

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**BIOADSORCIÓN DE MERCURIO (II) EN AGUAS RESIDUALES
GENERADOS POR EL CENTRO MINERO INFORMAL DE LUNAR DE ORO,
UBICADO EN EL DISTRITO DE ANANEA CON BIOMASA DE WARAQO**
(Echinópsis maximiliana)

TESIS

PRESENTADA POR:

DELFIN LEÓN HANCCO

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



“Bioadsorción de mercurio (II) en aguas residuales generados por el centro minero informal de Lunar de Oro, ubicado en el distrito de Ananea con Biomasa de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*)”

TESIS PRESENTADA POR:

Delfín León Hanco

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 15 DE DICIEMBRE DE 2017

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE

:

Ing. Mg. HIGINIO ALBERTO ZÚÑIGA SÁNCHEZ

PRIMER MIEMBRO

:

Ing. M.Sc. SALOMÓN TTITO LEÓN

SEGUNDO MIEMBRO

:

Ing. Dr. TEÓFILO DONAIRES FLORES

DIRECTOR / ASESOR

:

Ing. M.Sc. EDITH TELLO PALMA

Área : Tecnología ambiental

Tema : Remoción de metales

Línea : Tecnología ambiental y recursos naturales

DEDICATORIA

A mi padre Nicolás y hermanos (José, Balbina, Asunción, Concepción, Hugo, Virginia, Edhy) por su constante apoyo para mi superación y triunfos en la vida, quienes en el sendero crepuscular de mi existencia me han iluminado con relámpagos de más de mil consejos.

A todos los estudiantes, inspirados y dedicados por un trabajo de investigación con veracidad.

AGRADECIMIENTOS

A la primera casa de estudios, Universidad Nacional del Altiplano, sobre todo a la Facultad de Ingeniería Química, por haberme dado una oportunidad más para poder estudiar y ser un profesional.

Mi sincero agradecimiento a la Ing. M.Sc. Edith Tello Palma por su invaluable colaboración, generosidad, confianza y consejos que me brindó para el proceso de ejecución y culminación de mi trabajo de tesis, también agradecerle por acceder a ser mi director/asesor de tesis.

Al Ing. M.Sc. German Quille Calisaya, por su apoyo y orientación en el proceso de realización de pruebas experimentales.

A todos mis compañeros, amigos y amigas de la facultad de Ingeniería química por su apoyo incondicional.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	10
RESUMEN	11
ABSTRACT	12
I. INTRODUCCIÓN	13
II. REVISIÓN DE LITERATURA	15
2.1 Bioadsorción.....	15
2.1.1 Definición.....	15
2.1.2. Factores que afectan al proceso de bioadsorción.....	18
2.1.2.1 Propiedades del adsorbato	18
2.1.2.2 Influencia del pH.....	19
2.1.2.3 Efecto de la fuerza iónica	20
2.1.2.4 Presencia de otros compuestos.....	20
2.1.2.5 Temperatura	20
2.1.2.6 Tiempo de contacto	20
2.1.2.7 Características del adsorbente	21
2.1.3 Etapas del proceso de bioadsorción	21
2.2 Bioadsorbente.....	22
2.2.1 Definición.....	22
2.2.2 Características del bioadsorbente.....	22
2.3 Biomasa.....	23
2.3.1 Definición.....	23
2.3.2 Modificaciones de la biomasa	23
2.4 Waraqqo (<i>Echinópsis maximiliana</i>)	24
2.4.1 Definición.....	24
2.4.2 Clasificación taxonómica	25
2.5 Mercurio	26
2.5.1 Definición.....	26
2.5.2 Propiedades físico químicas del mercurio	27
2.5.3 Mercurio en ambientes acuáticos.....	27
2.5.4 Metilación del mercurio	30

2.5.5 Toxicidad del mercurio	32
2.5.6 Efectos neurológicos	33
2.6 Agua residual.....	34
2.6.1 Mercurio en la minería artesanal de lunar de Oro	34
2.7 Cinética de adsorción.....	35
2.7.1 Definición.....	35
2.7.2 Modelos cinéticos	36
2.7.2.1 Modelo de pseudo primer orden	37
2.7.2.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	37
2.7.2.3 Modelo de Elovich	38
2.8 Antecedentes	39
III. MATERIALES Y MÉTODOS	41
3.1 Diseño metodológico	41
3.1.1 Tipo y diseño de investigación	41
3.1.2. Población y muestra	42
3.2 Materiales.....	42
3.3 Metodología de investigación	43
3.3.1 Descripción de muestreo	43
3.3.2 Variables.....	43
3.4 Procedimiento del experimento.....	43
3.4.1 Obtención del Bioadsorbente	43
3.4.1.1 Selección, pelado, reducción del tamaño y pesado	43
3.4.1.2 Secado y molienda	43
3.4.1.3 Activación del bioadsorbente.....	44
3.4.1.4 Determinación del pH de bioadsorbente	44
3.4.1.5 Porcentaje de humedad.....	44
3.4.1.6 Densidad aparente	44
3.4.2 Determinación de parámetros óptimos de operación.....	46
3.4.2.1 Parámetro físico químicas	46
3.4.2.2 Proceso de pruebas de remoción de mercurio (II)	46
3.4.2.3 Diseño experimental.....	46
3.4.3 Cinética de adsorción.....	48
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1 Obtención del bioadsorbente.....	49

4.1.1 Determinación del porcentaje de humedad y densidad.....	49
4.1.2 pH del bioadsorbente	49
4.1.3 Descripción del bioadsorbente.....	49
4.1.4 Resultados de análisis químico.....	50
4. 2 Parámetros óptimos de operación.....	52
4.2.1 Pruebas de remoción y porcentaje de iones de Hg (II)	52
4.2.2 Análisis estadístico de parámetros óptimos.....	54
4.2.3 Análisis de STATGRAPHICS.....	56
4.3 Cinética de adsorción de Hg (II)	61
4.3.1 Tiempo de adsorción.....	61
4.3.2 Cinética de adsorción	62
4.3.3 Ajuste de modelos cinéticos	63
V. CONCLUSIÓN.....	67
VI. RECOMENDACIONES	68
VII. REFERENCIAS	69
ANEXOS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bioadsorción de metales pesados	17
Figura 2. Waraqqo (<i>Echinópsis maximiliana</i>)	25
Figura 3. Ciclo Acuático del mercurio	28
Figura 4. Biotransformación del mercurio en los ríos.....	29
Figura 5. Ciclo biogeoquímico del mercurio	31
Figura 6. Modelo toxicocinético del mercurio inorgánico	32
Figura 7. Proceso de bioacumulación.....	33
Figura 8. Diagrama de flujo de obtención del bioadsorbente y remoción de Hg (II)	45
Figura 9. Pruebas de pH con respecto a la remoción Hg (II)	54
Figura 10. Pruebas de remoción con respecto al tiempo	55
Figura 11. Porcentaje de remoción con respecto al tiempo.	56
Figura 12. Diagrama de Pareto Estandarizado (DPE).....	57
Figura 13. Superficie de respuesta estimada.....	59
Figura 14. Tiempo de adsorción	61
Figura 15. Cinética de adsorción de concentración final de Hg con respecto al tiempo.....	62
Figura 16. Ajuste de modelo pseudo primer orden	63
Figura 17. Ajuste de modelo pseudo segundo orden	64
Figura 18. Modelo elovich.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas del proceso de adsorción	18
Tabla 2. Concentración de mercurio en la cadena alimenticia acuática	30
Tabla 3. Combinaciones para la prueba de remoción	41
Tabla 4. Parámetros físico químicas de agua residual.....	46
Tabla 5. Factores y niveles	47
Tabla 6. Porcentaje de humedad y densidad.....	49
Tabla 7. Resultados del pH.....	49
Tabla 8. Picos de vibración y su grupo funcional asociado.....	50
Tabla 9. Obtención del bioadsorbente y adsorbente	51
Tabla 10. Resultados de remoción de Hg (II) con respecto a los variables.....	53
Tabla 11. Efectos estimados para la capacidad de adsorción	56
Tabla 12. Análisis de Varianza	57
Tabla 13. Coeficiente de regresión.....	58
Tabla 14. Resultados Estimados para Capacidad de Adsorción	59
Tabla 15. Comparación de parámetros óptimos de operación.....	60
Tabla 16. Concentración de adsorción según pH y tiempo	61
Tabla 17. Resultados de ajuste de modelos cinéticos.....	65
Tabla 18. Comparación de ajustes de ecuación	66

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ANA	: Autoridad Nacional del Agua
AQ	: Adsorción química
AG	: Agua residual
CE	: Conductividad eléctrica
C_i	: Concentración inicial
C_f	: Concentración final
DPE	: Diagrama de Pareto Estandarizado
EDS	: Espectroscopia de energía dispersada de rayos-X
FTIR	: Espectroscopia Infrarroja
Hg	: Mercurio
LAS	: Laboratorios Analíticos del Sur
MAE	: Error Estadístico Absoluto
mg/L	: Miligramos por litro
%A	: Porcentaje de adsorción
q_t	: Capacidad de adsorción en función a tiempo
q_e	: Capacidad de adsorción en equilibrio
Q	: Capacidad de Adsorción
QLuna	: Quebrada de lunar de oro
SEM	: Microscopía electrónica de barrido
VIF	: Factor de inflación de varianza

RESUMEN

La minería informal del centro poblado de Lunar de Oro, actualmente viene utilizando el mercurio para la recuperación del oro, el cual es un elemento altamente tóxico, generando relaves mineros que son evacuados directamente a las escorrentías y afectando directamente a la cuenca del río Ramis, con diversos metales pesados tales como Hg, Al, Mn, Pb, Zn; los que causan graves daños en los organismos vivos. El objetivo que se plantea en este trabajo es determinar la Bioadsorción de mercurio (II) de las aguas residuales generados por el centro minero informal Lunar de Oro, ubicado en el distrito de Ananea con Biomasa de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*); el presente trabajo se ha realizado en el laboratorio de Control de Calidad de la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la UNA- Puno, a condiciones ambientales de 487 mm de Hg de Presión, altitud de 3821 m.s.n.m. y para el análisis de los resultados, las muestras se enviaron a Laboratorios Analíticos del Sur de la Ciudad de Arequipa. Para la remoción de Hg(II) se trabajó con biomasa de pulpa de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), del cual se preparó un bioadsorbente, para ello se activó la biomasa en dos etapas de hidrólisis, primero con solución de HNO₃ (0,3 N) y posteriormente con la solución alcalina de NaOH (0,9 M); la muestra se tomó de agua residual de la poza de sedimentación artesanal de lunar de oro, este estudio se desarrolló con un peso del material bioadsorbente de 0,4 g en un volumen de 150 mL, con una concentración inicial de 17,125 mg/L de Hg (II), los parámetros óptimos de operación de este proceso fueron pH 12 y tiempo máximo de absorbancia de 120 min., reduciendo a 0,288 mg/L de Hg (II), equivalente a 98,318 % de adsorción; se determinó la capacidad de adsorción, logrando adsorber como máximo 6,314 mg/g Hg (II); para la cinética de adsorción de Hg (II), el mejor modelo que se ajusta es el modelo cinético de pseudo segundo orden con un ajuste de 99,81%, con una velocidad de adsorción de 0,159 mgg⁻¹ min⁻¹.

PALABRAS CLAVES: Bioadsorción, biomasa, remoción, Waraqqo, cinética.

ABSTRACT

Informal mining in Lunar de Oro town, nowadays people are using mercury to recover gold, which is a highly toxic element, generating mine tailings that they are evacuated directly to runoff and affecting Ramis River basin, with various heavy metals such as Hg, Al, Mn, Pb, Zn; those that cause serious damage to living organisms. The objective of this study is determine mercury bioadsorption (II) from wastewater generated by the Lunar de Oro informal mining center, it is located in Ananea district with Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) biomass; this work has been carried out in Quality Control laboratory from Chemical Engineering School UNA-Puno, at environmental conditions of 487 mm pressure Hg, altitude 3821 m.a.s.l. and for analysis of the results all samples were sent to Analytical Laboratories from South in Arequipa city. For removal Hg (II) it worked with Waraqqo's pulp biomass (*Echinopsis maximiliana*), from which a bioadsorbent was prepared, for which this biomass was activated in two stages of hydrolysis, first with HNO₃ solution (0.3 N) and subsequently with alkaline solution of NaOH (0.9 M); this sample was taken from wastewater in Lunar de Oro's artisanal sedimentation pond, this study was developed with a weight of bioadsorbent material 0.4 g in a volume 150 mL, with an initial concentration 17.125 mg/L of Hg (II), the optimal operating parameters about this process were pH 12 and maximum absorbance time 120 minutes, reducing to 0.288 mg/L of Hg (II), it is equivalent to 98.318% adsorption; also it was determined adsorption capacity, achieving a maximum adsorption 6.314 mg/g Hg (II); for adsorption kinetics of Hg (II), the best model that is adjusted is pseudo second order kinetic model with an adjustment 99.81%, with an adsorption speed 0.159 mgg⁻¹ min⁻¹.

KEY WORDS: *Bioadsorption, biomass, removal, Waraqqo, kinetics.*

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el problema de la contaminación de los recursos hídricos, exclusivamente en las cuencas hidrográficas a causa de la actividad minera informal, se vierten los relaves mineros a las escorrentías de los ríos y lagunas, ocasionando y poniendo en riesgo la vida de los animales y la salud de la población y creando alteraciones del medio natural, tal como señala Ramírez, (2008), en la fase de intoxicación, encontramos ya el cuadro de Síndrome digestivo: caracterizado por sabor metálico, mal aliento, náuseas, vómitos y diarrea. Síndrome neurológico: Constituye el cuadro clásico del mercurialismo, antes llamado ‘eretismo mercurial’, en una primera fase, se evidencia por irritabilidad, tristeza, ansiedad, insomnio, sueño agitado, temor, debilidad muscular, pérdida de memoria, excesiva timidez, susceptibilidad emocional, hiperexcitabilidad o depresión producidos por daño en los centros corticales del sistema nervioso central, que puede llevar a encefalitis, condicionante del síndrome psicoorgánico crónico y definitivo, que termina en la demencia del trabajador; El mercurio orgánico es muy dañino para el sistema neurológico, pues al precipitar las proteínas afecta el sistema de transporte microtubular.

Los efluentes industriales son considerados como los principales responsables de la contaminación de aguas superficiales, efluentes como los producidos por refinerías de petróleo, industrias de pulpa y papel, textiles, metalúrgicas, industrias productoras de químicos orgánicos e inorgánicos, de plástico, curtiembres, mineras, de galvanoplastia, entre otras, contienen una gran cantidad de metales pesados (Ahluwalia y Goyal, 2007).

Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que afectan más al medio ambiente son los metales pesados tales como el mercurio, plomo y aluminio, son considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su baja biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos, tal como describe (Vargas, 2009). Los metales pesado, procedentes de los relaves mineros se puede tratar por diferentes métodos, tal es el caso de remoción de mercurio de agua residual de la minería puede realizarse por tratamientos físicos y químicos tales como la precipitación química, extracción por solvente, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción; la adsorción presenta la ventaja de poseer las siguientes características: fácil operación, retención del metal en

presencia de otros cationes y la posibilidad de recuperar el metal, el proceso de adsorción se realiza con diversos materiales, así como de origen vegetal, las arcillas, alúminas y carbones activados. Los biosorbentes son materiales naturales disponibles que se encuentran en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo; algunos bioadsorbente que han sido empleados son: cortezas y hojas de coníferas, cáscaras de arroz, nuez, cacahuete, cáscara de naranja (Muñoz, 2007), pinzones de plátano (Inga, 2012), cáscaras de toronja, algas, hongos, nopal, huesos de aceituna, (Tenorio, 2006).

El proceso de eliminación de algunos metales pesados sobre biomasa, es necesario tener en cuenta que los grupos funcionales presentes en la estructura material pueden favorecer no sólo reacciones de adsorción, sino que también pueden participar en procesos redox con el metal, debido a su capacidad reductora u oxidante, el mercurio es uno de los metales pesados con una importante química redox en disolución, parte de la cual se ha descrito en el apartado de reducción. Esta capacidad del metal para cambiar de estado de oxidación, junto con la presencia de diversos grupos funcionales que provienen del material utilizado como adsorbente, hacen que la eliminación del mercurio sea un proceso complejo que implica mecanismos de adsorción y reducción, simultáneamente (Carro de Diego, 2012).

En el presente trabajo se estudia la bioadsorción de Hg (II) de aguas residuales de relaves mineros (poza de sedimentación) de la minería informal de Lunar de Oro, utilizando como Bioadsorbente la pulpa del Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), y se ha desarrollado nueve pruebas de remoción de aguas residuales; para los cuales primeramente se ha obtenido el Bioadsorbente a partir de biomasa de pulpa de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) mediante dos etapas de activación de hidrólisis ácida y alcalina; y seguidamente se realizó las respectivas pruebas de remoción en pH 10,11 y 12; y tiempo de 15, 37,5 y 60 min, para lo cual se ha planteado como objetivo general: Determinar la Bioadsorción de mercurio en aguas residuales generados por el centro minero informal de Lunar de Oro, ubicado en el distrito de Ananea con Biomasa de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) y como específicos: Obtener el bioadsorbente a partir de Biomasa, determinar los parámetros óptimos de operación (pH y tiempo) que permitan la mayor capacidad adsorción del mercurio y determinar la cinética de adsorción de mercurio.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Bioadsorción

2.1.1 Definición

En primer lugar, se entiende por bioadsorción la técnica de eliminación de compuestos en disolución utilizando diferentes tipos de biomasa muerta que actúa mediante procesos no metabólicos. Este término hace referencia a un tipo de adsorción basado en el uso de una fase sólida, el adsorbente, que puede ser cualquier tipo de biomaterial o biomasa. El prefijo “bio” significa que el adsorbente es de origen biológico, es decir, la superficie de contacto con el contaminante será una matriz biológica (Chojnacka, 2010).

La bioadsorción es un fenómeno físico mediante el cual, el sólido se adhiere a la superficie de materiales orgánicos vivos o inertes, este proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del bioadsorbente. Es una tecnología alternativa, eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en efluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos procedentes de procesos industriales o agrícolas, entre estos, la biomasa lignocelulósica, la cual es el conjunto de materia vegetal compuesta de lignina en un 25%, hemicelulosa en un 25%, celulosa en un 35% y un 15% de otros compuestos. La lignocelulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas, su porcentaje y composición varía respecto a la especie de las mismas (Cuervo et al., 2009).

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Babel y Kumiawan, 2003). La adsorción es un método efectivo de eliminación con bajos niveles de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción (Quintelas y Tavares, 2001).

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeño que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más frecuentemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea

selectivo (Treybal, 1980); (Martínez y Rus, 2004).

La adsorción física, o adsorción de “Van der Waals”, fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida (Treybal, 1980). La molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface; la adsorción física, en general predomina a temperatura baja, el adsorbato no está adherido fuertemente al adsorbente como en la adsorción química (Weber, 1979).

Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación (Smith, 1991), sin embargo (Gonzales, 2001) indica que dicha energía puede adsorberse en forma de vibración de la red y posteriormente disiparse como energía térmica. La molécula que rebota una y otra vez en la superficie pierde gradualmente su energía térmica y termina acomodándose Adsorción química.

La adsorción química (AQ), quimisorción o adsorción activa, es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida (Treybal, 1980). Este tipo de adsorción es específico e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física (Smith, 1991). La adsorción química se caracteriza por una compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato que da por resultado la liberación de una cantidad de calor, a causa de la compartición de electrones con la superficie, los materiales químicamente adsorbidos se restringen a la formación de una monocapa (Hinnes y Maddox, 1987).

Según (Hinnes y Maddox, 1987), la principal diferencia entre adsorción física y la de tipo químico es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie del adsorbente. Para (Gonzales, 2001), la diferencia de la adsorción química es la distancia adsorbente-adsorbato es mucho más pequeña que en la adsorción física.

La bioadsorción es un proceso físico-químico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. Este método poco convencional busca principalmente la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes del sector industrial,

usando como sorbente diferentes materiales de origen biológico (vivo o muerto), tales como: algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas, productos agrícolas y algunos tipos de biopolímeros. Estos materiales son de bajo costo y se encuentran en gran abundancia en la naturaleza, además, su transformación a biosorbente no es un proceso costoso (Cañizares, 2000).

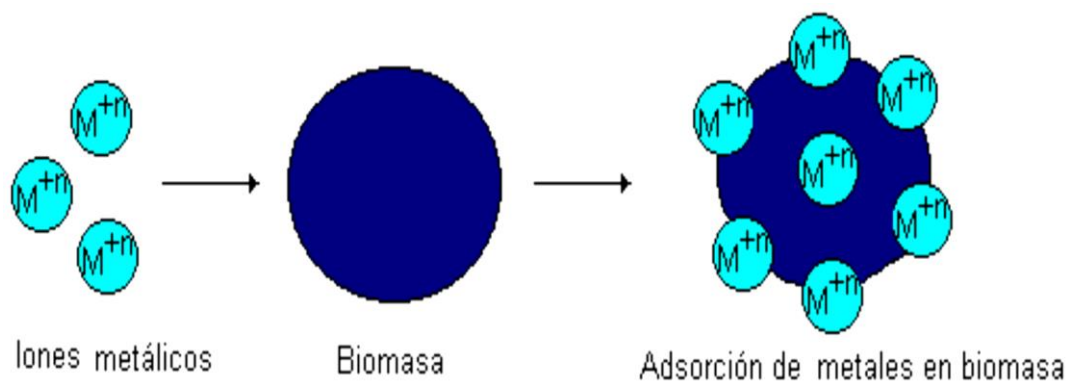


Figura 1. Bioadsorción de metales pesados

Fuente: Cañizares, 2000)

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos (Gautam, et al, 2014).

Adsorción de mercurio con madera de Papaya, según Basha et al., (2009), evaluaron la adsorción de Hg (II) en solución acuosa en condiciones variables de tiempo de contacto, concentración de ion metálico, dosis adsorbente y pH. Los resultados indican que el equilibrio de adsorción se estableció en aproximadamente 120 min. La adsorción de Hg (II) fue estrictamente dependiente del pH, y la eliminación máxima de 70.8 mg/g se observó a pH 6,5.

Remoción de mercurio utilizando corteza de eucalipto según Tejada C. (2012), en su estudio ha propuesto utilización de la corteza de eucalipto (*Eucalyptus camaldulensis*) como un bioadsorbente para la eliminación de Hg (II) en soluciones acuosas. Las

variables de funcionamiento estudiadas fueron dosificación de adsorbente, fuerza iónica, velocidad de agitación, temperatura, pH de la solución, tiempo de contacto, y concentración inicial del metal. Los experimentos indicaron que la capacidad de adsorción era dependiente de las variables de operación y el proceso era fuertemente dependiente del pH.

Según Reyes et al. (2006). Las principales ventajas y desventajas del proceso de adsorción se detallan en la tabla 1:

Tabla 1. Ventajas y desventajas del proceso de adsorción

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Es altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal. • Es fácil de operar. • Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes. • La recuperación de metales pesados es posible. • El adsorbente puede ser regenerado. 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos. • La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH. • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.

Fuente: Reyes et al. (2006)

Según Ramírez, et al. (2013) sostiene que entre las ventajas que presenta la bioadsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene: bajo costo, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, no se requieren nutrientes adicionales, regeneración de los biosorbentes, y posibilidad de recuperación de metales. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método de re-moción de metales pesados, se encuentra aún en su etapa de investigación y no se le ha transferido conocimiento tecnológico, por esta razón en la actualidad no ha sido implementado a nivel industrial.

2.1.2. Factores que afectan al proceso de bioadsorción

2.1.2.1 Propiedades del adsorbato

Para iones metálicos, se tiene en cuenta la naturaleza de los mismos de acuerdo con la escala de dureza. Los iones duros (como Cr^{3+} o Al^{3+}) tienen preferencia por ligandos o grupos funcionales que contienen oxígeno (OH^- , $\text{C}=\text{O}$, $\text{R}-\text{COO}^-$) y darán lugar a

interacciones de tipo electrostático, mientras que los metales blandos (como Ag^+ o Hg^{2+}) se asocian principalmente con grupos que contienen nitrógeno o sulfuro a través de interacciones covalentes o de coordinación (Raize, O. et al., 2004).

Otro parámetro importante para los estudios de adsorción es el tamaño de los iones o moléculas del compuesto que se adsorbe, especialmente en el caso de compuestos orgánicos. El tamaño de la molécula puede afectar a la capacidad de enlace en los sitios de adsorción, la difusión intrapartícula, así como a la velocidad del proceso global. Asimismo, la concentración del adsorbato es fundamental a la hora de diseñar un proceso de adsorción y de interpretar los resultados que de él se derivan.

2.1.2.2 Influencia del pH

El pH, es uno de los factores clave en el proceso de adsorción. Describir el efecto del pH requiere entender la química en disolución. Existen tres maneras básicas en las que este parámetro influye en la capacidad de adsorción: el estado de los sitios activos de la biomasa varía con el pH del medio, haciéndolos más o menos disponibles para el enlace con los compuestos en disolución; valores de pH extremos pueden dañar la estructura del material y es fundamental la especiación y solubilidad del metal en disolución que son factores que dependen directamente del pH (Chojnacka, K., 2010).

Entre los grupos funcionales más comunes en los adsorbentes naturales se encuentran grupos como el hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, etc. Un cambio en el pH de la disolución cambia el estado de estos grupos y modifica la interacción con los contaminantes. Así, a pH bajos la superficie del material puede cargarse positivamente inhibiendo la aproximación de los cationes metálicos u otros contaminantes cargados positivamente; por el contrario, valores de pH muy altos suelen dar problemas de precipitación del metal. Por lo tanto, de forma general, pHs entre 4-7 suelen ser los óptimos para llevar a cabo el proceso de adsorción, especialmente con cationes metálicos, en ese intervalo la desprotonación de los grupos funcionales favorece la atracción de las especies con carga positiva; mientras que la adsorción de aniones suele ser más favorable a pH bajos (Liu, Y. and Wang, J., 2009; Volesky, B., 2003; Wase, J. and Forster, C. F., 1997).

Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad

de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente (Schiewer, 1996).

2.1.2.3 Efecto de la fuerza iónica

Es uno de los factores más importantes en el proceso de adsorción, junto con el pH, generalmente la eliminación del metal aumenta al disminuir la fuerza iónica, debido a la competición por los sitios de enlace entre los iones metálicos e iones de las sales presentes en el medio que regulan la fuerza iónica. Iones como Na^+ o Mg^{2+} incrementan la fuerza iónica de la disolución y hace que la adsorción del metal disminuya. Este efecto se explica porque estos iones (típicamente iones duros) pueden competir con el metal por los sitios de enlace a través de procesos electrostáticos (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

2.1.2.4 Presencia de otros compuestos

Generalmente, un agua residual no contiene únicamente un compuesto químico, sino que se compone de diferentes aniones o cationes metálicos, sustancias orgánicas, etc. Por lo tanto, se hace necesario realizar un estudio de eliminación teniendo en cuenta la presencia de varios compuestos en disolución (Liu, Y. and Wang, J., 2009).

2.1.2.5 Temperatura

Este parámetro puede afectar directamente a la interacción entre soluto y adsorbente, si bien en un rango limitado de temperaturas la adsorción puede mantenerse constante. Este hecho indica que, en parte, la eliminación de un compuesto determinado puede estar regida por un mecanismo de intercambio iónico, ya que este proceso no se ve afectado por la temperatura (Liu and Wang, 2009; Wase and Forster, 1997).

2.1.2.6 Tiempo de contacto

En todo estudio de bioadsorción es necesario conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el material. Este tiempo necesario para que se complete el proceso de adsorción es determinante para desarrollar los demás estudios y optimizar el proceso, además del interés que tiene en sí mismo el conocimiento de la cinética del proceso de eliminación.

El tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis de adsorbente. Habitualmente, los procesos de adsorción metal o compuesto orgánico/biomasa tienen tiempos cortos, llegándose al equilibrio en unas pocas horas (Carro et al., 2009; Herrero et al., 2005; Rubín et al., 2006) e incluso minutos (Herrero et al., 2008; Lodeiro et al., 2006).

2.1.2.7 Características del adsorbente

Uno de los factores clave en los procesos de adsorción son las características físicas y químicas del propio adsorbente. Por un lado, el tipo y cantidad de grupos funcionales que presenta en su estructura, la disponibilidad de los mismos, el estado químico en el que se encuentran y la afinidad entre el sitio y el metal (Volesky, B., 2003).

2.1.3 Etapas del proceso de bioadsorción

Según Carro de Diego (2012), es relativamente sencillo obtener datos experimentales a escala de laboratorio para analizar un proceso de adsorción utilizando un material determinado. Sin embargo, como se ha detallado previamente, los parámetros que influyen en el proceso deben de ser cuidadosamente controlados. Así, podemos decir que un estudio completo de bioadsorción se compone de los siguientes procesos:

- Muestreo de materiales inicial que permita seleccionar aquellos que presenten mejores eficacias de eliminación del contaminante.
- Caracterización de los materiales utilizados. Determinación de los principales grupos funcionales presentes en su estructura y su posible implicación en el proceso de eliminación del metal o compuesto orgánico.
- Estudio y control de los parámetros físico-químicos que intervienen en el proceso:
 - ❖ El tiempo de equilibrio: estudios cinéticos y empleo de modelos que ajusten los resultados y permitan interpretar de forma clara los datos experimentales.
 - ❖ pH del medio. Se selecciona el pH al cual la eliminación es óptima.
 - ❖ Fuerza iónica. Se estudia la influencia que la salinidad de la disolución tiene sobre la eliminación del compuesto.
 - ❖ Temperatura y concentración. Estudio del equilibrio y modelización a través de las isothermas de adsorción.
- Competición con otras especies en el medio; metales pesados o compuestos orgánicos.
- Estudio del proceso en continuo.

- Desorción y regeneración del material utilizado.
- Modificaciones e inmovilizaciones de la biomasa que mejoren el proceso, tanto desde el punto de vista de la mejora de la estabilidad mecánica del material como para obtener mayores capacidades de adsorción.

2.2 Bioadsorbente

2.2.1 Definición

Los bioadsorbente son materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomasa residuales, productos agroindustriales o algunos biopolímeros, estos deben ser capaces de adsorber directamente el metal de forma iónica de la solución. Los biomateriales son sometidos a tratamientos fisicoquímicos sencillos y de bajo costo; con el fin de mejorar su capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución (Muñoz, 2017).

Se ha comprobado que la capacidad para la eliminación de contaminantes de los biomateriales se relaciona con la gran variedad de grupos funcionales presentes en su estructura. La composición de estos grupos no varía significativamente entre especies diferentes de la misma familia (Farooq et al., 2010 y Gadd 2009). Entre los materiales más utilizados en procesos de adsorción se encuentran las algas, lignina, materiales con taninos, quitosano y quitina, xantato, zeolitas, musgo, madera, hojas de árbol, hongos, etc. (Agarwal et al., 2010).

2.2.2 Características del bioadsorbente

Según Callata (2013), en su trabajo de investigación de Bioadsorción de Ion Pb (II) con biomasa Muerta de pseudomonas, referente a las características de los diferentes sólidos biosorbentes se han podido identificar numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de retención de metales. Entre estos grupos funcionales se pueden citar los siguientes: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhídrico, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato y fosfodiéster. Para que un determinado grupo funcional tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, deben tener en cuenta los siguientes factores:

- ❖ Cantidad de ligandos en el material biosorbente.

- ❖ Accesibilidad al ligando.
- ❖ Estado químico del ligando, es decir, disponibilidad.
- ❖ Afinidad entre el ligando y el metal, es decir, fuerza de unión.

Para la unión covalente de un metal con un ligando, hay que tener en cuenta si éste está ocupado, la fuerza de enlace y su concentración, comparada con la del metal que ya ocupa el ligando de unión. Para uniones de metal de tipo electrostático, un ligando sólo está disponible si es ionizado.

La mayoría de los grupos activos de enlace implicados en la biosorción son ácidos, esto es, son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan. Por tanto, cuando el pH de la solución sobrepasa su pK_a los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión. Por el contrario, los grupos básicos como los grupo amina, imina emimidazol, son neutros cuando se desprotonan y se cargan positivamente cuando se protonan. Por lo tanto, atraerán aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen (Lara, 2008).

2.3 Biomasa

2.3.1 Definición

Es el resultado de transformación que sufre la materia orgánica de origen animal o vegetal, por medio de este proceso, que puede hacerse en forma natural o artificial, se generan subproductos que no tienen valor para la cadena nutritiva o no sirven para la fabricación de productos de mercado pero pueden utilizarse como bioadsorbente y combustible (Flores, 1982).

2.3.2 Modificaciones de la biomasa

La biomasa que no se somete a ningún pretratamiento ni modificación, generalmente es mecánicamente inestable, por lo que se dificulta su utilización en procesos de bioadsorción, principalmente en columna. Debido a esto, el principal objetivo de las modificaciones del material es mejorar la estabilidad y las propiedades mecánicas, así como disminuir las pérdidas de masa durante el proceso de adsorción, obteniendo un material más adecuado para su aplicación en sistemas a gran escala. Los procesos de pretratamiento y de modificación no están claramente diferenciados, se puede asumir que un

pre tratamiento con un ácido es de bajo coste mientras que una modificación química de la biomasa implica un proceso relativamente más caro (Volesky, B., 2003). Es importante tener en cuenta esta diferencia a la hora de aplicarlos y saber si la capacidad de adsorción de contaminantes registrada tras llevar a cabo estos procesos compensa los costes adicionales de la técnica, frente a la utilización de la biomasa nativa.

Los tratamientos físicos de la biomasa incluyen calentamiento, ebullición, congelación, descongelación, secado o liofilización. Mientras que los tratamientos químicos son variados y abarcan desde la protonación de los grupos funcionales con ácidos fuertes (HCl, HNO₃), hasta el lavado con disolventes orgánicos que favorezcan la eliminación de la fase lipídica del material (etanol, metanol, acetona), las reacciones de entrecruzamiento (cross-linking) o reacciones específicas controladas que incorporan un grupo funcional para eliminación selectiva de un determinado contaminante (ej. eliminación de mercurio mediante materiales modificados con tiourea (Zhou et al., 2009).

Los iones fuertes tienen un poder de polarización débil y retienen sus electrones fuertemente. Mientras que los iones débiles participan más en uniones covalentes, donde la energía libre es mayormente entálpica. Los iones fuertes, tales como Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, pueden formar uniones estables con F- y con ligandos que contienen oxígeno como OH, CO₃²⁻, RCOO- y C=O. Por el contrario, los iones débiles, por ejemplo metales tales como, Hg²⁺ y Pb²⁺ pueden formar uniones fuertes con grupos que contienen átomos de nitrógeno y azufre como CN-, R-S-, -SH-, NH₂ (Plaza, 2012).

Por lo tanto se considera Biomasa, a un grupo de productos energéticos y materia que se origina a partir de materia orgánica, por formación biológica, es decir, se pueden obtener a partir de diferente materia orgánica.

2.4 Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*)

2.4.1 Definición

Navarro (1996), define Echinópsis como nombre genérico que deriva de echinos, "erizo o erizo de mar", y ophis, "apariencia", en referencia a la cubierta densa de espinas que algunas de estas plantas presentan. Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*), suele formar pequeños cojines. Los tallos son cilíndricos, esféricos verdes o cortos brotes que alcanzan

5 cm de diámetro y una altura de hasta 20 centímetros. Tiene de 12 a 20 rectas costillas presentes, que son muescas y tubérculos. En ellas se encuentran las areolas que son blanquecinas y hasta 2 cm de distancia de las que surgen de 11 a 56 espinas que pueden faltar en raras ocasiones, son muy variables. No se pueden diferenciar las espinas centrales de las radiales, por lo general. Las espinas son curvas, irregulares son de color marrón amarillento y de 3 a 5 cm de largo. Las flores son en forma de embudo y aparecen en el lado de los tallos en los brotes superiores, son de color rojo con una garganta de color naranja-amarillo o de color púrpura a veces amarillo o rosa. Las flores miden de 4 a 10 cm de largo y tienen precisamente ese diámetro. Los frutos son rojizo verdes y son peludos y alcanzan un diámetro de hasta 1,2 cm (Navarro, 1996).



Figura 2. Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*)

2.4.2 Clasificación taxonómica

Heyder et al (1846), publicada en una revista ilustrada de la descripción de la botánica, describió la siguiente clasificación taxonómica del Waraqqo:

Reino: Plantae
Subreino: Tracheobionta
División: Magnoliophyta
Clase: Magnoliopsida
Subclase: Caryophyllidae
Orden: Caryophyllales
Familia: Cactaceae
Subfamilia: Cactoideae
Tribu: Trichocereae
Género: Echinopsis
Especie: *Echinopsis maximiliana*

2.5 Mercurio

2.5.1 Definición

A temperatura ambiente, el mercurio es un líquido brillante, denso, de color blanco plateado. Es ligeramente volátil a temperatura ambiente, y se solidifica a una presión de 7 640 atmósferas (5 800 00 mm Hg). Se disuelve en ácido nítrico y en ácido sulfúrico concentrados, pero es resistente a los álcalis. Tiene punto de fusión de $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto de ebullición de $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una densidad relativa de 13,5. Su masa atómica es 200,59 (Kirk y Othmer, 1967).

El mercurio en el medio acuático existe esencialmente en tres formas: mercurio elemental, Hg^0 ; mercurio inorgánico, como ion divalente Hg^{2+} , que puede aparecer hidratado o complejoado con cloruro, sulfuro, hidróxido o con materia orgánica disuelta (Leopold et al., 2010 y Wang et al., 2004).

Según Galváo y Corey (1987), compuestos inorgánicos de mercurio más comunes en la corteza terrestre se presentan como:

- ❖ Hg_2Cl_2 cloruro mercurioso
- ❖ HgCl_2 cloruro mercúrico
- ❖ HgO óxido mercúrico
- ❖ HgS sulfuro mercúrico (cinabrio)
- ❖ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nitrato de mercurio
- ❖ HgSO_4 sulfato de mercurio
- ❖ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ perclorato de mercurio
- ❖ $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ cianato de mercurio (fulminato)
- ❖ $\text{Hg}(\text{OH})_2$ hidróxido de mercurio (II)

El mercurio también forma compuestos organometálicos. Estos se encuentran caracterizados por la unión del mercurio a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo: RHgX y RHgR' , en donde R y R' representan el sustituyente orgánico o cadenas de carbonos de longitud variable. Cabe destacar que el enlace carbono-mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni ácidos débiles o bases. La estabilidad no se debe a la fuerza del enlace carbono-mercurio sino a la poca afinidad del mercurio por el oxígeno (OPS 1978).

2.5.2 Propiedades físico químicas del mercurio

El mercurio metálico es algo volátil. Una atmósfera saturada de vapor de mercurio contiene aproximadamente 18 mg Hg/m^3 a 24°C . El vapor de mercurio es insoluble en agua. Sin embargo, a temperatura ambiente su solubilidad es aproximadamente 60 mg Hg/L . Su solubilidad en lípidos está en el orden de $5 - 50 \text{ mg/L}$. En presencia del oxígeno, el mercurio metálico se oxida rápidamente a la forma iónica. Las sales mercuríicas, como los haluros, sulfatos, y nitratos, son solubles en agua. En soluciones acuosas, se establece un equilibrio entre Hg^0 , Hg^+ (mercurioso) y Hg^{+2} (mercúrico). El ion mercúrico Hg^{+2} puede formar varios complejos estables con las moléculas biológicas importantes, tales como grupos sulfhídricos. El mercurio mercurioso es algo inestable en presencia de moléculas biológicas. En presencia de grupos sulfhídricos, experimenta la desproporción de un átomo de mercurio metálico y un ion de mercurio mercúrico. Los compuestos alquilmercúrico de cadena forman las sales con los halógenos, que son altamente volátiles en la temperatura ambiente, dando por resultado concentraciones altamente venenosas en el aire cuando ocurre la saturación (Nordbeg et al., 2007).

Además de las sales inorgánicas, como cloruros, nitratos y sulfatos, el mercurio (II) origina una clase importante de compuestos organometálicos que se caracterizan por el enlace del elemento a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo RHgX y RHgR' donde R y R' representan el componente orgánico. Los compuestos más numerosos son los del tipo RHgX en los que X puede ser cualquier anión. El enlace C-Hg es químicamente estable. No se rompe en agua, ni por acción de ácidos o bases libres. Esta estabilidad no se debe a una gran potencia del enlace (solo de $15-20 \text{ cal/mol}$) sino a la bajísima afinidad del mercurio por el oxígeno (Español, 2001).

2.5.3 Mercurio en ambientes acuáticos

En ambientes acuáticos el mercurio, suele encontrarse en forma de Hg^{2+} , que se adsorbe fácilmente a las partículas, lo que favorece su metabolización por los microorganismos. La metilación del mercurio es la principal reacción que, para minimizar sus efectos tóxicos, llevan a cabo un importante número de bacterias, fundamentalmente del grupo de las reductoras de sulfato, en las condiciones anóxicas de los fondos y sedimentos marinos (Castillo et al., 2005).

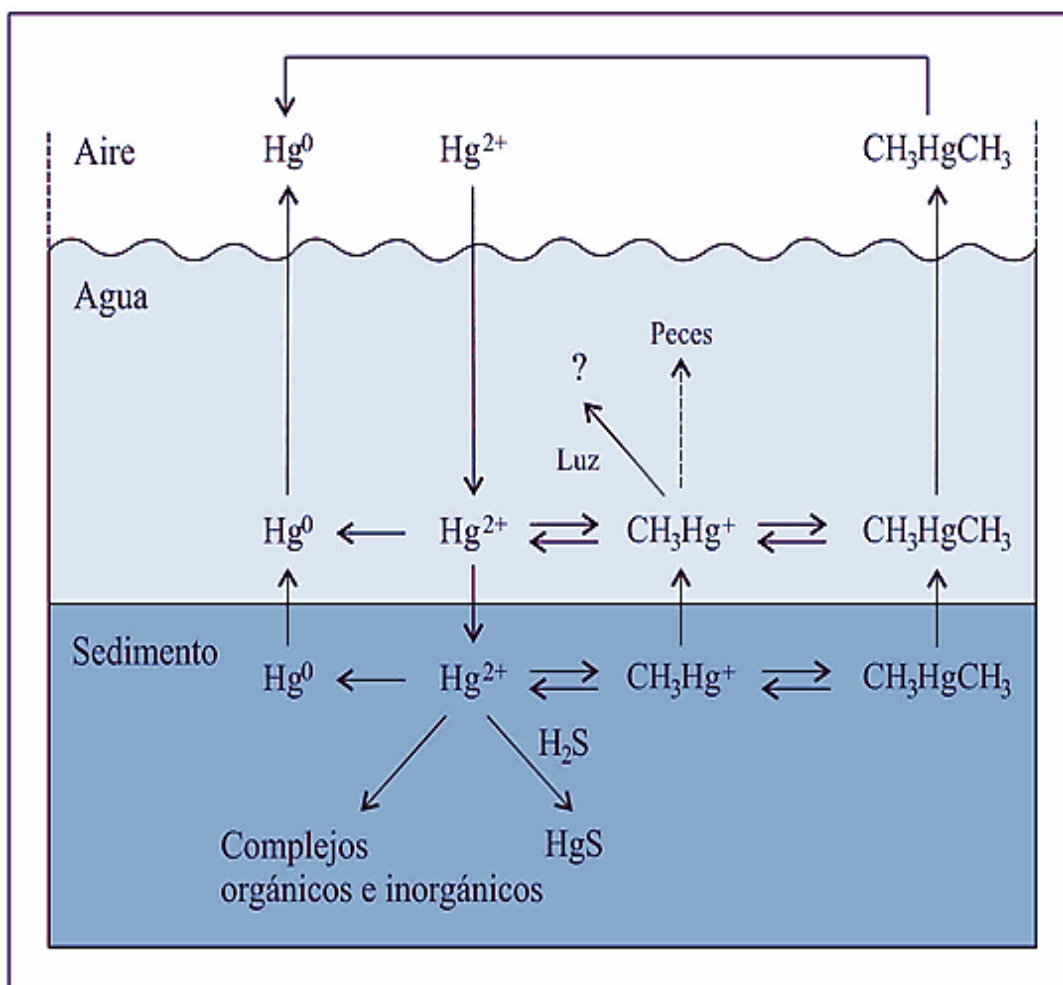


Figura 3. Ciclo Acuático del mercurio

Fuente: Castillo et al., (2005)

El ciclo acuático de biotransformación merece un tratamiento más amplio, que la especie predominante es la de Hg^{2+} , muy soluble, y que puede ser bioacumulado directamente por los peces, o seguir un proceso de biotransformación, realizado por microorganismos acuáticos, dando lugar a dos especies orgánicas, el dimetilmercurio volátil, que se recicla a la atmósfera y el metilmercurio, que se bioacumula en los peces, y por tanto es incorporado a las cadenas tróficas. A su vez, el metilmercurio formado puede transformarse en Hg_2^{2+} el cual se oxida a Hg^{2+} , siguiendo su ciclo de biotransformación, o en Hg metal, que se deposita en forma de sedimentos (Doadrio V., 2004).

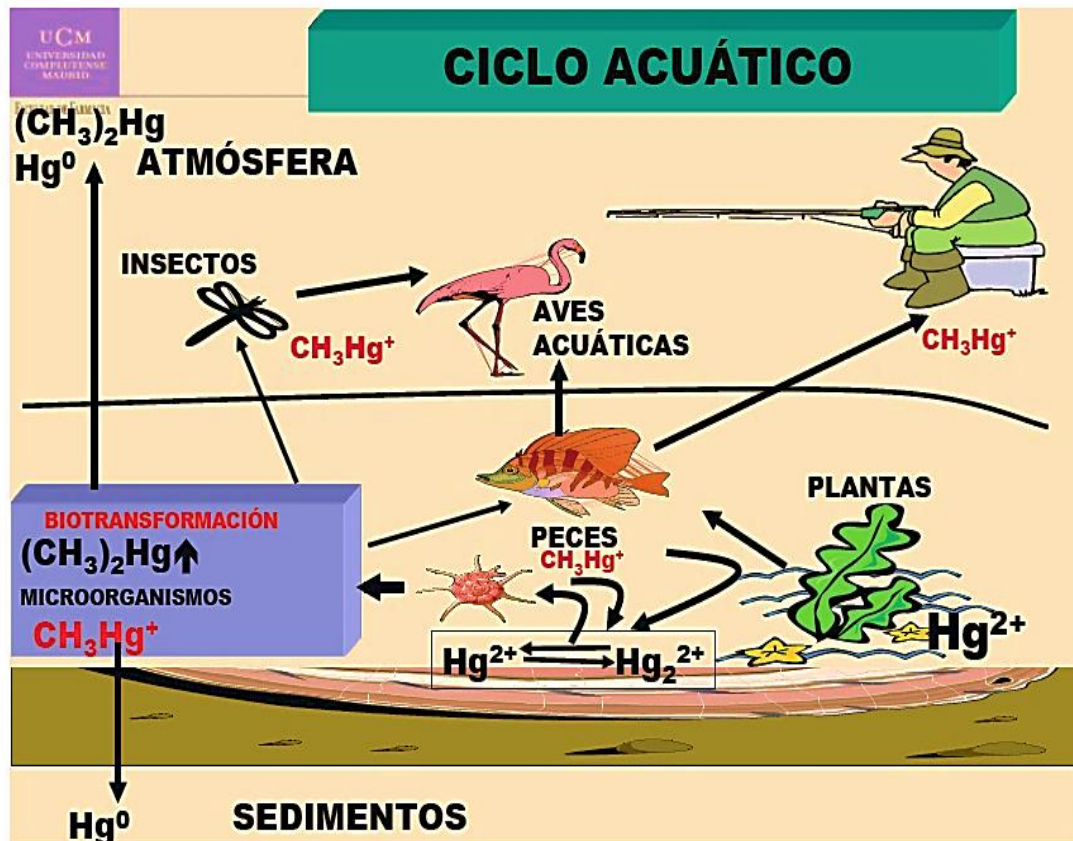


Figura 4. Biotransformación del mercurio en los ríos

Fuente: Doadrio (2004). Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio”

Según Doadrio V. (2004) se establecen las siguientes pautas de comportamiento del mercurio en las aguas:

- Todas las formas de Hg se transforman en Hg^{2+} en el agua por reacción con O_2 . Además existe Hg^{2+} de su propia incorporación por el ciclo del agua.
- Las especies oxidadas de mercurio se reducen a Hg^0 por la acción de bacterias pseudomonas en un proceso anaeróbico y se sedimenta.
- El Hg^{2+} se metila en aguas continentales o litorales, bien por metilación aeróbica en numerosos microorganismos y bacterias, producida por metilación del complejo homocisteina-Hg en los procesos celulares que normalmente producen metionina, o por metilación anaerobia de bacterias metanogénicas o por derivados de metilcobalamina.

Según estudios de Niveles del Mercurio en Peces de Madre de Dios, (Fernández y Gonzales 2009).

Tabla 2. Concentración de mercurio en la cadena alimenticia acuática

Proceso	Descripción	Concentración Hg
	1. El ser humano captura y come los pescados contaminados y absorbe el 95% del mercurio contenido en los pescados. Peces más grandes comen los peces pequeños contaminados	++++
	2. Cada vez que un pez come otro se concentra más el mercurio	+++
	3. Peces pequeños comen las plantas contaminadas con MeHg	++
	4. MeHg es absorbido por algas y plantas acuáticas	+
	* El Metil-Mercurio (MeHg) es producido por las bacterias naturales del mercurio metálico en el fondo de lagos y ríos.	

Fuente: Fernández y González (2009)

2.5.4 Metilación del mercurio

La metilación del mercurio ocurre por dos vías, una anaerobia y otra aerobia. La metilación anaerobia se lleva a cabo por compuestos derivados de la metilcobalamina que son producidos por bacterias metanogénicas en un ambiente moderadamente reductor. La formación de metilmercurio por esta vía es escasa, ya que también en este medio reductor se forma el sulfuro de mercurio que no queda disponible para la metilación, ya que es insoluble en medios anaerobios pero, en medios aerobios, se combina con el oxígeno y forma sulfatos y sulfitos, dejando en forma soluble al Hg^{2+} (Albert, 1987). La formación del metilmercurio (CH_3Hg^+) implica la adición al Hg^{2+} de un grupo metilo. La transferencia de un segundo metilo produce dimetilmercurio (CH_3HgCH_3), que es muy volátil y se libera a la atmósfera (Castillo et al., 2005).

El proceso de formación del dimetilmercurio ocurre en los sedimentos fangosos de los ríos y lagos, en especial en ausencia de oxígeno, cuando las bacterias y microorganismos anaerobios convierten el Hg^{2+} en $Hg(CH_3)_2$. El agente activo responsable del proceso de metilación es un constituyente común en los microorganismos: es un derivado de la vitamina B₁₂, el cual posee un anión CH_3^- enlazado al cobalto, que se denomina metilcobalamina (Baird y Cann, 2012). La luz del sol puede descomponer al metilmercurio a Hg^{2+} o Hg^0 , que pueden salir del medio ambiente acuático y volver a

entrar a la atmósfera como gas (Singh, 2005).

En la vía bioquímica involucra las bacterias aeróbicas, las cuales incluyen: *Pseudomonas* spp, *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli* y *Enterobacter aerogenes*. Estos microorganismos facilitan la formación de complejos entre el ión mercurio (II) con cisteína a través de la interacción de ión mercúrico (Hg^{2+}) con el grupo sulfhidrido del aminoácido. (Olivero y Johnson, 2002). El metilmercurio es una especie insoluble en agua y es además altamente volátil, que pueden salir del medio ambiente acuático, por lo que se difunde en forma rápida a la atmósfera. Una vez en la atmósfera, el dimetilmercurio es fotolizado por la luz ultravioleta para dar Hg^0 y radicales metilo (Olivero y Johnson, 2002; Singh, 2005).

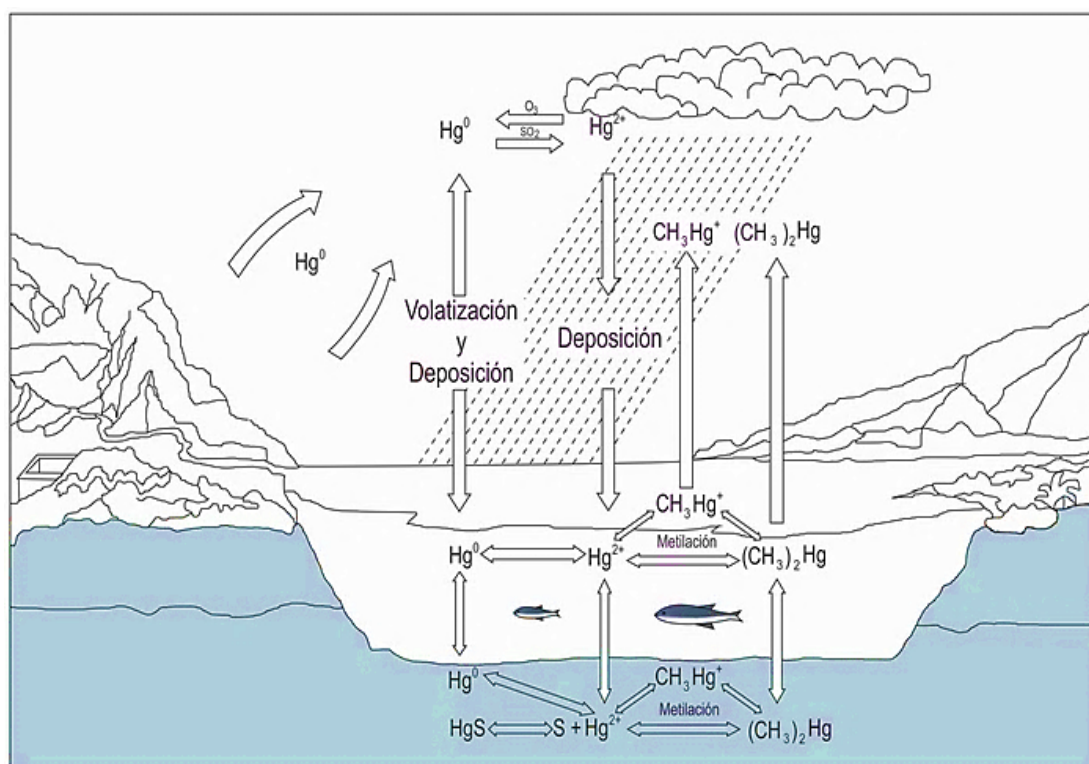


Figura 5. Ciclo biogeoquímico del mercurio

Fuente: Olivero y Johnson, 2002; Singh 2005

El metilmercurio en los ecosistemas es originado principalmente a partir de la metilación del mercurio inorgánico. En general, todas las formas de mercurio que entran en los sistemas acuáticos son susceptibles de convertirse en metilmercurio, el cual puede ser directamente bioacumulado por organismos acuáticos y biomagnificado a través de la

cadena alimenticia produciendo la bioacumulación, en un organismo de metales provenientes de fuentes bióticas (otros organismos) o abióticas (suelo, aire y agua); el consumo de peces contaminados con metilmercurio es la principal fuente de exposición a este metal y es considerado como una amenaza para la salud humana (Olivero y Johnson, 2002).

2.5.5 Toxicidad del mercurio

El mercurio y sus compuestos pueden ser clasificados según su grado de toxicidad. Los compuestos mercuriales orgánicos son más tóxicos que los vapores de mercurio elemental, siendo estos últimos los que tienen mayor importancia en odontología; el vapor de mercurio es absorbido en un 80-90 % por el tracto respiratorio llegando hasta los alvéolos y penetrando al torrente sanguíneo; debido a su alta propiedad lipofílica atraviesa la membrana celular de los eritrocitos donde es oxidado ($Hg^0 \rightarrow Hg^{+2}$) (Curry, 1974).

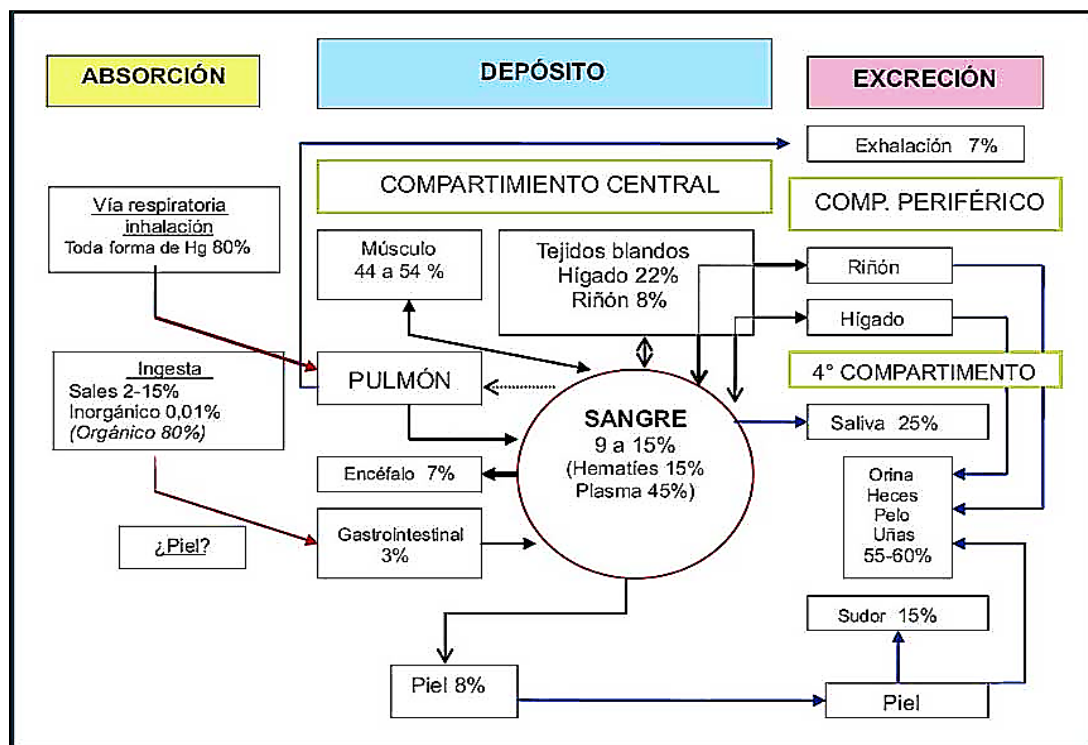


Figura 6. Modelo toxicocinético del mercurio inorgánico

Fuente: (Ramírez, 2008) Intoxicación ocupacional por mercurio

Herrera y rojas (2013), el Hg elemental actúa como una potente toxina y su exposición causa: pérdida de pelo, dientes, uñas, sordera, falta de coordinación, memoria pobre, daño de los órganos de riñón, pulmón e hígado.

2.5.6 Efectos neurológicos

En las evaluaciones autorizadas más recientes de los efectos toxicológicos del metilmercurio (WHO/IPCS, 1990; NRC, 2000), se llegó a la conclusión de que los efectos en el sistema nervioso en el desarrollo del feto y el recién nacido son los más sensibles y bien documentados a juzgar por las pruebas aportadas por estudios en seres humanos y animales. Tales efectos pueden aparecer aún a niveles de exposición en que la madre (a través de la cual el niño recibe el mercurio) conserva la salud o sufre sólo síntomas menores (WHO/IPCS, 1990; Davis et al., 1994, citado por Pirrone et al., 2001). Según estudios realizados por la Universidad nacional de Rio Negro, los efectos de mercurio en la Salud considera: Daño al sistema nervioso, Cambios en la visión, sordera, degradación en la habilidad para aprender, Daño al ADN y cromosomas, Reacciones alérgicas, irritación de la piel, cansancio y dolor de cabeza, efectos negativos en la reproducción, daño en el espermatozoides, defectos de nacimiento y abortos.

Resumiendo de las exposiciones anteriores, tal como se observa en la figura 6, un ejemplo de bioacumulación, en este caso puede ser el Hg, que es un proceso de depósito gradual y durante un determinado tiempo, en los organismos de los seres vivos, ya sea porque el producto es absorbido más rápidamente de lo que puede ser utilizado o porque no puede ser metabolizado.

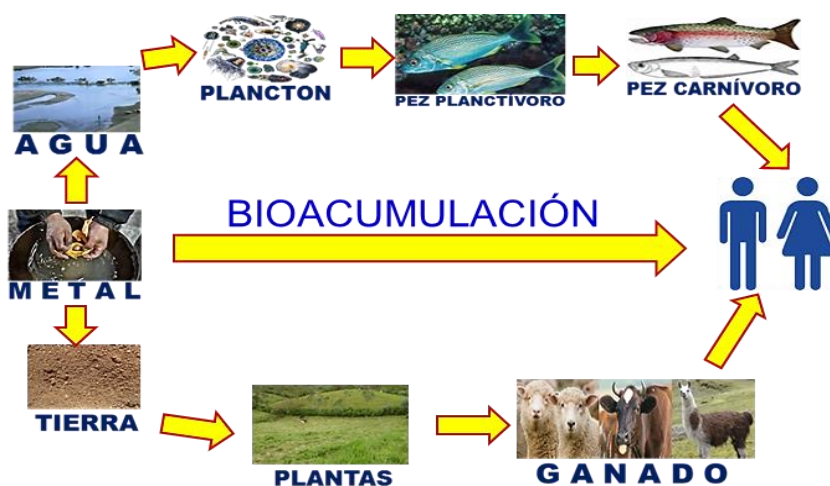


Figura 7. Proceso de bioacumulación

Bioacumulación, es la Concentración resultante acumulada en el ambiente o en los tejidos de organismos a partir de la incorporación, distribución y eliminación de contaminantes obtenidos por todas las rutas de exposición por ejemplo por aire, agua, suelo, sedimento

y alimento. Nota aclaratoria: La acumulación se da debido a su persistencia, la baja o nula alteración por el metabolismo del organismo y/o diversas características fisicoquímicas del contaminante (Ministerio Ambiente, 2013).

2.6 Agua residual

Es el agua obtenida como resultado de actividades industriales, agrícolas, forestales, mineras, pecuarias, de comercio, servicios y procesos de urbanización, entre otras, que porta diversas sustancias o materiales indeseables, dependiendo del tipo de proceso, como compuestos orgánicos e inorgánicos, microorganismos y trazas de algunos metales que le dan una composición diferente a la de su estado natural (Fraume, 2007).

Las aguas residuales son materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública y por consideraciones de recreación económica y estética, no pueden desecharse vertiéndolas sin tratamiento en lagos o corrientes convencionales. Los materiales inorgánicos como la arcilla, sedimentos y otros residuos se pueden eliminar por métodos mecánicos y químicos (Metcalf y Eddy, 1995). En las aguas superficiales en condiciones anaerobias predominan el hidróxido de mercurio $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y el cloruro de mercurio HgCl_2 . Las especies orgánicas en el agua son habitualmente tres: el dimetilmercurio $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, el metilmercurio CH_3Hg^+ y el fenilmercurio $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ (Jiménez, 2005).

2.6.1 Mercurio en la minería artesanal de lunar de Oro

La amalgama y el mercurio sobrante son recogidos por decantación y arrastre con agua. Seguidamente, se separa la amalgama del mercurio por filtrado manual a presión por un tejido (retorciendo un trozo de tejido en el que se ha embolsado la muestra mercurio-amalgama) utilizando guantes de látex y finalmente la separación del oro del mercurio se realiza por destilación en una pequeña “retorta” (Pantoja, 2001). Las labores en el centro poblado Lunar de Oro se inicia con la extracción del mineral, el mineral extraído va a pequeños molinos para pulverizar el mineral, de allí a los quimbaletes para su amalgamación con mercurio. Luego de este proceso los quimbaleteros acumulan los relaves incluso cerca de sus viviendas, sin ningún criterio técnico o de prevención respecto a la contaminación por el mercurio. La labor minera produce aguas ácidas, que incrementan el flujo de aquellas que se producen naturalmente por el contacto de las rocas

mineralizadas con la nieve o los deshielos. Un tipo de efluente característico de la zona, es el producido por los reboses de los quimbaletes, que cuando se producen nevadas son arrastrados por las corrientes de agua. No existe pues ningún sistema de tratamiento de efluentes, su evacuación con grados de acidez y mercurio contamina el entorno en que vive la población. Por último se tiene el acopio donde intervienen los compradores, que adquieren el oro amalgamado procesado en los quimbaletes y mediante el refogado eliminan el mercurio de la amalgama. Luego del refogado se obtiene un oro entre el 80% y 90% de pureza (Obando et al., 2006).

Los efluentes industriales son considerados como los principales responsables de la contaminación de aguas superficiales, efluentes como los producidos por refinerías de petróleo, industrias de pulpa y papel, textiles, metalúrgicas, industrias productoras de químicos orgánicos e inorgánicos, de plástico, curtiembres, mineras, de galvanoplastia, entre otras, contienen una gran cantidad de metales pesados (Ahluwalia y Goyal, 2007).

Durante el proceso de la actividad minera, los quimbaleteros acumulan los relaves en pozas de sedimentación, cerca de sus viviendas, sin ningún criterio técnico o de prevención respecto a la contaminación por el mercurio, y cuando los relaves revasan la poza de sedimentación son direccionados o vertidos a las escorrentías de aguas y estos directamente llegan a la cuenca del río Ramis. A unos 25 Kg del mineral por molino se agrega 2 Kg de mercurio, Cloro, hidróxido de sodio, detergente industrial y cal. De los 2 Kg de Hg, en la poza de sedimentación queda aproximadamente 50 g de Hg.

Ramalho (1983), considera cuatro fuentes fundamentales de aguas residuales son:

- ❖ Aguas domésticas o urbanas.
- ❖ Aguas residuales industriales
- ❖ Escorrentías de usos agrícolas.
- ❖ Pluviales.

2.7 Cinética de adsorción

2.7.1 Definición

La cinética de adsorción es absolutamente significativo en el tratamiento de aguas pues describe la velocidad de adsorción del soluto, que alternadamente controla el tiempo de

residencia del adsorbato adsorbido en la interface sólido-solución (Madhava et al., 2009), en el proceso de adsorción, los parámetros cinéticos son útiles para predecir el grado de adsorción y proporciona importante información para el diseño y modelamiento del proceso (Lavado et al., 2010).

La velocidad de adsorción depende de dos factores: la velocidad con que el soluto es transferida desde el líquido al sólido de acuerdo a los mecanismos de transferencia de masa y la velocidad de la verdadera adsorción o proceso de acoplamiento.

2.7.2 Modelos cinéticos

El estudio de la cinética de adsorción describe como la velocidad de adsorción del adsorbato en el que se controla el tiempo de residencia del adsorbato en la interface líquida sólida. Se tienen modelos cinéticos diferentes: Modelo de pseudo primer orden, modelo pseudo segundo orden, Elovich, y transferencia de masa. Entre los modelos teóricos más utilizados y que ajustan con mayor precisión los datos experimentales derivados de un estudio cinético de adsorción están el modelo de pseudo-primer orden y el de pseudo-segundo orden (Aharoni y Sparks, 1991).

Generalmente, el modelo pseudo-segundo orden se considera más apropiado para representar los datos de un proceso de bioadsorción; asumiéndose, por tanto, que la etapa limitante en el control de velocidad viene dado por una interacción química adsorbato/adsorbente (Febrianto, et al., 2009). En contraposición a la reacción química, se puede considerar que el paso limitante es la difusión adsorbente, aplicándose entonces modelos de difusión como el de Weber Morris (Weber y Chakravo, 1974).

Los modelos cinéticos se aplican con el fin de investigar el mecanismo que tiene lugar y determinar cuál es la etapa que controla la velocidad del proceso, que puede implicar un transporte de masa o una reacción química; Se considera que hay esencialmente tres etapas consecutivas en la adsorción de contaminantes en disolución: transporte del adsorbato hasta la superficie exterior del adsorbente; difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y el proceso de adsorción en la superficie interior del adsorbente. Bajo las condiciones adecuadas, el transporte del adsorbato hacia el adsorbente podría ser el paso limitante, pero con una buena agitación y mezcla puede dar lugar a que la etapa limitante

de la velocidad de la reacción sea la difusión de adsorbato en los poros del adsorbente, lo que se denomina difusión intrapartícula; o bien considerarse que la etapa determinante en el proceso sea la propia interacción adsorbente/adsorbato. Por lo tanto, conocer cuál es la etapa que controla la velocidad a la que la reacción tiene lugar es uno de los factores más importantes para poder describir el proceso en los términos adecuados (Carro de Diego, 2012).

2.7.2.1 Modelo de pseudo primer orden

Según Lagergren (1898), propuso el modelo cinético de primer orden. El que tiene por principio, la capacidad de adsorción del sólido, donde a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Kaiser et al., 2009).

El modelo de Lagergren de primer orden está expresado por la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (1)$$

Donde:

k_1 : Es la constante de adsorción de Lagergren (min^{-1})

q_e : Es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g)

q_t : Es la cantidad de metal adsorbido en el tiempo (mg/g)

t: Tiempo

Para hallar la constante k_1 , se grafica el Log ($q_e - q_t$) versus tiempo. El valor se obtiene por el intercepto.

2.7.2.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Donde:

q_t : Es la cantidad de material adsorbido en el tiempo (mg/g)

t : Tiempo (min)

q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

k_2 : Constante de la ecuación (g/mg-min)

Si el modelo lineal representa un buen ajuste con un coeficiente de correlación R^2 cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimiosorción. La constante k_2 , se obtiene por datos experimentales de la gráfica del intercepto de t/q_t versus tiempo (Velmurugan et al., 2010). La correlación del coeficiente en 0,99 indica la aplicación del sistema en un modelo de pseudo segundo orden. Del mismo modo según Saha y Orvig (2010), toma en cuenta que la velocidad de reacción depende de la cantidad de iones metálicos en la superficie del sólido y la cantidad de metal sorbido en el equilibrio.

2.7.2.3 Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos (Cheung et al., 2001) y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Del mismo modo según Wu et al., (2009), el modelo Elovich se utiliza comúnmente para describir la adsorción de gases, pero también ha sido usado para describir la sorción de contaminantes sólidos en solución acuosa.

$$q_t = \alpha + 2.303 \beta \log t \quad (3)$$

Donde:

q_t : Es la cantidad de metal adsorbido al tiempo t (mg/g)

α : Velocidad de sorción inicial (mg/g – min)

β : Constante de desorción (g/mg)

t : Tiempo (min)

2.8 Antecedentes

Para el presente trabajo de investigación se considera como antecedentes los siguientes trabajos realizados:

Quispe (2015), en su trabajo de estudio de Electrocoagulación en la remoción de mercurio de las aguas residuales en el Centro Poblado la Rinconada-Puno, refiere que las muestras de agua residual M-1 y M-2 del centro poblado la Rinconada, presentaron concentraciones de mercurio de 0,596 mg/L y 0,522 mg/L respectivamente. Se obtuvieron altos porcentajes de remoción de mercurio hasta del 97,00% (0,018 mg/L) y 94,93% (0,026 mg/L) en las muestras de agua residual M-1 y M-2 respectivamente a una densidad de corriente de 6,61 mA/cm²; concentración de NaCl de 3 g/L y 30 min de tratamiento.

Jara (2013), en su trabajo de investigación de Remoción de mercurio (II) de aguas residuales de la mina de Lunar de Oro con carbón activado elaborado a partir de cáscara de coco, determinó que el porcentaje de remoción de iones Hg(II) del agua residual de la mina lunar de oro sobre los carbones activados elaborado y comercial fueron del 64,20% y 65,98% respectivamente de concentraciones iniciales 0,338 mg/L, realizado bajo condiciones de pH 6,5; tiempo de adsorción 60 min; temperatura ambiente y cantidad de adsorbente 50 mg. Las concentraciones finales después de la adsorción para los carbones activados elaborado y comercial fueron 0,121 mg/L y 0,115 mg/L respectivamente. Dichas concentraciones resultaron ser altos comparado con los límites máximo permisibles establecidos para el mercurio (0,001 mg/L).

Callata (2013), en su trabajo de investigación de Bioadsorción del Ion Pb (II) en muestras del río Suches (hito18), por Biomasa muerta de pseudomonas, obtuvo como resultado que por exposición del material biosorbente para un volumen de 500 ml con 108,55 mg de material biosorbente, con un tiempo de contacto de 45 min, 120 rpm, temperatura ambiente. Se obtuvo como resultado una remoción de 45,5%, para una concentración inicial de 0,09 mg/L y una concentración final de 0,041 mg/L de plomo en muestras de agua del Río Suches (hito18), resultado que cumple con los Estándares de Calidad del agua. El Proyecto Especial Lago Titicaca – PELT (1999), realizó investigaciones con respecto de la contaminación del Lago Titicaca y sus afluentes encontrando como resultados para la sub cuenca del río Ramis (Puente Samán) en muestras de agua para los

elementos pesados las siguientes concentraciones: As = 12,54 mg/L; Cd = < 0,24 mg/L; Cr = 5,41mg/L; Ni = 2,61 mg/L; Pb = 0,99 mg/L; Hg = 0,51 mg/L; de los cuales todos los parámetros superan los límites máximos permisibles.

Tejada et al., (2012), en su estudio de biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio, concluye que para el Hg (II) la cascara de arroz con una capacidad de remoción de 384,6 mg/g y para el cadmio la cascara de arroz con una capacidad de remoción de 125,94 mg/g, han sido las biomásas de mejores resultados, ambas modificadas químicamente, lo que aumenta en gran medida su capacidad de remoción.

Carro de Diego (2012), en su trabajo de investigación de Modificaciones superficiales de la Biomasa de Alga (*Sargassum muticum*) para la eliminación de mercurio, determinó que los experimentos de eliminación en discontinuo se llevaron a cabo para comparar la capacidad de eliminación de mercurio del alga nativa con la obtenida a través de siete tratamientos diferentes de la misma biomasa, todos los porcentajes están por encima del 70% de eliminación, excepto con el tratamiento con ácido cítrico, los mejores resultados se obtuvieron para los tratamientos con etanol, metanol y acetona, alcanzándose eliminaciones de mercurio cercanas al 100%; estos experimentos también han confirmado la caracterización de la biomasa a través de análisis SEM y EDS mostró depósitos del metal sobre la superficie de la biomasa que claramente confirman la reducción del mercurio en los experimentos en continuo.

Benavente et al (2007), en el trabajo realizado de Remoción de mercurio de efluentes mineros por biosorción de quitosano, obtuvo como resultado de los experimentos de adsorción a pH no controlado mostraron que la capacidad de adsorción (q_e) fue independiente del pH en un rango 4-8 (valor de pH inicial), mientras que a pH inicial de 2; la remoción se redujo aproximadamente a 45 %, también observó que la mayor capacidad de adsorción ocurre a $pH > 4$, donde los cationes de Hg (II) se encuentran libres en solución y la competencia con los protones (iones H^+) por los sitios de adsorción y la repulsión electrostática es menor; del mismo modo los iones Hg (II) pueden ser fácilmente removidos del quitosano por tratamiento con una solución de NaCl 1,0 M. Sin embargo, el uso de estos resultados demanda información adicional acerca de las interacciones entre los iones metálicos y la influencia de otros iones presentes simultáneamente durante la regeneración del adsorbente.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Diseño metodológico

3.1.1 Tipo y diseño de investigación

El presente trabajo de investigación es de tipo experimental y con diseño experimental (3^k). Este diseño permite seguir la secuencia completa de los pasos que se debe tomar para asegurar la obtención de toda la información relevante y adecuada con respecto a los variables. Las corridas adicionales son necesarias para desarrollar la localización de las condiciones óptimas de los factores. Puesto que “óptimo” implica a menudo un mínimo o máximo, los diseños para optimización implican por lo menos tres niveles por cada factor. El diseño implica los siguientes factores experimentales y el rango de valores y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$M = m^n$$

$$M = 3^2 = 9$$

Dónde:

M = Número de experimentos

m = Número de niveles

n = Número de variables

En la tabla 3, según STATGRAPHICS, se aprecia los factores y niveles a desarrollar:

Tabla 3. Combinaciones para la prueba de remoción

Nº Experimentos	pH	Tiempo (min)
1	10	15
2	10	37,5
3	10	60
4	11	15
5	11	37,5
6	11	60
7	12	15
8	12	37,5
9	12	60

Fuente: Software de STATGRAPHICS

Según tabla 3, se realizó 9 pruebas de experimentos de acuerdo al análisis de STATGRAPHICS para un rango de pH 10, 11 y 12; tiempo de remoción de 15 min, 37,5 min y 60 min.

3.1.2 Población y muestra

Para el presente trabajo de investigación, la población está conformada por:

- ❖ Aguas efluentes del centro minero informal de Lunar de oro (poza de sedimentación).
- ❖ Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*).

Muestra representativa: Muestra de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*) (Fig 1) y la muestra de agua residual se tomó de la poza de sedimentación del centro minero informal de Lunar de oro (Anexo C1).

3.2 Materiales

Sustancias:

- ❖ Agua destilada
- ❖ Agua residual de lunar de Oro

Reactivos:

- ❖ Ácido Nítrico (HNO_3 1:1)
- ❖ Hidróxido de Sodio (NaOH 99,99%)

Materiales de Vidrio y otros:

- ❖ Vaso precipitado de 200 mL y 50 mL
- ❖ Probeta
- ❖ Pipeta
- ❖ Mortero
- ❖ Papel filtro Whatman N° 42

Instrumentos:

- ❖ Potenciómetro: Marca: THERMO CIENTIFIC; Modelo: ORION STAR A211
- ❖ Balanza analítica: Marca: METLLER TOLEDO; Marca: AB 204

Equipos:

- ❖ Estufa: VWR, Modelo: 1.300U-2
- ❖ Agitador: Thermo, Modelo: STAR A211
- ❖ Espectrofotómetro Infrarrojo (FTIR)

3.3 Metodología de investigación

3.3.1 Descripción de muestreo

Para la recolección de la muestra de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), se zonificó las alturas de la Comunidad Campesina de Corazón de Jesús del distrito de José Domingo Choquehuanca de la provincia de Azángaro, en el lugar zonificado existe abundante vegetación de Waraqqo y crecen en forma silvestre. La muestra de agua residual, se toma mediante el tipo de muestreo simple “consiste en la toma de una porción de agua en un punto o lugar determinado para su análisis individual” (R.J N° 010-2016-ANA); de la minería informal de Lunar de Oro (poza de sedimentación artesanal) del distrito de Ananea, provincia de San Antonio de Putina del Departamento de Puno. El procedimiento a seguir: se coge un recipiente de frasco, se retira la tapa, se enjuaga como mínimo dos veces con la misma muestra y el recipiente se sumerge; en el caso de poza se toma en tres partes: de la parte superior, medio e inferior y finalmente las 3 muestras se homogeniza.

3.3.2 Variables

Para el presente informe de investigación se ha manejado dos variables:

Variable independiente: pH y Tiempo: Bioadsorbente Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*)

Variable dependiente: Capacidad de Bioadsorción de Hg (II)

3.4 Procedimiento del experimento

3.4.1 Obtención del Bioadsorbente

3.4.1.1 Selección, pelado, reducción del tamaño y pesado

Se selecciona muestras más representativas, y se procede a pelar con la finalidad de retirar las espinas del Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), se procede a la reducción del tamaño en forma de rodajas y posteriormente se pesa (Anexo A1).

3.4.1.2 Secado y molienda

Según departamento de alimentos y Biotecnología (2008), el secado se realiza en una estufa a 70 °C por 24 h, con la finalidad de eliminar la humedad de la muestra (Anexo A2), al concluir el secado la muestra queda con una contextura delgada y se procede la molienda (Anexo A3) en un mortero, con el fin de reducir el tamaño de la muestra.

3.4.1.3 Activación del bioadsorbente

Para la activación del bioadsorbente se ha tomado como referencia a Zhou et al. (2009). Se pesa 0,4 g de bioadsorbente el cual se somete a una hidrólisis ácida con una solución de HNO₃ 0,3 N; con agitación constante a 150 RPM, a temperatura ambiente (Anexo B3) por un tiempo de 30 min y se deja en reposo; posteriormente se realiza la hidrólisis alcalina con una solución de NaOH 0,9 M (Anexo B4).

3.4.1.4 Determinación del pH de bioadsorbente

Para la determinación del pH de bioadsorbente se pesa 2 g de la muestra, se coloca en un vaso de precipitados luego se le agrega agua destilada en una cantidad de 3 veces su volumen, para facilitar la dilución se calienta a 20 °C, se deja enfriar a temperatura ambiente y se procede a la medición del pH con la ayuda del potenciómetro (Anexo B2). Según la norma AOAC, Una vez calibrado el aparato se procede a medir el pH de las muestras operando de manera similar para las soluciones patrón. Las muestras deberán estar a una temperatura próxima a aquella en que se calibró el potenciómetro.

3.4.1.5 Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad se determina aplicando la ecuación 4, después del secado de la muestra de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*).

$$\% \text{Humedad} = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} \times 10 \quad (4)$$

3.4.1.6 Densidad aparente

La densidad aparente se determina de acuerdo a la ecuación 5, por el método gravimétrico, en una balanza analítica se pesa una probeta vacía, en seguida se vuelve a pesar la probeta con bioadsorbente (Anexo B1).

$$\text{Densidad} = \frac{W}{V} \quad (5)$$

Donde:

W: Peso del Bioadsorbente (g)

V: Volumen ocupado (mL)

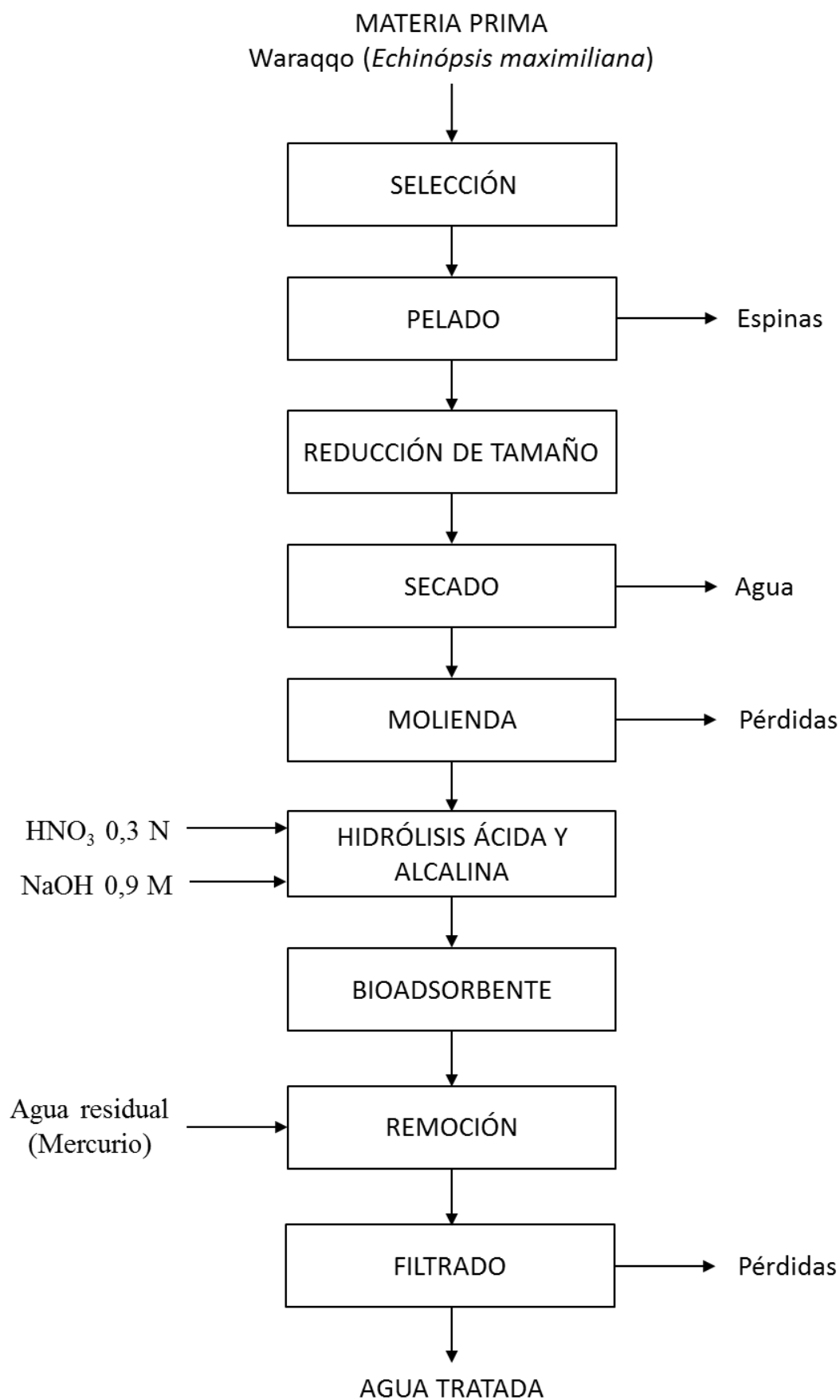


Figura 8. Diagrama de flujo de obtención del bioadsorbente y remoción de Hg (II)

3.4.2 Determinación de parámetros óptimos de operación

3.4.2.1 Parámetro físico químicas

La muestra compuesta del agua residual de la minería informal de Lunar de oro presenta las siguientes características físico-químicas, según tabla 4:

Tabla 4. Parámetros físico químicas de agua residual

Parámetros	
pH	3,5
C.E. (uS/cm)	1136
TDS (mg/L)	560
Dureza (mg/L)	580,70
Cloruros (mg/L)	70,20
Sulfatos (mg/L)	505,00
Salinidad (mg/L)	0,6

Fuente: Resultados del análisis del Laboratorio de Control de Calidad

En la tabla 4, se observa el parámetro físico químicas del agua residual de la minería informal de Lunar de Oro, presenta altos valores respecto a la dureza, sulfatos, conductividad eléctrica y sobre todo presenta un pH ácido.

3.4.2.2 Proceso de pruebas de remoción de mercurio (II)

Las pruebas de remoción se realizan de acuerdo a la tabla 3, tabla de combinaciones del diseño experimental (Pág 41), sometiendo el agua residual con el bioadsorbente a distintos pH, y tiempo:

- ❖ Se preparó 9 vasos precipitados de 200 mL, se coló a cada uno 150 mL de muestra de agua residual del centro minero de Lunar de Oro, previamente filtrado (Anexo C4).
- ❖ A cada vaso precipitado se agrega 0,4 g de Bioadsorbente
- ❖ Se ajustó el pH 10, 11,0 y 12; con solución de NaOH 2,0 M
- ❖ Se procede agitar constantemente a 150 rpm a temperatura ambiente según los tiempos establecidos en la tabla 3 (pág 41).
- ❖ Posteriormente se procede a filtrar (Anexo D4), rotular y se lleva al análisis respectivo a Laboratorios Analíticos del Sur (Anexo E).

3.4.2.3 Diseño experimental

El desarrollo de los experimentos se maneja con el diseño experimental (3^k), para lograr la determinación de la significancia de cada variable independiente. En la tabla 5, se

muestra los factores y niveles que se han considerado:

Tabla 5. Factores y niveles

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
pH	10	11	12
t (min)	15	37,5	60
V _{Agua residual} (mL)	150		
W _{Bioadsorbente} (g)	0,4		

El número de experimentos se calcula considerando el número de factores y el número de niveles que asume cada factor. El modelo experimental se calcula mediante la expresión:

$$M = m^k$$

$$M = 3^2 = 9$$

Se realiza 9 experimentos según tabla 3 (pág 41), para todas las posibles combinaciones de los niveles de cada uno de los factores. La cantidad de iones de Hg (II) adsorbidos (Q) en mg/g de adsorbente se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} * V \quad (6)$$

Dónde:

Y=Q: Capacidad de bioadsorción (mg/g)

C_i: Concentración inicial (mg/L)

C_f: Concentración final (mg/L)

m: Masa del bioadsorbente (g)

V: volumen de la solución (L)

El porcentaje de pruebas de remoción se determina aplicando la ecuación 7:

$$\%A = \left[1 - \frac{(C_i)}{(C_f)} \right] * 100 \quad (7)$$

Dónde:

%A: Porcentaje de remoción de mercurio

C_i: Concentración inicial de Hg (II): (mg/L)

C_f: Concentración final de Hg (II): (mg/L)

3.4.3 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó de acuerdo a condiciones establecidas donde se logra el mejor resultado en el proceso de adsorción, y los resultados de las capacidades de bioadsorción se ajustan a los siguientes modelos descrito por Lagergren:

❖ **Modelo de pseudo primer orden:**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

q_e : La cantidad de ion metálico adsorbido en el equilibrio por la biomasa (mg/g)

q_t : La cantidad de ion metálico adsorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K_1 = La constante de velocidad (min^{-1})

❖ **Modelo de pseudo segundo orden:**

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Q_e : Cantidad de ion metálico adsorbido en el equilibrio (mg/g)

Q_t : Cantidad de ion metálico adsorbido en cualquier tiempo (mg/g)

K_2 = la constante de velocidad pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

Para determinar las constantes de ambas ecuaciones, se utiliza las ecuaciones linealizadas halladas por integración.

❖ Ecuación linealizada por Pseudo segundo grado, propuesta por Ho y Mckay:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

$$V_0 = k_2 q_e^2 \quad (11)$$

Dónde:

V_0 = velocidad de adsorción ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Obtención del bioadsorbente

4.1.1 Determinación del porcentaje de humedad y densidad

El porcentaje de humedad y densidad de la muestra se ha obtenido aplicando las ecuaciones 4 y 5 (pág 41):

Tabla 6. Porcentaje de humedad y densidad

Pesos (g)	Componente	%	Densidad (mg/L)
600	Humedad	94,272	0,456
34,369	Sólidos Totales	5,728	

Según la tabla 6, se observa que el porcentaje de humedad de la muestra de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), es 94,272 %, esto se debe a que la biomasa es una masa gelatinosa con un contenido de 5,728 % de sólidos totales; el alto porcentaje de humedad, es debido a que la muestra concentra un alto contenido de agua.

4.1.2 pH del bioadsorbente

Los resultados del pH del bioadsorbente, se observa en la siguiente tabla:

Tabla 7. Resultados del pH

Parámetro	Sin activación	Activación ácida	Activación alcalina
pH	5,22	2,72	13,08

En la tabla 7, se presenta el proceso de medición del pH de bioadsorbente, la muestra en su estado natural es ácida, debido a que presenta algunos grupos funcionales de ácido carboxílico y sulfuros, tal como se aprecia en la tabla 8; durante la activación ácida el pH ha reducido a 2,72 y posterior a la activación alcalina ascendió a un pH de 13,08.

4.1.3 Descripción del bioadsorbente

El bioadsorbente de la biomasa de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), en su estado natural es de color verde oscuro, presenta una consistencia gelatinosa; una vez activada en medio de una hidrólisis ácida presenta un color a gris-amarillo, tal como se observa en el anexo B3; posterior al proceso de activación por hidrólisis alcalina recupera el color

verde oscuro de consistencia gelatinosa (Anexo B4); se asume que contiene alta composición química de pectina ($C_6H_{10}O_7$) tal como se observa en el anexo B5.

4.1.4 Resultados de análisis químico

La caracterización química del biopolímero natural de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) se realizó mediante un análisis espectrofotométrico de rayos Infrarrojo, en el laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNI, como se puede apreciar en el anexo G1, los resultados de análisis mediante rayos infrarrojo en un gráfico del porcentaje de Transmitancia versus la frecuencia de vibración en cm^{-1} , las diferentes señales de vibración de los grupos funcionales que se identifican, las características bandas de vibración de los diferentes grupos químicos se identificaron siguiendo las recomendaciones de Banwell y Popovych (1994), quienes identifican la frecuencia de vibración para diferentes grupos funcionales, siguiendo esta técnica se identificó en el Anexo G2 para cada banda de vibración aproximadamente los compuestos o grupos funcionales.

Tabla 8. Picos de vibración y su grupo funcional asociado

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Tipo de Vibración
3286	-OH, -NH	Estiramiento (tensión)
2920	R ² -C-H	Estiramiento simétrico
2850	R-CH ₂	Estiramiento asimétrico
2314, 2121	-C≡C-, -N=C=S	Estiramiento (tensión)
1728	-C=O (Cetonas, ácidos carboxílicos)	Tensión
1600	-C=C- (Aromáticos)	Estiramiento
1411	R ² -C-H	Flexión
1369	-CH ₂	Flexión
1242	-C-O- (Ester, ácido carboxílico)	Tensión
1029	-C-OH	Tensión
1006	=C-H, C-O-C	Flexión
891	-S-O-	Flexión
663	-N-H	Flexión fuera del plano

Fuente: Certificado de análisis químico, Facultad de Ciencias-UNI

Del análisis de la Tabla 8, se puede concluir que el bioadsorbente a partir de biomasa natural obtenido de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*) presenta grupos funcionales de acuerdo a la frecuencia de vibración siguiente: -OH y -NH (3286), R₂-C-H (2920), R-CH₂ (2850), -C≡C-, -N=C=S (2314, 2121), -C=O (1728), -C=C- (1600), R₂-C-H (1411), -CH₂ (1369), -C-O- (1242), -C-OH (1029), =C-H, C-O-C (1006), -S-O- (891) y -N-H (663).

La presencia en la estructura química de un adsorbente de grupos funcionales que contengan grupos amino y grupos que involucren enlaces dobles determinan la selectividad de una adsorción, en base a este postulado citado por (Liu and Wang, 2009; Volesky, 2003; Wase and Forster, 1997), mencionan que los grupos funcionales más comunes en los adsorbentes naturales se encuentran grupos como el hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo; y se valida el certificado de análisis químico, realizado en la Facultad de Ciencias-UNI. Por lo tanto, se establece que los materiales usados en el presente estudio presentan un alto potencial de grupos funcionales y pectina para la remoción de metales en solución acuosa.

Considerando la tabla 9, se discute el primer objetivo en siguientes términos:

Tabla 9. Obtención del bioadsorbente y adsorbente

Autor	material	activación	Material adsorbente
Benavente et al (2007)	Caparazón de camarón	Desacetilación	 Qitosano
Carro de Diego (2012)	Alga nativa	C ₆ H ₈ O ₇ y etanol	 Biomasa
Jara (2013)	Cáscara de coco	H ₃ PO ₄	 Carbón activado
Callata (2013)	Biomasa muerta	HCl	 Biomasa
Trabajo actual	Waraqqo	HNO ₃ y NaOH	 biomasa

Según tabla 9, se observa, en el trabajo de Benavente et al (2007), para la remoción de mercurio de efluentes mineros, utilizó como material de remoción Quitosano a partir del caparazón del Camarón por desacetilación al 59%, utilizó una granulometría de 350 μm ; desde el punto de vista del impacto económico no es beneficioso, en vista que existe una demanda económica muy alto por el costo de los reactivos.

Carro de Diego (2012), para la eliminación de mercurio ha obtenido como material de bioadsorbente a partir de la biomasa de Alga nativa (*Sargassum muticum*), con activación mediante ácido cítrico y etanol, el cual desde el punto de vista del Impacto ambiental, en cierta medida es viable y según Jara (2013), en su trabajo de investigación de Remoción de mercurio (II), ha obtenido el material adsorbente del carbón activado, a partir de cáscara de coco, de aspecto sólido y granular y en su trabajo Callata (2013), para la remoción del Ion Pb (II), ha obtenido como material bioadsorbente Biomasa muerta de pseudomonas (*Standard sieve*), con activación utilizando una solución de HCl.

En el presente trabajo, el material Bioadsorbente se ha obtenido a partir de biomasa del Waraqqo (*Echinopsis Maximiliana*), por lo tanto, se valida la hipótesis planteada; y como producto final la muestra obtenida tiene aspecto gelatinoso, tal como se observa en el Anexo B4, la activación se desarrolló en dos etapas, la primera con una hidrólisis ácida en solución de HNO_3 y la segunda con hidrólisis alcalina en solución de NaOH, comparando con los demás antecedentes la obtención del bioadsorbente del presente trabajo tiene propiedades similares.

4. 2 Parámetros óptimos de operación

4.2.1 Pruebas de remoción y porcentaje de iones de Hg (II)

Se ha obtenido los resultados de Bioadsorción y porcentaje remoción de Hg (II), de acuerdo a los resultados del **INFORME DE ENSAYO LAS-AC-17-01508 Y LAS-AC-17-01578** (Anexo F), aplicando las ecuaciones 6 y 7 (Pág 47) y considerando como parámetros óptimos de operación los siguientes valores:

Volumen agua residual	: 150 mL
Agitación	: 150 rpm
Temperatura	: Ambiente (14,4 °C)
Dosis de bioadsorbente	: 0,4 g

Tabla 10. Resultados de remoción de Hg (II) con respecto a los variables

N°	C _i (mg/L)	Variables Independientes			Variables Dependientes	
		pH	t (min)	C _f (mg/L)	Q _t (mg/g)	%Adsorción
1	17,125	10	15	1,661	5,799	90,301
2	17,125	10	37,5	1,343	5,918	92,158
3	17,125	10	60	0,878	6,093	94,873
4	17,125	11	15	1,447	5,879	91,550
5	17,125	11	37,5	0,908	6,081	94,698
6	17,125	11	60	0,645	6,180	96,234
7	17,125	12	15	1,238	5,958	92,771
8	17,125	12	37,5	0,725	6,150	95,766
9	17,125	12	60	0,368	6,284	97,851
10	17,125	12	120	0,288	6,314	98,318

Según la tabla 10, respecto a la capacidad de adsorción (Q), aplicando las ecuaciones 6 y 7; en el experimento 10, se logró tener una mayor remoción de Hg⁺² utilizando como bioadsorbente biomasa de pulpa del Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), en un tiempo de 2 h y pH 12; logrando una capacidad de adsorción de 6,314 mg/g, equivalente a 98,318% de rendimiento; debido a que la Biomasa del bioadsorbente (Anexo G2), contiene electrones libres en los grupos funcionales de hidróxidos, cetonas, ésteres, ácido carboxílico, sulfatos y entre otros, es decir, existe una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, dicho resultado tiene valores similares citados por Gautam, et al, (2014).

La capacidad de adsorción depende de los parámetros de operación como el pH, el tiempo; por lo que se concluye que a mayor pH y a mayor tiempo es mayor la capacidad de adsorción, tal como señala Reyes et al (2006), la capacidad de adsorción es dependiente de las variables de operación y el proceso es fuertemente dependiente del pH.

Por lo que se concluye que la biomasa natural a partir de la pulpa de Waraqqo (*Echinopsis Maximiliana*), al ser activado por hidrólisis ácida genera ligando libres y la activación básica genera porosidad con gran capacidad de encapsular el Hg (II).

4.2.2 Análisis estadístico de parámetros óptimos

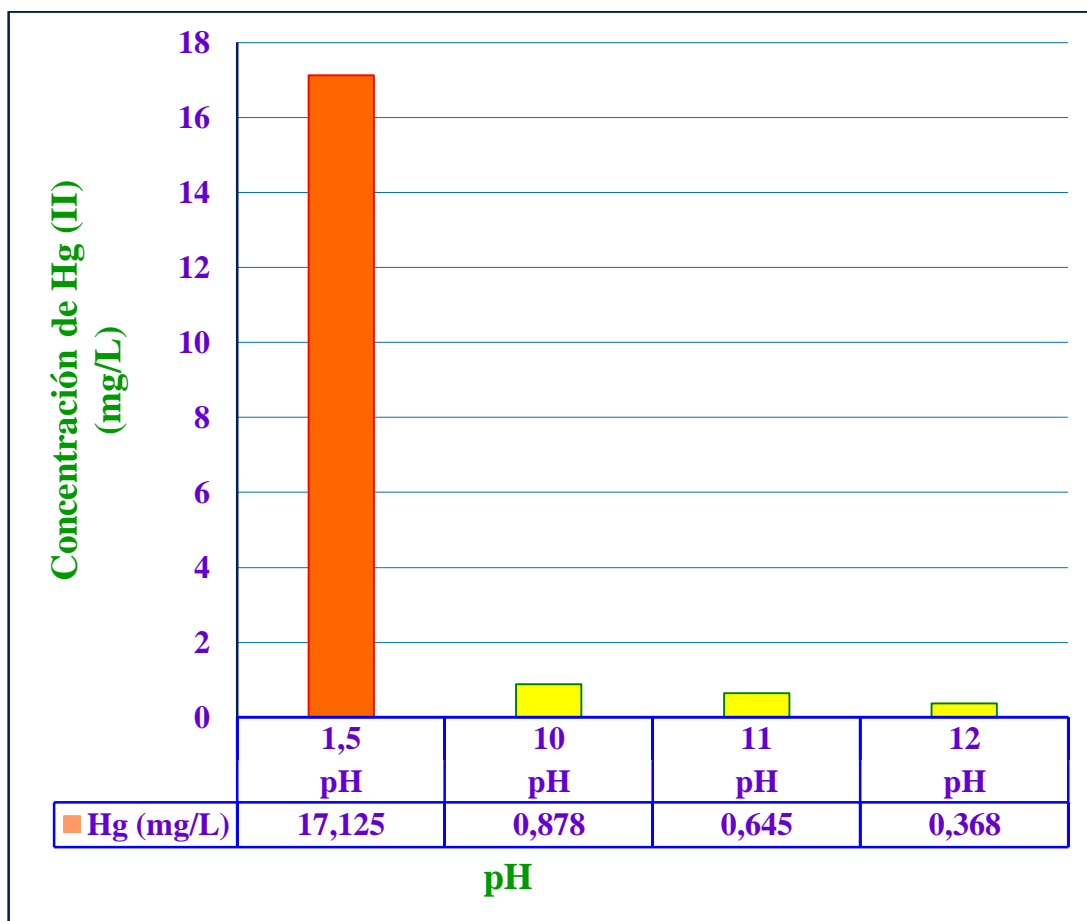


Figura 9. Pruebas de pH con respecto a la remoción Hg (II)

Según la figura 9, se observa una importante influencia del pH en relación a la concentración de mercurio, se determinó como parámetro óptimo un pH 12, para la remoción de mercurio aplicando biomasa orgánica de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*), cuyos valores influye directamente en el proceso de bioadsorción de 17,125 mg/L de Hg (II) a 0,368 mg/L de Hg (II); la activación de biomasa natural ha sido importante porque ha permitido liberar ligandos libres y facilitar la adsorción, tal como señala Schiewer (1996), los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. Considerando el trabajo de Benavente et al., (2017), se observó que la mayor capacidad de adsorción ocurre a pH mayores de 4, donde los cationes de Hg (II), pueden ser fácilmente removidos; por lo que se valida los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

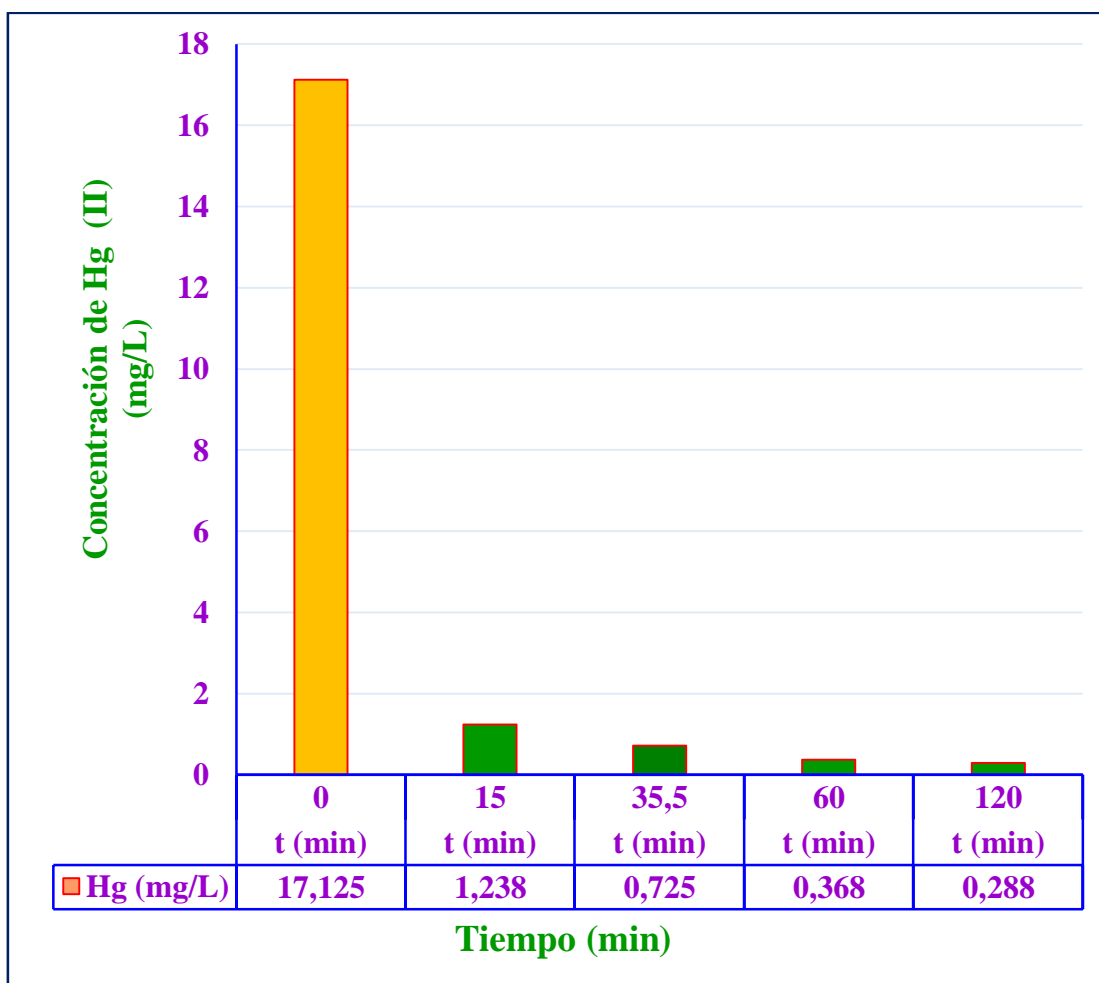


Figura 10. Pruebas de remoción con respecto al tiempo

Según figura 10, de las pruebas de remoción de Hg (II), se observa el tiempo óptimo para la remoción es de 120 min, lográndose remover del agua residual de una concentración inicial de 17,125 mg/L de Hg (II) reduciendo a 0,288 mg/L de Hg (II), considerando un tiempo de 120 min. El tiempo ha sido el factor importante para completar el proceso de bioadsorción y alcanzar la constante de equilibrio, es decir, hasta el punto de saturación; estos resultados también tiene semejanza con los valores citados por Carro et al. (2009), quien detalla que el tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis de adsorbente, habitualmente, los procesos de adsorción del metal con un compuesto orgánico/biomasa tienen tiempos cortos, llegándose al equilibrio en unas pocas horas.

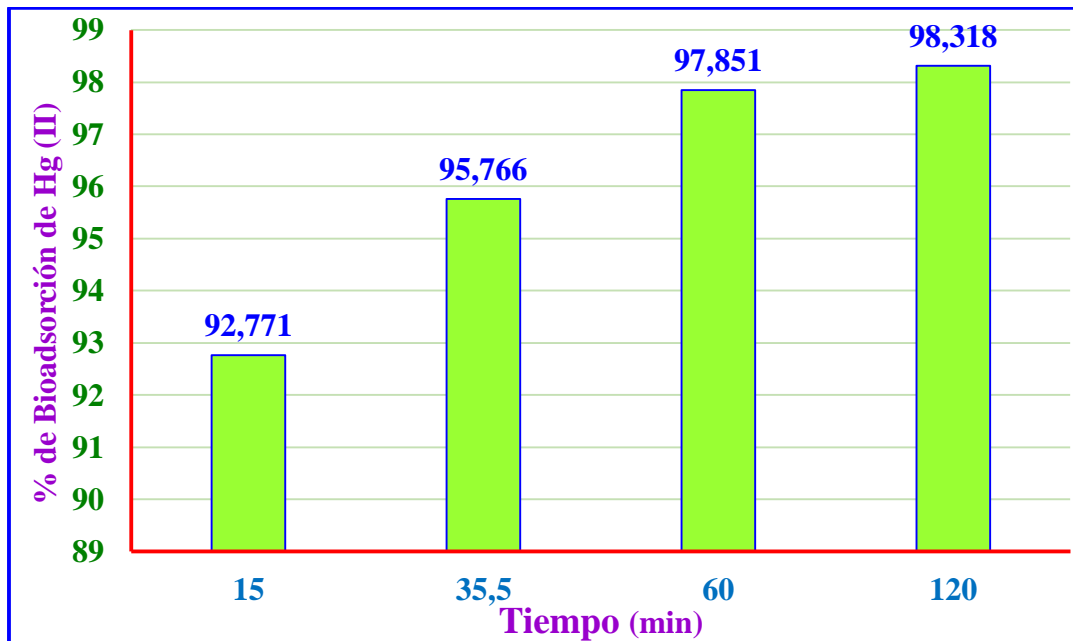


Figura 11. Porcentaje de remoción con respecto al tiempo

Según figura 11, se observa el porcentaje de remoción con respecto a distintos tiempos, se observa, que en 15 min se ha removido el 92,771% de Hg, y para un tiempo de 120 min se ha removido hasta el 98,318% de Hg, es decir, a mayor tiempo el porcentaje de remoción es alto. El factor tiempo es fundamental, ya que contribuye a determinar la naturaleza del proceso, el tiempo estimado para la constante de equilibrio también tiene concordancia según los resultados obtenidos por Basha et al., (2009), quien trabajó para la adsorción de mercurio con bioadsorbente a base de madera de Papaya, indica que en condiciones variables de tiempo de contacto, el equilibrio de adsorción se estableció aproximadamente en 120 min.

4.2.3 Análisis de STATGRAPHICS

El análisis estadístico de los resultados se realizó con la ayuda del Software STATGRAPHICS Centurión XVI.I

Tabla 11. Efectos estimados para la capacidad de adsorción

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	6,05833	0,0204849	
A:Tiempo	0,307	0,02244	1,0
B:pH	0,194	0,02244	1,0
AA	-0,035	0,0388673	1,0
AB	0,016	0,0274833	1,0
BB	-0,026	0,0388673	1,0

Fuente: Software de STATGRAPHICS

En la tabla 11, se observa las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo y el factor de inflación de varianza (V.I.F.).

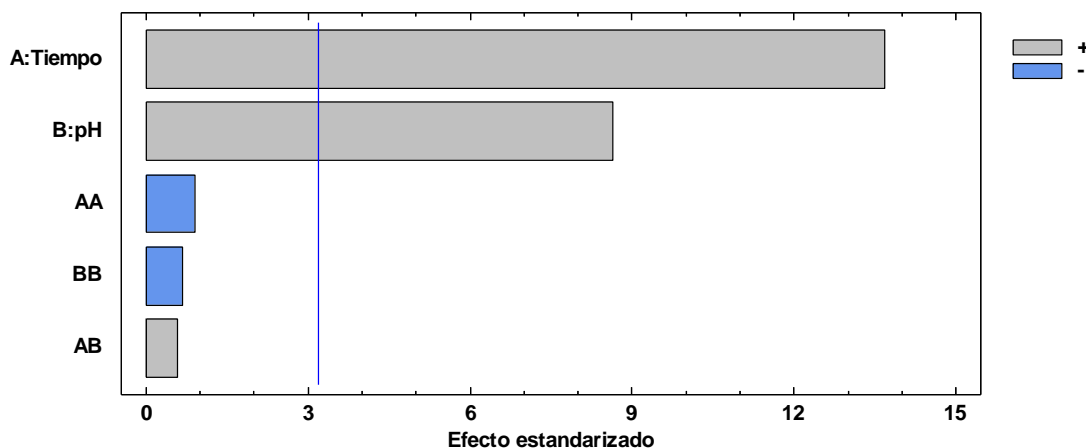


Figura 12. Diagrama de Pareto Estandarizado (DPE)

Fuente: Software de STATGRAPHICS

El diagrama de Pareto de la Figura 12, muestra los efectos más significativos de las variables en la bioadsorción de Hg (II). El factor A (tiempo) tiene mayor efecto significativo en la remoción de Hg (II), seguido del factor B (pH), es el centro de la región experimental del trabajo donde los variables son independientes lo que corresponde a la superficie respuesta.

Tabla 12. Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0,141373	1	0,141373	187,17	0,0008
B:pH	0,056454	1	0,056454	74,74	0,0033
AA	0,0006125	1	0,0006125	0,81	0,4342
AB	0,000256	1	0,000256	0,34	0,6013
BB	0,000338	1	0,000338	0,45	0,5514
Error total	0,002266	3	0,000755333		
Total (corr.)	0,2013	8			

Fuente: Software de STATGRAPHICS

En la tabla 12, se observa el análisis de la varianza, donde:

R-cuadrada = 98,8743 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 96,9982 %

Error estándar del est. = 0,0274833

Error absoluto medio = 0,0134815

Estadístico Durbin-Watson = 3,28773 (P=0,8367)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,68628

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de capacidad de adsorción en piezas separadas para cada uno de los efectos. Por lo tanto prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,8743% de la variabilidad en Capacidad de Adsorción. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,9982%.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,0274833. El error medio absoluto (MAE) de 0,0134815 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

Tabla 13. Coeficiente de regresión

Coeficiente	Estimado
constante	3,26056
A:Tiempo	0,0055037
B:pH	0,369667
AA	-0,0000345679
AB	0,000355556
BB	-0,013

Fuente: Software de STATGRAPHICS

En tablas 13, se interpreta la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos, siendo la ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Capacidad de Adsorción (Y)} = 3,26056 + 0,0055037*t + 0,369667*pH - 0,0000345679*t^2 + 0,000355556*t*pH - 0,013*pH^2$$

Tabla 14. Resultados Estimados para Capacidad de Adsorción

	Observados	Ajustados	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	5,799	5,78533	5,70683	5,86383
2	5,918	5,94833	5,88314	6,01353
3	6,093	6,07633	5,99783	6,15483
4	5,879	5,88733	5,82214	5,95253
5	6,081	6,05833	5,99314	6,12353
6	6,18	6,19433	6,12914	6,25953
7	5,958	5,96333	5,88483	6,04183
8	6,15	6,14233	6,07714	6,20753
9	6,284	6,28633	6,20783	6,36483

Fuente: Software de STATGRAPHICS

Según tabla 14, contiene información acerca de los valores de Capacidad de Adsorción generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) los valores observados de Capacidad de Adsorción
- (2) el valor predicho de Capacidad de Adsorción usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95,0% para la respuesta media

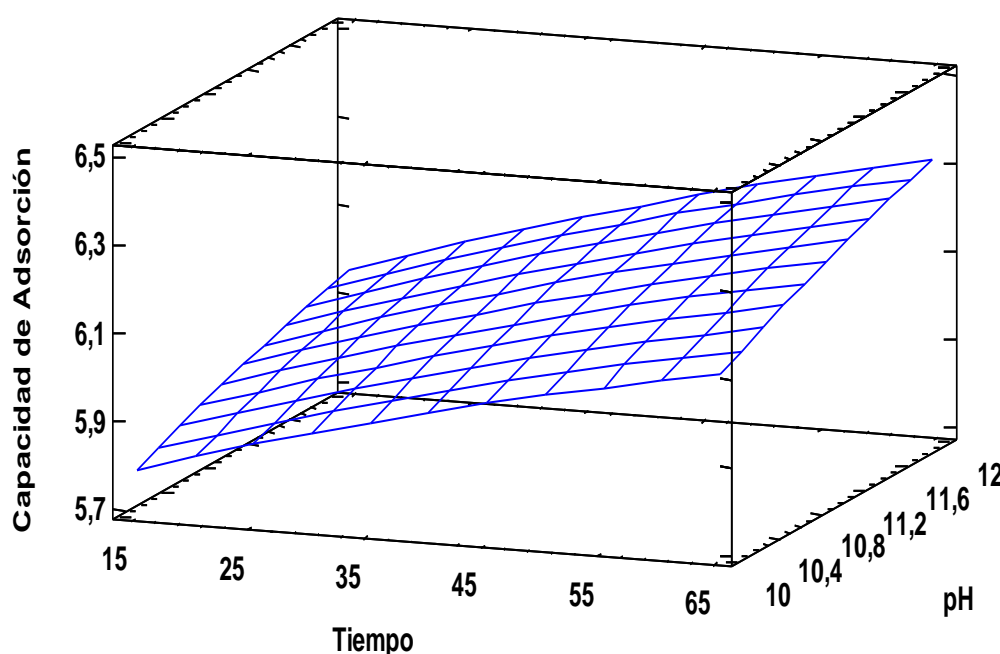


Figura 13. Superficie de respuesta estimada

En la figura 13, se observa la superficie de respuesta estimada de la concentración de Hg (II) en equilibrio con respecto a la capacidad de adsorción de Hg (II), tiempo y pH.

Considerando la tabla 15, se discute el segundo objetivo en siguientes términos:

Tabla 15. Comparación de parámetros óptimos de operación

Autor	pH	Tiempo	Ci	Cf	%Ad
Benavente et al (2007)	4	60	100	6,5	93,50
Carro de diego (2012)	5	60	2,500	0,25	90,00
Jara (2013)	6,5	60	0,338	0,115	65,98
Quispe (2015)	6	30	0,596	0,018	96,97
Trabajo actual	12	60	17,125	0,368	97,85

Según15, comparación de parámetros óptimos de operación, se discute: según Benavente et al (2007), en su trabajo realizado la Remoción de mercurio de efluentes mineros por biosorción con quitosano, obtuvo como resultado de los experimentos de adsorción a partir de pH 4, en un tiempo de 60 min, con una concentración de 100 mg/L reduciendo 6,5 mg/L de Hg, obteniendo una capacidad de remoción de 93,5%. Del mismo modo Carro de Diego (2012), en su trabajo de investigación de Modificaciones superficiales de la Biomasa de Alga (*Sargassum muticum*) para la eliminación mercurio, realizó las pruebas con pH 5, en un tiempo de remoción de 60 min, a partir de una concentración inicial de 2,5 mg/L reduciendo a 0,25 mg/L de Hg, obteniendo un resultado de capacidad de adsorción de 90%. Jara (2013), realizó pruebas optimas a partir de pH 6,5 para la remoción de Hg (II) por 60 min a partir 0,338 mg/L reduciendo a 0,115 mg/L de Hg, obtuvo como resultado 65,98 % de adsorción; y Quispe (2015), remoción de Hg (II) por electrocoagulación obtuvo 96,97 %.

En el presente trabajo de investigación, se ha realizado las pruebas de remoción de Hg (II) de las aguas residuales de poza de sedimentación, considerando el parámetro óptimo de pH 12, en un tiempo de 60 min se ha determinado la capacidad de adsorción al 97,87 % y en un tiempo de 120 min se ha obtenido una capacidad de adsorción de 98,318 %; estos resultados son eficientes en medio básico, debido, a que el bioadsorbente contiene pectina y grupos funcionales que tienen alto afinidad con Hg (II). Por lo tanto, la remoción de Hg (II) utilizando como bioadsorbente la biomasa de la pulpa de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) es eficiente, esto se demuestra según afirmado por Schiewer (1996), cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. Por lo tanto se concluye que el pH de la solución es una de las variables más importantes en el control del proceso de bioadsorción de Hg (II) y

puede influir en sus formas iónicas que se encuentran en disolución como el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido.

4.3 Cinética de adsorción de Hg (II)

4.3.1 Tiempo de adsorción

En la tabla 16, se muestran los resultados de la medición de la concentración en función del tiempo el proceso de adsorción utilizando el bioadsorbente Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) a un de pH 12.

Tabla 16. Concentración de adsorción según pH y tiempo

pH	t (min)	C _f (mg/L)	q _t (mg/g)	t/q _t	Log t	Ln(q _e -q _t)	Ln(C _o -C _f)
0	0	0	0,000	0,000	0,000	1,843	0,000
12	15	1,238	5,958	2,518	1,176	-1,033	2,766
12	35,5	0,725	6,150	4,959	1,550	-1,809	2,797
12	60	0,368	6,284	9,548	1,778	-3,507	2,819
12	120	0,288	6,314	19,005	2,079	-	2,824

En la tabla 16, se observa los diferentes resultados de remoción de Hg (II), para la elaboración de gráficos estadísticos de cinética de adsorción; los valores de Ln(q_e-q_t) corresponden al modelo cinético de pseudo primer orden, los valores de t/q_t corresponde para el modelo cinético de pseudo segundo orden y q_t, Logt corresponden para el modelo de Elovich.

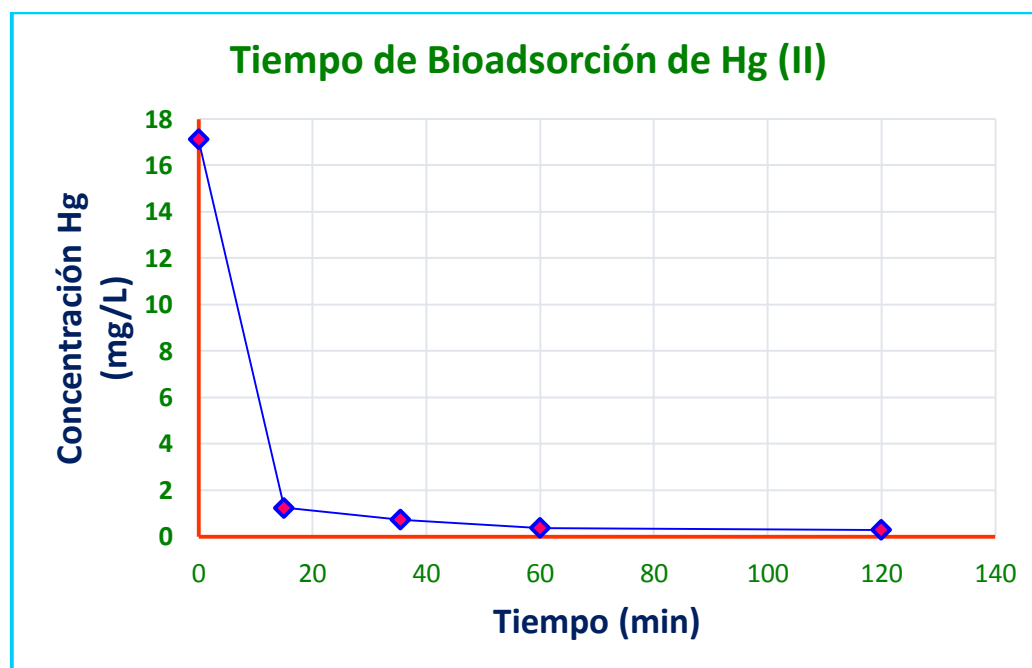


Figura 14. Tiempo de adsorción

En la figura 14, se observa el tiempo de bioadsorción de Hg (II), el efecto se da rápidamente en los 15 primeros minutos, a medida que pasa el tiempo el bioadsorbente se va saturando del metal Hg (II) hasta alcanzar un equilibrio que se da entre los 60 y 120 min; por otro lado también Gode y Pehlivan (2005), afirma que en la biosorción de cromo con carbón activado, establecen el equilibrio a los 15 min de tiempo de contacto.

El factor de tiempo es fundamental, ya que contribuye a determinar la naturaleza del proceso, el tiempo estimado para el punto de equilibrio también tiene concordancia según los resultados obtenidos por Basha et al., (2009), quien trabajo para la adsorción de mercurio a base de madera de Papaya, indica que en condiciones variables de tiempo de contacto, el equilibrio de adsorción se estableció en aproximadamente 120 min.

4.3.2 Cinética de adsorción

Para la cinética de adsorción se ha determinado de acuerdo a los datos de la tabla 16 (Pág 61), para predecir el grado de adsorción y proporcionar importante información para el modelamiento del proceso, según la figura 15:

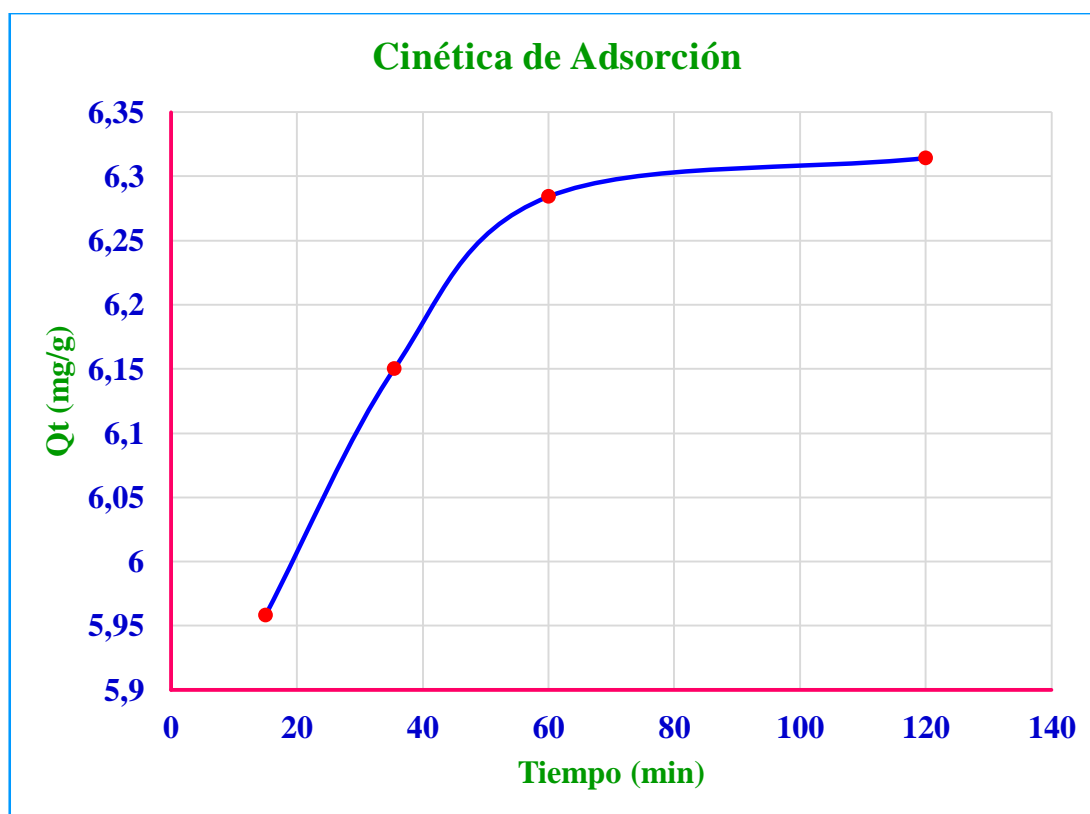


Figura 15. Cinética de adsorción de concentración final de Hg con respecto al tiempo

La figura 15, muestra el resultado de cinética de bioadsorción de Hg (II) en el bioadsorbente de pulpa de Waraqqo (*Echinópisis maximiliana*), en el cual se observa, una línea exponencial, en la fase inicial la remoción es rápida, seguida por una fase relativamente lenta donde la adsorción se hace constante hasta alcanzar el equilibrio; la gráfica representan la cantidad de eliminación del metal de las aguas residuales de la mina de Lunar de Oro, en el cual se distingue que la capacidad de adsorción (Q_t) de la biomasa con respecto al tiempo, aumenta aceleradamente desde el momento de contacto, hasta llegar a un máximo ascenso hasta los 60 min, seguidamente el ascenso llega a un estado constante de equilibrio, debido a que el bioadsorbente se va saturando del Hg (II); esta gráfica es similar al gráfico presentado por Carro de Diego (2012). Por consiguiente, estos resultados también se validan con los resultados presentados en su gráfica por Pacheco et al., (2015), quien trabajó con soluciones acuosas de biomasa residual de café, en la bioadsorción de iones de Pb (II) y Cd (II).

4.3.3 Ajuste de modelos cinéticos

Para identificar el modelo que representa la velocidad del proceso de adsorción se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la tabla 16 (pág 61), considerando los modelos de Pseudo primer orden descrito por Lagergren (1898), pseudo segundo orden descrito por Ho y Mckay (1999) y el modelo Elovich.

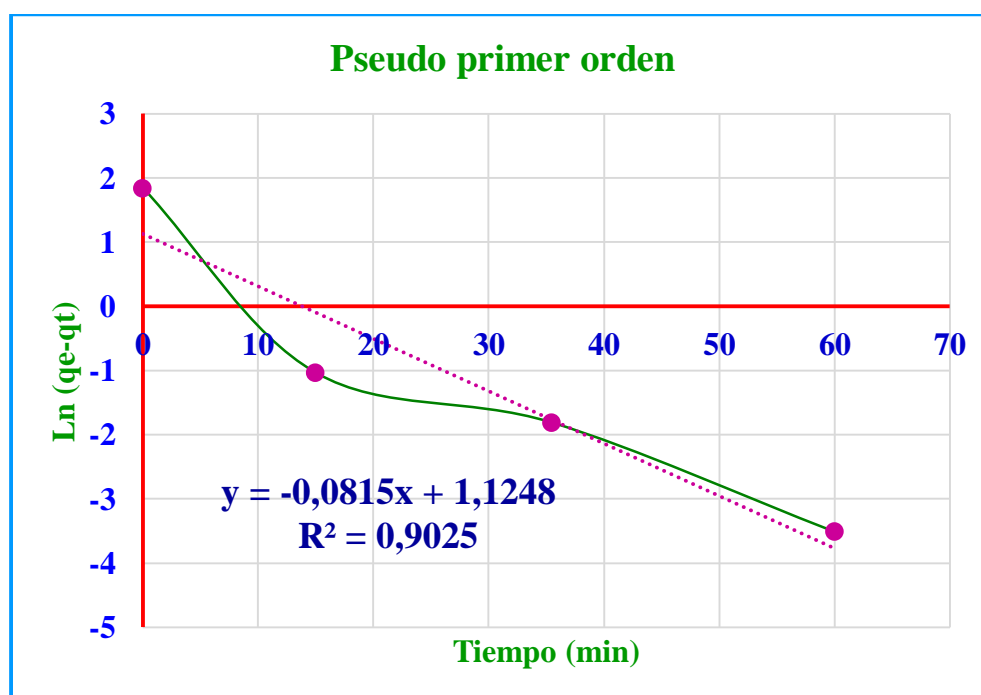


Figura 16. Ajuste de modelo pseudo primer orden

Según la figura 16, los datos ajustados al modelo de pseudo primer orden indican el 90,25% de la variabilidad de la concentración final del Hg (II), para una concentración inicial de 17,125 mg/L Hg (II), en un tiempo de contacto de 60 min, la figura indica, que al realizar el ajuste del modelo cinético de pseudo primer orden no describe de mejor forma el proceso de adsorción, ya que el valor de la suma de los errores al cuadrado así lo indica, debido que a cada ion metálico no se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.

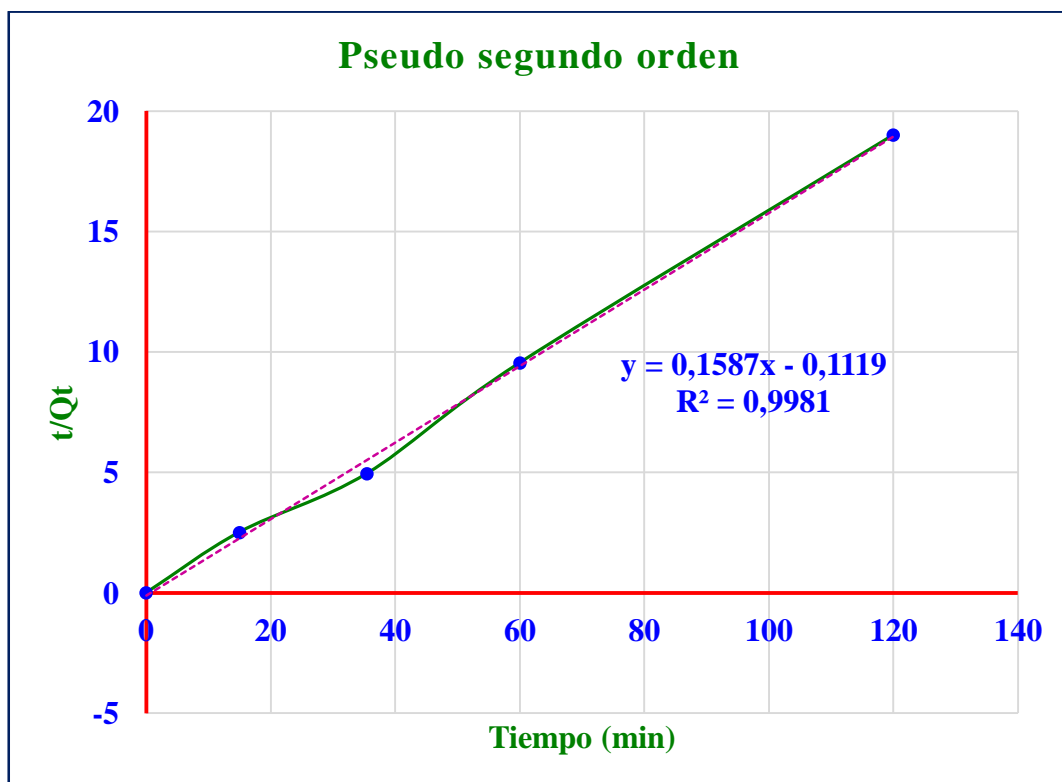


Figura 17. Ajuste de modelo pseudo segundo orden

Según la figura 17, los datos ajustados al modelo de pseudo segundo orden indica el 99.81% de la variabilidad de la concentración final del Hg (II), para una concentración inicial de 17,125 mg/L Hg (II), en un tiempo de contacto de 60 min, obteniéndose una constante de velocidad de adsorción de $0,1587 \text{ min}^{-1}$; según Saha y Orvig (2010), considera que la velocidad de reacción depende de la cantidad de iones metálicos en la superficie del sólido y la cantidad de metal sorbido en el equilibrio, este enunciado tiene concordancia con los diferentes trabajos de investigación revisados, por lo tanto, se concluye que el mejor modelo de ajuste respecto a las pruebas realizadas es el modelo cinético de pseudo segundo orden, que describe de mejor forma el proceso de adsorción, ya que el valor así lo indica.

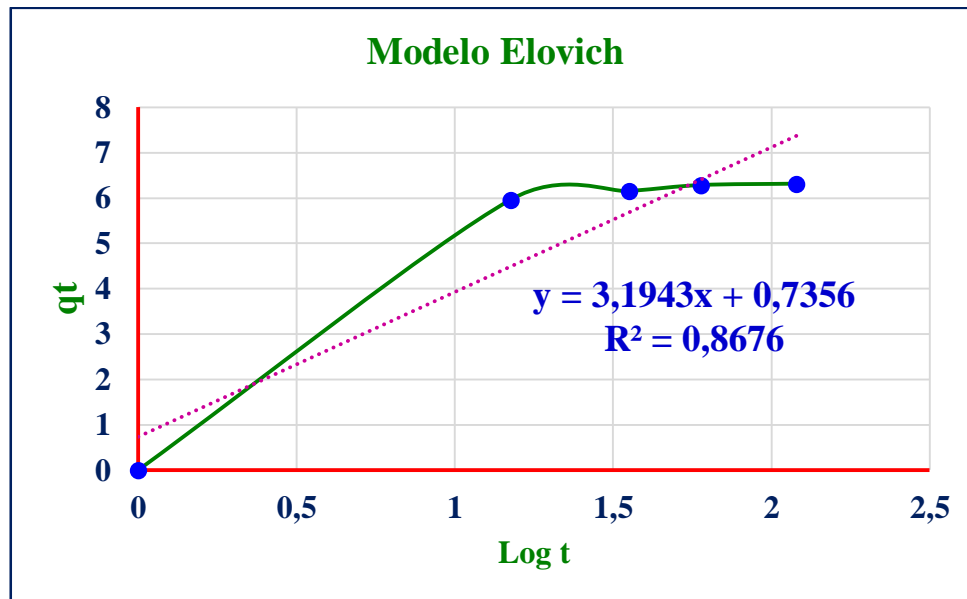


Figura 18. Modelo Elovich

Según figura 18, los datos ajustados al modelo de Elovich indican el 86,76% de la variabilidad de la concentración final del Hg (II), para una concentración inicial de 17,125 mg/L Hg (II), para un tiempo de contacto de 60 min, obteniéndose una constante de velocidad de adsorción de 3,1943 min⁻¹, para las pruebas realizadas, este modelo de Elovich no es representativo, ya que el valor de la suma de los errores al cuadrado así lo indica, debido a que los sitios activos del bioadsorbente no son heterogéneos; según Cheung et al., (2001) el modelo Elovich de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos.

Tabla 17. Resultados de ajuste de modelos cinéticos

Modelos cinéticos	C ₀ Hg (mg/L)	q _e (mg/g)	K	R ²	V ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Pseudo primer orden	17,125	6,314	-0,0815	0,9025	3,249
Pseudo segundo orden	17,125	6,314	0,1587	0,9981	6,327
Elovich	17,125	6,314	3,1943	0,8676	127,346

Según la tabla 17, los resultados de ajuste de modelos cinéticos, se observa que el mejor ajuste corresponde al modelo Pseudo segundo orden máximo de 99,81% de variabilidad de la concentración final del Hg (II), esto concuerda con lo afirmado por Quiñones et al., (2013) quienes concluyen que la mayoría de experimentos de bioadsorción con materiales lignocelulósicos se ajustan al modelo pseudo segundo orden.

Considerando la tabla 18, se discute el tercer objetivo en siguientes términos:

Tabla 18. Comparación de ajustes de ecuación

Autor	R ²	
	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden
Jara (2013)	0,892	0,995
Trabajo actual	0,9025	0,9981

Según la tabla 18; se observa la comparación del ajuste de actuación al modelo del pseudo primero y segundo orden, según Jara (2013), el máximo ajuste que obtuvo en el pseudo primer orden es de 89,2 % y con el ajuste de ecuación pseudo segundo orden ha obtenido como máximo el 99,5 %. Los investigadores indican que el proceso de biosorción en los primeros instantes, es un proceso rápido, ya que entre los 15 y 30 minutos de operación ya se ha retirado un porcentaje considerable del metal presente en la disolución, tal como señalan Gong y Col. (2005) indican que la máxima retención de plomo con *Spirulina* máxima se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto; Gode y Pehlivan (2005), en la biosorción de cromo con carbón, establecen el equilibrio a los 15 min de tiempo de contacto. Para la biosorción de cadmio con hueso de aceituna se observa como el proceso también es rápido, ya que a los 20 minutos se ha retirado el 80 % del cadmio en disolución aproximadamente y el equilibrio se alcanza antes de los 120 min del inicio de la operación (Blázquez y Col., 2005). Este hecho parece sugerir que probablemente la unión de los iones metálicos con los sitios activos del biosorbente tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula (Mashitah y Col., 1999). Comparando con el presente trabajo de investigación, el ajuste de ecuación es similar a los resultados considerados como antecedentes, por lo tanto se valida el presente trabajo, con el resultado obtenido como máximo el 99,81 % de variabilidad de la concentración final del Hg (II), considerando una concentración inicial de 17,125 mg/L de Hg (II); esto implica que el presente trabajo supera los ajuste de ecuaciones obtenidas por los autores antes mencionado. Los resultados del presente estudio, también coincide con lo afirmado por Aharoni y Sparks (1991), considera que entre los modelos teóricos más utilizados y que ajustan con mayor precisión los datos experimentales derivados de un estudio cinético de adsorción están el modelo de Pseudo-primer orden y el de Pseudo-segundo orden generalmente; sin embargo según Febrianto, et al. (2009), sostiene que el modelo pseudo-segundo orden se considera más apropiado para representar los datos de un proceso de bioadsorción.

V. CONCLUSIONES

- Se determinó la Bioadsorción de Hg (II), en aguas residuales generados por el centro minero informal de Lunar de Oro, ubicado en el distrito de Ananea con Biomasa de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*), se desarrolló por exposición en el material bioadsorbente de 0,4 g a un volumen de 150 mL de agua residual de poza de sedimentación con concentración inicial de 17,125 mg/L de Hg (II) por el tiempo máximo de 120 min, se obtuvo como resultado de concentración final de 0,288 mg/L de Hg (II), equivalente a 98,318 % de remoción; esto indica que la biomasa natural de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*), es una buena alternativa de tecnología limpia para la remoción de Hg (II) de aguas contaminadas.
- Se ha obtenido el bioadsorbente a partir de la biomasa de pulpa de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*), de aspecto color verde oscuro, el mismo presenta una consistencia gelatinosa con presencia de pectina y grupos funcionales muy importantes que tienen afinidad con Hg (II), como resultado final se obtuvo mediante dos etapas de activación, en la primera etapa la muestra se ha sometido a una hidrólisis ácida con una solución de HNO₃ 0,3 N que generan ligandos libres por un periodo de 30 min y finalmente se realizó el proceso de hidrólisis alcalina con solución de NaOH 0,9 M, con la finalidad de generar porosidad.
- Se determinó los parámetros óptimos de operación, parámetros de pH y el tiempo cuyos parámetros han sido fundamental para la bioadsorción de Hg (II), el pH es muy importante porque influye de manera directa en la química superficial del bioadsorbente, cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH y los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, por lo tanto el parámetro óptimo para la remoción de Hg (II) es pH 12 y tiempo de 120 min.
- Se determinó la cinética de adsorción, como resultado el mejor modelo que describe la velocidad de proceso de adsorción para una concentración inicial de 17,125 mg/L Hg (II) y para un tiempo de contacto de 120 min, es al modelo Pseudo segundo orden, con un 99.81% de la variabilidad de la concentración final del Hg (II) y una constante de velocidad de adsorción de 0,1587 min⁻¹.

VI. RECOMENDACIONES

- Seguir analizando el comportamiento de biomasa natural de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*) con la finalidad de que sea utilizada como un bioadsorbente para remover diferentes metales pesados o eliminar cationes no deseables, aumentar y optimizar su capacidad de adsorción y al mismo tiempo su regeneración.
- Realizar pruebas de remoción con otros metales pesados de aguas residuales de la minería informal, utilizando como un bioadsorbente natural, y al mismo tiempo profundizar más el estudio de esta biomasa determinando su comportamiento como adsorbente.
- Realizar actividades de sensibilización para implementar pequeñas plantas de tratamiento sobre la importancia de tratar con biomasa de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*) los relaves residuales que se encuentran concentrados en pozas de sedimentación.
- Al instituto nacional de Recursos Naturales (INRENA) fomentar con la finalidad de reforestar el plantado de Waraqqo (*Echinopsis maximiliana*) para tratar aguas que contienen metales pesados
- A la población en general, realizar plantaciones de Waraqqo (*Echinópsis maximiliana*) dentro del jardín o maceteros, para tratar aguas subterráneos (pozos tubulares) que pueden contener metales tóxicos.

VII. REFERENCIAS

- Agarwal, H., Sharma D., Kumar Sindhu S., Tyagi S., Ikram S., (2010), eliminación de mercurio de las aguas residuales. Uso de adsorbentes verdes. Una revisión. Revista Electrónica de Química Ambiental, Agrícola y de Alimentos.
- Aharoni, C., Sparks D.L., (1991), Kinetics of Soil Chemical Reactions-Un tratamiento teórico. En: Sparks, D.L., Suárez D.L. Tasas de procesos químicos del suelo. Soil Science Society of América, Madison.
- Ahluwalia, S.S., y Goyal, D. (2007). Biomasa microbiana y vegetal derivada para la eliminación de metales pesados de aguas residuales.
- Albert, P. L. (1987). Curso Básico de Toxicología Ambiental. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, Metepec: México.
- Autoridad Nacional del Agua (2016). Resolución Jefatural N° 010-2016.
- Babel S. y Kurniawan T., (2003) Adsorbentes de bajo costo para la absorción de metales pesados del agua contaminada. Materiales peligrosos.
- Baird C. y Cann M. (2012). Environmental Chemistry (Quinta edición). Nueva York, Inglaterra: W. H. Freeman and Company.
- Banwell C. N. y Popovych O., (1994) "Fundamentals Of Molecular Spectroscopy", Ed. Mc Graw Hill Co, England, UK.
- Basha, S., Murthy, Z.P.V. y Jha, B. (2009). Sorción de Hg (II).
- Benavente M.; Sjoren A. y Martinez J. (2007), "Remoción de mercurio de efluentes mineros por biosorción de quitosano". Universidad Nacional de Ingeniería. Managua Nicaragua.
- Callata R. (2013). Bioadsorción del ion Pb (II) en muestras del río suches (hito18), por biomasa muerta de *pseudomonas aeruginosa*. UNA-PUNO
- Cañizares R. (2000), "Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana," Rev. Latinoam. Microbiol.
- Castillo F., Roldán M., Blasco R., Huertas M. J., Caballero F., Moreno V. y Martínez M. (2005). Biotecnología ambiental. Madrid, España: Editorial Tébar, S.L.
- Carro de Diego Leticia M. (2012), "Modificaciones superficiales de la Biomasa de Alga *Sargas summuticum* para la eliminación de mercurio". Universidad de Coruña Colombia.
- Carro, L., Herrero R., Barriada J.L., Sastre de Vicente M.E., (2009), Remoción de

- mercurio: un estudio fisicoquímico de la interacción del metal con materiales naturales. *Revista de Tecnología Química y Biotecnología*.
- Cheung, C.W., Porter, J. F. y Mckay, G. (2001) Análisis cinético de sorción para la eliminación de iones de cadmio de los efluentes que utilizan hueso carbonizado.
- Chojnacka, K., (2010), Biosorción y bioacumulación: las perspectivas para aplicaciones prácticas. *Medio Ambiente Internacional*.
- Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. UNAM. *Biotecnología*.
- Curry A. (1974). *Avances en toxicología forense y clínica*. 2 ed. Washington: CRC Press.
- Departamento de Alimentos y Biotecnología (2008). *Laboratorio de Alimentos*. Facultad de Química-UNAM.
- Doadrio V. (2004). *Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio*. Académico de Número de la Real Academia Nacional de Farmacia.
- Español, C. S. (2001). *Toxicología del Mercurio*. Actuaciones Preventivas en Sanidad Laboral y Ambiental. Jornada Internacional sobre el Impacto Ambiental del Mercurio Utilizado por la Minería Aurífera Artesanal en Iberoamérica. Lima, Perú.
- Farooq, U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., (2010), Biosorción de iones de metales pesados utilizando biosorbentes a base de trigo - Una revisión de la literatura reciente. *Tecnología Bioambiental*.
- Febrianto, J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Equilibrio y estudios cinéticos en la adsorción de metales pesados utilizando biosorbente: un resumen de estudios recientes. *Diario de materiales peligrosos*.
- Fernández L. y González V. (2009). *Concentración de Mercurio en la Cadena Alimenticia Acuática*. Facultad de Ecología Global y Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud. Ecuador.
- Fraume R. N. (2007). *Diccionario Ambiental*. ECOE Ediciones: Colombia.
- Gadd, G.M., (2009), Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- Galvão, L y G. Corey (1987). *Mercurio*. Serie Vigilancia 7. Organización Mundial de la Salud, México.
- Gautam R., A. Mudhoo, G. Lofrano y M. C. Chattopadhyaya (2014), "biosorbentes derivados de la biomasa para el secuestro de iones metálicos: métodos de modificación y activación adsorbente y regeneración adsorbente".

- Gode F y Pehlinvan E. (2005). Adsorption of Cr (III) ions by turkish Brown coals, Fuel Processing Technology.
- González, U. A. (2001). Cinética Química. Editorial Síntesis S.A., España.
- Heyder Edward y Dietr A. (1846). Descripción Botánica. Revista Ilustrada, Alemania.
- Herrera M. J y Rojas M. J. (2013). El mercurio en el aire: química y análisis. Universidad nacional costa rica.
- Hinnes, A. L. y Maddox, R. N. (1987). Transferencia de masa: Fundamentos y Aplicaciones (Primera ed.). Prentice-Hall Hispanoamericana S.A, México.
- Ho, Y.S.; Mckay, G. (1999). Modelo de orden de pseudosegundos para procesos de sorción.
- Inga P., (2012). Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzote (raquis) de plátano (*Musa paradisiaca* L.). Universidad Politécnica Salesiana Sede Quito, Ecuador.
- Jara Huaranca Rolando Rudy (2013), “Remoción de mercurio (II) de aguas residuales de la mina lunar de oro con carbón activado elaborado a partir de cáscara de coco”, UNA-PUNO.
- Jiménez, A. M. (2005). Interacción del Mercurio con los Componentes de las Aguas Residuales. Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia.
- Kirk, R.E y D.F. Othmer (1967). Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química. Vol. 16. John Wiley and Sons, Nueva York.
- Lavado, M. C., Sun, K. M. y Bendezú, S. (2010). Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H_3PO_4 . Revista de la Sociedad Química del Perú.
- Leopold, K., Foulkes M., Worsfold P., (2010), Métodos para la determinación y especiación del mercurio en aguas naturales-Una revisión. Analytica Chimica.
- Liu, Y., Wang J., (2009), Fundamentos y aplicaciones de isoterms de biosorción, cinética y termodinámica. Nova Science Publishers, Inc., Nueva York.
- Lodeiro, P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., (2006), La macroalga marina *Cystoseira baccata* como biosorbente para la eliminación de cadmio (II) y plomo (II).
- Lara, M. Á. (2008). Caracterización y aplicación de la biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Granada: Editorial de la Universidad de Granada.
- Martinez, P.J. y Rus, E. (2004). Operaciones de separación en ingeniería química métodos

- de cálculo, Prentice Hall, Madrid, España.
- Madhava, R. M., Kumar, R. D., Venkateswarlu, P. y Seshaiyah, K. (2009). Eliminación de mercurio de soluciones acuosas utilizando carbón activado preparado a partir de subproductos / residuos agrícolas. *Revista de Gestión Ambiental*.
- METCALF, EDDY (1995) “Ingeniería de Aguas Residuales, Tratamiento, Vertido y Reutilización”. MCGRAW HILL. MÉXICO.
- Ministerio del ambiente (2013). Guía para la elaboración de estudios de evaluación de riesgos a la salud y el ambiente (ERSA) en sitios contaminados. D.S. N° 002-2013-MINAM.
- Muñoz J. (2007), “Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja ‘Citrus cinensis’ pretratada,” Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2007.
- Navarro, G. (1996). Catálogo Ecológico Preliminar de las Cactáceas. La Paz-Bolivia.
- Peraza M, Ayala-Fierro F, Barber DS, Casarez E, Rael LT (1998). Efectos de los micronutrientes sobre la toxicidad de los metales. *Environ Health Perspect*.
- Nordbeg, G. F., Fowler, B. A. and Friberg, L. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals* (Third ed). Elsevier B.V: United States of América.
- Obando, M. A., Vásquez, L. M., Obando, M. N. y Silva, M. J. (2006). Proyecto: Utilización y apropiación de las técnicas de Información y Comunicación como un medio eficaz de participación ciudadana y encaminadas hacia el desarrollo local en el asentamiento minero artesanal de Cerro Lunar – Puno – Perú.
- Olivero, V. J. y Johnson, R. B. (2002). *El Lado Gris de la Minería del Oro: La Contaminación con Mercurio en el Norte de Colombia*. Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Grupo de Química Ambiental y Computacional. Cartagena, Colombia.
- OPS (Organización Panamericana de la Salud) (1978). *Criterios de Salud Ambiental I, Mercurio*. Washington, D.C.
- Pacheco M., Pimentel J. y Roque W., (2015). Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arábica* L.). UNA-PUNO.
- Pantoja, T. F. (2001). *Tecnologías Apropriadas para Disminuir la Contaminación Ocasionada por Mercurio en la Minería del Oro*. Jornada Internacional Sobre el Impacto Ambiental del Mercurio Utilizado por la Minería Aurífera Artesanal en Iberoamérica. Lima, Perú.
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R. y Leaner J. (2009).

- Emisiones mundiales de mercurio a la atmósfera provenientes de fuentes naturales y antropogénicas. Springer Science Business Media. Nueva York.
- Plaza J., (2012). “Remoción de metales pesados empleando algas marinas” .Tesis doctoral. UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA.
- Kaiser, S.; Saleemi, A.; Umar, M. 2009. Biosorción de plomo (II) y cromo (VI) en el casco de maní: estudio de equilibrio, cinética y termodinámica. *Electronic J. Biotechn.*
- Quintelas C. y Tavares T. (2001). Extracción de cromo (VI) y cadmio (III) de una solución acuosa mediante una biopelícula bacteriana compatible con carbón activado granular, *Biotechnology Letters*.
- Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., Ruiz, V. (2013). Remoción de plomo y níquel en soluciones acuosas usando biomasa ligno celulósicas: Una revisión. *Rev. U.D.C.A.*
- Quispe Quispe Karen Kelly (2015), “Electrocoagulación en la remoción de mercurio de las aguas residuales en el Centro Poblado la Rinconada-Puno”, UNA-Puno.
- Raize, O., Argaman Y., Yannai S., (2004), Mecanismos de biosorción de diferentes metales pesados por macroalgas marinas marrones. *Biotecnología y Bioingeniería*.
- Ramírez A. (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio. *American College of Occupational and Environmental Medicine*.
- Ramalho, R. S. (1983). *Tratamiento de Aguas Residuales* (2da ed.). Editorial Reverté, S.A: México.
- Reyes, E., Cerino, F. y Suárez, M. (2006). Remoción de Metales Pesados con Carbón Activado como Soporte de Biomasa.
- Saha B. y Orvig C., (2010)"Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents", *Coordination Chemistry Reviews*.
- Schiewer, S. (1996). Intercambio de iones multimetal en biosorción, Ph.D. Tesis, Departamento de Ingeniería Química, Universidad McGill, Montreal, Canadá.
- Singh V. P. (2005). *Metales tóxicos y problemas medioambientales* (1ª edición). Publicado por Sarup y Sons: India.
- Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química* (Sexta Impresión). Editorial Continental S.A: México.
- Tenorio, G., (2006) Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis doctoral. Universidad De Granada Facultad De Ciencias, España.
- Tejada T., Villabona O. y Ruiz R., (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio. Universidad de Cartagena.

- Treybal, R. E. (1980). Operaciones de Transferencia de Masa (2da ed.). Editorial McGraw-Hill: México.
- The Merck Index 2001. Décimotercera edición. John Wiley and Sons, New York.
- Vargas M., (2009). Evaluación del proceso de biosorción con cáscara de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. Ingeniería.
- Volesky B., (2003). Biosorption and me, Water Research.
- Wang, Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D., (2004), Fuente y remediación para la contaminación por mercurio en sistemas acuáticos: una revisión de la literatura.
- Wase, J., Forster C.F., (1997), Biosorbents for metal ions. Taylor & Francis, London.
- Weber, T.W., Chakravo R.K., (1974), Modelos de difusión de poros y sólidos para adsorbedores de lecho fijo.
- Weber, W. J. (1979). Control de la Calidad del Agua Procesos Físicoquímicos. Editorial Reverté S.A, Barcelona: España.
- Who (1990). Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. World Health Organization. Geneva.
- Zhou F., Tseng R. y Juang R., (2009) "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems", Chemical Engineering Journal.

ANEXOS

- ANEXO A : Obtención del Bioadsorbente
- ANEXO B : Propiedades físicas del bioadsorbente
- ANEXO C : Muestra de agua residual
- ANEXO D : Pruebas de remoción
- ANEXO E : Envío de muestras
- ANEXO F : Certificado de los resultados de análisis
- ANEXO G : Análisis Químico de la muestra del Bioadsorbente
- ANEXO H : Mapa satelital de ubicación del lugar de muestreo

ANEXO A

Obtención del Bioadsorbente



A1: Pesado



A2: Secado



A3: Molido



A4: Muestra

ANEXO B

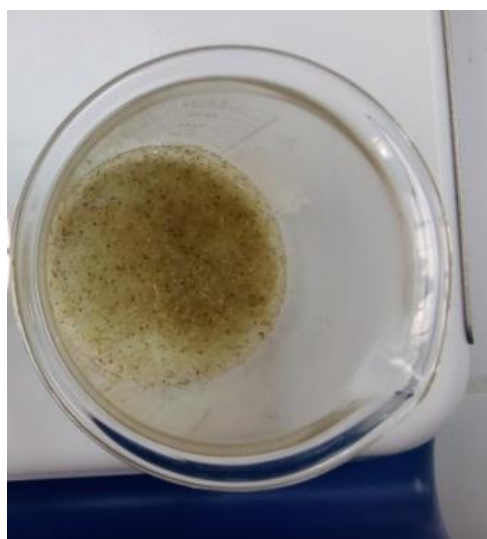
Propiedades físicas del bioadsorbente



B1. Densidad



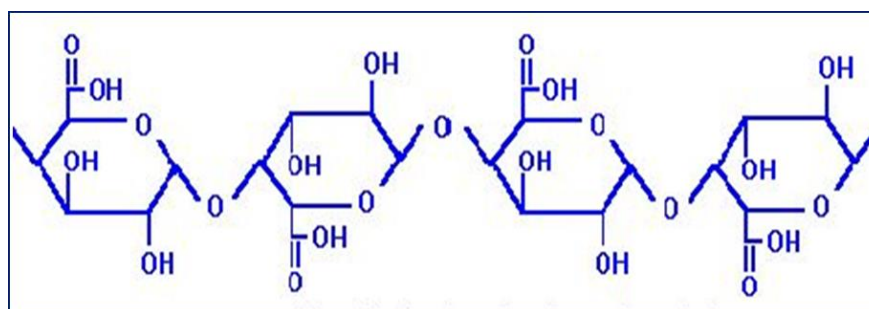
B2. Medición del pH



B3. Activación Ácida



B4. Activación alcalina



B5. Estructura molecular de pectina

ANEXO C

Muestra de agua residual



C1. Lunar de oro



C2. Poza de sedimentación

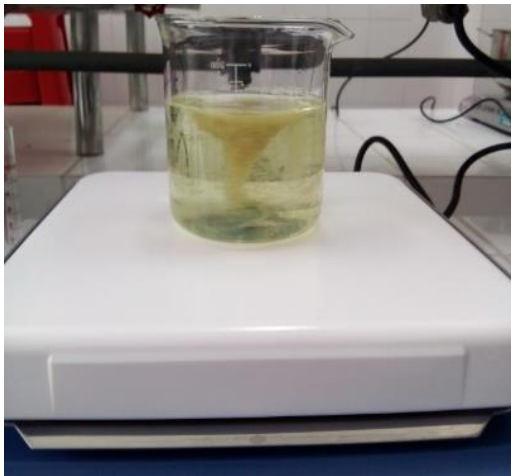


C4. Filtrado



C5. Medición del pH

ANEXO D
Pruebas de remoción



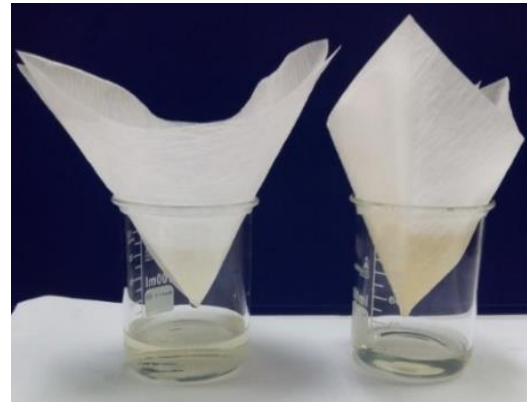
D1. Remoción



D2. Ajuste del pH



D3. Pruebas de remoción



D4. Filtrado

ANEXO E

Envío de muestras



E1. Muestra de concentración inicial



E2. AR-Tratada: pH: 10



E3. AR-Tratada: pH: 11



E4. AR-Tratada: pH: 12

ANEXO F

Certificado de los resultados de análisis



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR LA DIRECCIÓN DE ACREDITACIÓN DEL INACAL CON REGISTRO N° LE-050



Laboratorios Analíticos del Sur

Registro N° LE - 050

INFORME DE ENSAYO LAS-AC-17-01508

Pág: 1/1

Señores: DELFIN LEON HANCCO
 Dirección: AV. EL SOL E-9 URB. EL SOLAR DE CHALLAPAMPA - AREQUIPA- AREQUIPA
 Atención: DELFIN LEON HANCCO
 Proyecto: REMOCIÓN DE MERCURIO DE RELAVES MINEROS
 Nro de muestras: 3
 Muestreo realizado por: Cliente: DELFIN LEON HANCCO
 Registro de muestreo: 334-17
 Procedimiento Aplicado: Muestreado por el cliente
 Fecha de recepción: 11/09/2017
 Fecha de ensayo: 11/09/2017
 Fecha de emisión: 20/09/2017
 Condiciones de recepción de la muestra: Muestras adecuadas
 Observaciones: Datos proporcionados por el cliente.

Metodo de ensayo aplicado

800 EPA 200.7 Determinación de metales y elementos traza en agua y aguas residuales por ICP -OES, Revisión 4.4 Mercurio (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)

Cod Int. #	Nombre de muestra	Matriz de la muestra	Lugar de muestreo	Punto de muestreo y/o coordenadas Coordenadas UTM Este / Norte	Fecha de inicio de muestreo	Hora de inicio de muestreo	800 Hg mg/L
AG17000995	AGUA RESIDUAL INICIAL FILTRADO - QLuna	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N.0451663 - E.8383243	18/08/17	10:30 a.m.	17,125
AG17000996	AGUA TRATADA -QLuna (A)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N.0451663 - E.8383243	18/08/17	10:30 a.m.	7,4425
AG17000997	AGUA TRATADA -QLuna (B)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N.0451663 - E.8383243	18/08/17	10:30 a.m.	2,1960

Sixto Vicente Juárez Neira
 Laboratorios Analíticos del Sur S.R.L.
 Gerente General
 Ing. Químico CIP 15474

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Rio Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú
 Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

F1. Resultados de concentración inicial y pruebas de activación



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR LA DIRECCIÓN DE ACREDITACIÓN DEL INACAL CON REGISTRO N° LE-050



INFORME DE ENSAYO LAS-AC-17-01578

Pág: 1/1

Señores: DELFIN LEON HANCCO
 Dirección: AV. EL SOL E-9 URB. EL SOLAR DE CHALLAPAMPA - AREQUIPA- AREQUIPA
 Atención: DELFIN LEON HANCCO
 Proyecto: REMOCION DE MERCURIO DE RELAVES MINEROS
 Nro de muestras: 3
 Muestreo realizado por: Cliente: DELFIN LEON HANCCO
 Registro de muestreo: 334-17
 Procedimiento Aplicado: Muestreado por el cliente
 Fecha de recepción: 23/09/2017
 Fecha de ensayo: 23/09/2017
 Fecha de emisión: 28/09/2017
 Condiciones de recepción de la muestra: Muestras adecuadas
 Observaciones: Datos proporcionados por el cliente.

Método de ensayo aplicado

800 EPA 200.7 Determinación de metales y elementos traza en agua y aguas residuales por ICP-OES, Revisión 4.4. Mercurio (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)

Cod Int. #	Nombre de muestra	Matriz de la muestra	Lugar de muestreo	Punto de muestreo y/o coordenadas UTM Este / Norte	Fecha de inicio de muestreo	Hora de inicio de muestreo	800 Hg mg/L
AG17001060	AGUA TRATADA -QLuna (A)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	1,4470
AG17001061	AGUA TRATADA -QLuna (B)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,90798
AG17001062	AGUA TRATADA -QLuna (C)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,87834
AG17001063	AGUA TRATADA -QLuna (D)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,36752
AG17001064	AGUA TRATADA -QLuna (E)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	1,6608
AG17001065	AGUA TRATADA -QLuna (F)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	1,3428
AG17001066	AGUA TRATADA -QLuna (G)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	1,2377
AG17001067	AGUA TRATADA -QLuna (H)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,72498
AG17001068	AGUA TRATADA -QLuna (I)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,64476
AG17001069	AGUA TRATADA -QLuna (X)	Agua Residual - Agua Residual Industrial	LUNAR DE ORO / ANANEA / SAN ANTONIO DE PUTINA / PUNO	N:0451663 - E:8383243	18/08/17	10:30 a.m.	0,28766

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
 Oscar R. Juárez Soto
 Gerente de Operaciones
 M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114428

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.
 ~<Valor numérico = Limite de detección del método, ~<Valor Numérico = Limite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Río Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú
 Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

F2. Resultado de pruebas de remoción a diferente pH y tiempo

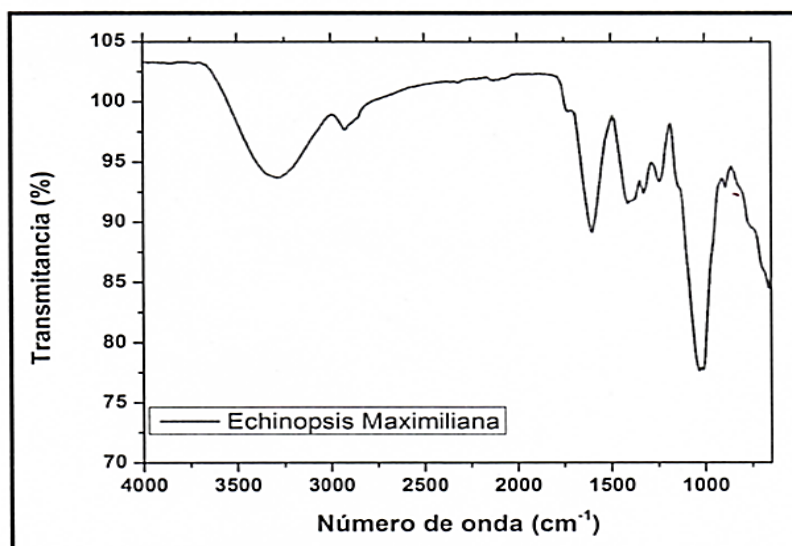
ANEXO G

Análisis Químico de la muestra del Bioadsorbente

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**
Facultad de CienciasAnálisis químico por espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Solicitante: Delfin León Hanco

Nombre de la muestra: Waraqqo (Echinopsis Maximiliana).



1

Av. Túpac Amaru 210, Lima 25 - Perú
Teléfono Decanato: (511) 481-0824
e-mail: fc@uni.edu.pe
http://fc.uni.edu.pe

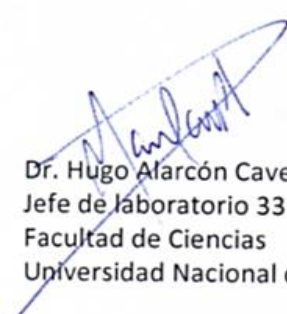
Central Telefónica - FC : (511) 381-3868 / 381-3869
Central Telefónica - UNI : (511) 481-1070 Anexos: 237 -

G1. Espectro de FTIR

1. Tabla de picos de vibraciones y su grupo funcional asociado.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Tipo de vibración
3286	-OH, -NH	Estiramiento (Tensión)
2920	R2-C-H	Estiramiento simétrico
2850	R-CH2	Estiramiento asimétrico
2314,2121	-C≡C-, -N=C=S	Estiramiento (tensión)
1728	-C=O (Cetonas, ácido carboxílicos)	Tensión
1600	-C=C- (Aromáticos)	Estiramiento
1411	R2-C-H	Flexión
1369	-CH2	Flexión
1242	-C-O- (éster, ácido carboxílicos)	Tensión
1029	-C-OH	Tensión
1006	=C-H, C-O-C	flexión
891	-S-O-	Flexión.
663	-N-H	Flexión fuera del plano

Lima, 26 de setiembre de 2017


 Dr. Hugo Alarcón Cavero
 Jefe de laboratorio 33
 Facultad de Ciencias
 Universidad Nacional de Ingeniería



ANEXO H

Mapa satelital de ubicación del lugar de muestreo (Lunar de Oro)

