1999, Verrengia Guerrero *et al.*, 2003; Kukkonen *et al.*, 2003 y Rust *et al.*, 2004).

Por otra parte, existen numerosos estudios sobre los factores que afectan la capacidad de los sedimentos para captar y concentrar compuestos iónicos, principalmente metales y metaloides (As, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, entre otros). Las principales variables que determinan la concentración de metales son el potencial “redox”, la granulometría (Horowitz, 1985; Ronco *et al.*, 2001), concentración de coloides (óxidos de Mn, Fe y Al) (Bendell-Young *et al.*, 1994; Simpson *et al.*, 2002, Camilion *et al.*, 2003), la concentración de carbono orgánico y sulfuros (Di Toro *et al.*, 1992; Chapman *et al.*, 1998; Besser *et al.*, 2004).

La granulometría del material (tamaño de partículas), es un factor importante en la capacidad de retención de los metales. Existe una fuerte correlación positiva entre la disminución del tamaño de grano y la concentración de metales (Horowitz, 1986). Esta correlación se debe tanto a factores físicos como mineralógicos (composicionales). Las partículas de arcillas (< 2-4 μm) poseen una elevada área específica, determinando reacciones de superficie que favorecen las interacciones de metales con el sedimento. Como consecuencia los sedimentos de grano fino son importantes sumideros de algunos constituyentes inorgánicos.

Los metales en sedimentos pueden estar complejados como carbonatos o aluminosilicatos, adsorbidos a óxidos de hierro y manganeso, o formando complejos orgánicos. El pH y el potencial “redox” juegan un rol muy importante en las asociaciones de los metales

con los óxidos. Por ejemplo, a pHs bajos los metales son desplazados de los óxidos por los iones hidrógeno (Triverdi *et al.*, 2000). Algunos procesos químicos que determinan la biodisponibilidad de los metales en los sedimentos están controlados directa o indirectamente por el nivel de oxígeno de la matriz. En sedimentos de fondo aeróbicos, la presencia de hidróxidos de hierro, manganeso, aluminio y el carbono orgánico tienden a disminuir la biodisponibilidad de metales (Bendell-Young *et al.*, 1994; Simpson *et al.*, 2002, Camilion *et al.*, 2003). Se encontraron correlaciones negativas entre el contenido de carbono orgánico en el sedimento, los efectos tóxicos y la bioacumulación de metales en organismos expuestos. Ello muestra una disminución de la fracción de metal disponible para el ingreso a los organismos (Besser *et al.*, 2003; Gorski *et al.*, 2008).

2.2.3. Biota asociada a los sedimentos

La flora y fauna asociada a los sedimentos contribuye al funcionamiento de los ecosistemas acuáticos. Los organismos bentónicos, por ejemplo, son aquellos asociados al fondo del cuerpo de agua, particularmente los invertebrados bentónicos poseen una riqueza específica y biomasa abundantes y constituyen un eslabón fundamental en las redes tróficas, ya que son los intermediarios entre los productores primarios y detritos y los consumidores superiores. A la contaminación de los sedimentos y el deterioro del ecosistema se le asocian efectos adversos en la biota, en algunos casos evidentes y en otros difíciles de detectar. Por ejemplo, las comunidades de invertebrados bentónicas pueden verse alteradas, disminuyendo y modificando su riqueza

específica (incluso desaparecer por completo). Estos cambios pueden alterar ciertas funciones del ecosistema como el flujo de energía, la productividad y los procesos de descomposición (Griffith *et al.*, 2001). En otros casos los efectos son directos como la presencia de algunos contaminantes asociados al sedimento (hidrocarburos, PCBs, mercurio y plaguicidas), en organismos que ocupan el último eslabón en la cadena trófica, mediante mecanismos de bioacumulación y biomagnificación (Adams *et al.*, 1992; Burton *et al.*, 2003; Newman & Clements, 2008).

2.2.4. Efectos de sedimentos contaminados.

Durante las últimas tres décadas se han utilizado numerosas estrategias orientadas a la evaluación, manejo y remediación de los sedimentos contaminados. La calidad de los mismos es un problema relevante y complejo cuando se deben introducir medidas de protección de los sistemas acuáticos, o proyectar obras de dragado y disposición del refulado para mantener canales de navegación con profundidad adecuada. Estas operaciones suelen asociarse con la incorporación de contaminantes a la columna de agua, aumento de la disponibilidad de los mismos y riesgo asociado (Yong, 1995; USEPA, 1995; INA, 1998; Gomez & Sabell, 2002). Estas evaluaciones son complejas debido a la variabilidad que presentan los sedimentos en cuanto a sus características físicas, químicas, geoquímicas y biológicas, las cuales fueron descritas en párrafos anteriores. A su vez, no se cuenta con una metodología consistente y unificada para la evaluación y el manejo adecuado de los sedimentos.

La calidad de los sedimentos se ha determinado históricamente a partir de mediciones de la concentración total de los compuestos individuales y comparados con valores de base o de referencia. Sin embargo, la cuantificación de los contaminantes por sí sola no es suficiente para poder determinar posibles efectos adversos sobre los organismos, o la disponibilidad de los diferentes materiales (Ingersoll, 1995). Las concentraciones de compuestos químicos en los sedimentos pueden ser muy elevadas, pero no tienen una relación directa con la biodisponibilidad. Este es un concepto muy importante en Ecotoxicología, ya que los tóxicos que no se encuentran biodisponibles, no se encuentran libres para ser incorporados por los organismos y por tanto no causar efectos adversos sobre los mismos (Newman & Unger, 2003).

Teórica o mecanística, teniendo en cuenta la biodisponibilidad a partir de equilibrios de partición (Di Toro *et al.*, 1991; USEPA, 2005).

Consenso, agrupando niveles derivados por diferentes metodologías y generando un valor nuevo (MacDonald *et al.*, 2000).

A partir de estos enfoques se han desarrollado diversos niveles de referencia, algunos de los cuales se resumen en el (Cuadro 11).

Cuadro 11. Criterios de calidad de sedimentos

Documento		Criterio	Método de derivación
Holanda	Estándares de calidad de sedimentos IADC/CEDA, 1997	VR Valor de referencia MPCsed Concentración máxima permitida VI Valor de intervención	VR= $MPC_{sed}/100 MPC_{sed}$, enfoque teórico, determinado por normalización a carbono orgánico
			Enfoque estadístico derivado utilizando datos de bases efectos biológicos para sedimentos
EEUU	Long & Morgan, 1991	ERL rango bajo de efecto ERM rango medio de efecto	Enfoque estadístico, derivado utilizando datos de bases efectos biológicos para sedimentos.
EEUU	MacDonald, 2000	TEC Umbral de efecto probable PEC Concentración de efecto probable	A partir de medias geométricas de valores derivados por diferentes métodos.
			Enfoque estadístico, derivado utilizando datos de bases efectos biológicos para sedimentos

Fuente: CCME (1995).

Por tanto, el grado de contaminación de un sitio en particular se evalúa generalmente comparando los niveles de contaminantes medidos, la descripción de las comunidades bentónicas, y bioensayos de toxicidad en campo (in situ) o en condiciones de laboratorio, comparando sedimentos del sitio a ser evaluado con los provenientes de sectores no contaminados del área, cuando esto es posible. Los diferentes sedimentos utilizados en las comparaciones se denominan prueba, control y de referencia. Se considera un sedimento prueba al sedimento cuya calidad quiere ser evaluada, o sedimento problema. Para poder realizar controles de calidad de la herramienta de diagnóstico, se trabaja con un sedimento control, el cual debe provenir de un sitio prístino, no contaminado, que debe garantizar la supervivencia y desarrollo normal de los organismos prueba. Este sedimento puede ser también formulado

artificialmente. Un sedimento de referencia también se puede obtener de un sitio que presente un nivel bajo o moderado de contaminantes, los cuales representan los niveles de base de contaminación en el área de estudio (Lee *et al.*, 1989; USEPA, 1992). Este debe ser lo más parecido posible en sus características fisicoquímicas al sedimento prueba (USEPA, 1992).

2.2.5. Alcaloides en las plantas.

Todos los órganos de la planta son capaces de producir alcaloides, aunque en general, los alcaloides de la raíz no tienen por qué ser iguales a los del tallo, hojas, flores o frutos, ni a su vez ellos mismos entre sí. La cantidad de un mismo alcaloide varía de una parte a otra del vegetal.

El contenido de alcaloides en una determinada planta, depende de la edad de la misma, la época del año así como su estado de desarrollo. En las plantas perennes, los tallos generalmente contienen un alto % de alcaloides producto de la acumulación constante de los mismos. Para la mayor parte de las plantas, el máximo contenido de alcaloides se tiene en la época de las primeras floraciones que coincide con un metabolismo más intenso.

2.2.6. Estructura química de Alcaloides en tarwi

El tarwi contiene sustancias antinutritivas que limitan el uso directo del grano crudo en la alimentación humana y animal. Entre estas sustancias se encuentran los alcaloides que son compuestos amargos que tienen propiedades farmacológicas a bajas dosis.

Durante el proceso de desamargado de tarwi se eliminan gran cantidad de alcaloides presentes en las semillas del mismo, entre los que tenemos demostrar en la (figura 3) la lupinina, esparteína, lupanidina y anagreína principalmente (Haro B.C. 2008) Los alcaloides encontrados en las aguas de des amargado son de naturaleza nor-lupinano, según la clasificación química de los mismos, que a su vez son eliminados hacia los sistemas de alcantarillado o a las fuentes hídricas más próximas provocando un grave impacto en la flora y la fauna de los mismos debido a que estos son altamente tóxicos para los seres humanos y por qué no decirlo para la fauna de los sistemas acuáticos.



Figura 3. Estructura de los principales alcaloides del tarwi

El principal alcaloide que tiene el tarwi es la lupanina, que se puede utilizar como insecticida contra lepidópteros y coleópteros y que, a la planta, le sirve para crear mecanismos de defensa contra insectos, herbívoros y patógenos microbianos. Los agricultores utilizan esta propiedad tóxica para el control de plagas, de ectoparásitos (parásitos que viven en la superficie de otro organismo), afecciones dermatológicas y parásitos intestinales en los animales.

Se han reportado la existencia de diferentes tipos de alcaloides quinolizidínicos presentes en granos de tarwi (cuadro 12), entre los que

destacan: esparteína, lupinina y lupanina; los cuales se emplean para controlar ectoparásitos y parásitos intestinales de animales.

Cuadro 12. Principales alcaloides presentes en los granos de tarwi.

ALCALOIDES	PORCENTAJE
Lupanina	60
13-Hidroxlupanina	15
Esparteína	7.5
4-Hidroxlupanina	9
Isolupanina	3

Fuente: Jarrin (2003)

2.2.7. Complejos de alcaloides de Tarwi

Un complejo o compuesto de coordinación es una sustancia que contiene entidades consistentes en uno o más átomos centrales rodeados por otros átomos o grupos de átomos, de los cuáles por lo menos uno de ellos está unido al átomo central por un enlace covalente coordinado. En general, cuando se agrega ligando a una solución de metal, se forma, en primera instancia, el complejo ML con un único ligando L. Al continuar con el agregado de ligando, aumenta la concentración del complejo ML₂ formado por dos moléculas de ligando y cuatro de agua, disminuyendo la de ML, y así hasta formarse el complejo con el número de ligandos L más alto posible. La estabilidad de un ion complejo, depende tanto de la naturaleza del metal como de la del ligando.

2.2.8. Sistemática de la complejación

Normalmente se entiende que la complejación de un metal por la materia orgánica natural implica una gran variedad de tipos de sitios de coordinación y de afinidades de los metales por los ligandos. La naturaleza y distribución de estos sitios de coordinación no está conocido a priori pero se puede deducir por las observaciones de los cambios de las asociaciones de los metales con los ligandos, por ejemplo cuando aumenta la concentración de los metales.

2.2.9. Complejación de metales pesados con alcaloides

Se ha sugerido que algunos alcaloides participan en el crecimiento en el reino vegetal debido a su capacidad de formar quelatos o intervenir en fenómenos de óxido-reducción dentro de las plantas.

Algunas especies vegetales como se ha venido mencionando tienen la facultad de actuar en la biorremediación de recursos naturales, ya sea agua y suelo, estos debido a la capacidad que tienen determinados alcaloides de intervenir en la formación de complejos en forma de quelatos o ligandos con metales pesados, como se muestra en la figura 4.

Las estructuras químicas de los alcaloides presentes en las aguas de desamargado de chocho permiten determinar que dentro de la lupinina, hidroxilupanina y lupanina se puede evidenciar la presencia de pares de electrones libres en los nitrógenos de los anillos heterocíclicos, lo que favorece a la complejación con metales pesados.

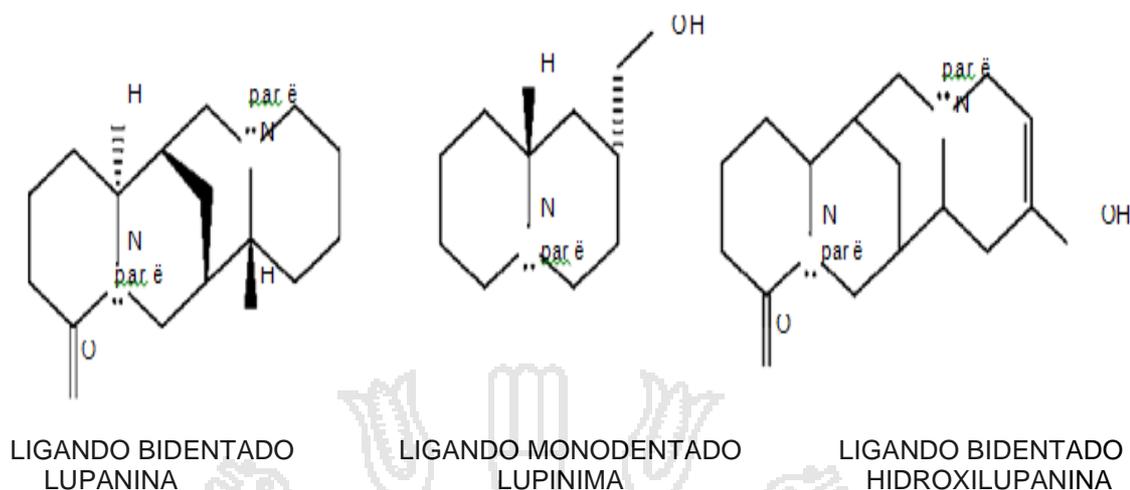


Figura 4. Alcaloides del tarwi con pares de electrones libres

Fuente: Haro (2008)

Estas estructuras presentan 1 y 2 pares de electrones libres, pudiendo ser utilizadas como ligandos mono y bidentados, complejándose de esta forma con metales como plomo, cadmio formando estructuras trigonal planar en los casos del cadmio es tetraédrica en el plomo octaédrico como se observa la figura 5.

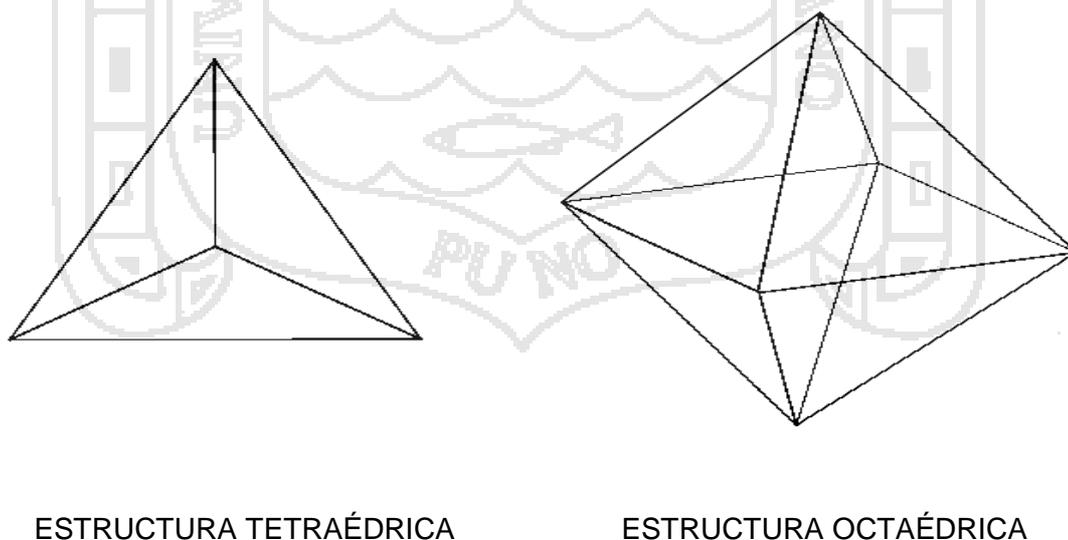


Figura 5. Posibles estructuras de los complejos de metales

2.3. MARCO CONCEPTUAL

2.3.1. pH

El valor de pH 5.5 asegura que el biosorbente, presente con carga superficial negativa (punto isoeléctrico 5.0), han reportado pH similares, con otros biomateriales con capacidad de unir diversos metales.

Otros autores han determinado utilizar un pH entorno 5.5 para conseguir la sorción máxima de metales (Lee. *et al.*, 1999; Keskinan *et al.*, 2004).

2.3.2. Sorción o Adsorción

El término sorción deviene de la capacidad de adsorción química que puede ser adsorbida electrostáticamente, mientras la sorción química puede ser acumulada en la superficie mediante interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y /o de precipitación. La sorción también se puede definir como la transferencia de iones de una fase en solución a una fase sólida (Mejía, 2006).

2.3.3. Biosorción de metales pesados,

Se refiere a la captación de iones metálicos por medio de una biomasa viva o muerta (la diferencia es el poder tóxico de los metales, que puede afectar cuando se trabaja con biomasa viva). El proceso básico de biosorción es igual al proceso de sorción y utiliza los mismos modelos matemáticos para cuantificar la remoción de un metal, en particular de una solución contaminada con éste (modelos de Freundlich y Langmuir).

2.3.4. Alcaloides

Los alcaloides son bases nitrogenadas orgánicas, presentes en diversas familias de plantas, en los hongos, algas y otros vegetales inferiores. Uno o más átomos de nitrógeno está presente en amidas primarias, secundarias o terciarias y estas confieren usualmente basicidad a los alcaloides, facilitando la extracción y purificación por las sales solubles en agua cuando son formadas por la presencia de ácidos minerales.

2.3.5. Modelos de sorción en equilibrio

Estos modelos consideran al suelo como material homogéneo y por tanto las reacciones de sorción son reversibles y se basan en la reacción general

$$-S^- + M^+ \rightarrow -SM$$

Todos los sitios de sorción están representados por grupos funcionales similares figura 6.

Las isothermas son de tipo L,S,C y H

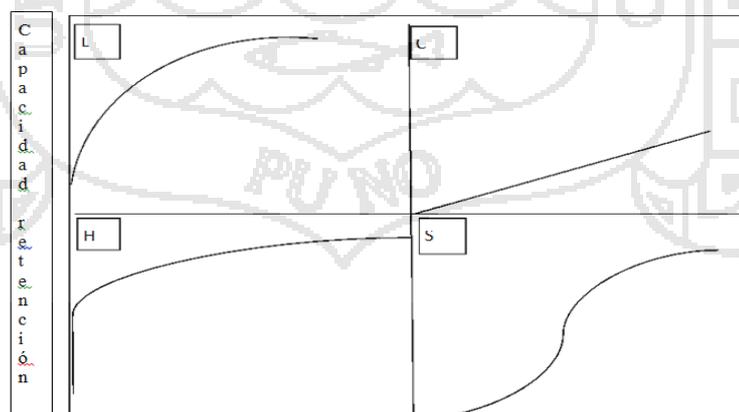


Figura 6. Tipos de isothermas de langmuir concentración de equilibrio

Fuente: Mejia (2006).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

El desarrollo experimental del presente trabajo de investigación se realizó en los Megalaboratorios (área ambiental), de la Universidad Nacional Altiplano de Puno y laboratorios CORLAB (Arequipa).

3.1. MATERIALES

3.1.1. Material Adsorbente (solución acuosa de tarwi)

Para obtención de la solución residual acuosa (SRA) de la semilla de Tarwi (*Lupinus mutabilis*) se adquirió de la provincia de Yunguyo y Departamento de Puno.

3.1.2. Materiales

Material de laboratorio: Capsulas de porcelana capacidad de 500, 1000 mL, vasos precipitados, probeta de 100.500,1000 mL.

Equipos: espectrofotómetro (ICP-MS) plasma, Instrumentos: Potenciómetro WWT-340 balanza electrónica de precisión, Metler-800.

3.1.3. Sedimentos

Los sedimentos fueron extraídos de la bahía interior de Puno, al nor-este de la zona de planta de estabilización de aguas servidas, a 2.60 m. de profundidad con el instrumento de draga ekcman, de las extraídas se eliminó el agua sobrenadante y se guardaron en bolsas de polietileno herméticamente cerrados, se colocaron dentro de la neveras portátiles para proceder a su transporte hasta el laboratorio.

Ya en el laboratorio, se pusieron los lodos capsulas de porcelana y se colocaron en un estufa estabilizada a 105°C marca WTW Cientific hasta conseguir su desecación de forma homogénea (48-72 horas). Una vez secos se disgregaron en un mortero de porcelana y se tamizaron en una malla de nailon de 130.µm de luz. La fracción así obtenida se almaceno a temperatura ambiente en bolsas de polietileno con cierre hermético, hasta la digestión acida.

3.1.4. Preparación de las Muestras para su digestion

La digestión de las muestra requiere una preparación diferentes según se tratamiento del sedimentos (desecación homogeneización fraccionamiento selección limpieza, secado). A continuación describimos estos procesos para la preparación de la muestra.

3.1.5. Obtención de la solución acuosa de Tarwi (OSAT)

La OSAT se obtuvo de acuerdo al método descrito, primero las operaciones de limpieza y selección se realizó la eliminación de toda la impureza como tierra, semillas, sustancias extrañas y otras se tomó 500

gr. de tarwi, figura 8, con 1.5 litros de agua se sometieron a remojo de durante 5 días hasta la producción de hidrogeno.

Luego el líquido de alto contenido de alcaloide se utilizado para la adsorción de elementos químicos, mediante la bioprecipitación de los lodos sedimentados de la bahía interior de Puno, tal como se muestra en la (figura 7).

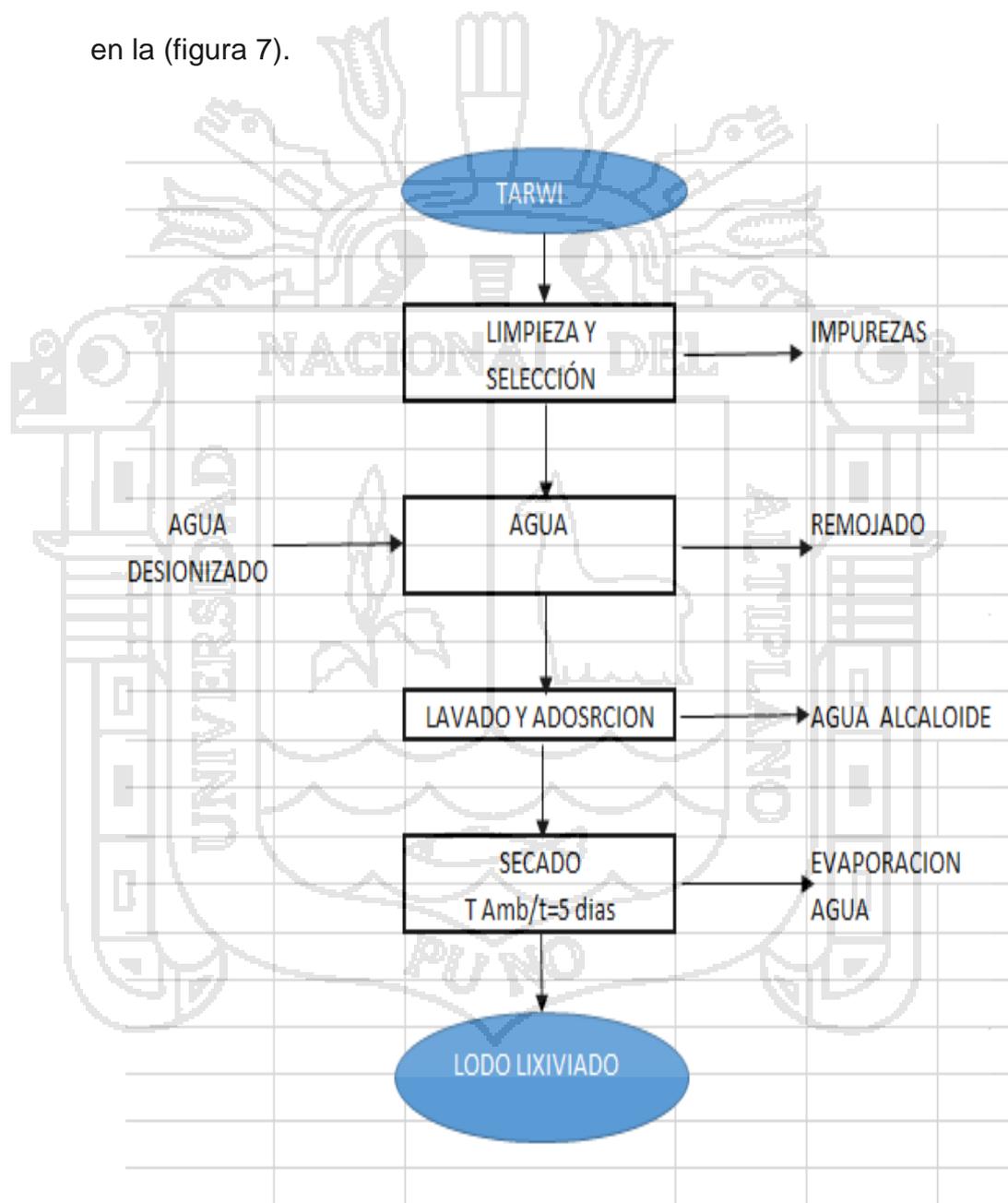


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de obtención de solución acuoso de tarwi



Figura 8. Caracterización de la biomasa como bioabsorbente tarwi (en estado de floración y semilla).

Cuadro 13. Clasificación taxonomía del tarwi

Nombre común	Tarwi, Chocho, tauri
Divisióin	Espermatofitos
Clase	Dicotiledoneas
Orden	Rosales
Familia	Papilonoide
Genero	Lupinus
Especie	Lupinus Mutabilis

Fuente: Palacios *et al.*, (2004).

Tarwi *Lupinus mutabilis* es un cultivo andino que ha sido relegado y marginado desde las últimas décadas. Esta planta crece en el Perú de forma natural y en otros casos es cultivada por sus deliciosas semillas. Lamentablemente, hay muy pocos estudios llevados en el laboratorio, los

resultados químicos se muestran en el cuadro 13, sobre este vegetal y muchas de sus ventajas no han sido estudiadas o están en fases preliminares. De modo que lo que se conoce proviene de los conocimientos ancestrales de las poblaciones indígenas que lo cultivan (principalmente de Perú y Bolivia). Con el objetivo de dar a conocer las diferentes propiedades de *Lupinus. mutabilis*, este artículo de revisión se centra en sus potenciales beneficios nutritivos y medicinales, con el fin de despertar el interés de diferentes países en su estudio, por ser de gran valor científico.

3.2. PROCESO DE ADSORCIÓN CONTINUA

3.2.1. Preparación de Solución bioadsorbente de Tarwi (SBT)

La preparación consistió en hidratar completamente el SBT. Este proceso se realiza para el lixiviado de absorción de intercambio iónico de extracción metales (Harris 1991). La extracción de alcaloides de (a) Esparteína. (b) Lupinina. (c) Lupanina, para ello se colocaron un recipiente de polietileno de agua desionizada de 1,5 litros. Agitando moderadamente con una varilla de madera y evitando la destrucción de la semilla.

Después de remojar en un lapso de 5 días (120 horas). Hasta la obtención de alcaloide de pH 5,53 de (potencial de hidrogeniones, medio ácido), luego se lleva la solución a la columna empacada de lodos sedimentado agregando lentamente hasta la absorción de la capacidad de adsorción del suelo seco (sedimento).

3.3. PREPARACIÓN DE LA COLUMNA

La columna se preparó de la siguiente manera (Harris, 1991). Se introdujo en la base de la columna, una pequeña cantidad de algodón, como material de filtro de la solución. Se adiciono a la columna aproximadamente la cantidad de 0.5 Kg de suelo seco de sedimento, antes de verter el alcaloide preparado. El bioabsovente acuosa de alcaloide llegue a una saturación del sedimento contenido en la columna de esta manera, evitando las discontinuidades en el lecho. El equipo donde se desarrollaron la investigación de lecho fijo y de flujo descendente (figura 9) presenta las siguientes características:

Material: polietileno (tubo plástico).

Dimensiones 35 cm de altura 8,5 cm diámetro

Un soporte universal y 2 anillos de soporte 9,0 cm de diámetro

1 válvula de control de flujo volumétrico

Un recipiente para remojo de semilla de tarwi de es de 2 litros de capacidad de polietileno, para la obtención del alcaloide de tarwi.

3.4. DESARROLLO DEL PROYECTO

El presente trabajo de investigación se realizó con una sola columna y una sola muestra homogenizada y compuesta, se agrego el sedimento y se tuvo una altura de 0,15 m, con un peso de 0,5 kg de sedimento seco, luego se agrego la solución acuosa de tarwi un volumen total de 1.5 litros de alcaloide sobre el sedimento, conociendo una concentración inicial de los iones de metal

Cadmio II, Níquel II y Plomo II luego se abrió la llave inferior a un flujo 5 mL de agua lixiviada por 1 minuto.



Figura 9. Equipo de columna empacada de sedimentos y tarwi

3.5. CUANTIFICACIÓN DE LOS METALES PESADOS

Se realizó en los laboratorios de CORLAB de la ciudad de Arequipa, mediante el equipo de ICP-OES plasma.

3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL

En la investigación, se trabajó secuencialmente, primero con un diseño Experimental Análisis de regresión lineal simple y luego con Análisis de regresión lineal múltiple. Estas técnicas permitieron planificar eficientemente la experimentación de modo que, con un número mínimo de ensayo y a través de un análisis estadístico, se logró determinar la significancia de cada una de las variables independientes evaluadas, el efecto de sus interacciones y obtener

modelos matemáticos de predicción, adecuados para el diseño de columna (Montgomery, 2003).

La regresión simple y múltiple constituye la etapa de screening de las variables que no se ajustaron a dicho diseño y al regresión lineal múltiple fue adecuado para las variables con efecto de curvatura importante.

3.7. DISEÑO DE REGRESIÓN SIMPLE Y MÚLTIPLE

Factores, niveles y parámetros se consideración como factores o variables puntuales de diseño:

Flujo de la solución contaminada (F), mL/min.

Concentración de entrada de la solución de Cd, Pb, Ni.(Co), ppm.

Altura total del lecho adsorbente (H), cm.

Los niveles considerados en el estudio, para cada uno de los factores se muestran en la cuadro 15.

Cuadro 14. Niveles de variables

VARIABLES	NIVELES
F (mL/min)	5
Co mg/kg	10
H (cm)	30

F: Flujo suelo contaminado;

Co: concentración de entrada de solución acuoso de tarwi;

H: altura del lecho de adsorción.

Los parámetros, para el caso de esta investigación fueron:

Tp: Tamaño de partícula de lodos de la bahía >200 μm .

D: diámetro de la columna, 15 cm ϕ

Ph: 8,5

T: temperatura ambiente

Variables respuesta. Se consideraron como variables de respuesta (V_r) las siguientes:

Tiempo de lixiviado (TI)

Tiempo de agotamiento de solución en la columna (T_s), h

Altura de empacado de suelo contaminado (H_e). cm.

Capacidad de adsorción del lecho (Y), mg/kg

3.8. MATRIZ EXPERIMENTAL

Para ejecutar el diseño, las variables manipulables del proceso de adsorción, fueron transformadas a variables adimensionales de la siguiente manera.

Calculo del valor intermedio de valores extremos (V_{int}).

$$V_{int} = \frac{V_{max} + V_{min}}{2}$$

Donde:

V_{max} = Valor máximo de la variable

V_{min} = Valor mínimo de la variable

Por lo tanto, la variable codificada (X_n) se determinó:

$$X_n = \frac{V - V_m}{V_{max} - V_{int}}$$

Donde:

V: Valor de la variable a codificar

Para el flujo (F)

$$x_1 = F - 5$$

Para la concentración (C_o)

$$x_2 = \frac{C_o - 30}{1}$$

Para la altura (H)

$$x_3 = \frac{H - 12.5}{2.5}$$

Reemplazando los valores de las variables a experimentar, en las ecuaciones se obtuvo la codificación con los valores +1 y -1, como se indica en la tabla de matriz codificado esta codificación sirvió solo para los propósitos de cálculo, el análisis estadístico y la obtención de los modelos matemáticos.

3.9. DISEÑO FACTORIALES Y SUPERFICIE DE RESPUESTA DISEÑO

FACTORIAL 2^2 CENTRADO

El modelo estadístico en el que se basa el análisis del diseño de superficie de respuesta expresa la variable respuesta Y como una función

lineal de los factores experimentales, interacciones entre los factores, términos cuadráticos y término del error. Existen dos tipos de modelos que generalmente se estiman, se ilustran abajo para 3 factores experimentales:

1. Modelos de Primer Orden – Contiene términos que solamente representan efectos principales.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \varepsilon$$

2. Modelos de Segundo Orden – Contiene términos que representan efectos principales, interacciones de segundo orden, y efectos cuadráticos.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon$$

El error experimental ε se asume que fue aleatorio y que proviene de una distribución normal con media 0 y desviación estándar igual a σ .

La única diferencia en los análisis entre diseños de superficie de respuesta y diseños para investigación es la inclusión de los efectos cuadráticos (cuadro 16). Estos aparecen en el Gráfico de Pareto y destacan otros efectos etiquetados como AA, BB, y CC:

Cuadro 15. Diseño experimental factorial centrada

N°EXP	V. Codificada				v. Natural			Y
	Xo	X1	X2	X3	Co [] mg/g	Min Tiempo	Interacción [] *T	
1 l	+1	-1	-1	+1	1.40	3.00	42	1.40
2 a	+1	+1	-1	-1	1.44	3.00	43.2	1.44
3 b	+1	-1	+1	-1	1.40	1.20	168	1.40
4 ab	+1	+1	+1	+1	1.44	1.20	172.8	1.44
5 PC1	+1	01	0	0	1.41	60	84.6	1.41
6 PC2	+1	02	0	0	1.41	60	84.6	1.41
7 PC3	+1	03	0	0	1.41	60	84.6	1.41
8 PC4	+1	04	0	0	1.41	60	84.6	1.41
9 PC5	+1	05	0	0	1.44	60	84.6	1.41

3.10. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO

INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

Los sistemas de ICP-MS se comercializan por primera vez a principios de la década de los 80, y comienzan a extenderse con rapidez gracias a su capacidad de realizar determinaciones multielementales a nivel de ultra traza. El principio de operación de la técnica es el mismo que en ICP-MS, y utiliza los mismos componentes relacionados con la introducción de muestras (nebulizadores, cámaras de expansión y antorchas), pero el hecho de acoplarse a un espectrómetro de masas implica ciertas diferencias de importancia.

3.11. CUANTIFICACIÓN INICIAL DE LOS LODOS SEDIMENTABLES

Los resultados iniciales obtenidos de los lodos mediante el análisis químico mediante el equipo de Espectrofotómetro de ICP – MS

en el laboratorio CORLAB - Arequipa son los que se muestran en el cuadro No. 3 de acuerdo a nuestros objetivos planteados en presente trabajo de investigación.

Cuadro 16. Concentración total de metales en sedimentos acuáticos de la Bahía interior de Puno.

PARÁMETROS	CONCENTRACIÓN	UNIDADES
Cadmio (Cd) II	6.05	mg/kg
Niquel (Ni) II	6.8	mg/kg
Plomo (Pb) II	342.3	mg/kg

3.12. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos, y el cálculo de los parámetros estadísticos se han realizado mediante el empleo del programa Statigrhapis versión. 16.2.

3.13. ANÁLISIS DE REGRESIÓN

Los análisis de regresión (Santos y Muguruza, 1982; Dixon, 1983) fueron realizados con la finalidad de establecer una ecuación que definiera las dependencias existentes en la adsorción de los metales. Para ello se utilizaron no solo nuestros datos (, pH, Humedad y metales en sedimentos: 2 variables) sino también aquellos, coincidentes tanto espacial como temporalmente con los nuestros y disponibles en la bibliografía. Este programa estima de forma gradual los parámetros que

deben ser incorporados a una regresión lineal múltiple, introduciendo o eliminando variables (el algoritmo utilizado es "F") una a una, a partir de un listado de parámetros potenciales. Sólo se utilizan el modelo de regresión ajustado a los datos es (Dixon y Jennrich, 1983): $y = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_p X_p + \varepsilon$

Siendo:

Y = la variable dependiente,

X₁, ..., x_p = las variables independientes,

b₁, ..., b₂ = los coeficientes de regresión,

a = la intercepción,

p = el número de variables independientes,

t = el error con media cero.

Se ha realizado un análisis para cada metal con la finalidad de establecer las relaciones de contaminación por metales pesados de Cadmio, Plomo y Niquel para establecer la capacidad de adsorción por la solución acuosa de Tarwi frente las variables físicas. El valor crítico de "F" seleccionado por el programa para introducir o eliminar variables en la regresión ha sido F=4.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE LA BAHÍA INTERIOR DE PUNO.

Los parámetros fisicoquímicos determinados dentro de la caracterización de los lodos objeto de la presente investigación fueron el porcentaje de humedad y el pH, considerados como los más significativos y útiles para los lodos extraídos de la bahía interior de la ciudad de Puno, los mismos que han sido utilizados para el lixiviado con la solución acuosa de tarwi.

4.1.1. Contenido de humedad

Los lodos secados (de cada 100 g. a 105°C., contienen el 81.52%). Sin embargo, es importante tener en cuenta que el agua que acompaña al lodo podría ser considerada, como un “primer extracto acuoso” de ese material orgánico toxico de elementos pesados.

4.1.2. Potencial de Hidrogeno (pH)

El pH fue un indicador muy importante en el momento de la preparación de la solución acuosa extracción de tarwi *Lupinus mutabilis* Sweet.

Cuadro 17. Determinación de potencial hidrogeno solución acuosa de tarwi

Agua desionizada tipo 1 (destilada)	Solución acuosa de remojado con tarwi a los 24 horas.	Solución acuosa de tarwi a los 5 días
6.8	8.2	5.53

El desamargado de tarwi del potencial de hidrogeniones se muestra en el cuadro 17, se inicia con potencial hidrogeniones de agua desionizada de 6,8 de pH, a los 24 horas se subió a 8,2 de pH, finalmente después de 5 días resultado de 5,53 de pH. Tal como observa en el cuadro 17, utilizando el potenciómetro modelo 320i de marca WWT, este proceso adsorción de metales fue estudiado por un gran número de autores como; Satiroglu *et al.*, 2002; Cruz *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2004; Sheng *et al.*, 2004; Chojnacka, 2005; Diniz Volesky, 2005 y Mehta Gaur, 2005 entre otros.

4.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE METALES PESADOS EN LOS LODOS

Las concentraciones de metales pesados totales hallados en los sedimentos de la bahía interior de la ciudad de Puno, según los resultados obtenidos de laboratorio CORLAB Arequipa, existen varios elementos encontrados (Cuadro 22 anexo), altas concentraciones de metales pesados en

relación según la normas de índice de calidad sedimentos, (CCME. 1999). Los metales pesados en los sedimentos a actualidad constituyen peligro en los sistemas acuáticos, los más estudiados en presente trabajo son Cadmio (II), Níquel (II) y Plomo (II) (Wuana y Okieimen, 2011).

4.2.1. Concentración sin y con tratamiento de tarwi de: Cadmio, Níquel, Plomo

La capacidad de adsorción metálica por parte de la biomasa orgánica en solución acuosa de tarwi al ser sometida al pretratamiento de remojo para extraer el alcaloide lupanina, y la aplicación de este líquido ha permitido comprobar la eliminación de metales de los lodos sedimentado de la bahía interior de Puno, tal como se obseva los resultados en el cuadro 18.

Cuadro 18. Valores sin y con tratamiento de, Cd (II), Pb (II), Ni (II) según resultados corlab

PARÁMETROS	SIN TRATAMIENTO	CON TRATAMIENTO	REMOCIÓN
Cadmio (Cd) II	6.05	1.0	83.47
Niquel (Ni) II	6.8	6.2	8.82
Plomo (Pb) II	342.3	87.2	74.52

Según el cuadro 18 podemos señalar antes del tratamiento el que tiene mayor concentración se tiene es el Plomo (II) con 342,3 mg/kg seguido

de Níquel (II) con 6,8 mg/kg., y por último se tiene el cadmio con un resultado de 6,05 mg/kg.

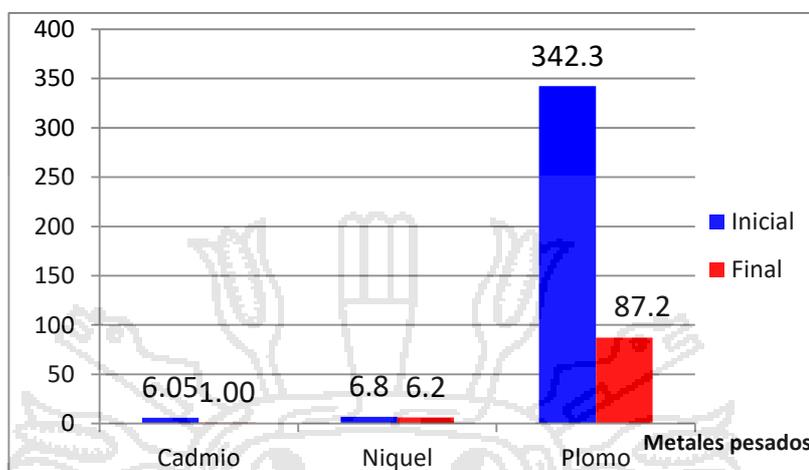


Figura 10. Valores sin y con tratamiento de, Cd (II), Pb (II), Ni (II) según resultados CORLAB.

En la figura 10 se muestra, que por mediante la aplicación de bioprecipitación con la solución acuosa de tarwi se obtuvo los siguientes resultados para Cadmio (Cd) II bajo a 1.0 mg/kg, y para el Níquel (II) a 6.2 mg/Kg. Finalmente para Plomo (II) a 87.2 mg/kg.

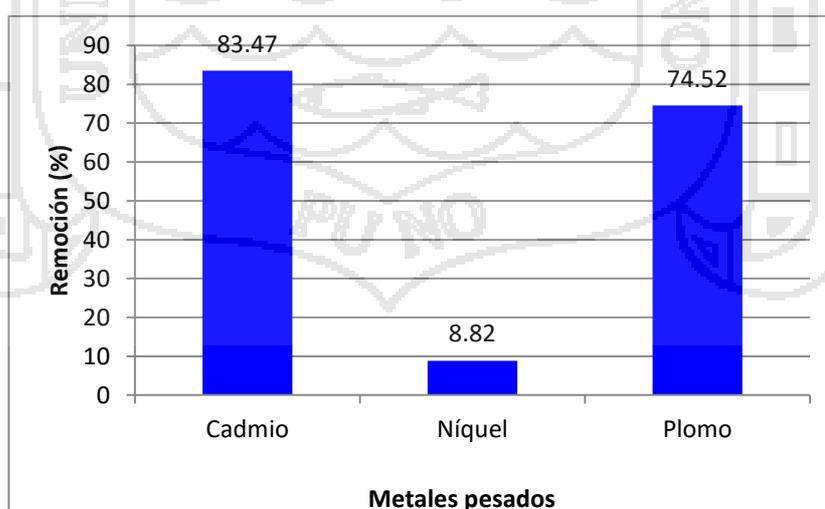


Figura 11. Composición porcentual de remoción metales pesados.

Según figura 11 sin tratamiento biomasa acuosa de tarwi que ha sido inducida por fenómenos de bioprecipitación motivados a su vez por la acidez de un pH de 5.53 en la superficie de sedimento, Para ello se recurrió el análisis por espectrofotometría ICP de masas donde se muestra los resultados en el cuadro 19, sin tratamiento y con tratamiento.

4.2.2. Capacidad porcentual de remoción de Cadmio (II)

De acuerdo a lo observado en la figura 12. La solución acuosa de tarwi para la adsorción del Cadmio (II), fue equivalentes a 0.5 kg de sedimento el bioadsorbente que se utilizó de tarwi, su capacidad de remoción fue de 83.47% como se observa en el cuadro 19.

Cuadro 19. Concentración de Cadmio (II), y porcentaje de remoción

Sedimento sin tratamiento de remediación	Sedimento con tratamiento con solución orgánica Tarwi	Cadmio (Cd)
Concentración de Cadmio inicial en mg/kg	Concentración de cobre final en mg/kg	% de remoción
6.05	1.00	83.47

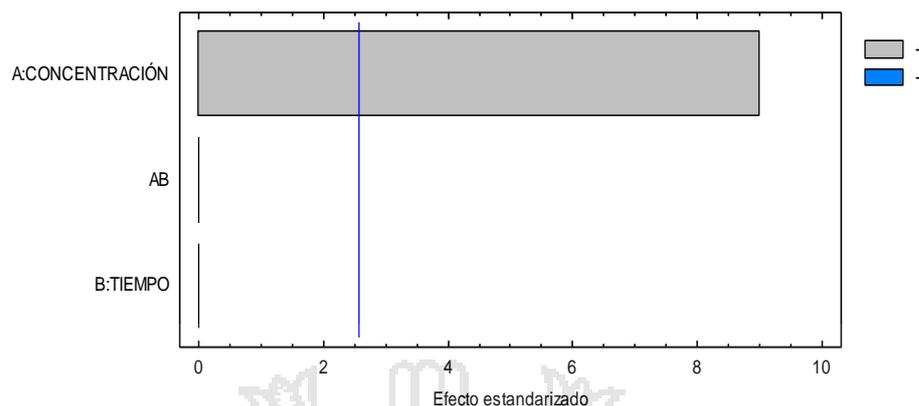


Figura 12. Diagrama pareto de remoción de Cadmio (II).

La figura 13 muestra que la variable concentración de remoción de Cadmio fue la más relevante en el proceso de adsorción mientras que la interacción no es significativa tampoco al variable tiempo.

La adsorción del metal Cd^{2+} en mg/kg de base seca, a través del tiempo, con una concentración inicial de 6.05 mg.kg. Los efectos que se extiende más alto de la línea de referencia son significativos a la concentración final tal como se observa en la figura 13.

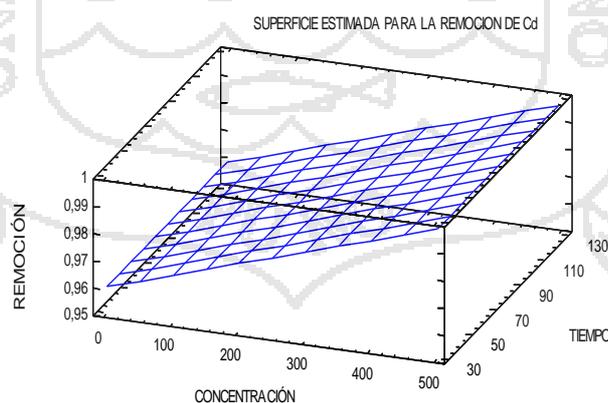


Figura 13. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de cadmio II por solución orgánica de tarwi (*lupinus mutabilis*).

En la cuadro 20 frente al sedimento inicial 6.05 mg/kg, se puede observar concentraciones de trazas de Cd (Sörme y Lagerkvist 2002; Alloway, 2013). Y la capacidad de remoción mediante la bioprecipitación bajo a 1.0 mg/kg⁻¹, obteniéndose el porcentaje de capacidad bioadsorción es de 83.47 %, pone de manifiesto al estudiar la bioprecipitación con otras biomásas (Romera, 2008). En los resultados se expresa la concentración Cd²⁺ de 1.00 mg/kg no excede los límites de seguridad establecidos por la legislación (CCME. 2001a). El valor obtenido esta debajo de los valores recomendados por (<5mg/kg⁻¹) (USEPA.2005). Los niveles de cadmio, se interpreta según los valores de la legislación por (CCME. 2001a). Este valor de Cd²⁺ podría estar relacionado con los límites mínimos de calidad de sedimento (≥SQVs), 0.6 mg/kg⁻¹ y un probable efecto leve (PEL) 3.5 mg/kg⁻¹ (CCME-1995), se encuentra dentro los directrices de calidad de sedimentos ANZECC (2000).

4.2.3. Capacidad porcentual de remoción Níquel II

En el cuadro 20. La adsorción para el níquel (Ni), es equivalentes para 0.5 kg., de sedimento mediante la aplicación de bioprecipitación de la solución acuosa de tarwi orgánica, la capacidad de remoción es de 8.82 % como se observa figura 14.

Cuadro 20. Concentración de níquel (ni) y porcentaje de remoción

Sedimento sin tratamiento de remediación	sedimento con tratamiento con solución orgánica Tarwi	Níquel (Ni)
Concentración de Níquel inicial en mg/kg	Concentración de cobre final en mg/kg	% de remoción
6.8	6.2	8.82

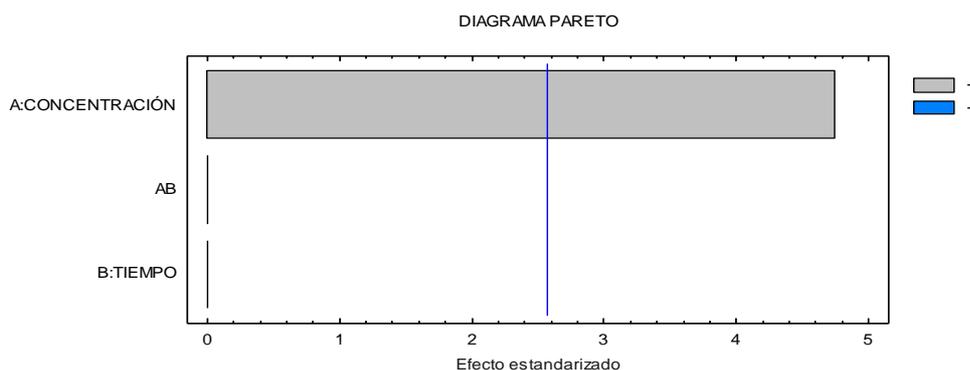


Figura 14. Diagrama pareto de remoción de níquel (II).

La figura 14 muestra que la variable concentración de remoción de Níquel fue la más relevante en el proceso de adsorción A referente a concentración mientras que la interacción AB y B en tiempo no es significativa a la variable concentración.

La bioprecipitación del metal Níquel (II) en mg/kg en base seca a través de un tiempo de 1:20 minutos, con una concentración inicial de 6.8 mg.kg, y una concentración final de 6.2 mg/kg., el porcentaje de remoción fue de 8.82% es sumamente bajo los efectos que se extiende la concentración es alto de la línea de referencia por cuanto no son significativos a la concentración final.

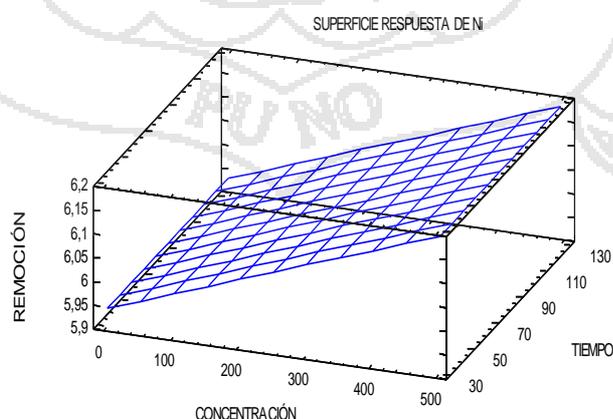


Figura 15. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de Níquel (II) por solución orgánica de tarwi (*lupinus mutabilis*)

En la figura 15 la solución acuosa de tarwi para Níquel (II) de 6.8 mg/kg para un peso de 0.5 kg., de sedimento mediante la bioprecipitación de tarwi, se obtiene una recuperación del metal absorbido a 6.2 mg/kg. Se evidencia una disminución de menor porcentual frente a los otros metales en estudio la capacidad de remoción es de 8.82 % se explica los contenidos orgánicos de tarwi no han sido suficiente de movilizar los iones de níquel es más probable por la interferencia una ligando de otro metal. Según los valores de Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (CCME 2001a^a) el Ni es 25 mg/kg., no contaminado <20 y fuertemente contaminado son los de >50 según (USEPA 2001) Agencia de Protección Ambiental de EEUU, sobre la utilización de los lodos producto de dragados (Hamdy, Y. y L. Post, 1985). El presente estudio de bioprecipitación de níquel (Ni^{2+}) se encuentra dentro de los valores aceptables para usos múltiples.

4.2.4. Capacidad porcentual de remoción Plomo (II)

Las concentraciones de Plomo (II) se muestra en el cuadro 21 que es equivalente a 0.5 kg., de sedimento, se utilizó la solución acuosa de tarwi para la bioprecipitación su capacidad de remoción fue de 74.52 % es bastante alto se acerca al 100%.

Cuadro 21. Concentración de plomo (Pb) y porcentaje de remoción

Sedimento sin tratamiento de remediación	sedimento con tratamiento con solución orgánica Tarwi	Plomo (Pb)
Concentración de Plomo (Pb) inicial en mg/kg-l	Concentración de plomo final en mg/kg-l	% de remoción
342.3	87.6	74.52

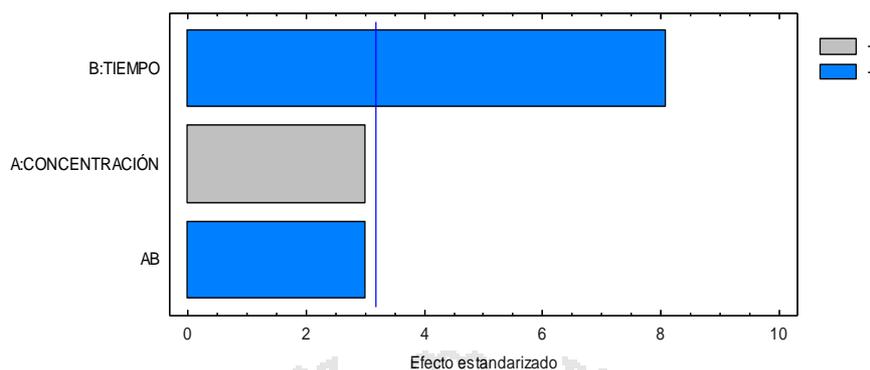


Figura 16. Diagrama pareto de remoción de plomo (ii).

La figura 16 muestra que la variable concentración de remoción de Plomo fue la más relevante en este proceso de adsorción mientras que la interacción es significativa al variable tiempo.

La adsorción del metal Cd^{2+} en mg/kg de base seca, a través del tiempo, con una concentración inicial de 6.05 mg.kg^{-1} . Los efectos que se extiende son muy alto de la línea de referencia, por tanto son significativos a la concentración final tal como se observa en la figura 16.

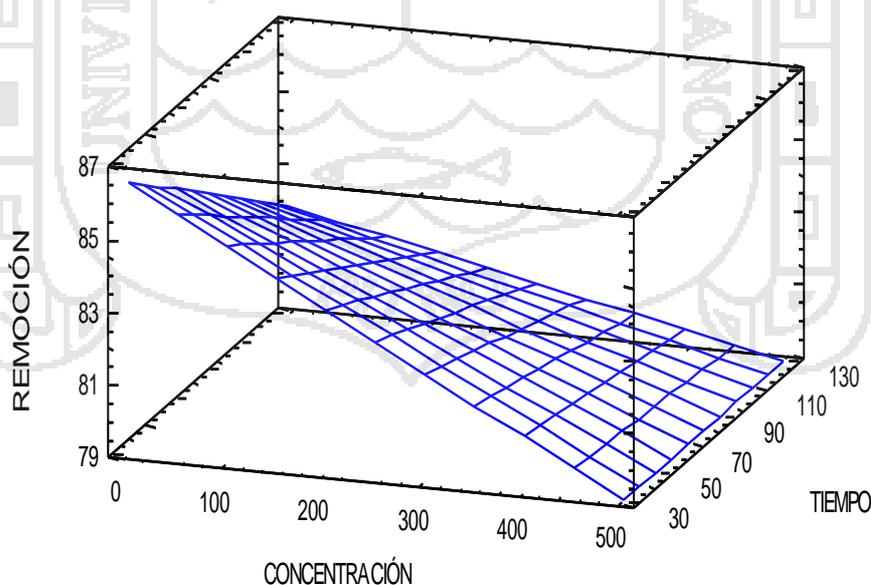


Figura 17. Diagrama de superficie de respuesta para el % retención de plomo ii por solución orgánica de tarwi (*lupinus mutabilis*)

En la figura 17 se observa que la variable concentración al tiempo sustenta que la interacción es relativamente significativa e influyen muy poco.

En la cuadro 20 frente al sedimento inicial 342.3 mg/kg^{-1} , que contiene esta concentraciones de Pb (SÖRME Y LAGERKVIST 2002; ALLOWAY, 2013), La capacidad de remoción final del metal resulto a 87.2 mg/kg^{-1} , con la bioprecipitación de tarwi, se obtiene la capacidad de adsorción es de 74.52 %, este porcentaje de adsorción de Pb se manifiesta muy bueno el tratamiento este resultado, se interpreta según los valores de la legislación por (USEPA, 2009). El valor de Pb podría estar relacionado con los límites máximo de calidad de sedimento (\geq SQVs), 35.0 mg.kg^{-1} y un probable efecto leve (PEL) 91.3 mg.kg^{-1} (CCME-1995), según los directrices de calidad de sedimentos de agua dulce, con el resultado de este estudio de investigación se encuentra dentro de los límites permisibles el contenido de plomo en el sedimento de la bahía interior de ciudad de Puno, (Revollo *et al.*, 2003; Gammons *et al.*, 2006). Siempre por debajo de los valores recomendados de ($<2.5 \text{ mg/L}$) (USEPA. 2005). Es una preocupación de concentraciones cada año va incrementando de concentración de iones metales el lago Titicaca (pronóstico de Fontúrbel, 2008)

4.3. EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio de la cinética de adsorción tiene una doble finalidad. En primer lugar, permite obtener información sobre el comportamiento de la bioprecipitación con respecto a la concentración versus tiempo figura 18 a

través del análisis de la concentración metálica; asimismo, también es posible calcular el tiempo necesario para que el proceso de bioadsorción se complete, es decir alcance el estado de equilibrio.

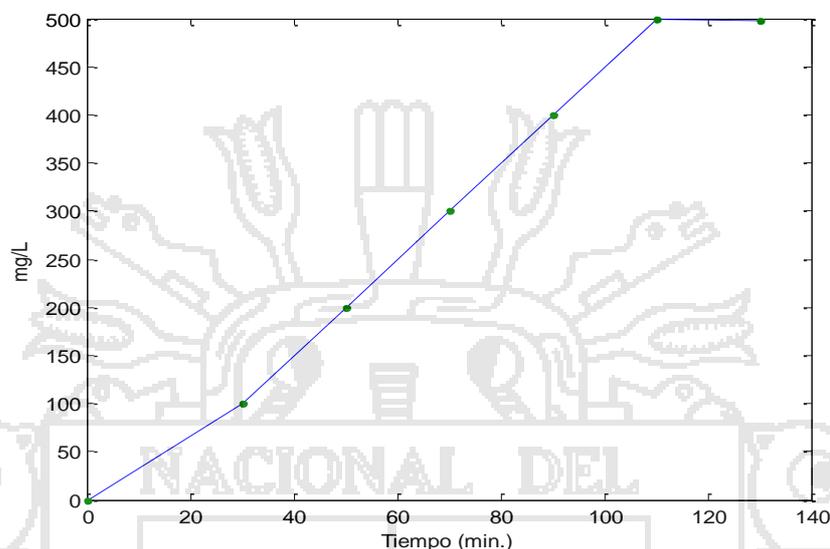


Figura 18. Cinética de adsorción para el Cadmio (II)

En la figura 18 se muestra una rápida adsorción a los 30 minutos obteniéndose una capacidad que es igual a 100 mg/g seguidamente se incrementa la capacidad de adsorción de 490 mg/g de sedimento en 110 minutos. En este punto la capacidad de adsorción se mantiene constante a temperaturas ambientales de 18°C. Estos resultados son acordes a los obtenidos en diversos estudios previos (Reddad *et al.*, 2002; Deng & Bai, 2004; Martins *et al.*, 2004; Chojnacka *et al.*, 2005; Goksungur *et al.*, 2005; Seki *et al.*, 2005) podemos considerar que la concentración es constante durante la reacción corresponde a una ecuación de primer, en relación de tiempo se convierte en primer orden con equilibrio constante que el coeficiente cinético de pseudo primer orden.

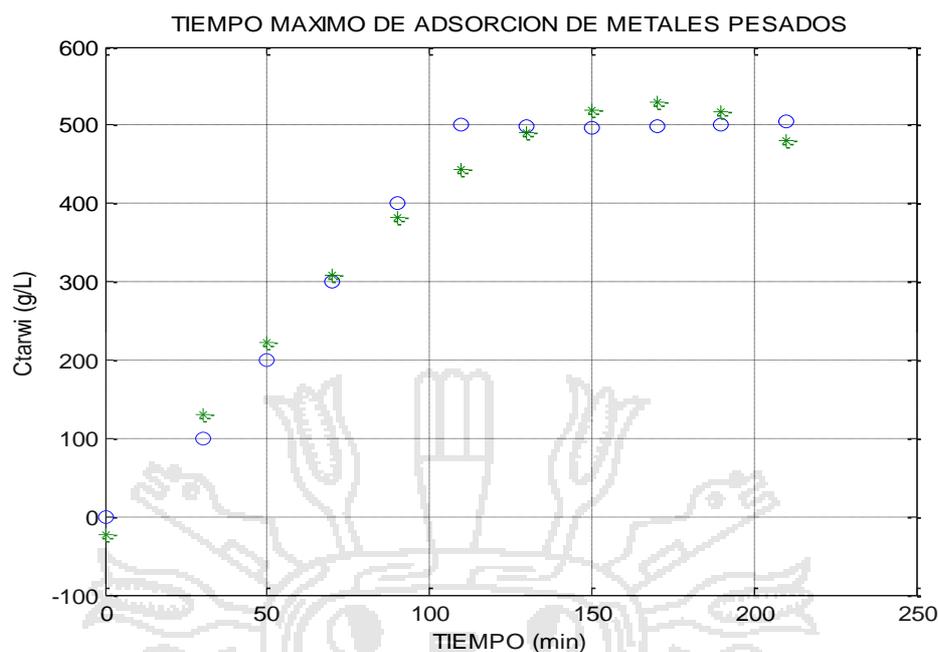


Figura 19. Céntrica de adsorción para el níquel (ni ii)

En la figura 19 se detalla el incremento de la capacidad de adsorción en 500 gramos de sedimento en 120 minutos ligeramente sube hasta los 500 g/kg en un tiempo de 105 minutos luego la capacidad de adsorción disminuye y es constante.

La gran rapidez con la que se dio el proceso de bioadsorción estaría justificada porque éste ocurre principalmente en la superficie del lodo la bioprecipitación acuosa tarwi, (Herrero et al., 2005; Kamala *et al.*, 2005), además, porque la fijación del metal se lleva a cabo a través de reacciones rápidas y reversibles, que tienen lugar en ausencia del metabolismo, (Cruz *et al.*, 2004; Pagnanelli *et al.*, 2004).

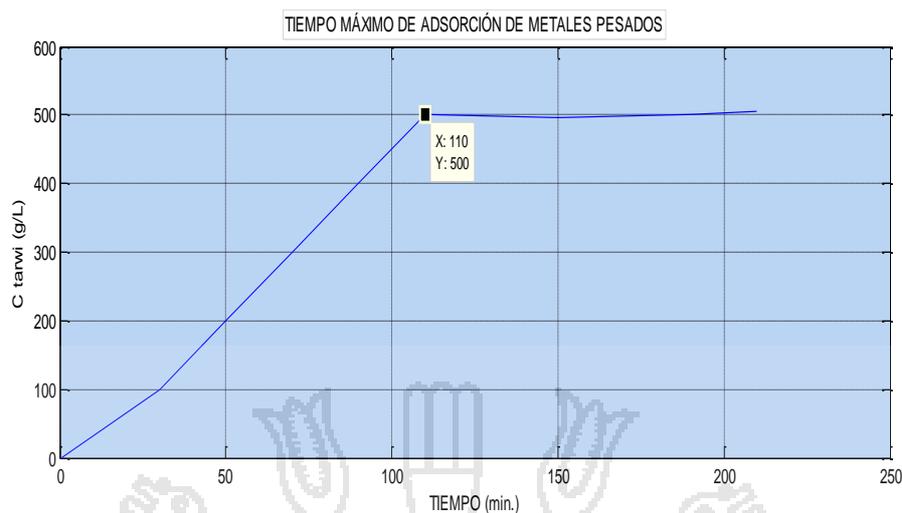


Figura 20. Cinética de adsorción para el Plomo (II)

En la figura 20 se observa que a medida que avanza el tiempo aumenta la capacidad de adsorción con rápida adsorción se alcanza en 30 minutos obteniéndose una capacidad de adsorción de 200 mg/g a un tiempo adsorción lenta de 120 minutos dando un resultado para una concentración de sedimento de 490 g/kg. A partir de ese punto se mantiene constante la capacidad de adsorción.

Son muchos los autores que han estudiado la cinética de adsorción de forma previa y complementaria a otros estudios relacionados con la bioadsorción metálica. En la mayoría de los casos, la bioadsorción se revela como un proceso bastante rápido que se da en el contenido de alcaloide de la semilla y de forma independiente la adsorción (Ozturket *et al.*, 2004; Herrero *et al.*, 2005). La velocidad de adsorción es una cualidad importante en dicho proceso, sobre todo al trabajar con reactores de flujo continuo, lo que permite reducir el volumen de los mismos (Herrero *et al.*, 2005). En general, la velocidad de adsorción está condicionada ambientales principalmente por proceso continuo por biolixiviación (Veglio *et al.*, 2002). Bioadsorbente de biomasa, (solución

acuoso como principio activo orgánico inmovilizada) el sedimento de propiedades estructurales de porosidad y/o tamaño de partícula, etc) (Jalai-Rad *et.al.*, 2004; Rangsayatorn *et al.*, 2004; Diniz & Volesky, 2005). Metaloides difusividad del metal con el bioadsorbente, competencia con otros iones y concentración metálica en disolución (Lu & Wilkins, 1996; Jalai-Rad *et al.*, 2004; Rangsayatorn *et al.*, 2004; Diniz & Volesky, 2005).



CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo ha conducido a las siguientes conclusiones generales:

- Las características físicas químicas de los sedimentos de la bahía interior, se encontró un pH de 6.87, la humedad fue de 81.52 %, después de los 5 días a condiciones ambientales la solución acuosa tarwi midió el pH de 5.5 para la aplicación de los lodos.
- Los resultados encontrados después de la bioprecipitación, antes y después los contenidos metálicos totales de la capacidad de remoción de los iones Cadmio (II) Plomo (II) y Níquel (II), de los lodos de la bahía interior de Puno, fueron llevados al laboratorio de CORLAB-Arequipa para su obtención de los resultados de metales pesados, se analizaron mediante el espectrofotómetro ICP-MS.
- Los contenidos de metales pesados después de aplicar la solución acuosa de la semilla de tarwi mediante la bioprecipitación para extraer los metales pesados. La humedad de lodos fue 81.52 %, el pH inicial 9.3 de la solución acuosos, después de cinco días el pH 5.3; para remoción de Cadmio (II) inicial, 6,05 mg/kg, después de absorción bajo a

1,0 mg/kg, el porcentaje de remoción fue 83,47 %. Para Ni inicial de 6,8 mg/kg bajo a 6,2 mg/kg resulto una disminución bajo de los otros su porcentaje de remoción fue 8,82 %, Plomo inicial de 342.3 mg/kg, la capacidad de adsorción fue 85,45 mg/kg, con un porcentaje de remoción es 75,02 %. La cinética de adsorción fue bastante rápido de hora 1.33 min., mediante la bioprecitación orgánica de alcaloides de tarwi.



RECOMENDACIONES

- Realizar muestreos en aledaños a la laguna de estabilización de aguas residuales para determinar la zona que existe con mayor concentración de los metales estudiados con fin identificar los efectos tóxicos a vida acuática.
- Realizar muestreos permanentes de monitoreo para evaluar los parámetros fisicoquímicos que permitan tener conocimiento de la disponibilidad ecotoxicológico acuático de la presencia de metales pesados en los sedimentos, y comparar con las normas EPA 3050 y Directrices de calidad de sedimentos canadienses para la protección de la vida acuática.
- Prolongar el tiempo de experimentación para determinar si existen cambios en la tendencia de absorción. Analizar la solución acuosa de tarwi si se deposita una mayor concentración de metal. Por tanto es necesario ampliar la investigación a $\text{pH} < 5.5$ y el tiempo de sorción mediante un proceso abierto de bioprecipitación.

BIBLIOGRAFÍA

- Alluri, H. K., S. R. Ronda, V. S. Settalluri, J. S. Bondili, V. Suryanarayana, And P. Venkateshwar. (2007). Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *Afr. J. Biotechnol.* 6:2924–2931.
- Alloway B.J. (2013). Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability *Environmental Pollution*, vol. 22. Netherlands: Springer Netherlands.
- Abel, E.W. (1973). Lead. En: Comprehensive Inorganic Chemistry. J.C. Bailar, Jr; Emeleus; S.R. Nyholm & A.F. Trotman-Dickenson (Eds). *Pergamon Press, Oxford*. Vol 2, Págs 105-146.
- Abessa, D.M.S., Carr, R.S., Ecpm, S., Rachid, B.R.F., Zaroni, L.P., Pinto, Y.A., Gasparro, M.R. & Maciel, P.M. (2008). Integrative ecotoxicological assessment of a complex tropical estuarine system. *Marine Pollution: New Research. Nova Science Publishers, Inc, New York, USA*.
- Adriano, D.C. (1986). *Trace Elements In The Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, Etc.* 533 Págs.
- Adams, W.J., Kimerle, R.A. & Barnett, J.W. (1992). Sediment quality and aquatic life assessment. *Environ. Sci. Technol.*, 26(10):1864-1875.

- Aa, Agosba, Ilpla, Shn. (1997). Calidad de las aguas de la franja costera sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena), Consejo Permanente para el monitoreo de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata, Buenos Aires. 119 pp.
- Aguirre-Martínez G., Rudolph A., Ahumada R. & Loyola R. (2009). Toxicidad no específica en sedimentos portuarios, una aproximación al contenido de contaminantes críticos. *Revista de Biología Marina y Oceanografía* 44(3):725-735.
- Ahumada R., Rudolph, A. & Mudge, S.M. (2008). Trace metals in sediments of Southeast Pacific Fjords, North Region (42.5° to 46.5°S). *Journal of Environmental Monitoring* 10: 231238.
- Anzecc & Armcanz, (2000). Australian and New Zeland guidelines for fresh and marine water quality. Australian and New Zeland Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource management Council of Australia and New Zeland, Canberra, Australia.
- Artaxo, P., De Campos, R.C., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Xiao, Zifan, Lindqvist, O., Fernandez-Jimenez, M.T. & Maenhaut, W. (2000). Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon Basin. *Atmos. Environ.*, 34(24):4085-4096.
- Aylett, B.O. (1973). Group lib. En: *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford. Vol 3, Págs 187-328.
- Banat, K.; U. Forstner & G. Noller (1972). Schwermetalle In Sedimenten Des Rheins. *Umsch Wiss Tech* 72: 192-193.

- Bartlett, A.J., Borgmann, U., Dixon, D.G., Batchelor, S.P. & Maguire, R.J. (2004). Accumulation of tributyltin in *Hyalella azteca* as an indicator of chronic toxicity: survival, growth, and reproduction. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23 (12): 2878-2888.
- Beiras, R., Fernández, N., Bellas, J., Besada, V., González-Quijano, A. & Nunes, T. (2003). Integrative assessment of marine pollution in Galician estuaries using sediment chemistry, mussel bioaccumulation, and embryo-larval toxicity bioassays. *Chemosphere* 52: 1209-1224.
- Bendell-Young, L.I., Chouinard, J. & Pick, F.R. (1994). Metal concentrations in chironomids in relation to peatland geochemistry. *Arch. Environ. Contam. Tox.*, 27:186-194
- Bertine, K.K. & E.D. Goldberg (1971). Fossil Fuel Combustion And The Major Sedimentary Cycle. *Science* 173: 233-235.
- Berry, W.J., Hansen, D.J., Mahony, J., Robson, D., Di Toro, D.M. & Shipley B. (1996). Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environ. Toxicol.*, 15(12): 2067-2079.
- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., May, T.W. & Ingersoll, C.G. (2003). Effects of organic amendments on the toxicity and bioavailability of cadmium and copper in spiked formulated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 805-815
- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., Kemble, N.E., May, T.W. & Ingersoll, C.G. (2004). Effects of sediments characteristics on the toxicity of chromium

- (III) and chromium (VI) to the amphipod, *Hyalella azteca*. *Environ. Sci. Technol.*, 38:621-6216.
- Bilos, C., Colombo, J.C. & Rodriguez Presa, M.J. (1998). Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Pollut.*, 99:1-11.
- Bhattacharya Ak, Mandal Sn Y Das Sk. (2008). Heavy metals accumulation in water, sediment and tissues of the different edible fishes in upper stretch of gangetic west Bengal. *Trend in Applied Science Research*, 3(1): 51-68
- Bowen, H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry Of The Elements*. Academic Press, New York. 333 Págs.
- Burton Ga Jr. (2002). Sediment Quality Criteria In Use Around The World. *Limnology* 3, 65–75.
- Burton, P.A. & Landrum, P.F. (2003). Toxicity of sediments. In *Enciclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. Middleston, G.V, Church, M.J., Corigilo, M., Hardie, L.A. and Longstaffe, F.J. (eds.) *Kuwer Academic Publishers, Dordrecht*, pp. 748-751.
- Burton, E., Phillips, I. & Hawker, D. (2006). Factors controlling the geochemical partitioning of trace metals in estuarine sediments. *Soil Sediment Contam.*, 15:253-276.
- Burton, G.A., Green, A., Baudo, R., Forbes, V.E., Nguyen, L.T.H., Janssen, C., Kukkonen, J., Leppanen, M., Maltby, L. & Soares, A. (2007). Sediment characterizing volatile acid concentrations sulfide streams european. *Environ. Toxicol.*, 26(1): 1-12.

- Bryan, G.W. & Langston, W.J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Poll.* 76: 89-131.
- Cabrera, F.; M. Soldevilla; R. Cordon Y P. Arambarri (1987). Heavy metal pollution in the Guadiamar River and the Guadalquivir Estuary (South West Spain). *Chemosphere* 16 (2-3): 463-468.
- Camilión, M.C., Manassero, M.J., Hurtado, M.A. & Ronco, A.R. (2003). Copper, Lead and Zinc distribution in soils and sediments of the South Western coast of the Río de la Plata estuary. *J. Soils Sediments*, 3(3): 213-220
- Campbell, P.G.C. & A. Tessier (1989). Biological Availability Of Metals In Sedimenta Analytical Approaches. En: Int. Conf. Heavy Metals In The Environment, Geneva, 1989. C.P. Vernet (Ed), Cep Consultants Ltd, Edinburgh, Uk. Págs 516-525.
- Cañizares V.R.O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Ave. IPN No. 2508, San Pedro Zacatenco. C. P. 07300. México
- Cannon, H.L. (1974). En: Environmental Quality Of Food Supply. P.L. White & D. Robbins (Eds), Futura Publ. Co, Mt Kisco, New York.
- Cannon, H.L. (1978). *Geochem Environ* 11 17-31,
- Carsen, A., Perdomo, A. & Arriola, M. (2005). Contaminación de Sedimentos del Río de la Plata y su Frente Marítimo. FREPLATA. Proyecto de

protección ambiental del Río de la Plata y su frente marítimo:
Preservación y control de la contaminación y restauración de hábitats,
4pp.

Carson, B.L.; H.V. Ellis Iii & J.L. Mccann (1986). Toxicology And Biological
Monitoring Of Metals In Humano. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
327 Págs.

Catalan Lafuente, J.G. (Ed) (1981). Química Del Agua. Alonso S.A., Madrid.
423 Págs

Catalan Lafuente, J.G. Y J.M. Catalan Alonso (Eds) (1987). Ríos.
Caracterización y calidad de sus aguas. Dihidrox, Madrid. 264 págs.

CCME Canadian council of Ministers of the enviroment (1995). Protocol for the
derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of
Aguatic Life.

CCME Canadian council of Ministers of the enviroment. (1999), and updates in
2001,2002, 2003 and 2004. *Canadian Environmental Quality Guidelines,*
Winnipeg, Manitoba.

Cruz, C.C.V., Da Costa, A.C.A., Henriques, C.A., Luna, A.S. (2004) Kinetic
modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead
Sargassum sp. Biomass". *Bioresource Technology*, vol. 91, p. 249-257

Cesar, A., Pereira, C. D. S., Santos, A. R., Abessa, D. M. S., Fernández, N.,
Choueri, R. & Delvalls, A. (2006). Ecotoxicology assessment of
sediments from Santos and São Vicente Estuarine System – Brazil.
Braz. J. Oceanogr., 54(1): 55-63

CEMR Comité Ejecutor del Plan de Gestión Ambiental y Manejo de la Cuenca Hídrica Matanza-Riachuelo. (1999). Operación de una Red de Monitoreo de Calidad de Agua y Sedimentos en la Cuenca de los ríos Matanza-Riachuelo. y Puesta a Punto de un Modelo Matemático de Calidad Caracterización de las Estaciones de Calidad de Agua. CTUA. Tomos I y II.

Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H. E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: *binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 55(10):2221-2243.

Chapman, P.M., Wang, F., Adams, W.J. & Green, A. (1999). Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environ. Sci. Technol.* 33(22): 3937-3941

Chino, M. & T. Mori (1982). En: Researches Related To The Unesco's Man And Biosphere Programme In Japan. Tokio. Págs 106-109.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. (2005). Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process". *Chemosphere*. 2005, vol. 59, p. 75-84.

Choueri, R.B., Cesar, A., Torres, R.J, Abessa, D.M.S, Morais, R.D., Pereira, C.D.S, Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., Riba, I. & Delvalls, T.A. (2009). Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotox. Environ. Saf.*, 72(7): 1824-1831.

- Colombo, J.C., Kahlil, M.F., Arnac, M., Horth, A.C. & Catoggio, J.A. (1990). Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenils in biotic and abiotic compartments of the Río de la Plata, Argentina. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 498-505.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Laschi, I., Migoya, M.C., Speranza, E. & Skorupa, C.N. (2006). Sources vertical fluxes and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.*, 40(3): 734-740.
- Correia, A.D. & Costa, M.H. (2000). Effects of sediment geochemical properties on the toxicity of copper-spiked sediments to the marine amphipod *Gammarus locusta*. *Sci. Total. Environ.*, 247: 99-106
- Cruz, C.C.V., Da Costa, A.C.A., Henriques, C.A., Luna, A.S. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass". *Bioresource Technology*. 2004, vol. 91, p. 249-257
- Day, P., (2000). Particle fractionation and particle size analysis methods of soil analysis. In: C. Black (Ed.), *Methods of soil analysis, part I. American Society of Agronomy, Wisconsin*, pp 545-566.
- Davies, N.A., Edwards, P.A., Lawrence, M.A.M., Taylor, M.G. & Simkiss, K. (1999). Influence of particle surfaces on the bioavailability to different species of 2,4-Dichlorophenol and Pentachlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, 33(14): 2465-2468.

- De Marco, S.G.D., Botte, S.E & Marcovecchio, J.E. (2006). Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980–2005 period. *Chemosphere*. 65: 213-223.
- Dean, J.G.; F.L. Bosqui & V.H. Lanovette (1972). Removing Heavy Metals From Waste Water. *Environ Sci. Technol* 6: 518-522.
- Demayo, A.; M.C. Taylor & S.W. Reeder (1979). Lead. En: Guidelines for Surface Water Quality. Vol. 1, Inorganic Chemical Substances. Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch. Ottawa. 40 págs.
- Deng, S., Ting, Y.P. (2005). Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II)". *Water Reseach*. 2005, vol. 39, p. 2167-2177.
- Diniz, V., Volesky, B. (2005). Biosorption of La, Eu and Yb using Sargassum Biomass. *Water Reseach*, Vol. 39, P. 239-247.
- Delvalls, T.A. & Chapman, P.M. (1998). Site-specific quality values for the gulf of Cádiz (Spain) and San Francisco Bay (USA) using the sediment quality triad and multivariate analysis. *Ciencias Mar.*, 24(3): 313-336.
- Di Toro Dm, Mahony Jd, Hansen Kj, Scott Kj, Hicks Mb, Mayr Sm Y Redmond Ms. (1990). Toxicity Of Cadmium In Sediments: The Role Of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 9: 1487-1502.
- Di Toro, D.M., Zarb, S.C., Hansen, D.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A. & Paquin, P.R. (1991). Technical basis

for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ.Toxicol.Chem.*, 10: 1541-1583.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carison, A.R. & Ankley, G.T. (1992). Acid volatile sulfides predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 96-101.

Di Toro Dm. 2001. Sediment Flux Modeling. J. Wiley And Sons (Ed.). New York. 624p

Dixon, W.J. & R. Jennrich (1983). Stepwise Regression. En: *BMDP Statistical Software*, W.J. Dixon (Chief Ed), Univ California Press, Berkeley, USA. Pág. 251-263..

Duffus Jh. (2002). Heavy Metals-A Meaningless Term Iupac Technical Report. *Pure And Applied Chemistry*, 74(5): 793-802.

Duwig C., Archundia D.,Lehember F.,Spadini L., Morel M.C., Uzu G.,Chincheros J.,Cortez R.,Martinsj.M.F. (2014). Impacts of anthropogenic activities on the contamination of a sub watershed of Lake Titicaca. Are antibiotics a concern in the Bolivian Altiplano.

Gammons Ch, Slotton Dg, Gerbrandt B, Weight W, Young Ca, Mcnearny RI, Et Al. (2006). Mercury concentration of fish, river water, and sediment in the Río Ramis-Lake Titicaca watershed. Peru. *Sci Total Environ* 2006;368:637-48.

Garlaschi, G.; E.B. Schalscha; I. Vergara & A.C. Chang (1985). Trace metals in sedimento of the Mapocho River, Chile. *Environmental Technology Letters* 6 (9) : 405-414.

- Gibbs, R.J. (1973). Mechanisms of trace metal transport in river. *Science* 180 (4081) : 71-73.
- Getz, L.A.; Haney, R.W.; Larimore, J.W.; Murney, H.V.; Leland, P.W.; Price, G.L.; Rolfe, R.L.; Wortman, J.L.; Hudson, R.L.; Solomon & K.A. Reinbold (1977). Transport and distribution in a watershed ecosystem, En: *Lead in the Environment. Bogges, W.R. & B.G. Wixson (Eds). Prepared for the National Science Foundation, NSF/RA-770214.* Págs 105-134.
- Gutierrez M.S.M. (2015) Estudio de la Bioadsorción de Cadmio y Plomo con Biomasa de *Serratia marcescens* M8a-2T, a Nivel de Laboratorio Tesis UNMSM Lima Peru.
- Gutierrez M. (1999). Trace Element Concentration Patterns In Sediments Of The Lower Rio Conchos, Mexico. *Water, Air And Soil Pollution*, 121 : 259-270.
- Godbeer, W.C. & D.J. Swaine (1979). Trace Suba Environ Health 13: 254-260.
- Gomez-Parra, A., Forja, J.M., Delvalls, T.A., Saenz, I. & Riba, I. (2000). Early contamination by heavy metals of the Guadalquivir estuary after the Aznalcollar mining spill (SW Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 40(12): 1115-1123
- Gómez, C.E. & Sabells, J. (2002). Instituto Nacional del Agua (INA). Estudio de la Calidad de los Sedimentos Dragados en el Puerto Dock Sud. (Administración Portuaria Bonaerense).

- Goksungur, Y., Uren, S., Güvenç, U. (2005). Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technology*, vol. 96, p. 103109
- Goyer, R.A. (1986). Toxic Effects Of Metals. En: Casarett And Doull's Toxicology: The Basis Science Of Poisons. C.D. Klaassen; M.O. Amdur & J. Doull (Eds), Macmillan, London. Págs 582-635.
- Gorski, P.R., Armstrong, D.E., Hurley, J.P. & Krabbenhoft, D.P. (2008). Influence of natural dissolved organic carbon on the bioavailability of mercury to a freshwater alga. *Environ. Pollut.*, 154: 116-123.
- Grapentine, L., Anderson, J., Boyd, D., Burton, G.A, Johnson, G. & Marvin C. (2002a). A decision making framework for sediment assessment developed for the Great Lakes. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 8(7):1641-1655.
- Griffith, M.B., Kaufmann, P.R., Herlihy, A.T. & Hill, H.B. (2001). Analysis of macroinvertebrate assemblages in relation to environmental gradients in Rocky Mountain streams. *Ecol. Appl.*, 11: 489–505.
- Haguenoer, J.M. & D. Furon (1981). Toxicology Et Hygiène Industrielles. Tome 1. Les Derives Minéraux. Technique & Documentation, Paris.-Francia.
- Haitzer, M., Hoss, S., Traunspurger, W. & Steinberg, C. (1999). Relationship between concentration of dissolved organic matter (DOM) and the effect of DOM on the bioconcentration of venzo (a) pyrene. *Aquat. Toxicol.*, 45:147-158.

- Hamdy, Y. & L. Post (1985). Distribution Of Mercury Trace Organice And Other Heavy Metais In Detroit River Sedimento. Journal Of Great Lakes Research 11 (3): 353-365.
- Haro B.C. P. (2008). "Implementación de una Técnica para el Aprovechamiento de Los Alcaloides de Chocho y Posterior Compleción de Metales Pesados. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo Riobamba Ecuador.
- Heise, S. (2009). Sediments in river basins, from the perspective of SedNet, the European Sediment Network. J. Soil Sediments, 9:393-399.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Vilariño, T., De Vicente, M.E.S. (2005). Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*". Water Reseach. 2005, vol. 39, p. 3199-3210.
- Hill, M.K. 2010. Understanding environmental pollution. Cambridge University Press, 562 pp.
- Hodson Md. (2004). Heavy Metals-Geochemistry Bogey Men? Environmental Pollution, 129: 341-343.
- Hollert, H., Heise, S., Pudenz, S., Bruggemann, R., Ahlf, W. & Braunbeck, T. (2002). Application of a sediment quality triad and different statistical approaches (Hasse diagrams and fuzzy logic) for the comparative evaluation of small streams. Ecotoxicology, 11(5):311321
- Hokowitz Aj. (1986). A Primer On Trace Metals-Sediment Chemistry.Us Geological Survey. Water Supply, Paper 2277.

- Horn, M.K. & J.A.S. Adams (1966). Computer-Derived Geochemical Balances And Element Abundanees. *Geochim Cosmochim Acta* 30: 279-297.
- Huh, C-A., Finney, B.P. & Stull, J.K. (1992). Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. *Prog. Oceanog.*, 30, 335-351.
- Huckabee, J.W. & B.G. Blaylock (1974). Microcosm studies on the transfer of Hg, Cd, and Se from terrestrial to aquatic ecosystems. En: *Proc Univ Missouri Annu Conf on Trace Substances in Environmental Health*, Vol VII. Págs 219-228.
- Hutchinson, T.C. & J. Fitchko (1974). Heavy Metal Concentrations And Distributions In River Mouth Sedimento Around The Great Lakes. En: *Proc Internat Conf Transport Of Persistent Chemicals In Aquatic Ecosystems*, Ottawa. Págs 1-69-1-77.
- INA Instituto Nacional del Agua. (1999). Estudio para la Determinación de Valores Guía, Criterios de Calidad y Procedimientos para el Manejo de Sedimentos a Dragar. (Administración General de Puertos S.E.)
- Ingersoll, C.G. 1995. Sediment Test. In: "Fundamental of aquatic toxicology". Rand, G. M. (eds) Taylor and Francis, Washinton, DC. pp: 231-255.
- I.W.D. (Inland Waters Directorate) (1979). Guidelines for Surface Water Quality. Vol 1, Inorganic Chemical Substanceo. *Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada.*
- Jalai-Rad, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Dalir, S.T., Sahafipour, M.H., Gharanjik, B.M. (2004). Biosorption of cesium by native and chemically modified

biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications". *Journal of Hazardous Materials*, B116, p. 125-134.

Janssen, C.R., Heijerick, D.G., De Schampelaere, K.A.C. & Allen, H E. 2003. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environ. Int.*, 28(8): 793-800.

Fleischer, M.; A.F. Sarofim; D.V. Fassett; P. Hammond; H.T. Shacklette: I.C. Nisbet & S. Epstein (1974). *DIY1Z9n Health Perspec* 7i 253-323.

Fontúrbel F.E. (2008). Contaminación ambiental y cultural en el lago Titikaka: estado actual y perspectivas. La Paz: *Publicaciones integrales, Fundación Emege*; (In Spanish).

Forstner, V. & G. Muer (1973). Anorganische Schadstoffe in Neckar. *Ruperto Carola* 51: 67-71.

Forstner, U.; G. Moller & G. Wagner (1974). Schwermetalle In Sedimenten Des Bodensees, Natürliche Und Zivilisatorische Anteile. *Naturwissenschaften* 61: 270 Págs.

Forstner, U. & G.T.W. Wittmann (1981). *Metal Pollution In The Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlín, Etc. 24 Revised Edition. 486 Págs.

Forstner, U. (1981a). Metal Pollution Assessment From Sediment Analysis. En: *Metal Pollution In The Aquatic Environment*. Forstner & Wittmann (Eds), Springer-Verlag, Berlin, Etc. Chapt D, Págs 110-196.

- Förstner U (2002). Sediments and the European Water Framework Directive. *JSS – J Soils & Sediments* 2 (2) 54.
- Furr, K.A.; A.W. Layrence; S.S.C. Tong; N.G. Grandolpo; R.A. Hofstader; C.A. Bache; W.H. Gutenmann & D.J. Lisk (1976). *Environ Sci Technol* 7: 683-687.
- Friberg, L.; M. Piscator; G.F. Nordberg & T. Kjellstrom (1974). Cadmium in the environment. Chemical Rubber Co Press Inc, Cleveland, USA,
- Kamala, C.T., Chu, K.H., Chary, N.S., Pandey, P.K., Ramsh, S.L., Sastry, A.R.K., Sekhar, K.C. (2005). Removal of arsenic (III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass". *Water Reseach*. 2005, vol. 39, p. 2815-2826.
- Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F. (2004). Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*)". *Bioresource Technology*, vol. 92, p. 197-200
- Kukkonen, J.V.K. & Landrum, P.F., (1996). Distribution of organic carbon and organic xenobiotics among different particle-size fractions in sediments. *Chemosphere*, 32:1063-1076.
- Kukkonen, J.V.K., Landrum, P.F., Mitra, S., Gossiaux, D.C., Gunnarson, J. & Weston, D. (2003). Sediment characteristics affecting desorption kinetics of select PAH and PCB congeners for seven laboratory spiked sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4656-4663.
- Kreimer, E.D., Palacios, D.E. & Ronco, A.E. (1996). A proposal for dredging contaminated sediments at the Dock Sud Port, Argentina. Proceedings of

the International Symposium on Coastal Ocean Space Utilization, COSU'96, 435-445, Buenos Aires.

Lacerda, L.D. (1997) Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut.*, 97:209-221.

Lagerwerff, J.V. & X.W. Spech (1970). *Environ Sci Technol* 4: 583-588.

Lahr, J., Maas-Diepeveen, J.L., Stuijzand, S.C., Leonards, P.E.G., Druke, J.M., Lucker, S., Espeldoorn, A. Kerkum, L.C.M., Van Stee, L.L.P. & Hendriks, A.J. 2003. Responses in sediment bioassays used in the Netherlands: *Can observed toxicity be explained by routinely monitored priority pollutants? Water Res.*, 37: 1691-1710

Lesmes Le. (1996). Estudio De Un Factor De Movilidad En Geoquímica Ambiental. *Environmental Geochemistry In Tropical Countries*. 2nd International Symposium Cartagena, Colombia.

Lee, K.W. & D.R. Reeney (1975). A Comparative Study Of Heavy Metal Concentrations In River Mouth Sedimento Around The Great Lakes Res 1:46-78.

Lee, H., Boese, B.L., Pellitier, J., Winsor, M., Specht, D.T. & Randall, R.C. 1989. Guidance manual: Bedded sediment bioaccumulation tests. U.S. Environmental Protection Agency, Pacific Ecosystems Branch, Bioaccumulation Team, Newport, Oregon. EPA 60 O/x-89-302.

Lee, H.S., Volesky, B. (1999). Interference of aluminium in copper biosorption by an algal biosorbent". *Water Qual. Res. J. Canada*. 1999, vol. 34, núm 3, p. 519-533.

- Lee, B. (2000). Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science*, 287(5451): 282-284.
- Leticia P. M. (2011). Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Río de la Plata y afluentes, Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Ciencias Biológicas Argentina.
- Literathy, P. & F. Laszlo (1977). Uptake And Release Of Heavy Metals In The Bottom Silt Of Recipiente. En: *Interactions Between Sedimento And Freshwater*. H.L. Golterman (»I), Junk Pubis The Bague. Págs 401-409.
- Lisiecki, J.B. & C.D. McNabb (1975). Dynamics of hazardous elements in wastewater ponds. Michigan State Unis, East Lansing, Dept of Fisheries and Wildlife, W 7602867, U.S. NTIS PB. Rep 248 404, 101 págs.
- Lu, H., Moran, C.J., Prosser, I.P. & Derose, R. (2004). Investment prioritization based on broadscale spatial budgeting to meet downstream targets for suspended sediment loads, *Water Resources Research* 40 -W09501
- Lu, Y., Wilkins, E. (1996). Heavy metal removal by caustic-treated Yeast". *Journal of Hazardous Materials*. 1996, vol. 49, p. 165-179.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Cabbage, J.C. & Ingersoll, Cg. (1998). Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metals: acid-volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17(5): 972-974.

- Long, E.R. & Morgan, L.G. (1991). The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, 175 pp.
- Long, E.R. (2000). Spatial extent of sediment toxicity in US estuaries and marine bays. *Environ. Monit. Assess.*, 64:391-407.
- Macdonald, D.D, Ingersoll, C.G. & Berger, T.A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39:20–31.
- Machado, W., Santelli, R.E., Loureiro, D.D., Oliveira, E.P., Borges, A.C. & Lacerda, L.D. (2008). Mercury accumulation in sediments along an eutrophication gradient in Guanabara Bay, Southeast Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19(3):569-575.
- Mackay, D. (2001). *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*, 2nd ed., CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p. 272.
- Mahony, J.D., Di Toro, D.M., Gonzales, A.M., Curto, M., Dilg, M., De Rosa, L. & Sparrow, L.A. (1996). Partitioning of metals to sediment organic carbon. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(12): 2187:2197.
- Martins, R.J.E., Pardo, R., Boaventura, R.A.R. (2004) Cadmium(II) and Zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness". *Water Reseach*, vol. 38, p. 693-699.

- Muniz, P., Danulat, E., Yaniccelli, B., García Alonso, J., Medina, G. & Bicego, M.C. (2004). Assessment of contaminated heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. Int.*, 29: 1019-1028.
- Martin, J.W. & Davis, G.E. (2000). An updated classification of the recent crustacea, Natural History Museum of Los Angeles County, Los Angeles, California.
- Marcovecchio, J. (2004). The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as biological indicators of heavy metals pollution in La Plata River estuary (Argentina). *Sci. Total Environ.*, 323 (1-3):219-226.
- Mastromatteo, E. (1986). Nickel. *Am Ind Hyp Assoc J* 47 (10): 589-601.
- Mehta, S.K., Gaur, J.P. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress an prospects". *Critical Reviews in Biotechnology*. 2005, vol. 25, p. 113-152.
- Mirlean, N., Baraj, B., Niencheski, L.F., Baisch, P. & Robinson, D. (2001). The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal distributions in estuarine sediment of Patos Lagoon. *Mar. Pollut. Bull.*, 42:1114-1117.
- Mizobuchi, M.; K. Ichimura; N. Ikeda; M. Kasano; F. Unto; T. Tanaka & T. Itano (1975). Behaviour Of Heavy Metals In Sedimente According To Particle Size. *J Envir Lab Ass* 5.
- Mountouris, A., Voutsas, E. & Tassios, D. (2002). Bioconcentration of hevvy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Mar. Pollut. Bull.*, 44: 1136-1141.

- Moore, J.N. & Luoma, S.N. (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction, *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1278-1285
- Mopu (Ministerio De Obras Publicas Y Urbanismo) (1973-1982). Análisis De Calidad De Aguas. Un Voltmen Por Año Hidrológico. Dirección General De Obras Hidráulicas, Madrid.
- Motto, H.L.; R.H. Daines; D.M. Chilko & C.K. Motto (1970). *Environ Sci Technol.* 4: 231-237.
- Mortvedt, J.J. & H.M. Giodano (1977). *Enbiological Implications Of Metals In The Environment*. H. Drucker & R.E. Wilding (Eds), Conf-750929, Ntis, Springfield, Va.
- Nas (Natl Acad Sciences (1975). Nickel, Washington, Dc Usa. 268 Pags.
- Nascimento, I.A. 2007. Key issues on sediment quality assessment: A review of South American research with emphasis on Brazil. *Aquat. Ecosyst. Health*, 10(1): 9-22
- Newman, M.C. & Unger, M.A. (2003). *Fundamentals of Ecotoxicology*". Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL
- Newman, M.C. & Clements, W.H. (2008). *Ecotoxicology: A comprehensive treatment*. Eds. Taylor & Francis Group.
- O'day, P.A., Carroll, S.A., Randall, S., Martinelli, R.E., Anderson, S.L., Jelinski, J. & Knezovich, J.P. (2000). Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3665-3673.

- Ogendi, G. Hannigan, R.E., Farris & Brumbaugh, JI. (2007). Effects of acid-volatile sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge . *Environ. Toxicol. Chem.*, 26(2): 325-334.
- Ozturk, A., Artan, T., Ayar, A. (2004). Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2)". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 34, p. 105-111.
- Page, A.L. (1974). Yate and effects of trace elements in sewage sludge wher applied to agricultural lands. EPA-670/2-74-005. US-EPA, Cincinnati, 98 págs.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., De Angelis, S., Toro, L. (2005). Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects". *Water Reseach*, vol. 39, p. 1639-1651.
- Peijnenburg W, De Groot A, Jager T Y Posthuma L. (2005). Short-Term Ecological Risks Of Depositing Contaminated Sediment On Arable Soil. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 60: 1-14.
- Persaud, D. & W.D. Wilkins (1976). Evaluating constriction activities impacting on water resources. Ontario Ministry of the Environment Report, Toronto, Ontario.
- Polemio, M.; S.A. Bufo & N. Senesi (1982). *Plant Soil* 69: 57-66.
- Quer-Brossa, S. (1983). *Toxicología Industrial*. Salvat Editores, Barcelona.
- Ramamoorthy, S. & D.J. Kushner (1975). Heavy Metal Binding Componente Of River Water J Pish Res Board Can 32: 1755-1756.

- Rand, G. M., Wells, P. G. & Mccarty, L. S. (1995). Introduction to aquatic toxicology. In: *Rand, G. M. (eds) "Fundamental of aquatic toxicology"*. Taylor and Francis, Washinton, DC. Pages: 3-66.
- Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S., Lanza, G.R. (2004). Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel". *Environment International*. 2004, vol. 30, p. 57-63.
- Rauret, G.; R. Rubio; J.F. Lopez-Sánchez & E. Casassas (1988). Determination and speciation of copper and lead in sedimento of a Mediterranean river (River Tenes, Cataluf(a). *Water Research* 22 (4): 449-455.
- Reeder, S.W.; A. Demayo & M.C. Taylor (1979). Cadmium. En: Guidelines For Surface Water Quality. Vol I. Inorganicchemical Substances. *Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada*. 19 Págs.
- Riba, I., Casado-Martínez, M.C., Forja, J.M. & Delvalls, T. (2004). Sediment quality in the Atlantic coast of Spain. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(2): 271-282.
- Reddad, Z., Gérente, C., Andres, Y., Ralet, M.C., Thibault, J.F, Le Cloirec, P. (2002). Ni (II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp". *Carbohydrate Polymers*. 2002, vol. 49, p. 23-31.
- Revollo Mf, Liberman M, Lescano A. (2003). Lake Titicaca. Lake Basin Management Initiative-Regional Workshop for Europe, Central Asia and the Americas. Vermont, USA: *Lake Net, Saint Mi-chael`s College and the International Lake Environment Commitee*; . p. 377-87. [January 2003].

- Ronco, A.E., Sobrero, M.C. & Bulus Rossini, G.D. (1993). Pollution studies in the Río Santiago basin, tributary of the Río de la Plata estuary: Preliminary risk assessment evaluation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 51:657-664.
- Ronco, A.E., Camilion, C. & Manassero, M. (2001). Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 23:89-103
- Ronco, A.E. (1997). Hierro y manganeso en agua y sedimentos del Río de la Plata y Tributarios, Taller Internacional Hierro y Manganeso, Buenos Aires, Argentina, Noviembre de 1997. AIDIS Argentina, IWSA-AIDE. 7 pp.
- Ronco, A., Castillo, G., Díaz-Baez, M.C., Bulus, G., Ahumada, I., Espinoza, A., Mendoza, J., Sobrero, C. & Apartin, C. (2005). The application of Hazard Assessment Schemes using the Watertox toxicity testing battery In: *Blaise, C. and Féraud, J.F. (eds.) "Small-scale Freshwater Toxicity Investigations"* (Volume 2, Hazard Assessment Schemes), Springer Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pages 233- 256.
- Romera, E.Gonzales, F. Ballester, A. Blazquez, .L. And Munoz, J.A. (2008) Biosorption of heavy metals by *Fucus spiralis*. *Bioresource. Technology. En prensa* (disponible on line).
- Rovira S..J.V. (2016). *Contaminación por metales pesados en los sedimentos del Río Jarama y su Bioasimilación por Tubificidos (Annelida:*

oligochaeta, tubificidae). Tesis Doctoral , Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Biológicas España.

Rudolph A., Franco, C., Becerra, J., Barros, A. & Ahumada, R. (2002). Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía Concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 47: 403-410.

Rust, A.J., Burgess, R.M., Mcelroy, A.E., Cantwell, M.E. & Brownawell, B. J. (2004). Role of source matrix in the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to deposit-feeding benthic invertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23(11): 2604-2610.

Sakai, H.; Y. Kojima & K. Saito (1986). Distribution Of Heavy Metals In Water And Sieved Sedimento In The Toyohira River. *Water Research* 20 (5): 559-567.

Salibian, A. (2006). Ecological assessment of the highly polluted Reconquista River of Argentina. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 185: 35-65.

Salomons, W.; N.H. De Rooij; N. Kerdiijk & J. Bril (1987). Sedimente as a source for contaminants bydrobi 911: 149: 13-30. En: *Ecological effects of in situ sediment contaminante*. Thomas et al. (Eds), Junk Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Salomon, W Y Förstner U. (1985). Metals In Hydrocycle. Springer, Berlin Heidelberg New Jork. 166p.

- Santos, A., Alonso, E., Callejon, M. & Jimenez, J.C. (2002). Heavy metal content and speciation in groundwater of the Guadamar river basin. *Chemosphere* 48: 279-285.
- Satiroglu, N., Yalcinkaya, Y., Denizli, A., Arica, M.Y., Bektas, S., Gerenc, Ö. (2002). Application of NaOH treated *Polyporus versicolor* for removal of divalent ions of Group IIB elements from synthetic wastewater". *Process Biochemistry*. 2002, vol. 38, p. 65-72.
- Sednet, (2002). European network aimed at incorporating sediment issues and knowledge into European strategies to support the achievement of a good environmental status and to develop new tools for sediment management
- Seki, H., Suzuki, A., Maruyama, H. (2005). "Biosorption of chromium (VI) and arsenic (V) onto methylated yeast biomass". *Journal of Colloid and interface Science*, vol. 281, p. 261-266.
- Shaw, I.C. & Chadwich, J. (1998). *Principles of Environmental Toxicology*. Taylor & Francis, Ltd, London, 216 pp.
- Shibahara, M.; R. Yamasaki; K. Nishida; J. Suzuki; S. Suzuki & F. Taba (1975). Distributions Of Heavy Metals In The River Sedimente. *J Ryg Chem* 21: 173-182
- Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P., And Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of

mechanisms". *Journal of Colloid and interface Science*. 2004, vol. 275, p. 131-141

Shuhaimi-Othman, M. (2008). Metal concentration in the sediments of Richard Lake, Sudbury, Canada and sediment toxicity in an amphipod *Hyaella azteca*. *J. Environ. Sci. Technol.*, 1(1): 34.

Simpson, S.L., Rochford, L. & Birch, G.F. (2002). Geochemical influences on metal partitioning in contaminated estuarine sediments. *Marine and Freshwater Research*, 53(1):917.

Smith, S.L, Macdonald, D.D, Keenleyside, K.A, Ingersoll, C.G. & Field, J. (1996). *A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems*. *J Great Lakes Res* 22:624–638

Settle, D.M. & C.C. Patterson (1980). *Science* 207:1167-1176. Shuhaimi-Othman, M. 2008. Metal concentration in the sediments of Richard Lake, Sudbury, Canada and sediment toxicity in an amphipod *Hyaella azteca*. *J. Environ. Sci. Technol.*, 1(1): 34.

Sörme L, Lagerkvist R. (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci Total Environ*; 298:131-45.

Sprovieri, M., Feo, M.L, Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S. & Marsella, E. (2007). Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere*, 67(5): 998-1009.

Statgraphics, *Statistical Graphics System (Ver. 2.1)* (1986). Statistical Graphics Corp. (Stsc Inc), Rockville, Maryland.

- Stumm, W. & J.J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York. 780 Págs.
- Sormunen, A. (2008). Bioavailability assessment of sediment-associated organic compounds through desorption and pore-water concentration. University of Joensuu, PhD Dissertations in Biology N°55.
- Spencer, R.M., Montenegro, J.L., Gaibor, A, Perez, E.P, Mantilla, G, Viera, F & Spencer, C.E. (2002). The Portovelo-Zaruma mining camp, SW Ecuador: porphyry and epithermal environments, *Society of Economic Geologists Newsletter* 49: 8-14.
- Swaine, D.J. (1978). L11929.2.._New South Vales 111: 41-47.
- USEPA (Environmental Protection Agency). (1992). Sediment Classification Methods Compendium. *Office of Science and Technology. Report: EPA 823-R-92-006*.
- USEPA (Environmental Protection Agency). (1995). Technical Support Document for Water Quality-Based Toxic Control. *EPA/440/4-85-032*. Washington, DC.
- USEPA Environmental Protection Agency (1998). Contaminated sediment management strategy. EPA 823-R-98-001. Office of Water, Washington, DC.
- USEPA (Environmental Protection Agency) (2000). *Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates Second Edition Office of Science and Technology Office of Water*. Report: EPA 600/R99/064.

- USEPA- Great Lakes National Program Office (GLNPO) (2001). *Workshop on treating Great Lakes contaminated sediment*, 4/24-4/25, 2001, Ann Arbor, MI
- USEPA. Environmental Protection Agency. (2005). *Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc)*. Office of Research and Development. Washington, DC 20460. EPA-600-R-02-011
- USEPA U.S. Environmental Protection Agency. 2009. Current and previously registered section 3 PIP registrations. (http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/pips/pip_list.htm).
- Taylor, M.C.; A. Demayo & S.W. Reeder (1979b). Nickel. En: *Guidelines For Surface Water Quality*. Vol.1 - inorganic Chemical Substances. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada. 12 Págs.
- Taylor, S.R. (1964). Abundance Of Chemical Elements In The Continental Crust: A New Tabla. *Geochim Cosmochim Acta* 28: 1273-1285.
- Tessier, A. & P.G. Campbell (1987). Partitioning Of Trace Metals In Sedimente: *Relationships With Bioavailability*. *Hydrobiologia* 149: 43-52.
- Triverdi, P. & Axe, L. (2000). Modelling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2215-2223.
- Tchounwou Pb, Yedjou Cg, Patlolla Ak Y Sutton Dj. (2012). *Heavy Metals Toxicity And The Environment*. *Exs*, 101: 133-164.

- Thornton, I. (1986). Geochemistry Of Cadmium. *Cadmium In The Environment. Part I*. R.M. Mislin & O. Rayera (Eds). Birkhauser Verlag, Basel, Switzerland. Págs 7-12.
- Tomas, X.; J. Obiols Y L. Peiro (1983). La Contaminación Por Metales Pesados En Sedimentos De La Ría De Huelva. Análisis De Resultados. *Afinidad XI*: 413-420.
- Trudinger, P.A.; D.J. Swaine & G.W. Knezek (1979). *Biogeochemical Cycling Of Mineral-Forming Elements*. P.A. Trudinger Scd.J. Swaine (Eds), Elsevier, Amsterdam, Netherlands. Págs 1-27.
- Varma, M.M. &H.M. Katz (1978). *J Environ Health*. 40: 324-329.
- Verrengia Guerrero, N.R., Taylor, M.G., Wider, E.A. & Simkiss, K. (2003). Influence of particle characteristics and organic matter content on the bioavailability and bioaccumulation of pyrene by clams. *Environ. Pollut.*, 121(1): 115-122.
- Veglio, F., Esposito, A., Reverberi, A.P. (2002). Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models". *Hydrometallurgy*. 2002, vol. 65, p. 43-57.
- Villar, C., Stripeiskis, J., Tudino, M.D., Huicque, L., Troccoli, O. & Bonetto, C. (1999). Trace metal concentrations in coastal marshes of the Lower Paraná River and the Río de la Plata Estuary. 1999. *Hydrobiologia*, 397: 187-195.
- Villar, C., Stripeikis, J., D'huicque, L., Tudino, M. & Bonetto, C. (2002). *Concentration and transport of particulate nutrients and metals in the*

Lower Paraná River during extreme flooding. Archiv fur Hydrobiologie, 153(2): 273-286.

Vinogradov, A.P. (1959) *The Geochemistry Of Rare And Dispersal Elements In Soils.* Consultants Bureau, Ny.

Vijver M, Jager T, Posthuma L Y Peijnenburg W. (2003). Metal Uptake from Soils and Soil- Sediment Mixtures By Larvae Of *Tenebrio Molitor* (L.) (Coleoptera). *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 54:277-289.

Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sidly, R.M. & Peakall, D.B. (2006). *Principles of Ecotoxicology.* Taylor & Francis, 315 pp.

Waldron, H.A. (1980). Metals In The Environment. Academic Press, London
sediments of a Washington Lake. *Bull Environ Toxicol* 18 (1): 77*82.

Wittmann, G.T.W. (1981). Toxic Metals. *Metal Pollution in the Aquatic Environment, Chapt B. U.* Forstner & G.T.W. Wittmann (Eds). Springer-Verlag, Berlin. Págs 3-70.

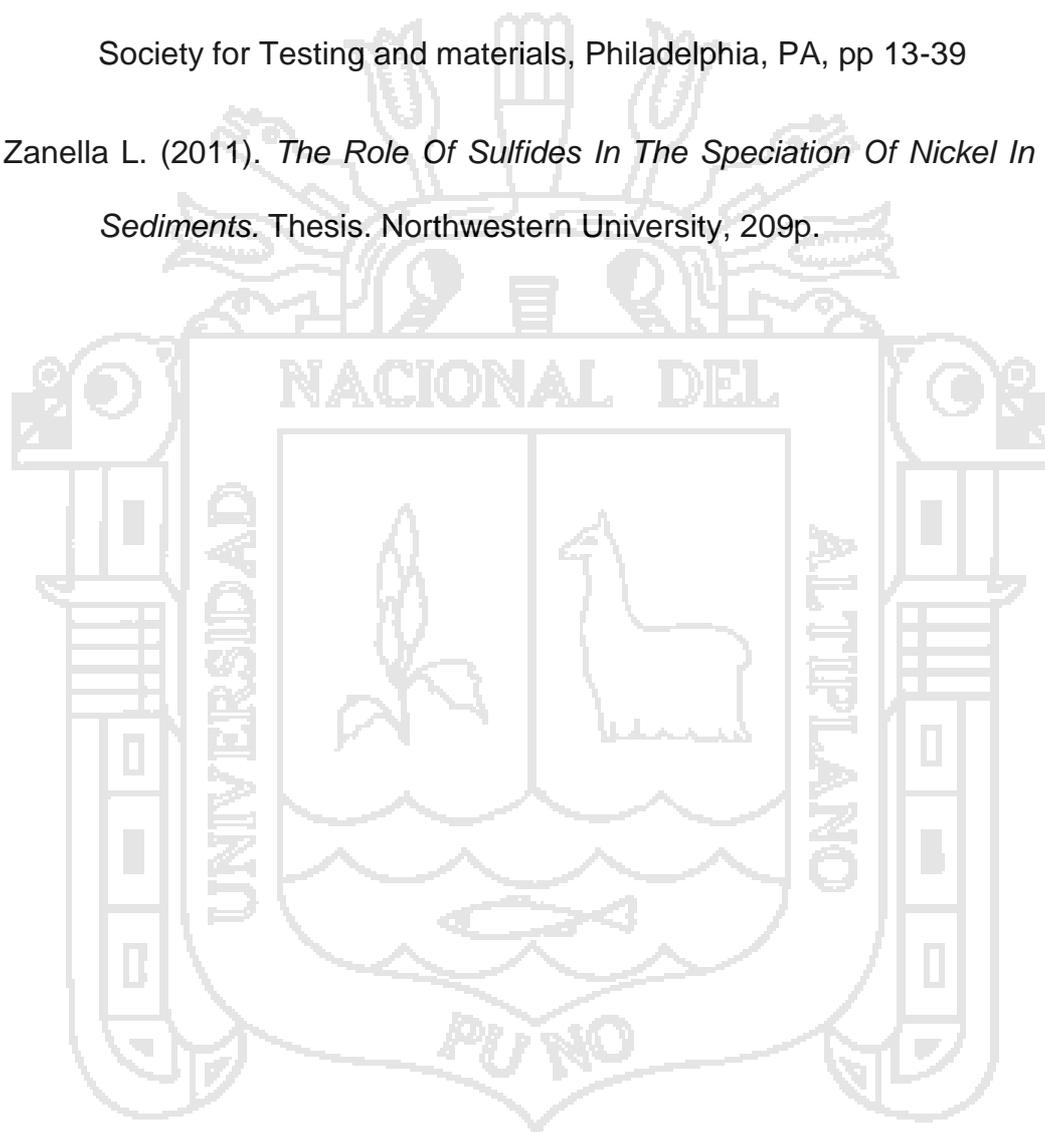
Wisseman, R.W.& S,F. Cook (1977), Heavy metal accumulation in the Wuana y Okieimen, 2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation 2Research Laboratory, GeoEnvironmental & Climate Change Adaptation Research Centre, University of Benin,Benin City 300283, Nigeria

Wuana y Okieimen, (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation 2Research Laboratory, GeoEnvironmental & Climate Change Adaptation Research Centre, University of Benin, Benin City 300283, Nigeria

Wong, P.T.S.; Y.K. Chau & P.L. Lux014 (1975). *Methylation of lead in the environment. Nature.* 253: 263-264.

Yong, N.R. (1995). The fate of toxic pollutants in contaminated sediments. In Demars K.R, Yong R.N. and Chaney R.C. (eds.), *Dredging, Remediation, and Containment of Contaminated Sediments.* American Society for Testing and materials, Philadelphia, PA, pp 13-39

Zanella L. (2011). *The Role Of Sulfides In The Speciation Of Nickel In Anoxic Sediments.* Thesis. Northwestern University, 209p.





Cuadro 22. Resumen de resultados análisis de laboratorio de Corlab-Arequipa
antes sin tratamiento y final con tratamiento

PARÁMETROS	SIN	CON	Unidad
	TRATAMIENTO	TRATAMIENTO	
Aluminio (Al)	6644	16742	mg/kg
Antimonio (Sb)	<0,3	<0,3	mg/kg
Arsénico (As)	27,2	11,00	mg/kg
Bario (Ba)	1181	316,0	mg/kg
Berilio (Be)	0,292	0,485	mg/kg
Bismuto (Bi)	<0,2	<0,2	mg/kg
Boro (B)	45,7	37,6	mg/kg
Cadmio (Cd)	6,05	1,00	mg/kg
Calcio (Ca)	140548	68119	mg/kg
Cobalto (Co)	7,35	5,54	mg/kg
Cobre (Cu)	163,0	64,8	mg/kg
Cromo (Cr)	10,50	7,90	mg/kg
Estaño (Sn)	<0,07	<0,07	mg/kg
Estroncio (Sr)	1147	504,2	mg/kg
Fosforo (P)	1246	8758	mg/kg
Hierro (Fe)	13245	1588	mg/kg
Litio (Li)	<0,8	17,2	mg/kg
Magnesio (Mg)	4650	4628	mg/kg
Manganeso (Mn)	1485	602,9	mg/kg
Mercurio (Hg)	5,32	1,94	mg/kg
Molibdeno (Mo)	<0,09	9,57	mg/kg
Níquel (Ni)	6,8	6,2	mg/kg
Plata (Ag)	1,3	2,4	mg/kg
Plomo (Pb)	342,3	87,6	mg/kg
Potasio (K)	1637	4241	mg/kg
Selenio (Se)	<0,6	<0,6	mg/kg
Silicio (Si)	1175	515,2	mg/kg
Sodio (Na)	1651	240	mg/kg
Talio (Tl)	<0,3	<0,3	mg/kg
Titanio (Ti)	251,5	109,3	mg/kg
Vanadio (V)	21,3	41,9	mg/kg
Zinc (Zn)	3390	290,3	mg/kg

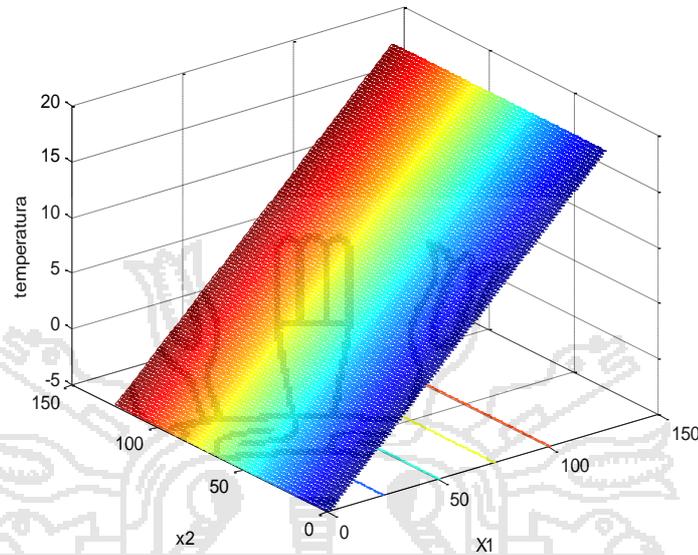


Figura 21. Superficie de respuesta concentración sobre temperatura

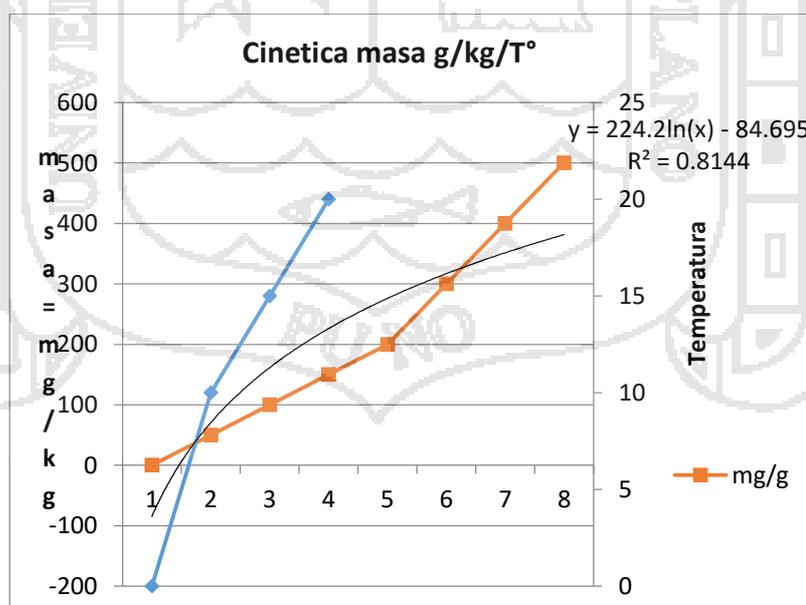


Figura 22. Cinética masa sobre temperatura

Anexo 1. Informes de ensayo de laboratorio



Arequipa, 01 de febrero de 2016

Carta N° 047-16/IE/ALS CORPLAB AREQUIPA
Ing. Martín Choque Yucra

Asunto: Entrega de Informe de Ensayo

De mi mayor consideración:

Reciba nuestro cordial saludo a nombre de ALS CORPLAB PERU S.A.C., adjunto encontrará el informe de ensayo:

- 40863/2015
- 221/2016

Sin otro particular, me suscribo de Usted reiterándole mis sentimientos de mayor consideración.

Atentamente


ING. GELIVAN DELGADO
CIP: N° 122275
CORPLAB PERU S.A.C.
SEDE AREQUIPA

EMISION DE INFORMES



Recibido por:.....

Firma:.....

Fecha:.....

Av. República de Argentina N° 1859, Cercado de Lima – Perú Telf: (511) 488-9500
Av. Dolores N° 167 José Luis Bustamante y Rivero - Arequipa - Perú Teléf. (+51 54) 424570
web: www.corplab.net www.alsglobal.com



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INDECOPI - SNA CON REGISTRO N° LE-029



Registro N° LE-029

INFORME DE ENSAYO: 6073/2015

FDT 001

RESULTADOS ANALITICOS

Muestras del ítem: 1

N° ALS - CORPLAB
 Fecha de Muestreo
 Hora de Muestreo
 Tipo de Muestra
 Identificación

78358/2015-1.0
 28/01/2015
 08:00:00
 Sedimentos
 MCH-1

Parámetro	Ref. Mét.	Unidad	LD	
007 ANALISIS DE METALES				
Aluminio (Al)	1836	mg/Kg	0,4	6644
Antimonio (Sb)	1836	mg/Kg	0,3	< 0,3
Arsenico (As)	1836	mg/Kg	0,4	27,2
Bario (Ba)	1836	mg/Kg	0,05	1181
Berilio (Be)	1836	mg/Kg	0,002	0,292
Bismuto (Bi)*	1836	mg/Kg	0,2	< 0,2
Boro (B)	1836	mg/Kg	0,2	45,7
Cadmio (Cd)	1836	mg/Kg	0,03	6,05
Calcio (Ca)	1836	mg/Kg	2	140548
Cobalto (Co)	1836	mg/Kg	0,07	7,35
Cobre (Cu)	1836	mg/Kg	0,2	163,9
Cromo (Cr)	1836	mg/Kg	0,08	10,50
Estaño (Sn)	1836	mg/Kg	0,07	< 0,07
Estroncio (Sr)	1836	mg/Kg	0,05	1147
Fosforo (P)	1836	mg/Kg	0,3	1246
Hierro (Fe)	1836	mg/Kg	0,6	13245
Litio (Li)	1836	mg/Kg	0,8	< 0,8
Magnesio (Mg)	1836	mg/Kg	0,8	4650
Manganeso (Mn)	1836	mg/Kg	0,3	1485
Molibdeno (Mo)	1836	mg/Kg	0,09	< 0,09
Niquel (Ni)	1836	mg/Kg	0,2	6,8
Plata (Ag)	1836	mg/Kg	0,2	1,3
Plomo (Pb)	1836	mg/Kg	0,4	342,3
Potasio (K)	1836	mg/Kg	5	1637
Selenio (Se)	1836	mg/Kg	0,6	< 0,6
Silicio (Si)*	1836	mg/Kg	0,4	1175
Sodio (Na)	1836	mg/Kg	2	1651
Talio (Tl)	1836	mg/Kg	0,3	< 0,3
Titanio (Ti)	1836	mg/Kg	0,07	251,5
Vanadio (V)	1836	mg/Kg	0,2	21,3
Zinc (Zn)	1836	mg/Kg	0,1	3390
007 ANALISIS DE METALES TOTALES ICP ÓPTICO				
Mercurio Total (Hg)	13312	mg/kg	0,01	5,32

Observaciones

* Los métodos indicados no han sido acreditados por INDECOPI-SNA

CONTROLES DE CALIDAD

Control Blancos

Parámetro	LD	Unidad	Resultado	Fecha de Análisis
Aluminio (Al)	0,4	mg/Kg	< 0,4	02/03/2015
Antimonio (Sb)	0,3	mg/Kg	< 0,3	02/03/2015
Arsenico (As)	0,4	mg/Kg	< 0,4	02/03/2015
Bario (Ba)	0,05	mg/Kg	< 0,05	02/03/2015
Berilio (Be)	0,002	mg/Kg	< 0,002	02/03/2015
Boro (B)	0,2	mg/Kg	< 0,2	02/03/2015
Cadmio (Cd)	0,03	mg/Kg	< 0,03	02/03/2015

Pág. 2 de 4

Cl. Russel 193 - Surquillo (Alt. Cdra. 40 Av. Aviación) Lima 34 - Perú Tel.Fax: (511) 204-2000
 Av. Dolores N° 167 José Luis Bustamante y Rivero - Arequipa - Perú Teléf. (+51 54) 424570

Revisión: 07
 Fecha de Revisión: 23/09/2013

web: www.corplab.net www.alsglobal.com



Registro N°LE - 029

INFORME DE ENSAYO: 40863/2015

FDT 001 - 02

RESULTADOS ANALITICOS

Muestras del ítem: 1

N° ALS - CORPLAB
 Fecha de Muestreo 461422/2015-1.0
 Hora de Muestreo 26/11/2015
 Tipo de Muestra 00:00:00
 Identificación Suelo
 Parámetro MCH-2

007 ANALISIS DE METALES	Ref. Mét.	Unidad	LD	
Aluminio (Al)	8794	mg/kg	4,00	15073
Antimonio (Sb)	8794	mg/kg	5,00	< 5,00
Arsenico (As)	8794	mg/kg	10,00	15,86
Bario (Ba)	8794	mg/kg	0,50	303,8
Berilio (Be)	8794	mg/kg	0,20	0,70
Bismuto (Bi)*	8794	mg/kg	6,00	< 6,00
Boro (B)*	8794	mg/kg	2,00	42,15
Cadmio (Cd)	8794	mg/kg	1,00	1,44
Calcio (Ca)	8794	mg/kg	20,00	76931
Cobalto (Co)	8794	mg/kg	1,50	6,44
Cobre (Cu)	8794	mg/kg	2,00	55,41
Cromo (Cr)	8794	mg/kg	1,80	7,20
Estaño (Sn)*	8794	mg/kg	5,00	< 5,00
Estroncio (Sr)*	8794	mg/kg	0,50	517,9
Fosforo (P)*	8794	mg/kg	48,00	9973
Hierro (Fe)	8794	mg/kg	6,00	14771
Litio (Li)*	8794	mg/kg	8,00	14,56
Magnesio (Mg)	8794	mg/kg	8,00	4519
Manganeso (Mn)	8794	mg/kg	3,00	597,4
Mercurio (Hg)	8796	mg/kg	0,02	2,32
Molibdeno (Mo)	8794	mg/kg	4,00	9,79
Niquel (Ni)	8794	mg/kg	5,00	7,79
Plata (Ag)	8794	mg/kg	2,00	2,25
Plomo (Pb)	8794	mg/kg	10,00	85,45
Potasio (K)	8794	mg/kg	50,00	4169
Selenio (Se)	8794	mg/kg	1,00	< 1,00
Silicio (Si)*	8794	mg/kg	8,00	282,0
Sodio (Na)	8794	mg/kg	20,00	324,9
Talio (Tl)	8794	mg/kg	1,00	< 1,00
Titanio (Ti)*	8794	mg/kg	6,00	92,71
Vanadio (V)	8794	mg/kg	2,00	40,16
Zinc (Zn)	8794	mg/kg	4,40	298,2

CONTROLES DE CALIDAD

Control Blancos

Parámetro	LD	Unidad	Resultado	Fecha de Análisis
Aluminio (Al)	4,00	mg/Kg	< 4,00	03/12/2015
Antimonio (Sb)	5,00	mg/Kg	< 5,00	03/12/2015
Arsenico (As)	10,00	mg/Kg	< 10,00	03/12/2015
Bario (Ba)	0,50	mg/Kg	< 0,50	03/12/2015
Berilio (Be)	0,20	mg/Kg	< 0,20	03/12/2015
Cadmio (Cd)	1,00	mg/Kg	< 1,00	03/12/2015
Calcio (Ca)	20,00	mg/Kg	< 20,00	03/12/2015
Cobalto (Co)	1,50	mg/Kg	< 1,50	03/12/2015
Cobre (Cu)	2,00	mg/Kg	< 2,00	03/12/2015
Cromo (Cr)	1,80	mg/Kg	< 1,80	03/12/2015
Hierro (Fe)	6,00	mg/Kg	< 6,00	03/12/2015
Magnesio (Mg)	8,00	mg/Kg	< 8,00	03/12/2015
Manganeso (Mn)	3,00	mg/Kg	< 3,00	03/12/2015