

Eficiencia de microorganismos y filtros de zeolita en la remoción de metales pesados en aguas de la microcuenca del Río Carrizal, Ecuador

Leonel Rolando Lucas Vidal¹ , Oscar Tinoco Gómez² , Ángela Lorena Carreño Mendoza³ 

¹ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Cercado de Lima 15081, Perú. leonel.lucas@unmsm.edu.pe;

² Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Cercado de Lima 15081, Perú. otinocog@gmail.com; ³ Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, Ecuador, angela.carreno@utm.edu.ec

RESUMEN

Con el fin de evaluar la eficiencia de remoción de metales pesados en aguas de consumo humano, se colectaron muestras en vertientes, tanques y a nivel de consumo, en las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio, parroquia Quiroga, cantón Bolívar, provincia de Manabí, Ecuador. Se evaluaron cinco tratamientos: incubada con 5 mL.L⁻¹ de microorganismos eficaces (EM•1[®]) filtrada en zeolita cubana; 5 mL.L⁻¹ de EM•1[®] filtrada en zeolita ecuatoriana, y tres dosis de microorganismos autóctonos (5; 10 y 15 mL.L⁻¹). Se utilizó el diseño experimental de bloques al azar, con cuatro repeticiones y se realizaron análisis de varianza. Las comparaciones de tratamientos se efectuaron a través de contrastes ortogonales y para determinar su significancia se empleó la prueba de F a 5 % de probabilidad. Siguiendo las metodologías estandarizadas APHA, AWWA y WPCF, se evaluaron los tenores de cobalto, hierro, manganeso, cobre, plomo y cromo en el Laboratorio de Análisis Químicas de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí. Los tenores de Fe y Co se mantuvieron dentro de los valores permisibles estipulados en normas ecuatorianas. Los tenores de Mn, Cu y Cr necesitaron tratamientos de depuración. Ninguno de los tratamientos redujo los niveles Pb a límites permisibles. Independiente de la localidad y de la fuente de agua evaluada, se obtuvo una remoción importante en los tenores de metales pesados cuando se utilizan microorganismos autóctonos en la dosis de 15 mL.L⁻¹ o cuando se emplea microorganismos eficientes (EM•1[®]) combinados con filtros de zeolita ecuatoriana.

Palabras Claves: Plomo, cromo, cobre, microorganismos autóctonos, microorganismos eficaces.

Efficiency of microorganisms and zeolite filters in the removal of heavy metals in waters of the Carrizal River micro-basin, Ecuador

ABSTRACT

In order to evaluate the removal efficiency of heavy metals in water for human consumption, samples were collected in slopes, tanks and at consumption level, in the localities of Severino, Julián and Balsa en Medio, Quiroga parish, Bolívar canton, province of Manabi, Ecuador. Five treatments were evaluated: incubated with 5 mL.L⁻¹ of effective microorganisms (EM•1[®]) filtered in Cuban zeolite; 5 mL.L⁻¹ of EM•1[®] filtered in Ecuadorian zeolite, and three doses of native microorganisms (5; 10 and 15 mL.L⁻¹). The experimental design used was randomized block, with four repetitions. Analysis of variance was performed. Treatment comparisons were made through orthogonal contrasts and to determine their significance, the F test at 5 % probability was used. Following the standardized APHA, AWWA and WPCF methodologies, the contents of cobalt, iron, manganese, copper, lead and chromium were evaluated in the Chemical Analysis Laboratory of the Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí. The Fe and Co contents remained within the permissible values stipulated in Ecuadorian standards. The contents of Mn, Cu and Cr required purification treatments. None of the treatments reduced Pb levels to permissible limits. Regardless of the locality and the water source evaluated, a significant removal of heavy metal content was obtained when native microorganisms were used at a dose of 15 mL.L⁻¹ or when efficient microorganisms (EM•1[®]) were used. combined with Ecuadorian zeolite filters.

Key words: Lead, chromium, copper, autochthonous microorganisms, effective microorganisms.

Recibido: 16/09/2022 - Aprobado: 17/12/2022

INTRODUCCIÓN

La calidad saludable del agua es esencial para la producción agrícola sostenible, la salud humana y la estabilidad del hábitat ecológico (Samways 2022). La disponibilidad y calidad de los recursos hídricos están explícitamente indicados dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas (Huang *et al.* 2021); por lo tanto, el deterioro de la calidad del agua superficial se ha convertido en un problema ambiental global.

Los metales pesados están considerados dentro de los residuos que representan mayor riesgo para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas, debido a su toxicidad a bajas concentraciones ya que son bioacumulables y no biodegradables. Burakov *et al.* (2018) señalan que la presencia de metales pesados en aguas puede ser de origen natural, donde se incluye la erosión del suelo, actividades volcánicas, erosión de rocas y minerales; como también puede ser de origen antropogénico, el cual comprende el procesamiento de minerales, combustión de combustible, escorrentías, vertederos, actividades agrícolas y actividades industriales (minería, fabricación de placas impresas, acabado de metales y chapado, fabricación de semiconductores, tintes textiles, entre otros).

Debido a la estabilidad, alta solubilidad y actividad de migración de metales pesados en medios acuosos, los efluentes de aguas residuales contaminados con metales no tratados o tratados inadecuadamente causan una variedad de impactos ambientales y de salud cuando se liberan en cuerpos de agua (Akpore *et al.* 2014).

Las medidas de saneamiento han hecho énfasis en la eliminación controlada de agua contaminada, su tratamiento y a mantener alta calidad de agua para consumo (Afzal 2006). Desde la visión clásica de la salud pública se busca evitar, controlar o minimizar la presencia de contaminantes químicos y biológicos para prevenir enfermedades. Sin embargo, las exposiciones ambientales, subagudas y de largo plazo que son más difíciles de detectar y cuantificar pueden darse vía ingesta de agua o consumo de productos obtenidos en ecosistemas acuáticos contaminados.

Desde la perspectiva de salud ambiental, la mayoría de normativas ambientales parten de niveles “aceptables” de contaminación que una vez superados deben

ser minimizados por medio de procesos tecnológicos como los sistemas de tratamiento. Se asume que los ecosistemas son sumideros capaces de absorber, transformar, degradar o atenuar los contaminantes y la fisiología de los organismos adaptable a las consecuencias deletéreas por debajo de los umbrales establecidos de toxicidad (Espinoza 2018).

Muchos metales y metaloides son esenciales para la biota y juegan un papel fundamental en el metabolismo normal de los organismos como por ejemplo Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se y Zn, de los cuales según la concentración en el ambiente pueden tener efecto toxicológico, Cu, Zn y Se. Existen además otros metales no esenciales como Cd, Hg, Pb y Sn, los cuales no tienen función bioquímica conocida y generan alta toxicidad a la mayoría de seres vivos (Díaz-Báez *et al.* 2002).

Los metales pesados son absorbidos por las plantas, entrando en los cuerpos animal y humano a través de las cadenas alimenticias y afectando negativamente su salud y actividad vital (Barakat 2011; Akpor *et al.* 2014; Harvey *et al.* 2015). Debido a la complejidad de valorar todos los productos químicos tóxicos en todas las especies biológicas o genotipos dentro de cada ecosistema, las interacciones entre éstos y con otros factores que modifican el comportamiento de las sustancias químicas en el entorno, no se puede predecir el impacto de la presencia de metales pesados en las comunidades receptoras (Vindimian 2013).

Los metales pesados se pueden eliminar de medios acuosos usando varios métodos convencionales tales como precipitación química, extracción por solvente, filtración por membrana, intercambio iónico, eliminación electroquímica, coagulación, etc. Sin embargo, estas técnicas tienen algunas desventajas tales como eliminación incompleta, requerimientos energéticos elevados, generación de lodos tóxicos, baja eficiencia, condiciones operativas sensibles y altos costos (Eccles 1999; Barakat 2011).

Para superar estos inconvenientes, se han propuesto enfoques destinados a desarrollar métodos más baratos, la mayoría de ellos se basa en el uso de procesos de adsorción y biosorción, debido a su impacto sobre el transporte, la toxicidad y la disponibilidad biológica de metales pesados en medios acuosos, además, son de fácil operación y relativamente económicos (Leung *et al.* 2000; Coelho *et al.* 2014; Santhosh *et al.* 2016).

Las zeolitas están entre los mejores adsorbentes para la eliminación de iones de metales pesados, ya que se componen de minerales de aluminosilicatos hidratados hechos a partir de los restos tetraédricos de alúmina (AlO_4) y sílice (SiO_4) (Choi *et al.* 2016). Las zeolitas tienen buenas propiedades de intercambio iónico, una gran área superficial y un carácter hidrofílico, lo que las hace adecuadas para extraer metales pesados de los efluentes de aguas residuales.

Por otro lado, la eliminación microbiana de iones metálicos de aguas residuales se ha considerado altamente eficiente. Se ha estudiado la biosorción de metales pesados en soluciones acuosas por medio de bacterias como: *Bacillus cereus* (Pan *et al.* 2007), *Escherichia coli* (Souiri *et al.* 2009; Quintelas *et al.* 2009), *Pseudomonas aeruginosa* (Gabr *et al.* 2008; Tuzen *et al.* 2008), entre otras. En estos trabajos, se encontró que la capacidad máxima de adsorción era de aproximadamente 70-123 mg/g (por ejemplo, en el caso de Pb^{+2} y Ni^{+2}), y el proceso de adsorción se describió con éxito mediante los modelos de isothermas Langmuir y Freundlich.

Los biosorbentes de hongos incluyen *Aspergillus niger* (Amini *et al.* 2009; Tsekova *et al.* 2010), *Rhizopus arrhizus* (Aksu y Balibek 2007; Bahadir *et al.* 2007), *Saccharomyces cerevisiae* (Chen y Wang 2008; Cojocar *et al.* 2009). *Lentinus edodes* (Bayramoglu y Arica 2008), entre otros. Hay una serie de trabajos dedicados a la eliminación de metales pesados utilizando la biomasa de *Rhizopus*. Bhainsa y D'Souza (2008) estudiaron la eliminación de Cu^{2+} usando biomasa de *Rhizopusoryzae* tratada con NaOH en un reactor discontinuo. La capacidad máxima de Cu^{+2} de la biomasa viable y pretratada fue de 19.4 y 43.7 mg/g, respectivamente. Los biosorbentes son característicos de fuentes amplias, de bajo costo y adsorción rápida.

En tal sentido, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia en la remoción de metales pesado a partir de tres fuentes de agua con fines de consumo humano provenientes de las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio ubicadas en la parroquia Quiroga, cantón Bolívar, provincia de Manabí, Ecuador, utilizando microorganismos y filtros de zeolitas como estrategias de depuración.

MATERIALES Y METODOS

Ubicación del estudio

El estudio se desarrolló en las comunidades Balsa en Medio, Julián y Severino, ubicadas en la parroquia Quiroga; cantón Bolívar, provincia de Manabí, Ecuador. Estas localidades se encuentran en la microcuenca alta del río Carrizal, comprendida entre las coordenadas 14°15.04'S, 79°52'11.79"W, la cual cubre un área de aproximadamente 1.390 Km². Se encuentra asentada en la provincia de Manabí y limita al norte con las cuencas del Río Briceño y Río Jama al sur con las cuencas del Río Portoviejo y Río Guayas, al este con el océano pacífico, la cuenca del Estero Pajonal y al oeste con la cuenca del Río Guayas (Muñoz *et al.* 2009).

Recolección de muestras

Se tomaron muestras de agua en envases de 5 L provenientes de vertientes, aguas albarradas o tanques y grifos de las viviendas de las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio. La obtención y transporte se realizó teniendo en cuenta las recomendaciones de Awwa (1998). Los ensayos referentes a los tratamientos de remoción de contaminantes de las muestras se realizaron en el Laboratorio de Evaluaciones Ambientales de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí, ubicada en Manabí, Bolívar, Calceta, Provincia de Manabí, República del Ecuador.

Tratamientos realizados al agua muestreada

Producto comercial EM•1® (Microorganismos eficaces)

Para activar la formulación comercial se siguieron las instrucciones indicadas por el proveedor, contenidas en la etiqueta del producto y se utilizaron las dosis recomendadas por el fabricante. Las muestras de agua provenientes de vertientes, albarradas o tanques y grifos de las viviendas de las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio consistieron de 5 L de agua, incubadas con EM•1® en la concentración de 5 mL.L⁻¹ durante 2 h y posteriormente pasadas por filtros constituidos por capas de 5 cm de zeolita de origen cubano y ecuatoriano, según el tratamiento, contenidas en columnas de filtración.

Microorganismos autóctonos

Los microorganismos autóctonos fueron extraídos del mucilago del cacao (*Saccharomices cereviceae*), mucosa del intestino delgado de aves ponedoras (*Bacillus spp*) y de camarón marino (*Lactobacillus spp.*) a través de fermentación. Posteriormente se realizó el coctel utilizando como medio agua destilada y melaza al 5 % para activarlos, se obtuvieron biopreparados para un litro con la concentración de *Lactobacillus spp* $1,8 \times 10^9$ UFC.mL⁻¹ de *Bacillus spp* $1,2 \times 10^9$ UFC.mL⁻¹ y *Sacharomiceae cereviceae* de $4,3 \times 10^8$ UFC.mL⁻¹.

De las muestras de agua provenientes de vertientes, albarradas o tanques y grifos de las viviendas de las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio se tomaron alícuotas de 5 L de agua que fueron incubadas por 2 horas con las dosis de 5, 10 y 15 mL.L⁻¹ de los organismos autóctonos, respectivamente. Finalizado el periodo de incubación, se tomaron muestras para los respectivos análisis físico-químicos.

En los análisis de las muestras de aguas tanto las tratadas con el EM•1® y filtradas en las zeolitas cubana y ecuatoriana de manera independiente, así como también las tratadas con los organismos autóctonos se cuantificaron las concentraciones de los siguientes metales: hierro, manganeso, cobre, plomo (total) cobalto y cromo hexavalente. Las mencionadas determinaciones se realizaron en el Laboratorio de Análisis Químicas de la Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí, ubicada en Manabí, Bolívar, Calceta. Los procedimientos analíticos empleados corresponden a las metodologías APHA, AWWA y WPCF (2012).

Tratamientos evaluados y diseño experimental

Las muestras de agua de las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio, tomadas en la vertiente, del tanque o de los grifos de las casas, recibieron los siguientes tratamientos: 1- Incubada con EM•1® a 5 mL.L⁻¹ y filtrada en zeolita cubana; 2- Incubada con EM•1® a 5 mL.L⁻¹ y filtrada en zeolita ecuatoriana; 3- Incubada con 5 mL.L⁻¹; 4- 10 mL.L⁻¹ y 5- 15 mL.L⁻¹ de microorganismos autóctonos, respectivamente.

Se utilizó el diseño experimental de bloques al azar, con cuatro repeticiones. Previo al análisis de varianza (ANAVA), los valores de las características

determinadas en las muestras de agua fueron examinados por las pruebas de normalidad de Wilk-Shapiro y la de homogeneidad de varianza de Bartlett por el ASSISTAT (Silva y Azevedo 2016), y los análisis de varianza se realizaron con el software InfoStat (Di Renzo *et al.* 2016). Por la naturaleza estructurada de los tratamientos, las comparaciones entre ellos se efectuaron por contrastes ortogonales y para determinar su significancia se empleó la prueba de F a 5 % de probabilidad (Silva-Acuña *et al.* 2000).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es bien conocido que los metales pesados, elementos de alto peso molecular, generan toxicidad y tendencia a bioacumularse en la cadena alimenticia a bajas concentraciones, provocando daños a los animales, plantas y por consiguiente, a la salud humana. Bajo las condiciones de esta investigación, los tenores de los elementos cobalto e hierro obtenidos se mantuvieron dentro de los valores permisibles estipulados en las normas ecuatorianas NTE INEN 1108 (2014) y NTE INEN 2200 (2017) que rigen la calidad del agua potable y del agua purificada envasada, respectivamente.

Sadyrbaeva (2014) señala que el cobalto se usa en baterías de litio y en la galvanoplastia, los compuestos de cobalto se utilizan como catalizadores industriales y dan color azul al vidrio, la cerámica, las pinturas y los barnices. El cobalto también es esencial para muchas criaturas vivas y es un componente de la vitamina B12. El cobalto se usa en muchos procesos industriales, por lo que su recuperación de los efluentes y aguas residuales tiene un valor práctico.

La Figura 1 muestra el comportamiento de las concentraciones de cobalto en las tres fuentes de agua muestreadas en las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio. Luego de la aplicación de los distintos tratamientos, se obtuvieron rangos de variación de 0,10 a 0,15 mg.L⁻¹, con muy pocas variaciones en las diferentes localidades, y sin influencia de las fuentes de agua muestreadas. Resultados similares fueron reportados por Ávila *et al.* (2021) para las aguas superficiales del Río Yamanigüey, con valores máximos de 0.03 mg.L⁻¹ y un promedio general de 0.01 mg.L⁻¹.

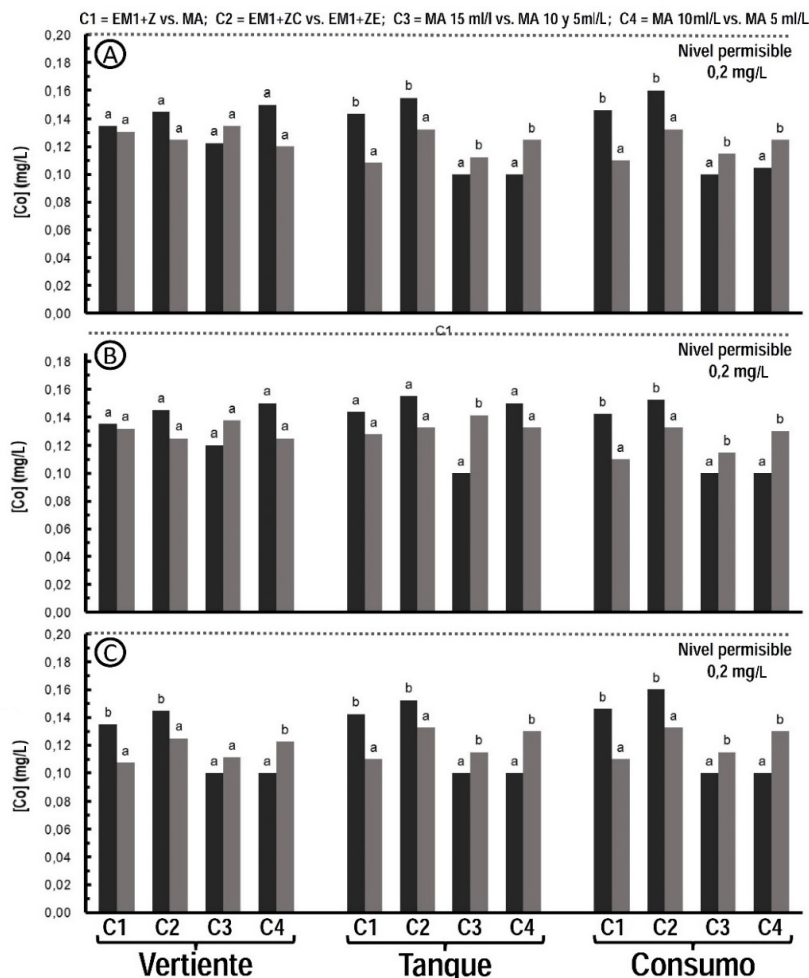


Figura 1. Promedio de contrastes para la variable cobalto en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

A pesar que no se necesita corrección de los tenores de cobalto, la utilización de zeolita ecuatoriana resultó con igual eficiencia que la utilización de microorganismos autóctonos, en sus diferentes dosis y su eficiencia fue más notoria en la localidad de Balsa en Medio, independientemente de la fuente de variación muestreada. Erdem *et al.* (2004) estudiando la adsorción de la zeolita clinoptilolita, predominante en la zeolita cubana, constataron que la adsorción depende de la densidad de carga y del diámetro del ion hidratado, y obtuvieron una secuencia de selectividad en el siguiente orden: $\text{Co}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$.

La concentración de hierro en aguas superficiales tiende a ser menor que en las aguas subterráneas anaerobias, en las cuales puede haber concentraciones altas de hierro ferroso sin que se manifieste alteración alguna del color ni turbidez al bombearla directamente desde un pozo; sin embargo, al entrar en contacto con la atmósfera, el hierro ferroso se oxida a férrico, tiñendo el agua de un color marrón rojizo no deseable. El hierro también potencia la proliferación de bacterias ferruginosas, que obtienen su energía de la oxidación del hierro ferroso a férrico y que, en su actividad, depositan una capa viscosa en las tuberías (OMS 2006).

La Figura 2 resume el comportamiento de los niveles de hierro en las localidades evaluadas a nivel de vertiente, tanque y fuente de consumo. La OMS (2006) señala que tenores de hierro por encima de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, provocan manchas en la ropa lavada y los accesorios de fontanería. Por lo general, no se aprecia ningún sabor en aguas con concentraciones de hierro menores que $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, aunque pueden aparecer turbidez y coloración.

Los tenores de Fe obtenidos fluctuaron entre $0,04$ y $0,26 \text{ mg.L}^{-1}$, muy similar para todas las localidades independientemente de la fuente muestreada; mientras que los tenores de Mn se mantuvieron en un rango de $0,04$ a $0,83 \text{ mg.L}^{-1}$ con orden decreciente de las localidades Severino > Julián > Balsa en Medio.

En el caso de las aguas del Río Yamanigüey, Perú, los niveles promedio de manganeso fueron de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, con fluctuaciones entre $0,00 \text{ mg.L}^{-1}$ – $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ (Ávila *et al.* 2021).

Cuchimaque *et al.* (2016) afirman que la presencia de Fe y Mn en el agua potable causa problemas estéticos, así como de operación y mantenimiento de los sistemas de abastecimiento, ya que se forman precipitados de Fe y Mn que se depositan en el interior de las tuberías y reducen su capacidad, ocasionando pérdidas de presión en la red de conducción.

Por su parte, Ríos *et al.* (2013) estudiando la eficiencia en la remoción de Fe y Mn de aguas naturales por el empleo de zeolita natural (clinoptilolita), similar a la

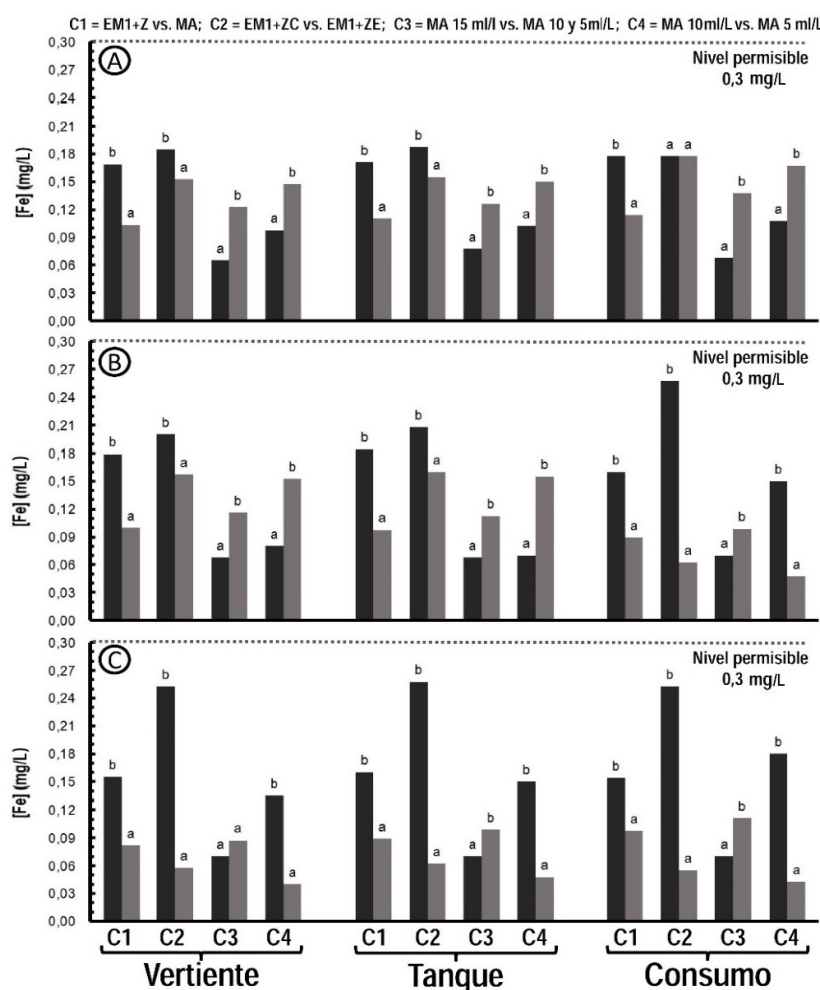


Figura 2. Promedio de contrastes para la variable hierro en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

zeolita cubana utilizada en este trabajo, encontraron una disminución de la remoción con el aumento en la concentración de Fe, especialmente a valores de pH altos (mayores a 7,5), debido a la formación de precipitados de Fe_2O_3 causando aceleración en la saturación del medio.

En el caso del manganeso, el nivel permisible en la normativa ecuatoriana se ubica en $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Los tenores obtenidos en las diferentes fuentes evaluadas mostraron un comportamiento diferencial en función de la localidad. Dichos valores oscilaron entre $0,02$ y $0,85 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 3), en el caso de la localidad de Severino, ninguno de los tratamientos aplicados logró remover los tenores de Mn a los límites permisibles, siendo la aplicación de dosis de 15 mL.L^{-1} de

microorganismos autóctonos el tratamiento que produjo los resultados más aceptables. En la localidad de Julián se obtuvieron niveles inferiores a los de Severino, pero sólo fue posible remover el Mn a los niveles permisibles en la fuente de consumo, donde los tratamientos con EM•1®, zeolita ecuatoriana y zeolita cubana y dosis de 5 mL.L^{-1} de microorganismos autóctonos resultaron ser los mejores. Este comportamiento fue similar en la localidad de Balsa en Medio, en la cual fue posible la corrección de los tenores de manganeso independientemente de la fuente muestreada.

El hierro y el manganeso son aportados naturalmente a las aguas superficiales y subterráneas a partir de las rocas y el suelo, por ello es común que se encuentre en

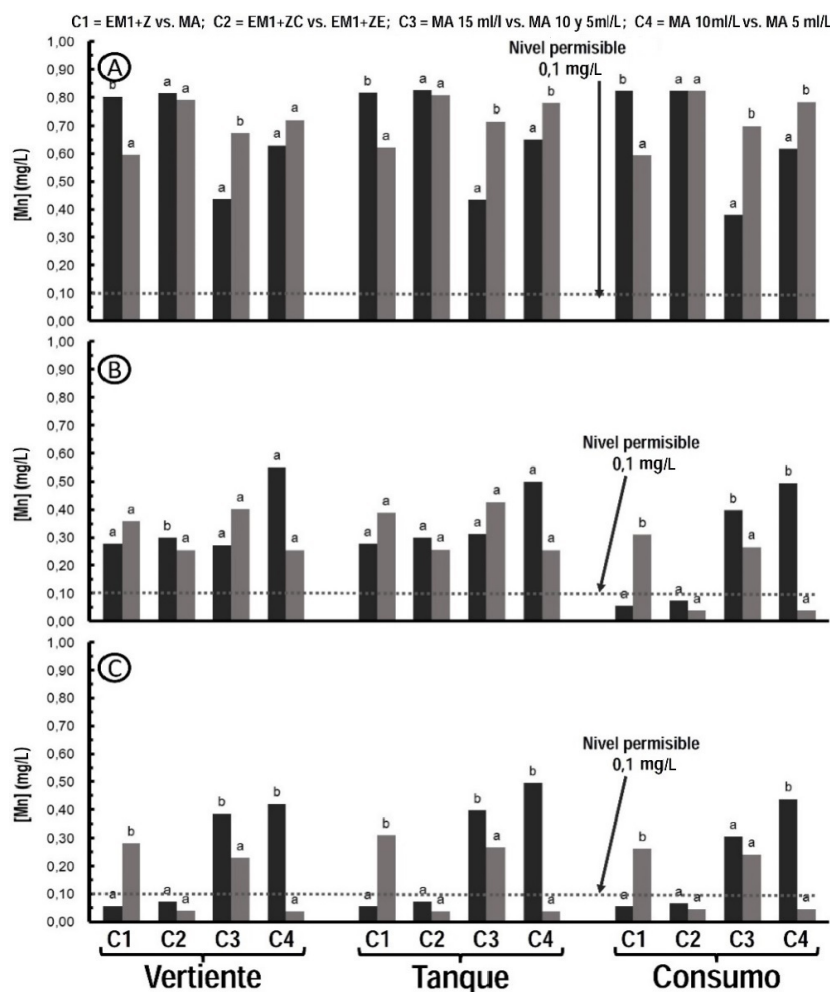


Figura 3. Promedio de contrastes para la variable manganeso en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

fuentes de abastecimiento de sistemas de acueducto. Tradicionalmente, el proceso de adsorción ha sido el más eficiente en control de los metales pesados en el tratamiento de aguas para consumo humano. Holanda *et al.* (2017) señalan que las zeolitas naturales poseen alta capacidad de intercambio catiónico, lo cual le confiere gran afinidad por metales en solución los cuales se incorporan en su estructura cristalina, y representan una alternativa efectiva como medio de filtración para la disminución de Fe y Mn en el agua natural.

Por otro lado, Cuchimaque *et al.* (2016) aseveran que la remoción biológica de Fe y Mn por bacterias oxidantes ha desplazado los tratamientos físico-químicos convencionales, ya que no genera contaminación secundaria, no hay productos derivados químicamente potencialmente peligrosos y sin costos adicionales de química. Adicionalmente, junto a la remoción de Fe y Mn se produjo la remoción de dureza siendo proporcional la remoción de estos metales.

El cobre es un elemento esencial y es necesario para la síntesis de enzimas y para el desarrollo de tejidos y huesos. El cobre (II) es tóxico y cancerígeno cuando se ingiere en grandes cantidades y causa dolor de cabeza, vómitos, náuseas, insuficiencia hepática y renal, problemas respiratorios y dolor abdominal (Ren *et al.* 2008; Hu *et al.* 2013; Lan *et al.* 2013).

La OMS (2006) señala que las concentraciones de Cu suelen ser bajas en muestras de agua superficiales o que se ha dejado correr prolongadamente, mientras que en muestras de agua retenida son más variables y suelen ser considerablemente más altas. Las fuentes principales de exposición al cobre en los países desarrollados son los alimentos y el agua. Su presencia en el agua de consumo puede aumentar la corrosión de accesorios de acero y hierro galvanizados. Cuando la concentración de cobre del agua es mayor que 1 mg.L⁻¹, mancha la ropa lavada y los aparatos sanitarios. A niveles mayores que 5 mg.L⁻¹, el cobre también tiñe el agua y confiere un sabor amargo no deseado.

El cobre se usa ampliamente en centrales eléctricas y en las industrias fotográfica y electrónica, y en consecuencia, se encuentra comúnmente en las aguas residuales; por lo tanto, su disponibilidad en el medio ambiente supera el umbral crítico de riesgo para los seres humanos y los animales, lo que justifica la necesidad de controlar y eliminar una cantidad significativa de cobre del agua (Duan *et al.* 2016).

La Figura 4 muestra el comportamiento de los tenores de cobre en tres fuentes de agua muestreadas en las localidades de Severino, Julián y Balsa en Medio. Los niveles fluctuaron entre 0,02 y 1,78 mg.L⁻¹. Independientemente de la fuente y de la localidad muestreada, todos los tratamientos resultaron eficientes en la remoción de los tenores de cobre a los límites permisibles, a excepción del tratamiento con zeolita cubana. Salazar (2017) señala que proceso de adsorción de los iones cobre en lechos filtrantes de zeolita alcanzó el estado de equilibrio alrededor de los 80 minutos, estableciéndose éste como el tiempo requerido para la obtención de la mayor remoción.

Ávila *et al.* (2021) reportaron que las concentraciones de cobre en las aguas superficiales del Río Yamanigüey en Perú fluctuaron entre 0,00 mg/L – 0,01 mg/L; mientras que, Quirós-Bustos *et al.* (2022), evaluando varios ríos de Costa Rica, detectaron cobre en 92,3 % de los sitios muestreados, aunque el mismo está por debajo de los límites de permisibilidad.

Las bacterias y las cianobacterias eliminan el metal pesado porque la pared celular tiene la capacidad de capturar los metales pesados debido a los grupos con carga negativa dentro de su tejido (Uslu y Tanyol 2006). Existen varios procesos para eliminar metales pesados, como el transporte a través de la membrana celular, la biosorción a las paredes celulares, el atrapamiento en cápsulas extracelulares, la precipitación, la formación de complejos y la oxidación – reducción (Rai *et al.* 1981; Brady *et al.* 1994; Veglio *et al.* 1997). Las bacterias son las más abundantes y versátiles de los microorganismos (Mann, 1990) y las especies de bacterias como *Bacillus sp.*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas cepacia*, *Bacillus subtilis* y *Streptomyces coelicolor* se han utilizado para eliminar el cobre de las aguas residuales (Nakajima 2002; Oztürk *et al.* 2004; Hassan *et al.* 2009). Veneu *et al.* (2013) utilizaron *Streptomyces lumalinharsii* para eliminar el cobre de las aguas residuales y se informó una eliminación del 81 % a un pH óptimo de 5 con el mejor ajuste al modelo de Freundlich.

Particular atención requieren las concentraciones de plomo, cuyos tenores excedieron los niveles permisibles en todas las localidades y en todas las fuentes de agua muestreadas. Los valores fluctuaron entre 0,01 y 1,08 mg.L⁻¹. Ninguno de los tratamientos evaluados logró reducir los niveles dentro de los rangos adecuados. A nivel mundial, entre el 80 y el 85 % de

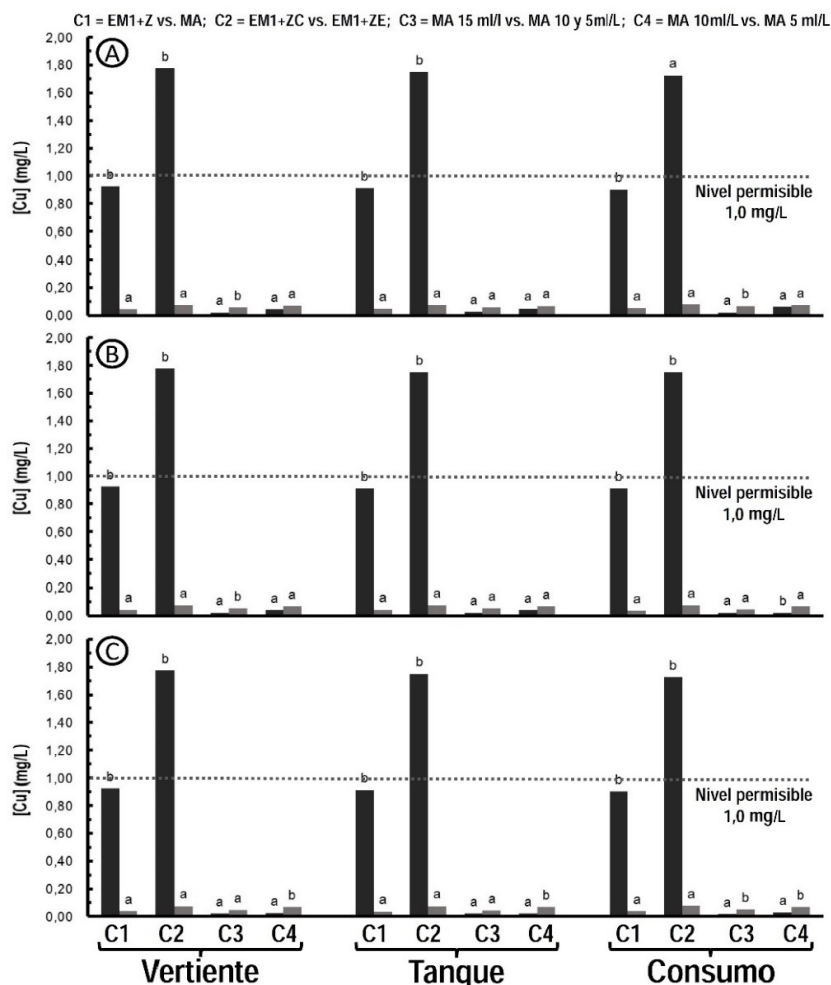


Figura 4. Promedio de contrastes para la variable cobre en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

los niveles de plomo en el ambiente se asocian a las emanaciones de las combustiones de los vehículos impulsados por combustibles que contiene antidetonantes (gasolina, diésel, gas natural).

La Figura 5 muestra el comportamiento de los tratamientos sobre la concentración de Pb. Los mejores resultados se obtuvieron con la aplicación de los microorganismos autóctonos, con eficiencia decreciente en función de las dosis aplicadas. Llama la atención que diferentes investigadores reportan la eficiencia de las zeolitas en la adsorción de Pb (Ramírez 2017; Curi *et al.* 2006; Farajzadeh y Monji 2004), lo cual coincide con estos resultados, pero con una eficiencia inferior al uso de microorganismos.

Paredes (2014) señala que el método más común para la eliminación de plomo procedente de efluentes industriales es la precipitación en forma de hidróxido, añadiendo sosa cáustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino, con adición de sulfato de hierro y de aluminio como coagulantes. También señala tratamientos que utilizan adsorbentes sólidos como arena, sílica, carbón y alúmina, que han resultado eficientes para eliminar plomo de sistemas acuosos.

Bajo las condiciones de esta investigación, la zeolita ecuatoriana resultó más eficiente que la zeolita cubana, resultados que contrastan con los hallazgos de Curi *et al.* (2006) quienes encontraron que la clinoptilolita (predominante en la zeolita cubana) fue más eficiente que la mordenita (predominante

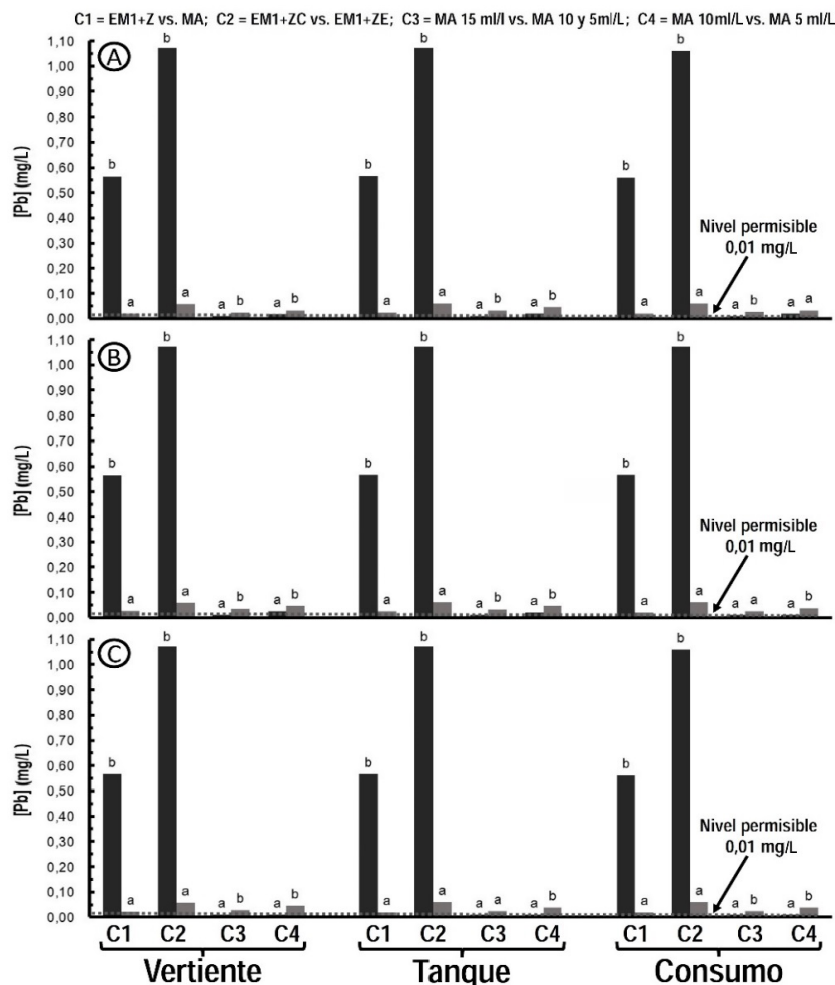


Figura 5. Promedio de contrastes para la variable plomo en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

en la zeolita ecuatoriana) en la remoción de plomo, lo cual estuvo correlacionado con la relación Si/Al de ellas. En tal sentido, Zamzow *et al.* (1990) afirman que la selectividad de clinoptilolita en su forma sódica siguió la siguiente secuencia de afinidad para varios iones de metales pesados: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{6+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$.

Por su parte, Ramírez (2017) demostró que las concentraciones de Pb en el agua del río Pula en Ecuador sobrepasaron los límites establecidos en la normativa nacional e internacional y encontró que los sustratos más eficientes en la remoción de Pb fueron los filtros de zeolita, seguido de tratamientos orgánicos con *Musa paradisiaca*, *Spirodela intermedia* y *Lemna minor*.

Fioravanti (2005) afirma que muchos de los microorganismos naturales presentes en el compost, similares a los que contiene el complejo EM®, son capaces de transformar, de manera parcial o total, sustancias que contienen plomo como la gasolina, aceite, diésel, grasa, PCB's (PolyChlorinated Biphenyls), remanentes de la gasificación de carbón, desechos de refinería, insecticidas, herbicidas, TNT (TriNitroTolueno), entre otras.

En el caso del cromo, se obtuvieron concentraciones que excedieron los límites permisibles para todas las comunidades en todas las fuentes de agua muestreadas. Los tenores variaron entre 0,01 y 0,24 mg.L⁻¹. El Cr es un elemento de origen natural, proveniente del ciclo biogeoquímico, generalmente transportado en los sedimentos, que puede alcanzar niveles

peligrosos debido a actividades antrópicas asociadas a la industria y a la actividad agrícola.

La movilidad del cromo es muy limitada y depende del contenido de arcillas del terreno y, en menor medida, de la presencia de óxido de hierro, Fe_2O_3 , y materia orgánica. El cromo puede adsorberse irreversiblemente a la matriz de suelos, de forma totalmente no disponible para animales o plantas. En medios reductores, como los provocados por la inundación de los terrenos y la descomposición de materia vegetal, el cromo (II) puede formar complejos, lo que aumenta su solubilidad y movilidad (Durán y Jiménez 2012).

García-Peña *et al.* (2022) reportaron que en las muestras de agua superficial del río Tumbes, Perú,

se encontraron concentraciones de metales pesados bajas para el cadmio y el cromo, mientras que el plomo resultó en concentración muy altas.

Los tratamientos aplicados resultaron eficientes en reducir las concentraciones de cromo dentro de los niveles permisibles. Los mejores resultados se obtuvieron con la aplicación de dosis de 10 a 15 mL.L⁻¹ de microorganismos autóctonos eficientes (Figura 6), resultando el tratamiento con zeolita cubana el tratamiento de menor eficiencia, lo cual podría estar asociado a la composición mineralógica y la distribución física de la estructura de poro de los materiales filtrantes.

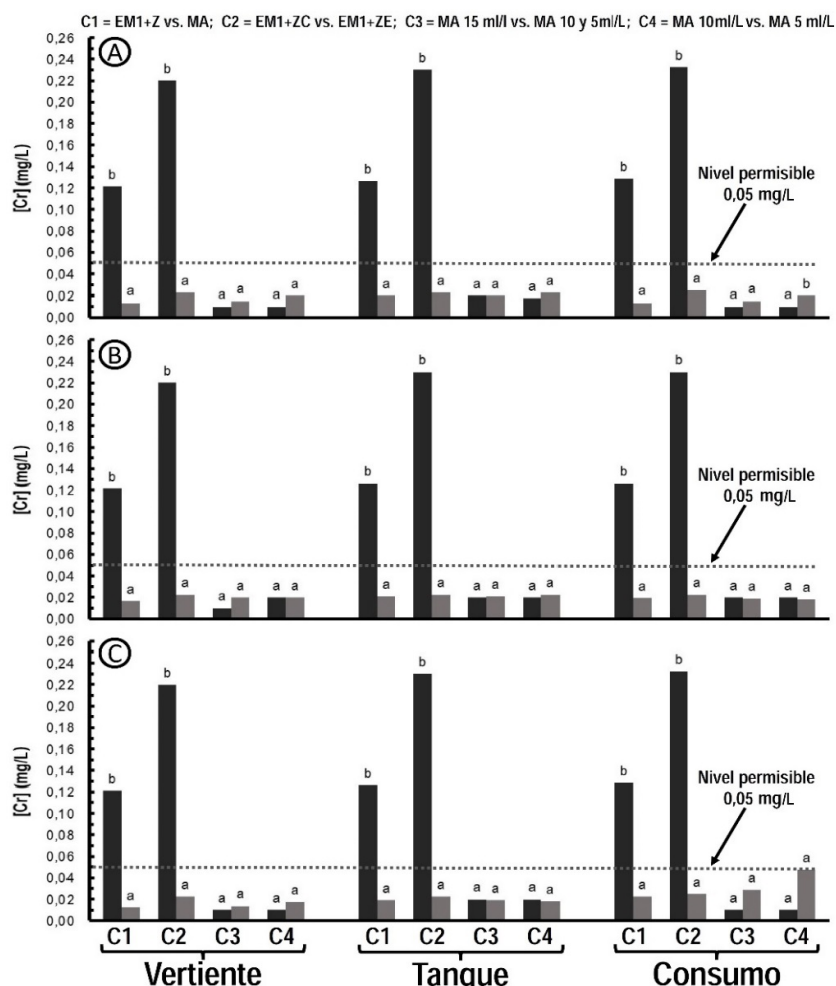


Figura 6. Promedio de contrastes para la variable cromo en cada una de las fuentes muestreadas en las localidades de Severino (A), Julián (B) y Balsa en Medio (C).

Diversos investigadores han incluido a las zeolitas como un componente esencial para el proceso de adsorción y reducción de Cr (VI), debido a sus excelentes propiedades y a su abundancia en el ámbito global (Wang y Peng 2010; Mejía *et al.* 2010; Asgari *et al.* 2013). En los últimos años se han probado distintos tipos de modificación de bajos costos de las zeolitas, que han resultado en incrementos en adsorción y de la concentración de equilibrio del Cr en agua (Guocheng *et al.* 2014).

En cuanto al tratamiento con microorganismos, García *et al.* (2016) encontraron que cepas de *Bacillus* sp. mostraron una alta capacidad para la captación de metales pesados tanto en soluciones simples como en soluciones mixtas, atendiendo el siguiente orden de eficiencia: Cd > Cr > Pb > Mn, indicando que el proceso bioadsorción dependió del pH de la solución y se vio favorecido en tenores de 7 a 10, señalando que la biomasa biológica de podría usarse como material bioadsorbente para la eliminación de las metales pesadas en soluciones acuosas.

Cañizares-Villanueva (2000) afirma que la biomasa microbiana puede ser usada, en su estado “natural” o modificada, para mejorar la eficiencia de bioadsorción, y asegura que la biomasa de *Bacillus* sp., no es selectiva y remueve Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, U y Zn (individuales o en mezcla), en un intervalo de concentraciones muy amplio, alcanzando cargas de metales superiores al 10 % del peso seco, con eficiencia de eliminación de aproximadamente 99 %.

CONCLUSIONES

Los tenores naturales de los elementos Fe y Co se mantuvieron dentro de los valores permisibles estipulados en las normas ecuatorianas, mientras que los tenores de Mn, Cu y Cr necesitan tratamientos de depuración para corregir sus niveles. Ninguno de los tratamientos evaluados ofrece posibilidad de reducir a los niveles permisibles las concentraciones de plomo en las muestras evaluadas.

Independiente de la localidad y de la fuente de agua evaluada, se obtuvo una remoción importante en los tenores de metales pesados cuando se utilizan microorganismos autóctonos en la dosis de 15 mL.L⁻¹ o cuando se emplea la zeolita ecuatoriana como material filtrante combinada con microorganismos eficientes comerciales.

LITERATURA CITADA

- Afzal, B. 2006. Drinking Water and Women's Health. *Journal of Midwifery & Women's Health*. 51 (1): 12 - 18.
- Akpor, OB, Ohiobor, GO; Olaolu, TD. 2014. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effect and remediation. *Adv. Biosci. Bioeng.* 2 (4), 37–43.
- Aksu, Z.; Balibek, E. 2007. Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *J. Hazard. Mater.* 145, 210–220.
- Amini, M; Younesi, H; Bahramifar, N. 2009. Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*. *Colloids Surf., B* 337, 67–73.
- APHA; AWWA; WPCF. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 22th ed. New York, U.S.A: Ed. McGraw Hill.
- Asgari, G; Ramavandi, B; Rasuli, L; Ahmadi, M. 2013. Adsorption from aqueous solution using a surfactant-modified Iranian zeolite: characterization, optimization, and kinetic approach. *Desalination and Water Treatment*, 51: 31-33.
- Ávila, PLD; Rodríguez, MF; Zaldívar, ABR; Noa, PRB. 2021. Evaluación del contenido de metales pesados en las aguas del Río Yamanigüey. *Rev. del Instituto de investigación de la Facultad de minas, metalurgia y ciencias geográficas*, 24(48): 315-321.
- AWWA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Bahadir, T; Bakan, G; Altas, L; Buyukgungor, H. 2007. The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters. *Enzym. Microb. Technol.* 41, 98–102.
- Barakat, MA. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 4, 361–377.
- Bayramoglu, G; Arica, MY. 2008. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chem. Eng. J.* 143, 133–140.

- Bhainsa, KC; D'Souza, SF. 2008. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 99, 3829–3835.
- Brady, D; Stoll, AD; Starke, L; Duncan, JR. 1994. Chemical and enzymatic extraction of heavy metal binding polymers from isolated cell walls of *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering* 44 (3), 297–302.
- Burakov, AE; Galunin, EV; Burakova, IV; Kucherova, AE; Agarwal, S; Tkachev, AG; Gupta, VK. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712.
- Cañizares-Villanueva, R. 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(3): 131–143.
- Chen, C; Wang, JL. 2008. Removal of Pb²⁺, Ag⁺, Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution by brewery's waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 151, 65–70.
- Choi, HJ; Yu, SW; Kim, KH. 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63: 482–489.
- Coelho, GF; Goncalves Jr, AC; Tarley, CRT; Casarin, J; Nacker, H; Francziskowski, MA. 2014. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. *Ecol. Eng.* 73, 514–525.
- Cojocar, C; Diaconu, M; Cretescu, I; Savic, J; Vasic, V. 2009. Biosorption of copper (II) ions from aqueous solutions using dried yeast biomass. *Colloids Surf., A* 335, 181–188.
- Cuchimaque, C; Vargas, LY; Ríos, C. 2013. Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita. *Rev. Fac. de Ingeniería Universidad de Antioquia*, Issue 66, pp. 24–44.
- Curi, A; Granda, W; Lima, H; Sousa, W. 2006. Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información tecnológica*, 17(6): 111–118.
- Díaz-Báez, MC; Sánchez, WA; Dutka, BJ; Ronco, A; Castillo, G; Pica-Granados, Y.; Srivastava, RC. 2002. Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: part 2, ecotoxicological evaluation of drinking water supplies. *Environmental toxicology*, 17(3), 241–249.
- Di Renzo, JA; Casanoves, F; Balzarini, MG; González, L; Tablada, M; Robledo, CW. 2016. InfoStat versión 2016. Grupo InfoStat. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar>
- Durán, M; Jiménez, A. 2012. Evaluación de los impactos ambientales asociados a la contaminación en agua, suelo y sedimento por cromo y zinc, en los municipios de Tabio y Tenjo-Cundinamarca (sub-cuenca del río Chicú). Trabajo de Grado. Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de la Salle. Colombia. 148 p.
- Eccles, H. 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trends Biotechnol.* 17, 462–465.
- Erdem, E; Karapinar, N; Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280(2): 309–314.
- Espinoza, AJ. 2018. El agua, un reto para la salud pública La calidad del agua y las oportunidades para la vigilancia en Salud Ambiental. Trabajo de Grado, Doctora en Salud Pública. Facultad de Medicina. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 194 p.
- Farajzadeh, M; Monji, A. 2004. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation & Purification Technology*. 38: 197–207.
- Fioravanti, N; Vega, C; Okumoto, J. 2005. Eficiencia de los microorganismos eficaces (EM) en la estabilización de lodos sépticos para su uso agrícola. *Revista de la Universidad EARTH. Tierra Tropical*. 1(1): 69–76.
- Gabr, RM; Hassan, SHA; Shoreit, AAM. 2008. Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62 (2), 195–203.

- García-Peña, A; Rimaycuna, J; Herrera, E; Bermejo, L; Cruz, G. 2022. Correlación entre la concentración de metales pesados en el agua de consumo y la concentración de los mismos del agua superficial del río Tumbes, Perú. *Manglar*, 19(2), 137-142.
- García, R; Campos, J; Cruz, JA; Calderón, ME; Raynal, ME; Buitrón, G. 2016. Biosorption of Cd, Cr, Mn, and Pb from aqueous solutions by *Bacillus* sp strains isolated from industrial waste activate sludge. *TIP*, 19(1): 5-14.
- Guocheng, L; Li, Z; Wei-Teh, J; Ackley, C; Fenske, N. 2014. Demarco removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design* 92(2): 384-390.
- Harvey, PJ; Handley, HK; Taylor, MP. 2015. Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 12276-12288.
- Hassan, SH; Kim, SJ; Jung, AY; Joo, JH; Eun Oh, S; Yang, JE. 2009. Biosorptive capacity of Cd(II) and Cu(II) by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of General and Applied Microbiology* 55 (1), 27-34.
- Huang, J; Zhang, Y; Bing, H; Peng, J; Dong, F; Gao, J; Arhonditsis, GB. 2021. Characterizing the river water quality in China: Recent progress and on-going challenges. *Water Research*, 201, 117309.
- Hu, XJ; Liu, YG.; Wang, H; Chen, AW; Zeng, GM; Liu, SM; Guo, YM; Hu, X; Li, TT; Wang, YQ; Zhou, L; Liu, S. H. 2013. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Separation and Purification Technology* 108, 189-195.
- Holanda, J; Mayela, S; Dulce, L; Gil, M; Pérez, A; Gochi-Ponce, Y. 2017. Remoción de plomo en agua a partir de material nanoestructurado, nanotubos de carbono soportados en zeolita natural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 8(2): 21-27.
- Lan, S; Wu, X; Li, L; Li, M; Guo, F; Gan, S. 2013. Synthesis and characterization of hyaluronic acid-supported magnetic microspheres for copper ions removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 425, 42-50.
- Leung, WC; Wong, MF; Chua, H; Lo, W; Leung, CK. 2000. Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* 41 (12): 233-240.
- Mann, H. 1990. Biosorption of heavy metals by bacterial biomass. In: *Biosorption of Heavy Metals* (B. Volesky, ed.). CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 93-137.
- Mejía, Z; Valenzuela, S; Aguayo, S. 2010. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4): 217-227.
- Muñoz, A; Macías, S; García, M. 2009. Caracterización hidrológica del Ecuador. Proyecto INAMHI-MAE-SCN-PRAA-PACC. Quito-Ecuador.
- Nakajima, A. 2002. Electron spin resonance study of copper biosorption by bacteria. *Water Research* 36 (8): 2091-2097.
- NTE INEN 1108, 2014. Agua potable. Requisitos. s.l.: Norma Técnica Ecuatoriana.
- NTE INEN 2200, 2017. Agua purificada envasada. Requisitos, s.l.: Norma Técnica Ecuatoriana.
- OMS. Organización Mundial de la Salud. 2006. Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. 408 p.
- Oztürk, 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* 34 (2): 105-111.
- Pan, JH; Liu, RX; Tang, HX. 2007. Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions. *J. Environ. Sci.* 19, 403-408.
- Paredes, D. 2014. Aplicación de un Aluminosilicato natural (Heulandita) con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) en la remoción de plomo en aguas contaminadas. Trabajo de Grado. Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Perú. 133 p.
- Quintelas, C; Rocha, Z; Silva, B; Fonseca, B; Figueiredo, H; Tavares, T. 2009. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). *Chem. Eng. J.* 152, 110-115.

- Quirós-Bustos, N; Robles-Chaves, D; Caballero-Chavarría, A; Calvo-Brenes, G. 2022. Contenido de metales pesados en varios ríos de Costa Rica. *Revista Tecnología en Marcha*, 35(2): 93 – 104.
- Rai, LC; Gaur, JP; Kumar, HD. 1981. Phycology and heavymetal pollution. *Biological Reviews* 56 (2): 99–151.
- Ramírez, L. 2017. Propuesta de desarrollo de un biofiltro para remoción de plomo en el agua de consumo de los pobladores del recinto Yurima – Daule. Trabajo de Grado. Ingeniero Ambiental. Universidad de Guayaquil, Ecuador. 93 p.
- Ren, Y; Zhang, M; Zhao, D. 2008. Synthesis and properties of magnetic Cu (II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. *Desalination* 228 (1): 135–149.
- Ríos, A; Vargas, F; Cuchimaque, L. 2013. Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 66: 24–44.
- Sadyrbaeva, TZ. 2014. Recovery of cobalt (II) by the hybrid liquid membrane – electrodialysis – electrolysis process. *Electrochimica Acta* 133: 161–168.
- Salazar, M. 2017. Remoción de Cu²⁺ y Ni²⁺ en medio acuoso empleando una zeolita cubana natural. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Universidad Tecnológica de La Habana. 62 p.
- Samways, D. 2022. Population and sustainability: Reviewing the relationship between population growth and environmental change. *The Journal of Population and Sustainability*, 6(1), 15–41.
- Santhosh, C; Velmurugan, V; Jacob, G; Jeong, SK; Grace, AN; Bhatnagar, A. 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137.
- Silva, F; Azevedo, C. 2016. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. *Afr. J. Agric. Res.* 11(39): 3733–3740.
- Silva-Acuña, R; Álvarez, VH; Silva-Acuña, A. 2000. Como comparar correctamente tratamientos de naturaleza cualitativa. *Agron. Trop.* 50(2): 151–155.
- Sogaard, E; Medenwaldt, R; Abraham-Peskir, J. 2000. Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish fresh water plants and microscopic analysis of precipitate morphology. *Water Research*. Vol. 10: 2675–2682.
- Souiri, M; Gammoudi, I; Ouada, H; Mora, L; Jouenne, T; Jaffrezic-Renault, N; Dejous, C; Othmane, A; Duncan, AC. 2009. *Escherichia coli*-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals. *Proc. Chem.* 1: 1027–1030.
- Tsekova, K; Todorova, D; Dencheva, V; Ganeva, S., 2010. Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol.* 101, 1727–1731.
- Tuzen, M; Saygi, KO; Usta, C; Soylak, M. 2008. *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresour. Technol.* 99, 1563–1570.
- Uslu, G; Tanyol, M. 2006. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials* 135 (1), 87–93.
- Veglio, F; Beolchini, F; Gasbarro, A. 1997. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry* 32 (2), 99–105.
- Veneu, DM; Torem, ML; Pino, GA. 2013. Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain. *Minerals Engineering* 48, 44–50.
- Vindimian, E. 2013. Environmental research needs (in ecotoxicology) in relation to public policies. *In Encyclopedia of aquatic ecotoxicology* (Férard, JF; Blaise, C eds.). Springer. Netherlands. p. 437–442.
- Wang, S; Peng, Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 156, pp. 11–24.
- Zamzow, MJ; Eichbaum, BR; Sandgren, KR; Shanks, DE. 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.* 25 (13–15), 1555–1569.