

Remoción de metales pesados desde efluentes mineros, mediante cáscaras de frutas.

Removal of heavy metals from mining effluents, using fruit peels.

Merli Fernandez¹, Delia Florez², Melissa Yactayo³, Daniel Lovera⁴, Justiniano Quispe⁵, Carlos Landauro⁶, Walter Pardave⁷

^{1,2}Universidad Peruana Unión – Perú, ^{3,4,5,6}Universidad Nacional Mayor de San Marcos – Perú, ^{3,5,6}Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales - Perú, ⁷Universidad de Santander - Colombia

Recibido: 29 de agosto de 2019.

Aprobado: 02 de diciembre de 2019.

Resumen—El hombre en sus distintos procesos productivos ha generado modificaciones al ambiente. La minería metalúrgica no se exime de esto, ya que muchos de los residuos producidos, en especial los efluentes, no cuentan con ningún tipo de tratamiento antes de ser vertidos. El objetivo de la investigación fue evaluar la eficiencia de remoción del Cu, Fe y Pb del efluente minero-metalúrgico a escala de laboratorio mediante la aplicación de un filtro bioadsorbente con fibras lignocelulósicas (cáscaras de plátano, coco y naranja). Se diseñó 10 filtros compuestos por cáscaras de plátano, coco y naranja, en diferentes proporciones (siendo 100 gr el 100 %), según lo establecido mediante el Diseño de mezclas Simplex Lattice, con tres metales a remover (Cu, Fe y Pb). Se trabajó a un pH de 7.3, tiempo de contacto de 3 horas y tamaño de partícula de 0.250 mm, en todos los tratamientos. Los resultados muestran que para el Cu el mejor tratamiento fue (T2), con 100 gr de cáscaras de coco (96.36%); para el hierro el tratamiento seis (T6) compuesto por coco-naranja (50 gr de cada uno) con una eficiencia de (92.05%); y el plomo presentó una mayor remoción del 97.34% con los tratamientos tres (T3) y seis (T6) compuesto por 100 gr de naranja y coco-naranja (50 gr de cada uno), respectivamente. Los datos se ajustaron mejor al modelo de regresión cúbica especial, siendo para el cobre el valor P de 0.000305 y el coeficiente de determinación R² 0.790156. Para el hierro, el valor P 0.000000 y coeficiente de determinación R² 0.930029. El valor P del plomo fue de 0.000034 y el coeficiente de determinación R² 0.719867. Considerando que el valor de R², es mejor mientras más se acerca a 1, y que (p<0,05) es significativo.

Palabras Claves: Biosorción, Fibras lignocelulósicas; Metales pesados; Efluentes mineros.

Abstract—The man in his different productive processes has generated modifications to the environment. Metallurgical mining is not exempt from this, since many of the waste produced, especially effluents, does not have any type of treatment before being dumped. The objective of the research was to evaluate the efficiency of removal of Cu, Fe and Pb from the mining-metallurgical effluent on a laboratory scale by applying a bioadsorbent filter with lignocellulosic fibers (banana, coconut and orange peels). 10 filters composed of banana, coconut and orange peels were designed in different proportions (100 gr being 100%), as established by the Simplex Lattice Mix Design, with three metals to be removed (Cu, Fe and Pb). We worked at pH 7.3, contact time of 3 hours and particle size of 0.250 mm, in all treatments. The results show that for Cu the best treatment was (T2), with 100 gr of coconut shells (96.36%); for iron, treatment six (T6) composed of coco-orange (50 gr of each) with an efficiency of (92.05%); and the lead showed a greater removal of 97.34% with treatments three (T3) and six (T6) composed of 100 grams of orange and coco-orange (50 grams of each), respectively. The data were better adjusted to the special cubic regression model, with the P value of 0.000305 being copper and the coefficient of determination R² 0.790156. For iron, the P value 0.000000 and determination coefficient R² 0.930029. The P value of lead was 0.000034 and the coefficient of determination R² 0.719867. Considering that the value of R² is better the closer it gets to 1, and that (p < 0.05) is significant.

Keywords: Biosorption; Heavy metals; mining effluents.

*Autor para correspondencia.

Correo electrónico: wpardaveudes@gmail.com (Walter Pardave).

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad de Santander.

Este es un artículo bajo la licencia CC BY-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/>).

Forma de citar: M. Fernandez, D. Florez, M. Yactayo, D. Lovera, J. Quispe, C. Landauro y W. Pardave, "Remoción de metales pesados desde efluentes mineros, mediante cáscaras de frutas", Aibi revista de investigación, administración e ingeniería, vol. 8, no. 1, pp. 21-28, 2020.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las crisis ambientales de mayor resonancia a la que el hombre se está enfrentando es la contaminación del agua [1]. El agua es un nexo importante en la vida humana y su interconexión es de múltiples maneras, con la salud, los alimentos, la energía y la economía [2]. El aumento sin precedentes de los contaminantes y la urgente búsqueda de alternativas para su remoción representa un tema clave en el manejo de contaminantes ambientales. Metales pesados como mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr), arsénico (As), plomo (Pb) y níquel (Ni) son los principales contribuyentes a los altos grados de contaminación y dificultad de tratamiento de estos líquidos. [3]. El término metal pesado, engloba a metales y metaloides con densidades altas (mayor a 4g/cm³), peso y masa atómica mayor a 20. Así también, estos metales se caracterizan por presentar toxicidad en bajas concentraciones, especialmente los compuestos o metabolitos que llegan a formar, por ejemplo, el metilmercurio, compuesto tóxico para el organismo [3].

La mayor dificultad con éstos es su efecto silencioso y acumulativo, no llega a apreciarse sus efectos hasta que el impacto es irreversible, sobre todo en temas de salud [4]. Las afecciones, resultado de la exposición prolongada o bio-acumulación de metales resulta alarmante, éstas van desde daños a órganos vitales hasta efectos cancerígenos [5]. Estos contaminantes provienen de fuentes industriales, agrícolas y domésticas, tal cual se esquematiza en Tabla 1. Es de conocimiento que las actividades mineras no solo traen beneficios económicos, sino que en sus operaciones de molienda, flotación, fundición y refinación de metales descargan un buen porcentaje de potenciales elementos peligrosos al entorno circundantes y en particular a los cuerpos de agua [6].

Tabla 1: Fuentes de contaminantes del agua [2].

Contaminantes del agua
Industriales <ul style="list-style-type: none"> • Contaminantes orgánicos • Derrames de petróleo • Residuos radiactivos • Metales pesados
Agrícolas <ul style="list-style-type: none"> • Fertilizantes, pesticidas • Herbicidas, insecticidas
Domésticos <ul style="list-style-type: none"> • Residuos de lavado • Desechos domésticos

Fuente: Elaboración Propia.

El plomo (Pb), zinc (Zn), cobre (Cu) y hierro (Fe) están asociados a la minería e industria [7] debido a sus múltiples aplicaciones. La principal aplicación que se le da al Pb es en la industria automotriz, con la fabricación de baterías de plomo, soldaduras, revestimientos y protección de superficie. Otra área donde presenta importantes aplicaciones el Pb es en la industria de armamento, imprenta, industria cosmética entre otros.

El Zn por su parte es usado principalmente en el galvanizado del acero contra la corrosión, latones industriales, trabajos de fundición a presión, productos químicos, entre otros. Por otra parte, gracias a sus propiedades eléctricas el Cu se emplea principalmente en la industria eléctrica, además de la fabricación de cañerías para el agua, techumbres para casas, baterías de cocina, productos químicos y farmacéuticos, y distintas aleaciones (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), 2012). Mientras que el hierro es usado en la industria metal-mecánica, en la industria médica y múltiples trabajos odontológicos.

No hay duda que la presencia de metales pesados en aguas superficiales, es siempre un problema por su no biodegradabilidad y acumulación en tejidos vivos, cuya remoción requiere la implementación y el desarrollo de nuevos tratamientos alternativos. Entre los diferentes métodos empleados para la remoción de metales pesados del agua podemos mencionar a aquellos basados en el ajuste del pH, reducciones químicas seguidas de procesos de coagulación y floculación, aquellos basados en procesos de coagulación química, osmosis inversa y filtración por membrana. Las dificultades con estas técnicas es que requieren alto consumo de energía, dificultad en la disposición final de lodos tóxicos y altos costos de inversión.

II. MARCO TEÓRICO

Se ha empezado a realizar estudios con residuos orgánicos en la retención de metales de efluentes acuosos a fin de buscar nuevas rutas alternativas que puedan reemplazar los adsorbentes convencionales por otras técnicas más económicas y que a su vez contribuyan en el reciclado de los mismos ya que muchas veces estos derivan de cultivos agrícolas y generalmente terminan como desechos que se queman o acumulan.

Los estudios demuestran también que las cáscaras de diversas frutas tienen potencial bioadsorbente, ya que las paredes de estas biomásas presentan proteínas, lípidos y polisacáridos y por tanto una serie de grupos funcionales entre los que se menciona al grupo amino, carboxil, fosfatos, hidroxil, sulfatos y tiol.

Cuando el origen de los adsorbentes es orgánico, los centros activos de éstos estarán formados por grupo amino y fosfato; si se trata de proteínas la extracción iónica metálica se debe a los grupos carboxílicos, amino y amido; para algas marina, hongos y quitina se les atribuye a grupos hidroxil – carboxil-sulfatos, polisacáridos estructurales y acetamido, respectivamente.

En este contexto, la técnica de adsorción, se presenta como una alternativa muy prometedora gracias a que los materiales que se emplean son adsorbentes ecológicos y rentables, renovables, no tóxicos y disponibles en grandes cantidades además de su viabilidad técnica, flexibilidad y simplicidad de operación. Así también la adsorción es adecuada incluso cuando las concentraciones de iones metálicos sean muy bajas como 1 mg/l.

La adsorción es un proceso en el cual una sustancia se concentra (fase adsorbida) en la superficie de un líquido o sólido (adsorbente). El mecanismo de actuación resulta de interacciones de Van der Waals (fisiosorción o adsorción física) o procesos de carácter químico (quimiosorción o adsorción química)

Estudiar este mecanismo de adsorción u determinar su eficiencia requiere de información física y química de la biomasa, qué grupos funcionales están presentes, cadena de polisacáridos, el tamaño y tipo de poros además del control de variables como pH, tiempo de contacto, concentración inicial, entre otras. La bioadsorción es un proceso de remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos por medio de biomásas. La remoción de un ion metálico de una solución puede ocurrir de forma activa, con la actuación de su metabolismo; y de forma pasiva, en este caso los mecanismos pueden ser resumidos en relación a la adsorción en la superficie de las células por fuerzas físicas.

Se han presentado diversos estudios de bioadsorción con residuos orgánicos, por ejemplo se usó las fibras de coco y quitosano para remoción de cromo (III y VI) cáscara de sandía para el cadmio (II); cáscara de naranja para diferentes metales (Zn, Ni, Cu, Cr, Cd, Co e Pb); cáscara de banano para el plomo (II); residuos de café para compuestos fenólicos bagazo de caña para iones de Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ y Cd²⁺; la turba la ceniza volante, la biomasa microbiana y otros subproductos agrícolas como el bagazo de caña de azúcar

cáscara de huevo para el Cd²⁺; etc. Todos éstos presentan una eficiencia superior a 80 %.

Este método resulta atractivo como una solución a los problemas que enfrentan comunidades enteras donde existe actividad minera, pero casi nulo o ningún tipo de remediación a sus efluentes antes de ser vertidos al exterior. En nuestro país la minera artesanal e informal tiene presencia en varios departamentos, más específicamente nos referimos al departamento de Lima, Canta – Santa Rosa de Quives de donde nació la idea de realizar el presente estudio. Con el alza del precio de los metales y el desempleo, familias enteras se han dedicado a esta actividad poniendo en riesgo su salud y la de la población aledaña. Si bien es cierto existen normas establecidas por el sector donde se establecen Límites Máximos Permisibles (LMPs) al momento de verter los efluentes, sin embargo, las mineras informales, artesanales omiten la responsabilidad por la poca fiscalización en su calidad de “informales” y también porque no cuentan con los recursos necesarios para implementar tecnologías para tratar sus efluentes. Se conoce de muchos métodos convencionales dentro de ellos, precipitación química, filtro de membranas, etc. los cuales demandan inversiones fuertes en cuestión de recursos económicos, más los bioadsorbentes se pueden obtener de los desechos a la vez que contribuimos a disminuir la contaminación ambiental, evitando que los botaderos y centros autorizados para la disposición final de los residuos sólidos se llenen más rápido.

El escenario actual, necesita de alternativas rentables y eficientes para erradicar contaminantes de los cuerpos de agua y los resultantes de sus distintos usos. Por ello, en la presente investigación se ha investigado el uso de tres fibras lignocelulósicas, plátano, coco y naranja en la retención de metales pesados de efluente minero metalúrgico a escala de laboratorio mediante un filtro. Se ha evaluado la variación de la cantidad para determinar la remoción de (Cu, Fe y Pb).

La contaminación por metales pesados y metaloides en recursos hídricos, suelos y aire plantea una de las más severas problemáticas que comprometen la seguridad alimentaria y salud pública a nivel global y local. En esta revisión, se aborda el problema específico de contaminación por mercurio (Hg), Arsénico (As), Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) en ambiente y alimentos [12]. La adsorción como proceso para la remoción de plomo en aguas residuales industriales, usando biomasa residual, a partir de cáscara de naranja y zuro de maíz [13].

Biorresina obtenida, utilizándola como filtro, es efectiva para disminuir la concentración de metales pesados en agua contaminada, teniendo especial afinidad química con el cromo hexavalente; especie que logró remover arriba del 90%. Y que las condiciones óptimas de operación de dicha Biorresina son: a 30°C y 90 minutos de tiempo de contacto. Además, las pruebas fisicoquímicas, permitieron tipificarla preliminarmente como una resina de intercambio catiónico débil con un grado de entrecruzamiento bajo. [14]. Los métodos y tratamientos habituales son diversos y garantizan la capacidad de remoción; sin embargo, existiendo la posibilidad de reducir costos sin sacrificar eficiencias de remoción, se recurre a métodos o tecnologías económicas y eficaces con bio-adsorbentes [15]. Hay diversos estudios comparativos de bioadsorbentes [16] en efluentes mineros [17] en residuos de origen agrícola [18] y de aguas domésticas [19], así como desde microorganismos [20] que son algunos de los bioadsorbentes del futuro [21]. Hay trabajos de absorción de metales pesados mediante bacterias [22], keratina [23] y algas [24] [25].

Se encuentran diversas revisiones de tecnologías de absorción de metales pesados [26], sobre su optimización [27] y manejo de datos [28], también se han avanzado en la metodología de pruebas de estudios de absorción por lechos [29] y otras tecnologías [30].

Respecto a los biofiltros se han utilizado tubos rotatorios [31], de mezcla [32]. Además, hay estudios de la cinética de remoción de

metales pesados [33] y a nivel de estudios en nanocompuestos y nanomateriales [34]. También hay empleo de residuos mineros como material de biofiltros [35]. Y residuos de bagazo [36].

Se encuentran varios estudios sobre uso de biopelículas para remoción de metales pesados [36]. Se encuentran estudios de biopelículas para remoción de metales pesados [37] [38] [39]. [40].

Biopolímeros como biofiltros para remoción de metales son eficientes [41], [42].

Los efectos de los biofiltros en microorganismos es un tema relevante para las futuras investigaciones [43] [44] [45].

III. METODOLOGÍA O PROCEDIMIENTOS

a) Preparación de bioadsorbentes

Se prepararon 3 tipos de bioadsorbentes:

Cáscara de coco. Se retiró la corteza verde (exocarpo) y la parte rígida (endocarpo). La parte fibrosa (mesocarpo) fue cortada en pequeños pedazos, se lavaron con agua destilada y estas fibras pasaron a la licuadora para ser trituradas. Después éstas se colocaron en la estufa con temperatura 70°C, por 24h o hasta lograr reducir la humedad en un 15 a 20%. En seguida las fibras se molieron en un molino de martillo, se pasó por un tamiz 60 (obteniendo un tamaño 0.250mm) según norma ASTM.

Cáscara de naranja.

Reducción de tamaño y limpieza: Las cáscaras de naranja se cortaron manualmente en fracciones pequeñas (3 a 5 cm aproximadamente), posterior a ellos se lavaron con abundante agua destilada para eliminar impurezas y compuestos indeseables como suciedad, azúcares y elementos que puedan estar presentes en la cáscara.

Secado, trituración y cribado: Teniendo limpiadas las cáscaras, se procedió a secar haciendo uso de un horno del laboratorio por 24 horas a 60 °C, para lograr reducir la cantidad de humedad. Las cáscaras secas fueron trituradas usando un molino de martillo, luego cribadas por un tamiz 60 (obteniendo un tamaño 0.250mm) según norma ASTM.

Desmetoxilación: Se utilizó una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 0.2 M en gramos de cáscara de naranja (300 gr biomasa por 500 ml solución), todo esto sometida bajo agitación constante por dos horas, y seguido de un tiempo de reposo. El proceso siguiente fue filtrar y pasar agua desionizada varias veces para eliminar excesos de NaOH y finalmente se secó en estufa, con temperatura 40°C por 2 horas.

Reticulación: Se cogió 20 gramos de cáscara tratada en el paso anterior, a la que se le adicionó 500 ml de Cloruro de Calcio (CaCl) 0.2 M, en un pH 5. Mediante un agitador magnético se mantuvo esta mezcla agitando constantemente (200 rpm por 24 horas). En seguida, con la mezcla resultante de este paso se hizo lavados continuos con agua desionizada a fin de descartar excesos de calcio. Como penúltimos pasos se pasaron a filtrar y se sometió a un secado (60°C por 6 horas). Finalmente, el material obtenido pasó por un cribado de forma similar que el tratamiento 1.

Cáscara de plátano. Se utilizaron 3 cajas de plátano orgánico. Las cáscaras de banano se sumergieron en una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) durante 7 min para eliminar algún tipo de impurezas que puedan afectar el proceso, luego se cortaron las cáscaras en trozos liberándolas de tallos, restos del fruto y partes podridas, después las cáscaras troceadas se colocaron en una bandeja de aluminio y se llevaron a la estufa durante un periodo de 11 horas a una temperatura controlada entre 70°C a 90°C, Una vez secas, se

molieron en un molino de martillo y se pasó por un tamiz 60 (obteniendo un tamaño 0.250mm).

b) Preparación del Adsorbato

Los relaves se obtuvieron de la minera artesanal de Santa Rosa de Quives y fueron preparadas en solución acuosa en el laboratorio de Pirometalurgia de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos de la siguiente manera:

En el agitador múltiple, se mezcló 1kg de relave en 3 l de agua a 200 RPM durante 2 horas y se dejó reposar por 10 min, luego se procedió a filtrar (hasta obtener 40 l de solución).

c) Filtro de bioadsorción

El diseño consta de una cabina de melanina móvil. En la parte superior cuenta con 6 orificios de 19 cm de diámetro (3 por cada lado), en la parte media tiene 6 abrazaderas (3 por cada lado) de metal regulable. Ver *Figura 2*.

El proceso de tratamiento está basado en el siguiente procedimiento, cuyo diseño del filtro adsorbente se detalla:

En cada orificio de la parte superior se colocó baldes de 4 l con 2 l de la solución a tratar. Cada uno consta de un equipo de infusión intravenosa que regula el caudal (00, 00 l/s) de entrada y alimenta al lecho fijo.

Se colocó 6 probetas de plástico de 1000 ml y de diámetro de 6.6 cm en forma vertical, ajustadas en las abrazaderas de la cabina, con una manguera en la parte inferior para permitir el paso del efluente ya tratado y extraer las muestras. Primero se experimentó la bioadsorción en 6 filtros, posteriormente con los 4 restantes.

Se puso una capa de grava seguido de los bioadsorbentes (Coco, naranja y plátano) en capas y en las cantidades determinadas en el diseño experimental y finalmente una capa de grava más. Para dividir las capas de grava y bioadsorbente se utilizó la parte inferior de botellas descartables de 600 ml debidamente agujereadas para permitir el paso de la solución concentrada.

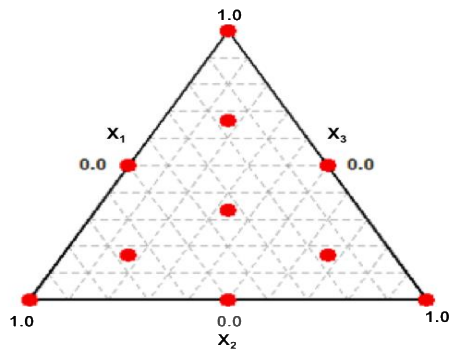


Figura 1: Diseño de mezclas SimplexLattice a diferentes concentraciones de fibras (X1: Plátano, X2: Coco y X3: Naranja).

Fuente: Elaboración propia.



Figura 2: Sistema de adsorción - Filtro bioadsorbente.

Fuente: Elaboración propia.

Se pusieron en contacto el bioadsorbente y la disolución problema haciéndose pasar por el filtro de columna en un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente de 22°C, pH de la solución de 7 a un tamaño de partícula de 0.225 mm establecido previamente (tamiz N° 60 según la ASTM), una densidad de empaque en peso de 100 gr y altura variable por las diferentes densidades del bioadsorbente utilizado.

Después de la puesta en marcha del filtro y el periodo respectivo de cada corrida, se tomó la muestra con una pipeta de 10 ml en un muestreador de 5 ml, fue etiquetado y trasladado al laboratorio de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Laboratorio CITBM), para el análisis mediante FRX. El tiempo que duró realizar los tratamientos y muestreo fue de cinco días.

d) Factores principales considerados para la bioadsorción

Se estudió el efecto que tiene la cantidad de adsorbente en el proceso de bioadsorción, manteniendo constantes las demás variables (Ver *Figura 3*):

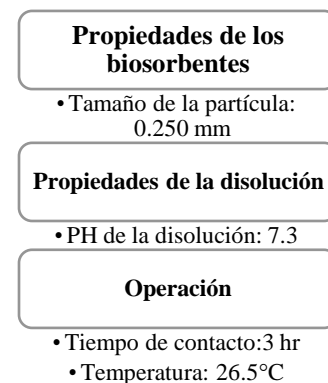


Figura 3: Variables y Parámetros Experimentales. Fuente: Elaboración Propia.

e) Condiciones experimentales para el análisis de Cu, Fe, y Pb

Condiciones de la medición:

- El análisis se realizó en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total marca BRUKER, modelo S2-PICOFOX.
- Fuente de rayos X: Tubo de Mo.
- Tiempo de medida: 2000 segundos.
- Estándar Internacional para cuantificación:
 - Elemento: Galio (Ga)
 - Concentración: 1g/l.

f) Diseño de experimentos

1) Diseño estadístico

Se utilizó el Diseño de mezclas Simplex Lattice que corresponde a un diseño de experimentos (DOE) de mezclas de la metodología de superficie respuesta triangular, que consistió en 10 tratamientos. El diseño triangular contiene todo el universo de posibilidades de mezcla en proporción en donde los puntos experimentales están uniformemente distribuidos en el triángulo que permitirá, además, agregar puntos en el interior del espacio de diseño, lo cual ayudará a detectar la presencia de curvaturas en el interior (Venkateswara & Baral, 2011).

Los efectos de los factores cuantitativos (Variables independientes X_1 , X_2 y X_3) serán simbolizados con efectos polinomiales, con un solo grado de libertad. Luego se generó el gráfico de superficie de respuesta triangular conforme muestra la Figura 3 (Montgomery, 2004).

Las variables dependientes (Metales pesados: Mercurio, Plomo y Cadmio) podrá ajustarse a cuatro tipos de modelos: lineal, cuadrático y cúbico especial conforme es mostrado en las ecuaciones siguientes (Montgomery, 2004):

$$\text{Lineal: } Y = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i$$

$$\text{Cuadrático: } Y = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j$$

$$\text{Cúbico especial: } Y = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{1 \leq i < j < k}^q \beta_{ijk} X_i X_j X_k$$

$$\begin{aligned} \text{Cúbico completo: } Y &= \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{1 \leq i < j}^q \beta_{ij} X_i X_j (X_i - X_j) \\ &+ \sum_{1 \leq i < j < k}^q \beta_{ijk} X_i X_j X_k \end{aligned}$$

Donde:

q : Número total de componentes en el diseño de mezcla.

Y : Valor de la respuesta esperada (Variable dependiente)

β_{ij} : Coeficiente a ser estimados.

X_i : Niveles de las variables.

2) Análisis estadístico

El análisis estadístico se evaluó para la optimización de la remoción de los metales pesados (Cu, Fe y Pb), que consistió en determinar los coeficientes de correlación para los modelos lineal, cuadrático y cúbico, como también se determinó el análisis de varianza (ANOVA a $p < 0.05$) para cada uno de los modelos que sirvió para determinar el modelo más significativo generado y con mejor ajuste (R^2) en el cual se construyeron las superficies de respuesta correspondientes para cada variable dependiente. Se utilizó el software estadístico Statistica versión 13.1 para el tratamiento de los datos.

g) Porcentaje de remoción

La cantidad de iones de metales retenidos por el bioadsorbente (q , mg/g) y el porcentaje de remoción se calcularon mediante las siguientes ecuaciones, respectivamente (Aranda, 2010).

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m}$$

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

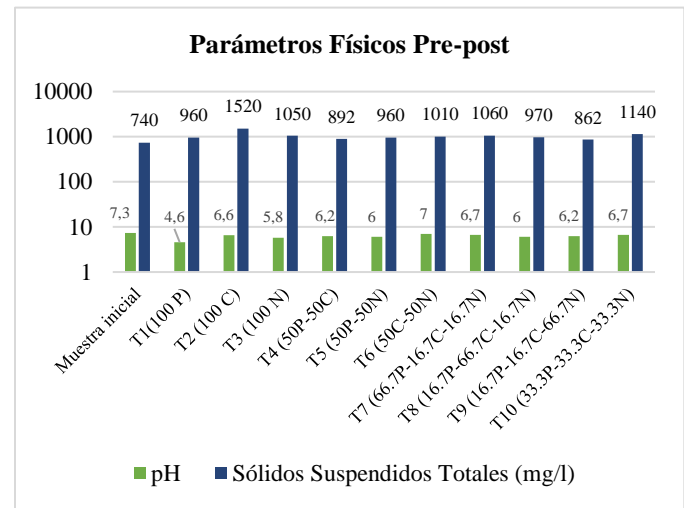
Donde:

C_o concentración inicial y C_f concentración final del metal en la disolución (mg/L), m es la masa del bioadsorbente seco (g) y V es volumen de disolución (L).

IV. RESULTADOS ANALISIS E INTERPERTACIÓN

En la tabla 2 se presentan los parámetros físicos pre-post.

Tabla 2: Parámetros físicos pre-post.



Fuente: Elaboración propia.

El pH y los Sólidos Suspending Totales (SST) de la solución fueron medidos antes y después del tratamiento. La figura 00 nos muestra que el pH inicial fue 7.3 y el final de 4.6, 6.6, 5.8, 6.2, 6, 7, 6.7, 6, 6.2, 6.7 correspondientes a los tratamientos (T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9 y T10). En los diez tratamientos hubo una disminución del pH final con respecto al inicial. Según Meza, Sun y Bendezú (2010) en un rango de pH [2-5], el pH inicial > pH final. Esto ocurre porque este rango de pH, la reacción entre el agua y la superficie del bioadsorbente produce la liberación de iones OH incrementándose de esta manera el valor del pH. La liberación de OH produciría la protonación de la superficie del bioadsorbente, quedando la superficie cargada positivamente. Sin embargo, a pH mayor a 5 el pH final < pH inicial lo que implica que en la interfase agua-superficie bioadsorbente, se produciría la liberación de iones H⁺, disminuyendo el valor del pH final con respecto al pH inicial, y por lo tanto se produce la desprotonación de la superficie del bioadsorbente, quedando ésta cargada negativamente.

En cuanto a los SST el valor inicial también difiere con los valores después de los tratamientos, éste aumento de 740 mg/l a 960mg/l, 1520mg/l, 1050mg/l, 892mg/l, 960mg/l, 1010mg/l, 1060mg/l, 970mg/l, 862mg/l y 1140mg/l para T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, T9 y T10 respectivamente, se le atribuye al hecho de que en el diseño del filtro no se consideró algunos mecanismos de retención de sólidos, como lo hicieron algunos investigadores, pues la naturaleza orgánica de los bioadsorbentes y el tamaño de la partículas influyeron en que fueran arrastradas durante el proceso.

h) Análisis de la varianza (ANOVA)

Se realizó el análisis de varianza para las variables cobre, hierro y plomo con los modelos de regresión de tipo lineal, cuadrático y cúbico especial los cuales obtuvieron valores P y coeficiente de determinación (R^2) como se presenta en la tabla 3:

Tabla 3: Análisis de varianza (ANOVA) del cobre, hierro y plomo.

Variables	Modelo	P valor	Coefficiente de determinación (R ²)
Cobre	Lineal	0.150 259	0.130989
	Cuadrático	0.000 128	0.625685
	Especial Cúbico	0.000 305	0.790156
Hierro	Lineal	0.147 195	0.132314
	Cuadrático	0.000 033	0.66726
	Especial Cúbico	0.000 000	0.930029
Plomo	Lineal	0.005 092	0.323696
	Cuadrático	0.401 233	0.400171
	Especial Cúbico	0.000 034	0.719867

Fuente: Elaboración propia.

Se puede notar que para las tres variables (cobre, hierro y plomo) el modelo cúbico especial tiene el mejor valor de R² (se acerca más a 1) y además tiene efecto estadístico significativo ($p < 0,05$), por lo que se trabajó con este modelo.

i) Superficie de respuesta

En las siguientes figuras 4 se observa las proporciones de fibra de plátano, fibra de coco y fibra de naranja óptima que permiten tener la máxima remoción de metales pesados. Comprobamos como las proporciones de fibra de coco por sí solas presentan una menor cantidad de concentración de hierro, por ende, mayor remoción en la mixtura de coco y naranja.

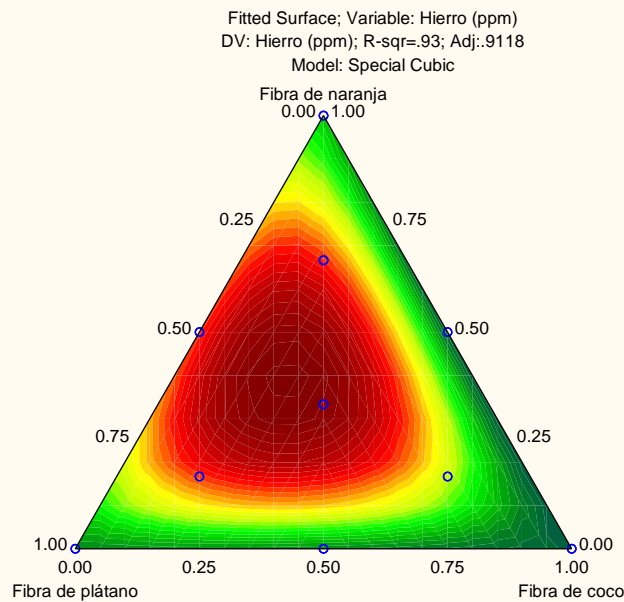


Figura 4: Superficie de respuesta de contorno para la remoción del hierro.

Fuente: Elaboración propia.

Para el hierro, la zona de color verde oscuro representa el máximo de eficiencia. Con valores de 85%, 15% y 0% de coco, naranja y plátano se observa mayor remoción de hierro.

j) Absorbancias y porcentaje de adsorción obtenidas de Cu, Fe y Pb

En la tabla 4 se puede visualizar que el tratamiento dos con cáscaras de coco tuvo mayor efecto en la reducción del cobre, con desviación estándar ($\sigma = \pm 0.0010$); para el hierro el mejor tratamiento

fue con la mezcla de las cáscaras de naranja y coco ($\sigma = \pm 0.0067$) y con coco únicamente ($\sigma = \pm 0.0055$); y para el plomo se vio que la fibra de naranja tuvo mayor influencia de remoción ($\sigma = \pm 0.0015$), seguido de la mezcla de naranja y coco ($\sigma = \pm 0.0015$). De forma similar se en la tabla 5 se observa notables porcentajes de remoción 96.36%, 92.05% y 91.54%, 97.34% y 96.96% para el Cu, Fe y Pb respectivamente; la reducción de los valores parte de un 0.55 ppm. En Cobre se obtuvo un pre de 0.055 ppm y un post de 0.002 ppm para el tratamiento 2, se redujo un 0.053 ppm. Para el hierro se encontró un pre de 1.359 ppm y los tratamientos más óptimos (tratamiento 6 y 2) resultaron en valores respectivos de 1.251 y 1.244 ppm. Finalmente, para el plomo, se trabajó con un valor inicial de 0.263 ppm y tanto el tratamiento 3 como el 6 mostraron reducciones significativas de 0.256 ppm.

Tabla 4: Porcentaje de remoción de Cu, Fe y Pb con las cáscaras de plátano, coco y naranja.

rat.	Concentración del metal (mg/l)						% remoción		
	Inicial			Final			Cu	Fe	Pb
	C	F	P	C	F	P			
1	0.008	0.134	0.018	5.45	90.14	3.16	9	9	
2	0.002	0.115	0.013	6.36	91.54	5.06	9	9	
3	0.004	0.148	0.007	2.73	89.11	7.34	9	9	
4	0.010	0.153	0.008	1.82	88.74	6.96	8	9	
5	0.013	0.297	0.011	6.36	78.15	5.82	7	9	
6	0.004	0.108	0.007	3.09	92.05	7.34	9	9	
7	0.014	0.287	0.023	4.55	78.88	1.26	7	9	
8	0.012	0.171	0.012	8.18	87.42	5.44	7	9	
9	0.020	0.347	0.015	3.64	74.47	4.30	6	9	
10	0.018	0.425	0.017	7.27	68.73	3.54	6	9	

Fuente: Elaboración propia.

V. PROPUESTA DE SOLUCIÓN O MEJORAS

La adsorción en general se le atribuye a la interacción entre los iones en solución y aquellos grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los adsorbentes, pero también hay otros factores atribuibles a éste proceso, principalmente cuando se trata de lechos empacados, en lo cual interfiere la difusión intra partícula (Leyva, 2017). Y es que se trataría de la difusión del adsorbato hasta penetrar el adsorbente, con dos regiones, una atribuida a la difusión en la superficie y la otra en la intrapartícula (Vasco & Betancur, 2014).

Otro mecanismo como la complejación de la superficie, la precipitación química, la adsorción física y el intercambio iónico fueron responsable en la biosorción, éste último gracias a un gran número de grupos funcionales presentes en el coco como -OH, -CO y grupos carboxílicos (Pereira, Meulepas, & Acheampong, 2011), su alto contenido en taninos (Agbozo & Emoruwa, 2014). Lignina y celulosa (Makishima, Liz, & Carrijo, 2002).

En comparación con los otros metales, la cáscara de naranja tuvo una mayor participación en la captura del plomo. La cáscara de naranja a diferencia de la cáscara de plátano y coco pasó por dos tratamientos adicionales, desmetoxilación con Hidróxido de sodio (NaOH) y reticulación con Cloruro de Calcio (CaCl₂), cuyo objetivo de éste último fue incitar una previa desprotonación de los grupos ácidos de la superficie del adsorbente mediante el entrecruzamiento de las cadenas alginatadas con iones de calcio, para posteriormente, a través de un mecanismo de intercambio iónico, desplazar a los iones calcio adsorbidos por el catión metálico. Según (Cardona, Cabañas, & Zepeda, 2013) la cáscara de naranja presenta un buen porcentaje de

pectina, fibra natural que también lo contienen otras frutas y vegetales; cuando ésta recibe un tratamiento con Ca^{2+} , la remoción de metales se da por un intercambio iónico metal-calcio. Como se sabe las cáscaras de frutas tienen son buenas fuentes de pectina, por tanto el mecanismo de biosorción de metales en pectinas procedentes de cítricos está influenciada de primordialmente por la cantidad de grupos de ácidos carboxílicos presentes, los cuales representan la mayoría en pectina de bajo grado de metoxilación y se hallan en cantidades inferiores cuando el grado de metoxilación es alto (García, Yipmantin, Guzmán, Pumachagua, & Maldonado, 2011).

VI. CONCLUSIONES

Estadísticamente y mediante el modelo regresión cúbica especial se demostró que los tratamientos si tuvieron los resultados esperados: Para cobre el valor P fue de 0.000305 y el coeficiente de determinación R^2 0.790156. Para el hierro, el valor P 0.000000 y coeficiente de determinación R^2 0.930029. El valor P del plomo fue de 0.000034 y el coeficiente de determinación R^2 0.719867. Considerando que el valor de R^2 , es mejor mientras más se acerca a 1, y que ($p < 0,05$) es significativo.

El modelo estadístico diseño simplex lattice, mediante la metodología de superficie de respuesta triangular permitió establecer qué tratamiento es el más eficiente en la remoción de Cobre, Hierro y Plomo, dando como resultado que las cáscaras de coco tuvieron una mayor participación en la remoción del Cobre, las de coco y en menor proporción la naranja, en la remoción del Hierro y la que tuvo mayor actuación en la remoción del Plomo fueron las cáscaras de naranja.

Los porcentajes de remoción más óptimos alcanzados en los tratamientos fueron como sigue: El tratamiento dos (T2), con cáscaras de coco (100 gr) fueron eficientes en cobre con 96.36%; para el hierro el tratamiento dos y seis (T2 y T6) compuestas por coco (100 gr) y coco-naranja (50 gr cada uno), se obtuvo 91.54 % y 92.05%, respectivamente. El tratamiento tres (T3) compuesto por 100 % naranja (100 gr) y el tratamiento 6 (T6) coco-naranja (50 gr de cada uno), presentaron la mejor eficiencia con 97.34 % en la remoción del plomo.

Los filtros bioadsorbentes con materiales lignocelulósicos fueron eficientes en la remoción de metales pesados del efluente minero metalúrgico. Éstos representan una alternativa viable con el ambiente para remover metales pesados presentes en los efluentes de origen minero. Por su naturaleza orgánica y procedencia de “residuos”, son mejor valorados y aprovechables ambientalmente.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a CONCYTEC Perú, por su financiamiento parcial a través de su programa de Centros de Excelencia.

VII. REFERENCIAS

- [1] Reyes Yulieth C., Torres Omar., Díaz Mercedes y Gonzalez Edgar. Heavy metals contamination: implications for health and food safety. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, Vol. 16 N° 2, Julio-Diciembre pp. 66-77, 2006.
- [2] Tejada Candelaria, Herrera Adriana y Nuñez Juan. Removal of lead using residual biomass of orange peel and corncob. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 19(1): 169-178, Enero-Junio, 2016.
- [3] García Barrera Alma. Elaboración de una biorresina intercambiadora de cationes a partir de cáscara de plátano o guineo para eliminar metales pesados en agua contaminada. 1ª ed. – Santa Tecla, El Salv. : ITCA Editores, pp. 47. 2016.
- [4] Dávila Tatiana, Sánchez Nazly y Ordoñez Darwin. Evaluation of agroindustrial waste as bio-filters: removal of cr (vi) in tannery synthetic effluents. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial Edición Especial No. 1 (49-58) Enero _ Junio 2017.*
- [5] Abdollah Dargahi, Hafez Golestanifar, Parviz Darvishi Amir Karami, Syed Hadi Hasan Ali Poormohammadi Alireza Behzadnia. An Investigation and Comparison of Removing Heavy Metals (Lead and Chromium) from Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide Nanoparticles. *Pol. J. Environ. Stud.* 25(2):557–562. 2016.
- [6] Dongxiao Ouyang Yuting Zhuo, Liang Hu 1, Qiang Zeng, Yuehua Hu and Zhiguo He. Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings. *Minerals*, 9, 291; doi: 10.3390/min9050291. 2019.
- [7] Dhir, B. and Kumar, R. Adsorption of Heavy Metals by Salvinia Biomass and Agricultural Residues. *Int. J. Environ. Res.*, 4(3):427-432, Summer 2010.
- [8] Said Tighadouini, I Smaail Radi., Abderrahman Elidrissi, I Khadija Haboubi, Maryse Bacquet Stéphanie Degoutin, Mustapha Zaghrioui, and Yann Garcia. Removal of toxic heavy metals from river water samples using a porous silica surface modified with a new β -ketoenolic host. *Beilstein J Nanotechnol.* 2019; 10: 262–273.
- [9] Vahid Javanbakht, Seyed Amir Alavi and Hamid Zilouei. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. *Water Science & Technology* 69(9):1775-1787 · May 2014.
- [10] Jianlong Wang, Can Chen. Biosorbents for Heavy Metal Removal and Their Future. *Biotechnology advances* 27(2):195-226 · March 2009.
- [11] Hany Hussein, Soha Farag Ibrahim, Kamal Kandeel and Hassan Moawad. Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp.. *Electronic Journal of Biotechnology* Vol.7 No.1, Issue of April 15, 2004.
- [12] Helan Zhang. Biosorption of heavy metals from aqueous solution using keratin biomaterials. *Doctoral Thesis, Universidad de Barcelona España.* 2014.
- [13] Shaimaa T.El-Wakeel, R. M. Moghazy, A. Labena, Sh. Husien. Algal biosorbent as a basic tool for heavy metals removal; the first step for further applications. *J. Mater. Environ. Sci.*, Volume 10, Issue 1, Page 75-87. 2019.
- [14] Rocío García, Juan Campos, Julio Alfonso Cruz, Ma. Elena Calderón, Ma. Elena Raynal y Germán Buitrón. Biosorption of cd, cr, mn, and pb from aqueous solutions by bacillus sp strains isolated from industrial waste activate sludge. *revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 19(1):5-14, 2016.
- [15] Marton Czikkely, Eva Neubauer, Ilona Fekete, Prespa Ymeri and Csaba Fogarassy. Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. *Water*, 10, 1377; doi: 10.3390/w10101377. 2018.
- [16] Noura El-Ahmady El-Naggar, Ragaa A. Hamouda, Ibrahim E. Mousa, Marwa S. Abdel-Hamid, and Nashwa H. Rabei. Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of *Gelidium amansii* biomass for complete Pb^{2+} removal from aqueous solutions. *Sci Rep*; 8: 13456. 2018.
- [17] M. Shafiq, A.A. Alazba & M.T. Amin. Removal of Heavy Metals from Wastewater using Date Palm as a Biosorbent: A Comparative Review. *Sains Malaysiana* 47(1) 35–49. 2018.
- [18] Luisa Mayra Vera, Daniel Bermejo, María Fernanda Uguña, Nancy García, Maritza Flores, Enrique González. Fixed bed column modeling of lead (II) and cadmium (II) ions biosorption on sugarcane bagasse. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.042>. *Environ. Eng. Res.* 2019.
- [19] Naveen Chandra Joshi. A Brief Discussion on Biosorption and Biosorption Technology. *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*. December 2017- February; 5(4):330-336. 2018.
- [20] Tonci Rezić, Michaela Zeiner, Božidar Santek and Srdjan Novak. Heavy Metals Removal in a Horizontal Rotating Tubular Bioreactor. *Water Air and Soil Pollution* 214(1):343-355 · April 2011.

- [21] Jianlong Wang, Yuanling Zhao, Liqiong Yang and Tu Nannan. Removal of Heavy Metals from Urban Stormwater Runoff Using Bioretention Media Mix. *Water* 9(11):854 · November 2017.
- [22] Candelaria Tejada, Adriana Herrera, Erika Ruiz,. Kinetic and isotherms of biosorption of Hg (II) using citric acid treated residual materials. *Ingeniería y Competitividad*, Volumen 18, No. 1, p. 117 - 127 2016.
- [23] Sarika Singh and D. Bahadur. Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes. *Nanomaterials and Nanotechnology* 3(1):1 · November 2013.
- [24] Dongxiao Ouyang, Yuting Zhuo, Liang Hu, Qiang Zeng, Yuehua Hu and Zhiguo He Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings. *Minerals*, 9, 291; doi: 10.3390/min9050291. 2019.
- [25] Luisa Mayra Vera, Daniel Bermejo, María Fernanda Uguña, Nancy Garcia, Maritza Flores and Enrique González. Fixed bed column modeling of lead (II) and cadmium (II) ions biosorption on sugarcane bagasse. *Environ. Eng. Res.* 24(1): 31-37. 2019.
- [26] Henry Dike, Ogbuagu, kenna Nwachukwu and Bankole Abdulkarim Balogun. Application of biofilms in removal of heavy metals from wastewater in static condition. *International Journal of Microbiology and Immunology Research* Vol.5 (2), pp. 006-013, August, 2017.
- [27] Pierre Le Cloirec, Y. Andrè and C. Faur-Brasquet. Engineered Biofilms for Metal Ion Removal. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2(2):177-192 · June 2003.
- [28] Lucille C. Villegas, Arlene L. Llamado, Kristine V. Catsao and Asuncion K. Raymundo. Removal of heavy metals from aqueous solution by biofilm-forming bacteria isolated from mined-out soil in Mogpog, Marinduque, Philippines. *Philippine Science Letters* Vol. 11 (Supplement) | 2018.
- [29] M. K. Mosharaf, M. Z. H. Tanvir, , M. A. Haque², M. A. A. Khan A. H. Molla¹, Mohammad Z. Alam¹, M. S. Islam nd M. R. Talukder. Metal-Adapted Bacteria Isolated From Wastewaters Produce Biofilms by Expressing Proteinaceous Curli Fimbriae and Cellulose Nanofibers. *Microbiol.*, 25 June 2018.
- [30] Ayansina Segun Ayangbenro ID and Olubukola Oluranti Babalola. Metal (loid) Bioremediation: Strategies Employed by Microbial Polymers. *Sustainability* 10, 3028; doi: 10.3390/su10093028. 2018.
- [31] Manikandan Muthu, Hui-Fen Wu, Judy Gopal, Iyyakkannu Sivanesan and Sechul Chun. Exploiting Microbial Polysaccharides for Biosorption of Trace Elements in Aqueous Environments—Scope for Expansion via Nanomaterial Intervention. *Polymers*, 9, 721; doi: 10.3390/polym9120721. 2017.
- [32] Patrick Diep, Radhakrishnan Mahadevan, and Alexander F. Yakunin, Heavy Metal Removal by Bioaccumulation Using Genetically Engineered Microorganisms. *Front Bioeng Biotechnol.*; 6: 157. 2018.
- [33] Bernard E. Igiri, Stanley I. R. Okoduwa, Grace O. Idoko, Ebere P. Akabuogu, Abraham O. Adeyi, and Ibe K. Ejiogu. Toxicity and Bioremediation of Heavy Metals Contaminated Ecosystem from Tannery Wastewater: A Review. *Journal of Toxicology* Volume, Article ID 2568038, 16 pages. 2018.
- [34] Xu Zhenggang, Ding Yi, Huang Huimin, Wu iang, Zhao Yunlin and Yang Guiyan. Biosorption Characteristics of Mn (II) by *Bacillus cereus* Strain HM-5 Isolated from Soil Contaminated by Manganese Ore. *Pol. J. Environ. Stud.* 28(1):463–472. 2019.