

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CHIMBORAZO



FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto de Investigación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental

TRABAJO DE TITULACIÓN

**ESTUDIO COMPARATIVO BIBLIOGRÁFICO DE TRES ADSORBENTES
NATURALES, UTILIZADOS PARA BIORREMEDIAR AGUAS
CONTAMINADAS CON MERCURIO EN LA EXPLOTACIÓN AURÍFERA**

Autor(es):

Carlos Andrés Acuña Viteri

Tutor:

MsC. María Fernanda Rivera C

Riobamba - Ecuador

2020

CERTIFICACIÓN DEL TRIBUNAL

Los miembros del Tribunal de Graduación del proyecto de investigación de título: “ESTUDIO COMPARATIVO BIBLIOGRÁFICO DE TRES ADSORBENTES NATURALES, UTILIZADOS PARA BIORREMEDIAAR AGUAS CONTAMINADAS CON MERCURIO EN LA EXPLOTACIÓN AURÍFERA”, presentado por: Carlos Andrés Acuña Viteri, dirigido por: MsC. María Fernanda Rivera C.

Una vez escuchada la defensa oral y revisado el informe final del proyecto de investigación con fines de graduación, se constató el cumplimiento de las observaciones realizadas y se remite la presente para uso y custodia en la biblioteca de la facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Chimborazo.

Para constancia de lo expuesto firman:

Ph.D. José Gregorio Prato Moreno

Presidente del tribunal

Firma

MsC. María Fernanda Rivera C.

Tutor del Proyecto

Firma

Dra. Julia Calahorrano

Miembro del Tribunal

Firma

Ing. María Fernanda Garcés Moncayo

Miembro del Tribunal

Firma

DECLARACIÓN EXPRESA DE TUTORÍA

Por la presente, certifico que el actual trabajo de investigación previo la obtención del título de INGENIERO AMBIENTAL, elaborado por: CARLOS ANDRÉS ACUÑA VITERI con el tema ESTUDIO COMPARATIVO BIBLIOGRÁFICO DE TRES ADSORBENTES NATURALES, UTILIZADOS PARA BIORREMEDIAAR AGUAS CONTAMINADAS CON MERCURIO EN LA EXPLOTACIÓN AURÍFERA, el mismo que fue analizado y supervisado bajo mi asesoramiento en calidad de tutor y guía, por lo que se encuentra apto para ser presentado y defendido.

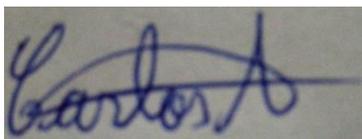
Es todo cuanto informar en honor a la verdad.



Mgs. María Fernanda Rivera
CI. 0603452947
Tutora de proyecto

AUTORÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Yo, CARLOS ANDRÉS ACUÑA VITERI con cédula de identidad N° 1804361895, soy responsable de las ideas, doctrinas, resultados y propuesta realizada en la presente investigación y patrimonio intelectual de la misma a la Universidad Nacional de Chimborazo.



Carlos Andrés Acuña Viteri
CI. 1804361895
Autor de proyecto

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi tutora de tesis Ing. Fernanda Rivera por su tiempo y quien supo guiarme en la realización del presente proyecto.

A la Facultad de Ingeniería Ambiental de la UNACH, a sus profesores y compañeros quienes formaron parte de mi formación profesional.

DEDICATORIA

A mi familia que desde que el inicio de mis estudios estuvieron presentes en cada uno de mis triunfos y derrotas, siempre supieron apoyarme en todo sentido para lograr una más de mis metas.

SIGLAS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS

cm	Centímetro
Cr ⁺⁶	Cromo
Cu ⁺²	Cobre
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
g/ t	Gramos por tiempo
Hg ²⁺	Mercurio
HgCl ₂	Cloruro de mercurio II
Hg (NO ₃) ₂	Nitrato de mercurio II
h	Hora
kg	Kilogramo
LMP	Límite máximo permisible
mg/ g	Miligramo por gramo
mg/ L	Miligramo por litro
min	Minuto
ml	Mililitro
mmol/ g	Milimoles por gramo
OMS	Organización Mundial de la Salud
Pb ⁺²	Plomo
pH	Potencial hidrógeno
pKa	Proteína quinasa A
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
RPM	Revolución por minuto
SICA	Servicio de Información del Censo Agropecuario
S/ m	Siemens por metro
TULSMA	Texto unificado de legislación secundaria de medio ambiente
°C	Grados centígrados
µm	Micrómetro
O ₂	Oxígeno
%	Porcentaje

INDICE

CERTIFICACIÓN DEL TRIBUNAL	ii
DECLARACIÓN EXPRESA DE TUTORÍA	iii
AUTORÍA DE LA INVESTIGACIÓN	iv
AGRADECIMIENTO	v
DEDICATORIA	vi
SIGLAS Y ABREVIATURAS UTILIZADAS	vii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	2
1.1. Planteamiento del Problema	2
1.2. Justificación	3
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo General	4
1.3.2. Objetivos Específicos	4
CAPITULO II	5
ESTADO DEL ARTE	5
2.1. Mercurio	5
2.2. Agua residual	5
2.2.1. Mercurio en la actividad aurífera	5
2.3. Adsorción	6
2.3.1. Adsorbentes	6
2.3.2. Adsorbentes Naturales	6
2.3.2.1. Características de los Adsorbentes Naturales	7
2.3.2.2. Factores que afectan al proceso de bioadsorción	9
2.4. Biomasa	9

2.4.1. Biomasa de Warao (<i>Echinópsis maximiliana</i>).....	9
2.4.2. Biomasa de <i>Moringa oleífera</i>	10
2.4.3. Biomasa de Cáscara de naranja/ Espiga de arroz.....	11
2.4.4. Taxonomía.....	12
2.5. Capacidad de adsorción	13
2.6. Porcentaje de remoción de mercurio	13
CAPITULO III	14
3. METODOLOGÍA	14
3.1. Tipo de Estudio	14
3.2. Caracterización de artículos viables.....	15
3.3. Análisis de la Información.....	16
3.4. Aspectos Éticos.....	16
3.5. Población y Muestra	17
3.6. Técnicas.....	17
3.6.1. Muestreo de aguas residuales.....	17
3.6.2. Obtención de Biomosas	17
3.6.2.1. Biomasa de Warao (<i>Echinópsis maximiliana</i>).....	17
3.6.2.2. Biomasa de <i>Moringa oleífera</i>	18
3.6.2.3. Biomasa de Cáscara de naranja/Espiga de arroz	18
CAPITULO IV	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1. Características fisicoquímicas y biológicas de las aguas residuales provenientes de la explotación aurífera.....	19
4.2. Características de los adsorbentes naturales.....	20
4.2.1. Warao (<i>Echinópsis maximiliana</i>)	20
4.2.1.1. Resultados de análisis químico de Warao	20
4.2.2. Moringa.....	21

4.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido de Moringa	21
4.2.3. Cáscara de naranja	22
4.2.3.1. Resultados de análisis químico de la cáscara de naranja.....	22
4.2.4. Espiga de arroz	23
4.2.4.1. Resultados de análisis químico de la espiga de arroz	23
4.3. Estudios de los Bioadsorbentes	24
4.3.1. Bioadsorbente de Warao (<i>Echinopsis maximiliana</i>).....	24
4.3.2. Bioadsorbente de Moringa	25
4.3.3. Bioadsorbente de Cáscara de naranja/Espiga de arroz.....	26
4.4. Comparación del porcentaje de remoción de biomasas	27
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	30
Conclusiones	30
Recomendaciones	31
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXOS.....	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Taxonomías de las especies vegetales	12
Tabla 2. Variables y descripción de estudio.	15
Tabla 3. Caracterización de agua de mina.	19
Tabla 4. Porcentaje de humedad y densidad.....	20
Tabla 5. Picos de vibración y su grupo funcional asociado.....	20
Tabla 6. Caracterización de la biomasa	21
Tabla 7. Porcentajes de los elementos de la cascara de naranja molida	22
Tabla 8. Picos de vibración y su grupo funcional asociado.....	22
Tabla 9. Porcentajes de los elementos de la espiga de arroz	23
Tabla 10. Picos de vibración y su grupo funcional asociado.....	23
Tabla 11. Resultados de remoción de Hg^{+2}	24
Tabla 12. Resultados de remoción de Hg^{+2}	25
Tabla 13. Eficiencia de la remoción de Hg^{+2} en la filtración	26
Tabla 14. Comparación de parámetros óptimos de operación.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Ilustración 1. Bioadsorción de metales pesados.....	8
Ilustración 2. Warao (<i>Echinópsis maximiliana</i>).....	10
Ilustración 3. <i>Moringa oleífera</i>	10
Ilustración 4. Naranja (cáscara)	11
Ilustración 5. Espiga de arroz.....	12
Ilustración 6. Fotomicrografía de las vainas de <i>Moringa oleífera</i> (escala 50um)	21
Ilustración 7. Porcentaje de remoción de los tres adsorbentes naturales	28

RESUMEN

En la presente investigación se realizó un estudio comparativo bibliográfico de tres adsorbentes naturales, utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera. Los resultados muestran que según (Andrade, 2018) en las características fisicoquímicas y biológicas de las aguas provenientes de la explotación aurífera, los parámetros sobrepasan los límites máximos permisibles del TULSMA en especial en el mercurio excediendo de 0.01 ppm a 21.7 ppm. Los adsorbentes naturales utilizados en los estudios analizados son de materiales no convencionales formados por grupos funcionales (hidroxilos, carboxilos, aminos) y constituyentes como la lignina, celulosa, pectina que permiten la afinidad entre el ligando y el metal, es decir la fuerza de unión dándose el proceso de adsorción. Se observó que el Warao presenta un mayor porcentaje de adsorción de metal Hg^{2+} del 98%, el menor porcentaje fue para la combinación de cáscara de naranja y espiga de arroz con 22% y la moringa un valor de 48%. Estableciendo que en este análisis de los estudios el más óptimo como adsorbente del Hg^{2+} fue la biomasa del Warao debido al pH alcalino, su mayor tiempo de contacto y su composición como biomasa que permitieron el mayor porcentaje de remoción de Hg^{2+} .

Palabras Claves: Adsorbentes naturales, aguas residuales, análisis químico, biomasa, biorremediación, explotación aurífera, mercurio, taxonomía, remoción.

ABSTRACT

In the present investigation, a comparative bibliographic study of three natural adsorbents was carried out, used to bioremediate wastewater contaminated with mercury in gold mining. The results show that according to (Andrade, 2018) in the physicochemical and biological characteristics of the waters from gold mining, the parameters exceed the maximum permissible limits of TULSMA, especially in mercury, exceeding from 0.01 ppm to 21.7 ppm. The natural adsorbents used in the analyzed studies are made of non-conventional materials formed by functional groups (hydroxyl, carboxyl, amines) and constituents such as lignic, cellulose, pectin that allow the affinity between the ligand and the metal, that is, the binding force giving itself the adsorption process. It was observed that Warao presents a higher percentage of adsorption of metal Hg^{2+} of 98%, the lowest percentage was for the combination of orange peel and ear of rice with 22% and moringa a value of 48%. Establishing that in this analysis of the studies the most optimal as adsorbent of Hg^{2+} was the Warao biomass due to the alkaline pH, its longer contact time and its composition as biomass that allowed the highest percentage of Hg^{2+} removal.

Keywords: Natural adsorbents, wastewater, chemical analysis, biomass, bioremediation, gold mining, mercury, taxonomy, removal.

INTRODUCCIÓN

La sociedad conlleva problemas ambientales severos actualmente, uno de ellos es la contaminación del agua producido por la acción antrópica. La contaminación con metales pesados, en este caso el mercurio presenta uno de los principales peligros por su alta toxicidad y persistencia en el ambiente (Amabilis, Siebe, Moeller, Durán, 2016).

En este contexto existen tecnologías necesarias que permitan la descontaminación en aquellos ecosistemas afectados. Una de estas tecnologías, es la adsorción de metales pesados utilizando materiales de bajo coste, como son los residuos agroindustriales o conocidos también como adsorbentes naturales (Sánchez, Cameselle, 2016).

Algunos adsorbentes naturales utilizados en casos de estudio es la biomasa de *Gulupa (Passiflora edulis f. edulis)* que se obtiene de la cascara del fruto, (Rocha, Paz, Tejada, 2018) reportan que se logró una adsorción de hasta el 98.25% de mercurio de una concentración inicial de 0.2 ppm. De igual manera reportó (González, 2019) que utilizó como adsorbente natural cápsulas de borra de café gelificadas en alginato de sodio que obtuvo una remoción del 90 % de Hg^{+2} a partir de un patrón de 50 ppb y (Merma, 2018) reporta la bioadsorción con biomasa de vaina de frijol y tara en soluciones acuosas obteniendo una remoción del 90 y 79 % de Hg^{+2} respectivamente.

Al existir este problema ambiental y varios casos de estudio de adsorbentes naturales, esta tesis realizará la comparación de tres adsorbentes naturales, utilizados como tratamientos biológicos para biorremediar aguas contaminadas con mercurio; mediante revisión bibliográfica, se conocerán las características físico químicas y biológicas de las aguas residuales provenientes de la explotación aurífera, se describirá el proceso de la adsorción como tratamiento alternativo para la remoción de mercurio, se determinarán las propiedades y características que presentan los tres adsorbentes naturales y las biomasa utilizadas en los procesos de biorremediación de aguas residuales según estudios ya realizados y se comparará la eficiencia de los adsorbentes según el porcentaje de remoción de Hg de las aguas contaminadas y se establecerá cuál es el óptimo a partir de los estudios analizados.

CAPITULO I

1.1. Planteamiento del Problema

Existen metales pesados como el mercurio (Hg) que son un problema para el ambiente a nivel mundial (Vidal, Marrugo, Jaramillo, Pérez, 2010); este se encuentra de forma natural en suelos o debido a actividades antrópicas, como la explotación aurífera, industria del cemento, colorantes, curtiduría, galvanoplastia, producción de acero, material fotográfico, pinturas corrosivas, producción de energía, fabricación de textiles, conservación de la madera, anodizado de aluminio, refrigeración por agua entre otras (Vidal *et al.*, 2010).

El mercurio (Hg) tiene la capacidad para bioacumularse y biomagnificarse, por lo que altera el equilibrio ecológico y genera graves problemas de salud pública (Ortega, Beltrán, Marrugo, 2011). Datos de la OMS, establecen que la máxima concentración de iones de metales pesados en el agua debe estar en un rango de 0,01-1 ppm, pero en la actualidad se han obtenido datos de concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes (Tejada, Villabona, Garcés, 2015).

Los metales pesados son esenciales para varias funciones en nuestro organismo, pero al exponerse a grandes cantidades por la contaminación, se pueden originar enfermedades de gravedad; ocasionando: erupciones cutáneas, malestar de estómago (úlceras), problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer e incluso la muerte. Lo mismo sucede con las plantas, al estar en contacto con este tipo de contaminación, en ellas puede provocar: la inhibición del crecimiento de las raíces, la necrosis en las puntas de las hojas e incluso la muerte total de la planta (Tejada *et al.*, 2015).

Dado lo dañino que es el mercurio (Hg) en nuestro entorno surge el interés y la necesidad de colaborar con la naturaleza para revertir el efecto de los contaminantes en los ecosistemas, estudiando alternativas de adsorbentes naturales tales como la biomasa de Warao, la vainas de la especie vegetal *Moringa oleífera*, la cáscara de naranja/ espiga de arroz utilizados para biorremediar aguas contaminadas con mercurio (Ortega *et al.*, 2011).

1.2. Justificación

La humanidad en tiempos actuales se está dando cuenta del impacto ambiental negativo que ha causado en el planeta, por lo cual se está priorizando la protección de los recursos naturales de los cuales sobrevivimos. Uno de estos recursos es el agua que es de vital importancia para la vida y que con el pasar del tiempo se está convirtiendo cada vez más escasa por la contaminación y debido a esto existen diversos métodos o tecnologías que descontaminan este recurso pero que son muy costosos. Una forma en la que contaminamos este recurso es por medio de la explotación aurífera ya que uno de sus residuos es el mercurio, que en altas concentraciones contamina el agua.

Para tratar las altas concentraciones de contaminantes en aguas residuales, se usan tratamientos químicos que generan efectos negativos secundarios al ambiente además de que tienen un costo alto de implementación.

Por estas razones es importante la investigación y dar a conocer los métodos de tratamiento de aguas residuales que sean amigables con el ambiente, de bajo costo y que den solución a este tipo de problema ambiental, por lo cual se realiza un estudio comparativo bibliográfico de tres adsorbentes naturales, utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera, exponiendo estudios realizados y verificados.

El estudio comparativo bibliográfico realizado da a conocer métodos como la implementación de la biomasa de Warao, las vainas de la especie vegetal *Moringa oleífera*, la cáscara de naranja/ espiga de arroz que reducen las concentraciones de mercurio en los cuerpos de agua que son malos para la salud y el ambiente. De igual forma abre la visión para que estos adsorbentes sean puestos en práctica en lugares donde exista la explotación aurífera, dando un soporte teórico y el interés para que más investigadores conozcan o mejoren nuevas tecnologías amigables con el medio ambiente para el cuidado del recurso agua ante contaminantes como el mercurio.

Este estudio al poseer un contenido que puede ser considerado para la puesta en práctica, también da a conocer lo eficiente que es cada tratamiento al realizar el estudio comparativo bibliográfico de tres adsorbentes naturales, utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

- Realizar un estudio comparativo bibliográfico de tres adsorbentes naturales, utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Conocer las características físico químicas y biológicas de las aguas residuales provenientes de la explotación aurífera.
- Describir el proceso de la adsorción como tratamiento alternativo para la remoción de mercurio.
- Determinar las propiedades y características que presentan los tres adsorbentes naturales y las biomasas utilizadas en los procesos de biorremediación de aguas residuales según estudios ya realizados.
- Comparar la eficiencia de los adsorbentes según el porcentaje de remoción de Hg de las aguas contaminadas y establecer cuál es el óptimo a partir de los estudios analizados.

CAPITULO II

ESTADO DEL ARTE

2.1. Mercurio

El mercurio es un elemento líquido plateado, brillante, denso y ligeramente volátil a temperatura ambiente. Su punto de fusión es de $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, y el de ebullición de $357\text{ }^{\circ}\text{C}$, presenta una densidad relativa de 13.5. Se disuelve en ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y es resistente a los álcalis (León, 2017).

En medio acuático el mercurio suele encontrarse en tres formas: mercurio elemental Hg^0 , mercurio inorgánico Hg^{1+} (mercurioso) y como ion divalente Hg^{2+} (mercúrico). El ion mercúrico puede formar varios compuestos estables con las moléculas biológicas importantes, tales como grupos sulfhídricos. El Hg^{2+} se adsorbe fácilmente a las partículas, lo cual favorece su metabolización por los microorganismos. Todas las formas de mercurio en el agua se transforman en Hg^{2+} por reacción de O_2 (León, 2017).

2.2. Agua residual

Las aguas residuales son aquellas aguas cuyas propiedades y características originales han sido modificadas por actividades humanas, como agrícolas, industriales, mineras, de comercio, entre otras. Son aguas que no pueden ser desechadas al medio ambiente sin un tratamiento previo, ya que portan sustancias o materiales indeseables como compuestos orgánicos, inorgánicos, trazas de metales que cambian su estado natural.

2.2.1. Mercurio en la actividad aurífera

En la actividad aurífera se producen descargas que se realizan en dos fases:

- Primero en la de amalgama: el oro de las fuentes naturales de agua pasa por tamices, en donde entran en contacto con el mercurio, se produce la amalgamación y su posterior separación; los sedimentos de este proceso contienen mercurio que al desechar en las mismas fuentes contaminan la zona.
- La segunda descarga ocurre durante el tratamiento térmico de la amalgama: la contaminación se produce al ambiente si se calienta en un contenedor abierto ya que el mercurio se vaporiza expandiéndose en la atmosfera, para obtener el oro; en contenedores cerrados la contaminación se reduciría.

“Se estima que por cada kg de oro se descargan al ambiente 2 kg de Hg^{2+} , una vez en el ecosistema el Hg^{2+} permanece como mercurio elemental, o puede ingresar a la cadena alimentaria, puede transformarse en metilmercurio o mercurio orgánico. En los organismos vivos el metilmercurio es absorbido mucho más fácilmente que el mercurio elemental” (Falconi, 2012).

2.3. Adsorción

“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. 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” (León, 2017).

2.3.1. Adsorbentes

Las características esenciales y que no pueden faltar en un adsorbente eficaz al momento de descontaminar o retener los contaminantes son su alta porosidad, lo que aumenta el área superficial y, en consecuencia, que requiera menor tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción, su gran superficie de contacto y que presente sitios específicos de adsorción (Valladares, Valerio, Burelo, Melgoza, 2017).

2.3.2. Adsorbentes Naturales

“Los bioadsorbentes son materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomásas 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” (León, 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” (León, 2017).

“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.” (León, 2017).

Los bioadsorbentes se clasifican en:

Adsorbentes convencionales: “Principalmente constituidos por carbono activado, alúmina activada, arenas y zeolitas. Estos adsorbentes son previamente tratados y, una vez utilizados, deben regenerarse para recuperar sus propiedades” (Valladares *et al.* 2017).

Estos materiales actúan como adsorbentes porque pueden formar interacciones intermoleculares débiles con el adsorbato (contaminante); las interacciones son fuerzas de atracción electrostáticas o de tipo van der Waals, que conducen a una fisisorción sobre la superficie del adsorbente. Los adsorbentes convencionales son materiales creados y tratados en la industria, lo cual requiere grandes costos, esto limita su aplicación para países de escasos recursos (Valladares *et al.* 2017).

Adsorbentes no-convencionales: Los adsorbentes no-convencionales son materiales creados a partir de fuentes naturales con la capacidad de adsorción según diversos estudios, despertando el interés para explorar estos materiales alternativos considerados “no-convencionales”, que permitan reducir o eliminar los contaminantes de naturaleza metálica u orgánica, contenidos en aguas residuales. Los adsorbentes no-convencionales (verdes o bioadsorbentes) surgen del aprovechamiento de los materiales de desecho que provienen de la industria alimentaria y agrícola; estos son desechos de fruta, residuos vegetales y plantas (Valladares *et al.* 2017).

2.3.2.1. Características de los Adsorbentes Naturales.

Para la retención de metales existen numerosos grupos químicos que contribuyen a este proceso, entre estos grupos funcionales se pueden citar los siguientes: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhídrico, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato y fosfodiéster.

Existen factores indispensables para que un determinado grupo funcional tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, deben tener en cuenta los siguientes:

- Afinidad entre el ligando y el metal, es decir, fuerza de unión.
- Estado químico del ligando, es decir, disponibilidad.
- Accesibilidad al ligando.
- Cantidad de ligandos en el material biosorbente.

Para que se efectúe la unión covalente entre el contaminante y el bioadsorbente, la fuerzas de enlace del ligando no deben estar ocupadas y se debe tomar en cuenta su concentración, mientras que el metal ya ocupa el ligando de unión. Un ligando está disponible en las uniones de tipo electrostáticas de un metal solamente si esta ionizado (León, 2017).

La mayoría de los grupos activos de enlace implicados en la biosorción son ácidos, por tanto, cuando el pH de la solución sobrepasa su pKa los grupos se hacen mucho más disponibles para la atracción del catión. Por el contrario, los grupos básicos como los grupos amina, imina imidazol, atraerán aniones si el pH del medio desciende hasta valores que hagan que los grupos se protonen ya que se cargan positivamente cuando se adiciona un protón (León, 2017).

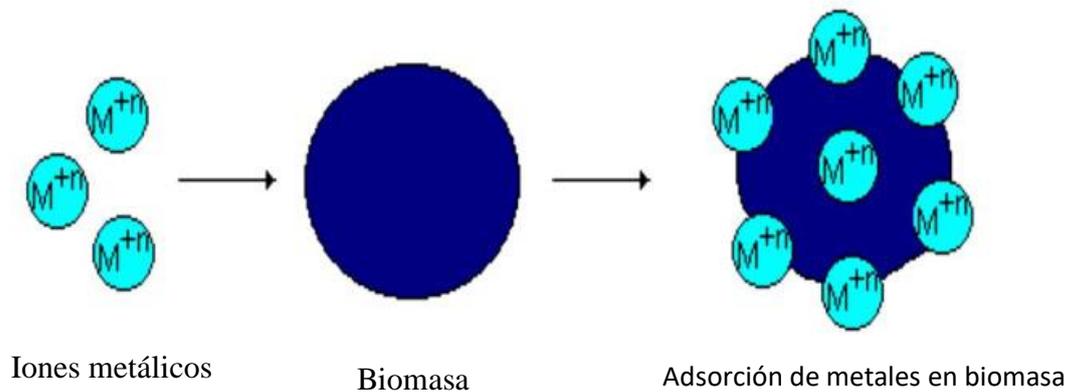


Ilustración 1. Bioadsorción de metales pesados

Fuente: (León, 2017).

2.3.2.2. Factores que afectan al proceso de bioadsorción

Los factores que afectan al proceso de bioadsorción son:

- Propiedades del adsorbato
- Influencia del pH
- Temperatura
- Tiempo de contacto
- Efecto de la fuerza iónica
- Presencia de otros compuestos
- Características del adsorbente

2.4. Biomasa

“Es el resultado de la 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” (León, 2017).

2.4.1. Biomasa de Warao (*Echinópsis maximiliana*)

El origen etimológico de Echinópsis es apariencia de erizo de mar, ya que su forma tiene una gran similitud con este animal, al presentar una cubierta densa de espinas que algunas de estas plantas presentan. Los tallos son cilíndricos, esféricos verdes o cortos brotes que alcanzan 5 cm de diámetro y una altura de hasta 20 cm. 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 (León, 2017).



Ilustración 2. Warao (*Echinópsis maximiliana*)

Fuente: (León, 2017)

2.4.2. Biomasa de *Moringa oleífera*

La *Moringa oleífera* es un árbol de crecimiento acelerado, de contextura pequeño que alcanza una altura aproximada 12 m, se aprecia primordialmente por sus frutas, hojas, flores, raíces, todas comestibles, y por sus semillas oleaginosas.

Este cultivo puede ser propagado por medio de semillas o por reproducción asexual (estacas), con características de un suelo pobre, soportando largos períodos de sequía (400mm) y crece bien en condiciones áridas y semiáridas, se considera que por sus propiedades tiene un alto poder nutricional y a esto se le adiciona el contenido de compuestos que ayudan a descontaminación de los cuerpos de agua (Oviedo y Villalba, 2016).



Ilustración 3. *Moringa oleífera*

Fuente: (Oviedo y Villalba, 2016).

2.4.3. Biomasa de Cáscara de naranja/ Espiga de arroz

Según el SICA, el cítrico que más se produce en el Ecuador es la naranja con el 80%. El país exporta solo el 0.28 % de la producción, en cuanto se refiere al proceso industrial del jugo de naranja es baja también, por lo que se debe mencionar que el cultivo de la naranja se ha venido llevando a cabo para el abastecimiento interno (Llamuca, 2018). Dentro de las variedades de naranjas que se cultivan en Ecuador se encuentran: la naranja dulce, que es utilizada para la obtención de su jugo como también para el consumo fresco, dentro de las cuales se encuentran: las pigmentadas, de ombligo, comunes y sin acidez; también se cultivan las naranjas ácidas dentro de las cuales se encuentran la naranja agria. Uno de los residuos del consumo de la naranja, es la cáscara, la misma que está formada en su estructura de pigmentos, pectina, celulosa, hemicelulosa y elementos de peso molecular bajo, los que le permiten llevar a cabo la adsorción (Llamuca, 2018).



Ilustración 4. Naranja (cáscara)

Fuente: (Llamuca, 2018)

El arroz constituye el alimento básico para la mayoría del mundo, en Ecuador forma parte de la dieta básica principalmente de la región Costa, por lo que es la principal fuente alimenticia (Llamuca, 2018). En el país al año 2005, se sembraron aproximadamente 324 875 ha, produciendo de esta manera 104 575 ton, además es importante mencionar, que el residuo de la siembra de arroz representa el 40% (Llamuca, 2018).



Ilustración 5. Espiga de arroz

Fuente: (Llamuca, 2018)

2.4.4. Taxonomía

Tabla 1. Taxonomías de las especies vegetales

	NARANJA	ARROZ	MORINGA	WARAO
Reino	Plantae	plantae	Plantae	Plantae
Subreino	Rosidae	Tracheobionta	Embriophyta	Tracheobionta
División	Magnoliophyte	Magnoliophyta	Anthophyta	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida	Liliopsida	Dicotiledónea	Magnoliopsida
Orden	Sapindale	Poales	Rhoedales	Caryophyllales
Familia	Rutaceae	Poaceae	Moringáceae	Cactaceae
Género	Citrus	Oryza	Moringa	Echinópsis
Especie	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osb.	<i>Oryza sativa</i>	<i>Arbórea,</i> <i>concanensis.</i>	<i>Echinópsis</i> <i>maximiliana</i>

Fuente: (Autor, 2020)

2.5. Capacidad de adsorción

Según los autores de los estudios analizados la cantidad de iones de Hg^{2+} adsorbidos (Q) en mg/g de adsorbente se calcula aplicando la siguiente ecuación 1:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

Dónde:

Q= Capacidad de bioadsorción (mg/g).

C_i= Concentración inicial (ppm).

C_f= Concentración final (ppm)

m= Masa del bioadsorbente (g)

V= volumen de la solución (L)

2.6. Porcentaje de remoción de mercurio

Según los autores de los estudios analizados el porcentaje de pruebas de remoción se determina aplicando la ecuación 2:

$$\%A = \left[1 - \frac{(C_i)}{(C_f)} \right] * 100 \quad (2)$$

Dónde:

%A= Porcentaje de remoción de mercurio

C_i= Concentración inicial de Hg^{2+} (ppm).

C_f= Concentración final de Hg^{2+} (ppm).

CAPITULO III

METODOLOGÍA

3.1. Tipo de Estudio

Se realizó una revisión sistemática tipo estado del arte, en primera instancia se delimitó la búsqueda de información mediante palabras claves sobre adsorbentes naturales tales como Warao, *Moringa oleífera*, cáscara de naranja/ espiga de arroz, métodos utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera.

La información se investigó de fuentes de internet como Google, Google Academic, Scielo; así también como del Repositorio Digital UNACH y de otras universidades, empleando los descriptores: biorremediación de aguas residuales de la explotación aurífera, biotecnologías para aguas contaminadas por mercurio, remoción de mercurio mediante adsorbentes naturales, estudios sobre el uso de la biorremediación para la degradación de mercurio en aguas residuales provenientes de la minería.

La búsqueda se limitó en estudios o artículos con respaldo científico, tesis de pregrado, posgrado, maestría y doctorado, que estén publicados a partir del año 2011 en adelante. Los artículos científicos e información académica son de diferentes países donde se realiza la explotación aurífera, estos artículos contienen fundamentalmente casos de estudio o revisiones documentales sobre adsorbentes naturales utilizados para biorremediar aguas residuales contaminadas con mercurio en la explotación aurífera y también se verificó a través de los resúmenes de los artículos, la correspondencia con la temática base.

En esta fase se trabajó con la metodología inductivo-deductivo como estrategias de razonamiento lógico en la producción del conocimiento, utilizando premisas particulares para llegar a una conclusión general.

3.2. Caracterización de artículos viables

Se decidió sobre impedimentos en relación con el idioma de publicación, sobre las fuentes de obtención de los estudios primarios y la elaboración de los títulos y resúmenes de los potenciales estudios primarios. Posteriormente se realizó una selección de artículos potenciales, en la cual se emplearon criterios de inclusión y exclusión a los títulos y resúmenes obtenidos y la valoración de la concordancia en la selección de los estudios.

La información seleccionada posee textos completos, textos académicos (artículos; tesis de pregrado, maestría y doctorado; libros; artículos de periódicos, informes institucionales), publicados a partir del año 2011 en adelante y que estén redactados en inglés, portugués o español. Del mismo modo la información que se excluyó, no se le tomó en cuenta ya que poseen textos incompletos, publicaciones antes del 2011 y escritos en idiomas diferentes al inglés, portugués o español.

Tabla 2. Variables y descripción de estudio.

VARIABLE	DESCRIPCION
Titulo	Nombre del texto
Autor (es)	Investigador(es) participantes en cada texto o articulo
Fuente	Medio donde fueron publicados los artículos
Criterio de búsqueda	Estrategia de búsqueda utilizada
Año de publicación	Año en que se publicó el texto o artículo de investigación
País de publicación	País en donde fue publicado el texto o artículo de investigación
Idioma	Idioma en que fue publicado el texto
Tipo de documento	Tipo de documento publicado (artículo, trabajo de grado, tesis, entre otros)
Base de datos de origen	Base de datos en donde fue publicado el articulo
Filiación institucional	Vinculo que tiene el investigador(es) del estudio con la institución adscrita
Objetivo	Objetivo de la investigación del documento

Fuente: (Cartagena, 2019).

3.3. Análisis de la Información

Se realizó una síntesis descriptiva de los principales hallazgos encontrados en los artículos que conformaron el acervo documental final, a fin de contrastar la información recolectada según los objetivos planteados dentro de la revisión, los cuales se centraron en conocer las características físico químicas y biológicas de las aguas residuales provenientes de la explotación aurífera, se describió el proceso de la adsorción como tratamiento alternativo para la remoción de mercurio, se determinó las propiedades y características que presentaron los adsorbentes naturales y las biomásas utilizadas en los procesos de biorremediación de aguas residuales y se comparó la eficiencia de los adsorbentes según el porcentaje de remoción de Hg^{+2} de las aguas contaminadas y cuál es el óptimo a partir de los estudios analizados; por tanto, se tienen como categorías de análisis a priori las que están constituidas implícitamente dentro de los objetivos propuestos.

Se resaltó además que para el proceso de análisis se contrastaron los diferentes autores para mirar las convergencias y divergencias conceptuales, metodológicas y teóricas frente al fenómeno de estudio. Los resultados igualmente, se compararon a la luz del estado del arte revisado inicialmente.

3.4. Aspectos Éticos.

En este trabajo se mostró respeto por las y los autores que han realizado las diferentes investigaciones, existió un claro compromiso con la reproducción veraz de todos los trabajos que se mencionen a lo largo de esta investigación teniendo en cuenta que los resultados de las investigaciones pueden ser positivos o negativos, hubo una obligación a trabajar el tema a investigar y a terminar con los objetivos propuestos en esta Revisión, se planteó un trabajo que conduzca a mejoras en las condiciones de vida y bienestar de la población o que, en su defecto produzca conocimiento que ayude a superar problemas sociales o científicos y este trabajo solo tuvo en cuenta investigaciones que generen un conocimiento válido.

3.5. Población y Muestra

Se considera para este estudio Aguas residuales contaminadas con Hg^{+2} , haciendo énfasis en agua de minerías, utilizando como bioadsorbentes muestras de:

- Warao (*Echinópsis maximiliana*)
- *Moringa oleífera*
- Cáscara de naranja/Espiga de arroz

3.6. Técnicas

3.6.1. Muestreo de aguas residuales

De los estudios analizados, las muestras de agua consideradas provienen de dos formas:

1. Muestreo in situ de agua residual generada por la industria minera, mediante el tipo de muestreo simple que consiste en la toma de una cantidad de agua residual en un punto o lugar determinado, para su posterior análisis en el laboratorio.
2. Aguas sintéticas a concentraciones equivalentes a las generadas por la explotación aurífera, las cuales son preparadas en laboratorio a partir soluciones de HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ debido a su alta solubilidad en agua.

3.6.2. Obtención de Biomosas

3.6.2.1. Biomasa de Warao (*Echinópsis maximiliana*)

La muestra de Warao se pela para retirar las espinas y se realiza una reducción de tamaño en forma de rodajas, se realiza el proceso de secado en una estufa a una temperatura de 70°C por 24 h, para eliminar la humedad de la muestra, y se procede a moler.

3.6.2.2. Biomasa de *Moringa oleífera*

Se recolecta la especie vegetal y se lava, posteriormente se extraen las semillas de la planta y estas semillas son sometidas a un primer proceso de secado a 33°C durante 2 semanas, luego son cortadas y entran a un segundo proceso de secado o deshidratación a 41°C por 41 h, este producto es triturado y tamizado, obteniendo partículas de 1mm de tamaño.

3.6.2.3. Biomasa de Cáscara de naranja/Espiga de arroz

Las cáscaras de naranja y espigas de arroz se lavaron y se sometieron a un proceso de secado a 24°C y 60 °C respectivamente, durante 24 h, las mismas que son trituradas y tamizadas obteniendo partículas de diámetro menores a 850 µm, las cuales son combinadas y utilizadas en un filtro.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Características fisicoquímicas y biológicas de las aguas residuales provenientes de la explotación aurífera.

En base a varios estudios se obtienen los datos sobre las características físicas químicas que presentan las aguas residuales provenientes de la explotación minera.

Tabla 3. Caracterización de agua de mina.

	PARAMETRO	CANTIDAD	LMP
CARACTERISCAS FISICOQUIMICAS	Temperatura	25 a 30 °C	Condición Natural +/- 3 °C
	pH	2.05	6- 9
	Conductividad	2911 S/m	1000 S/m
	DBO	15.356 mg/ L	2 mg/ L
	DQO	16.458 mg/ L	250 mg/ L
	Zinc	465.9 ppm	5 ppm
	Plomo	3399 ppm	0.05 ppm
	Cobre	3.7 ppm	1 ppm
	Arsénico	6.1 ppm	0.05 ppm
	Mercurio	21.7 ppm	0.01 ppm
CARACTERISTICAS BIOLOGICAS	Coliformes fecales	4.6 ⁵ nmp/ 100 ml	Remoción > al 99.9 %
	Coliformes totales	1.0 ⁵ nmp/ 100 ml	3000
	<i>Thiobacillus ferrooxidans,</i> <i>Fusarium temperatu,</i> <i>Bacillus licheniformis,</i> <i>Serratia sp.</i>	41 cepas	-

Fuente: (Andrade, 2018).

4.2. Características de los adsorbentes naturales

4.2.1. Warao (*Echinópsis maximiliana*)

En su estado natural es de color verde oscuro, presenta una consistencia gelatinosa, presenta las siguientes características:

Tabla 4. Porcentaje de humedad y densidad.

PESOS (g)	COMPONENTE	VALOR
600	Humedad	94.272
34.369	Solidos Totales	5.728
	Densidad	0.456 mg/L
	pH	5.22

Fuente: (León, 2017).

4.2.1.1. Resultados de análisis químico de Warao

Tabla 5. Picos de vibración y su grupo funcional asociado

NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACION
3286	-OH, -NH	Estiramiento (tensión)
2920	R2-C-H	Estiramiento simétrico
2850	R-CH2	Estiramiento asimétrico
1728	-C=O (Cetonas, ácidos carboxílicos)	Tensión
1600	-C=C- (Aromáticos)	Estiramiento
1411	R2-C-H	Flexión
663	-N-H	Flexión fuera del plano

Fuente: (León, 2017).

4.2.2. Moringa

Tabla 6. Caracterización de la biomasa

CONSTITUYENTES	PORCENTAJE (%)
Humedad	3.53
Lignina	31.49
Holocelulosa	46.76
Celulosa	48.45
Hemicelulosa	33.77

Fuente: (Puente, 2019).

4.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido de Moringa

En la Figura 6 se puede observar la fotomicrografía realizada a las vainas de *Moringa oleífera* triturados sin activar a una escala de 50 μm en donde se puede apreciar que la forma que presenta el material adsorbente es bastante regular, además se puede evidenciar que se encuentra constituida por fibras en su gran mayoría.

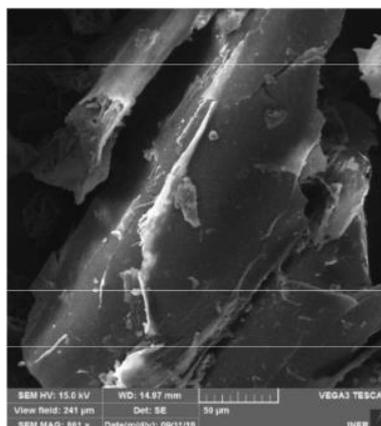


Ilustración 6. Fotomicrografía de las vainas de *Moringa oleífera* (escala 50 μm)

Fuente: (Puente, 2019).

4.2.3. Cáscara de naranja

Tabla 7. Porcentajes de los elementos de la cascara de naranja molida

COMPONENTES	PORCENTAJES (%)
Azucares Solubles	16.9
Celulosa	9.21
Hemicelulosa	10.5
Pectina	42.25
Hidrogeno	1.37
Nitrógeno	1.04
Carbono	42.7

Fuente: (Ordoñez, 2014)

4.2.3.1. Resultados de análisis químico de la cáscara de naranja

Tabla 8. Picos de vibración y su grupo funcional asociado

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	
3256.90	R-O-H	Grupos hidroxilo (Celulosa, pectina, agua adsorbida, hemicululosa, lignina)
2917.10	C-H	metilo, metileno, grupos metoxi
2851.26	-C=O	Pectina, hemicelulosa, lignina
1721.14	-C=C-	benceno, aromático anillos en lignina
1600.84	-C-H	Alifáticos, aromáticos, metilo, metileno, grupos metoxi.
1406.90- 1365.99	-C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos.

Fuente: (Muñoz, 2011)

4.2.4. Espiga de arroz

Tabla 9. Porcentajes de los elementos de la espiga de arroz

CONSTITUYENTES	PORCENTAJE (%)
Lignina	6.66
Holocelulosa	46.76
Cenizas	15.90
Hemicelulosa	15.40

Fuente: (Ordoñez, 2014)

4.2.4.1. Resultados de análisis químico de la espiga de arroz

Tabla 10. Picos de vibración y su grupo funcional asociado

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	
3370	O-H	Grupos hidroxilo (Celulosa, pectina, agua adsorbida, hemicelulosa, lignina)
2900-3000	C-H	Alifáticos, aromáticos, metilo, metileno, grupos metoxi.
1490-1617	-C=C-	benceno, aromático anillos en lignina
1000	-C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos.
1728	-C=O	Pectina, hemicelulosa, lignina

Fuente: (Muñoz, 2011)

Se presenta el análisis químico de los tres adsorbentes de estudio, los grupos funcionales presentes demuestran la selectividad de una adsorción, la presencia de los grupos funcionales hidroxilo, sulfhidrilo y carboxilo que presentan los 3 adsorbentes ayudan a la remoción de metales, así como también la pectina que ayuda al intercambio iónico entre el adsorbente y el ion metálico.

4.3. Estudios de los Bioadsorbentes

4.3.1. Bioadsorbente de Warao (*Echinopsis maximiliana*)

El objetivo que se plantea (León, 2017) en su investigación es determinar la Bioadsorción de Hg^{2+} de las aguas residuales generados por el centro minero informal Lunar de Oro, con biomasa de Warao (*Echinopsis maximiliana*). Para la remoción de Hg^{2+} se trabaja con biomasa de pulpa de Warao (*Echinopsis maximiliana*), del cual se prepara un bioadsorbente, para ello se activa la biomasa en dos etapas de hidrólisis, primero con solución de HNO_3 (0.3 N) con agitación constante a 150 RPM, a temperatura ambiente por un tiempo de 30 min y se deja en reposo y posteriormente con la solución alcalina de NaOH (0.9 M), 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^{+2} , se realizan 9 pruebas de experimentos para un rango de pH 10, 11 y 12, y en los tiempos de remoción de 15, 37.5, 60 y 120 min. Se toma como base los valores más relevantes del estudio.

Tabla 11. Resultados de remoción de Hg^{+2}

Nº	Concentración inicial	pH	Tiempo (min)	Concentración final (mg/L)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
1	17.125	12	15	1.238	5.958	92.771
2	17.125	12	37,5	0.725	6.150	95.766
3	17.125	12	60	0.368	6.284	97.851
4	17.125	12	120	0.288	6.314	98.318

Fuente: (León, 2017).

Según la Tabla 11, se obtiene como parámetros óptimos de operación de este proceso pH 12 y tiempo máximo de adsorción de 120 min., reduciendo a 0.288 mg/L de Hg^{+2} , equivalente a 98.318 % de adsorción; la capacidad de adsorción máxima es de 6,314 mg/g Hg^{+2} . Este estudio presenta una cinética de adsorción de Hg^{+2} de pseudo segundo orden con un ajuste de 99.81%, con una velocidad de adsorción de 0.159 min/1. La biomasa natural a partir de la pulpa de Warao (*Echinopsis Maximiliana*), al ser activado por hidrólisis ácida genera ligandos libres y la activación básica genera porosidad con gran capacidad de encapsular el Hg^{+2} .

Según (Andrade, 2015) y (Flores, 2014), la pulpa de Warao es utilizada también para la remoción de otros metales pesados como el Zinc, obteniendo una remoción del 84.3% y el 76.2 % respectivamente; de igual manera (Sánchez, 2013) y (Hernández, 2014), en su estudio concluyen que el Warao es efectivo para la remoción de Níquel con un 93.14% y 82.26 % de remoción respectivamente.

4.3.2. Bioadsorbente de Moringa

En el estudio de (Oviedo y Villalba, 2017) se evalúa la capacidad de remoción de Mercurio, a partir del uso de vainas secas de la especie arbórea *Moringa oleífera*. Este material contiene taninos que están formados por grupos polihidroxi-polifenol, que son adecuados para la retención de iones metálicos. Trabaja a un pH de 7, considerando que éste es el óptimo para la eliminación de iones de Hg^{+2} , con un volumen de 1L y una concentración inicial de 97 ppm. En su estudio realiza 9 tratamientos variando el peso de la biomasa (5, 10 y 15) g y el tiempo de contacto con la solución de mercurio (20, 60 y 100) min. De los cuales el mejor tratamiento fue con 15 g y 100 min, llegando a una concentración final de Hg de 50ppm, y un porcentaje de remoción de 48%. De acuerdo con los resultados obtenidos, las vainas de moringa tienen características para aplicaciones de remediación de iones de mercurio de aguas contaminadas a bajo costo, fácil adquisición, eco-amigable y pH relativamente neutro.

Tabla 12. Resultados de remoción de Hg^{+2}

Tratamientos (g/ t)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
T _{15/20}	97	73	1.600	25
T _{15/60}	97	52	3.000	46
T _{15/100}	97	50	3,133	48

Fuente: (Oviedo y Villalba, 2016)

En los resultados obtenidos del porcentaje de remoción por (Oviedo y Villalba, 2016), se observa que la moringa no se puede considerar como un buen adsorbente de mercurio, los valores de remoción obtenidos son bajos debido a la concentración inicial tan elevada del mercurio, estimando que a una concentración menor de biomasa en la solución ayudaría a una mejor dispersión de la misma, facilitando de esta manera el contacto de los grupos activos de la biomasa con los iones Hg^{2+} , produciendo una mayor captura de iones metálicos. Pero sin embargo la moringa es muy eficiente para la adsorción de otros metales.

Según (Lagos, 2017), la *Moringa oleífera* es utilizada también para la remoción de otros metales pesados como el cadmio, hierro y plomo, obteniendo remociones del 95.6%, 90.4% y 97% respectivamente y (Hernández, Rivas y Ventura, 2017), en su estudio concluyen que la moringa es efectiva para la remoción de arsénico y plomo con un 82.11% y 99.90% respectivamente.

(Puente, 2011) y (Villegas, 2020) también utilizaron la misma biomasa mencionada en los anteriores estudios para la remoción de Cr^{+6} , obteniendo resultados del 97.91 % y 56 % de remoción respectivamente.

4.3.3. Bioadsorbente de Cáscara de naranja/Espiga de arroz

En una solución de nitrato mercúrico con una concentración inicial de 408.25 ppm de Hg^{+2} y un pH de 3.24, (Llamuca, 2018) hace pasar la solución formada por un biofiltro formado por 12.5 g de espiga de arroz, y 12.5 g de cáscara de naranja, realiza un proceso de 3 filtraciones, tomando datos a los 10, 20, 30 y 40 min, obteniendo una concentración final de Hg^{+2} de 318.21 ppm, alcanzando un porcentaje de remoción del 22.06%, como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Eficiencia de la remoción de Hg^{+2} en la filtración

Tiempo (min)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
10	408.25	375.96	0.129	7.91
20	408.25	331.42	0.307	18.82
30	408.25	318.37	0.359	22.02
40	408.25	318.21	0.360	22.06

Fuente: (Llamuca, 2018).

Se observa en la tabla 13 que el porcentaje de remoción no tiene una variación significativa a los 30 y 40 min, lo que (Llamuca, 2018) atribuye que es debido a que el metal comienza a sobresaturarse. Como se trabaja con un pH ácido tampoco favorece la capacidad de remoción de iones mercurio por parte del biosorbente.

De la misma forma en la tesis de (Aguilar y Flores, 2018), dan a conocer la adsorción del Cu^{2+} utilizando la cascara de naranja como adsorbente natural, obteniendo como resultados un porcentaje de remoción del 35.6447% y (Muñoz, 2011) utilizando el mismo adsorbente natural que (Aguilar y Flores, 2018) para la remoción de Pb^{+2} , obtuvo el 40 % de remoción.

(Rocha, Morozin y Da Silva, 2011), también dan a conocer la adsorción del Hg^{+2} utilizando la espiga de arroz como adsorbente natural, obteniendo como resultados una máxima capacidad de adsorción que fue de 0.110 mmol/g y (Rodríguez, Salinas, Ríos y Vargas, 2012), utilizando el mismo adsorbente que (Rocha, *et al.*, 2018) obtuvieron una remoción del 72.8 % de Cr^{+6} .

4.4. Comparación del porcentaje de remoción de biomesas

Tabla 14. Comparación de parámetros óptimos de operación

Biomasa	pH	Tiempo (min)	Concentración Inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
Warao (<i>Echinópsis maximiliana</i>)	12	120	17.125	0.288	6.314	98.318
<i>Moringa oleífera</i>	7	100	97	50	3.133	48
Cáscara de naranja/Espiga de arroz	3.24	40	408.25	318.21	0.360	22.06

Fuente: (Autor, 2020).

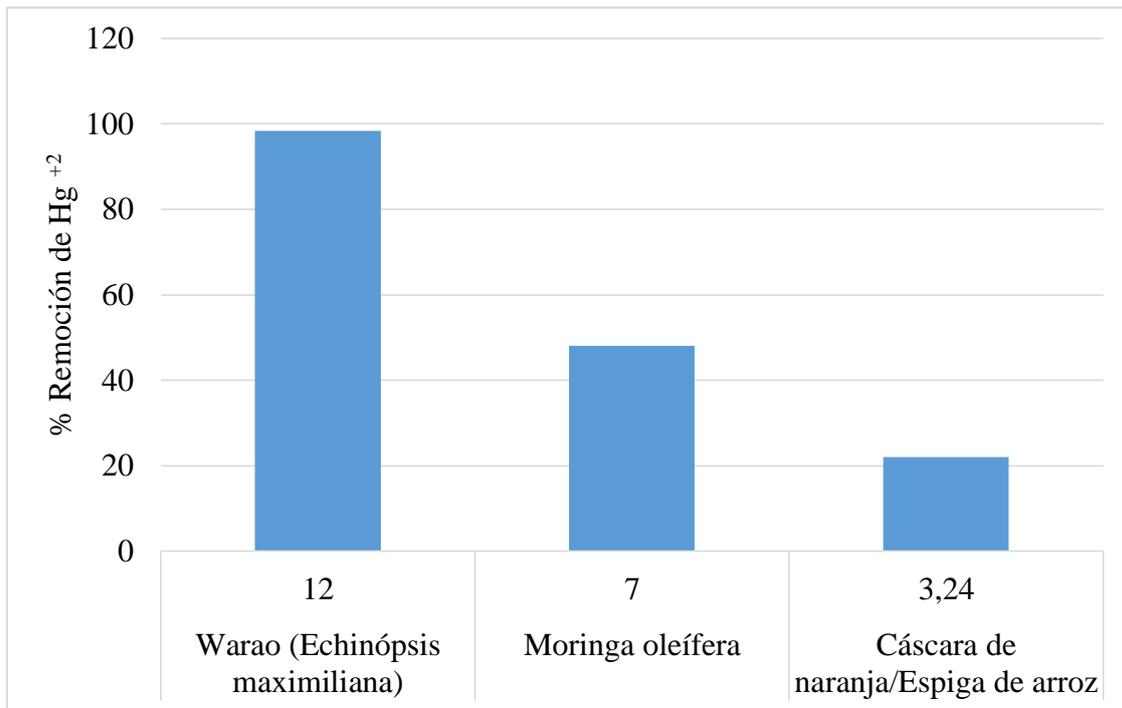


Ilustración 7. Porcentaje de remoción de los tres adsorbentes naturales

Fuente: (Autor, 2020)

Las biomásas estudiadas se presentan en diferentes condiciones para ser utilizadas como adsorbentes, los parámetros de mayor influencia para el proceso de adsorción es el pH, el adsorbente y el tiempo de contacto entre la biomasa y el agua a tratar. En dos de los casos se utiliza una sola biomasa como en el Warao y la *Moringa oleífera*, y otro caso una combinación de cáscara de naranja y espiga de arroz.

Se observa que el Warao presenta un mayor porcentaje de adsorción de metal Hg²⁺ del 98%, el menor porcentaje fue para la combinación de cáscara de naranja y espiga de arroz con 22% y la moringa un valor de 48%.

En base a lo investigado se puede evidenciar que el pH de las soluciones tiene una gran influencia sobre la capacidad de remoción de metales, en el caso del Hg²⁺ se obtiene una mejor remoción a pH alcalinos porque ayudan a que los grupos funcionales se adhieran a los iones metálicos para su adsorción, en pH ácidos disminuye la capacidad de remoción debido a la cantidad de iones hidronio que éstos interfieren en la adsorción.

A pH neutro y ácidos según varios autores estas biomásas son de gran utilidad para la remoción de otros iones metálicos como plomo, cadmio, zinc, cromo, hierro, llegando a obtener porcentajes muy elevados de remoción en las mismas condiciones que fueron sometidas para los trabajos experimentales de remoción de Hg^{2+} . El pH también tiende a modificarse cuando entra en contacto con el adsorbente dependiendo la composición de este.

Según los estudios analizados a mayor tiempo de contacto del adsorbente con el adsorbato se obtiene una mejor remoción de Hg^{2+} , pero al llegar a un tiempo máximo de remoción el adsorbente llega a saturarse lo cual depende de la concentración del Hg^{2+} presente en la solución, como en el caso de la combinación de la cáscara de naranja y espiga de arroz que ya no hubo variación en el porcentaje de remoción de Hg^{2+} en un tiempo de 30 a 40 minutos ya que se saturó.

Existen varios estudios sobre la utilización de biomásas para la remoción de Hg^{2+} en efluentes mineros, como el uso del Quitosano extraído a partir de la cáscara de camarón según (Benavente, 2007), alga nativa utilizada por (Carro de Diego, 2012), (Jara, 2013) utiliza carbón activado a partir de cáscara de coco. Muchos de los residuos agroindustriales pueden ser considerados como adsorbentes naturales, los cuales ayudarán a remover o eliminar cierta cantidad de iones metálicos presentes en las aguas provenientes de las mineras.

De las biomásas estudiadas la combinación de cáscara de naranja y espiga de arroz son las más asequibles en cuanto al costo y obtención ya que se encuentran en grandes cantidades a nivel mundial, aunque la remoción de Hg^{2+} no fue la mejor en las condiciones que fueron analizadas.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- El agua de la explotación aurífera presenta gran cantidad de iones metálicos que se encuentran fuera del límite máximo permisible, basado en el Libro VI, Anexo I, Tabla 6. Criterios de Calidad admisibles para uso agrícola tomado del TULSMA, el Hg^{+2} presente en el efluente tiene una concentración de 21.7 ppm y el límite máximo permisible es 0.01 ppm, encontrándose fuera del mismo.
- El proceso de adsorción es una tecnología muy utilizada en la actualidad como una alternativa para la remoción o eliminación de iones metálicos presentes en aguas residuales. Este proceso se puede llevar a cabo con diferentes materiales de origen vegetal, arcillas, carbones activados, alúminas, que son considerados como adsorbentes naturales o bioadsorbentes, los cuales son amigables con el ambiente y económicamente factible.
- La remoción del contaminante que se genera en el proceso de adsorción depende de las fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, buscando que las moléculas no se transformen o degraden por ruptura o por intercambio de grupos funcionales evitando la generación de compuestos más reactivos y tóxicos que el compuesto original.
- Las tres biomásas utilizadas como bioadsorbentes, presentan características similares en los análisis químicos referentes a los grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos y sulfhidrilos, los cuales son los principales grupos para la remoción de iones metálicos que tienen alta afinidad con el Hg^{2+} , también contienen pectina que favorece a la adsorción del mismo.
- De los tres adsorbentes naturales según el porcentaje de remoción de Hg^{2+} el más óptimo fue la biomasa de Warao con el 98 % de remoción, seguido del 48 % de remoción con la biomasa de Moringa y el 22 % con la biomasa de la combinación de la cascara de naranja y espiga de arroz, a pesar de obtener el porcentaje más bajo de remoción de Hg^{2+} es la biomasa más abundante y fácil de obtener.

Recomendaciones

- No todos los residuos agroindustriales pueden ser considerados como adsorbentes para la remoción de Hg^{2+} y de otros iones metálicos ya que depende de las características y propiedades químicas, las mismas que deben presentar los grupos funcionales carboxilo, sulfhidrilo, hidroxilo y contener gran cantidad de pectina.
- Para realizar procesos de biorremediación con adsorbentes naturales, se debe considerar biomásas de residuos que sean alcalinos, ya que éstos favorecen en la remoción de Hg^{+2} , por presentar mayor porosidad, lo que permite encapsular más cantidad de mercurio.
- El bioadsorbente combinado de cáscara de naranja y espiga de arroz al ser de fácil obtención se debería realizar otros estudios experimentales modificando las condiciones y cantidades de los mismos para saber si se puede mejorar el porcentaje de remoción de iones Hg^{2+} .

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, M., y Flores, C. (2018). *Evaluación de la cáscara de naranja (citrus cinensis) como material adsorbente natural de ion metálico Cu (II)*. (Trabajo de tesis, Universidad Nacional de San Agustín). Recuperado de <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/7105/IQagsamb.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Amabilis, L., Siebe, C., Moeller, G., y Durán, M. (2016). Remoción de mercurio por *Phragmites australis* empleada como barrera biológica en humedales artificiales inoculados con cepas tolerantes a metales pesados. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 32, (1), 47-53. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992016000100047&lng=es&tlng=es
- [Cartagena, M. \(2019\)](#). *Biorremediación en aguas residuales contaminadas con cianuro y mercurio generadas en el proceso de la minería aurífera en Colombia, a partir de una revisión bibliográfica entre los años 2008 -2018*. (Trabajo de monografía, Universidad de Antioquia). Recuperado de http://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/13927/1/CartagenaM%C3%B3nica_2019_Biorremediaci%C3%B3nCianuroMiner%C3%ADa.pdf
- Falconi, F. (2012). *Diseño De Un Sistema De Gestión Integral De Aguas Residuales Industriales Generadas Por El Proceso De Explotación Minera En El Proyecto Corazón, Cantón Cotacachi*. (Trabajo de tesis, Universidad Central del Ecuador). Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/665/1/T-UCE-0012-90.pdf>
- Hernández, M., Rivas, H., y Ventura, G. (2017). Evaluación de la efectividad de la semilla de Teberinto (*Moringa oleífera Lam.*) como método de remoción de arsénico y plomo en agua para consumo humano. (Trabajo de tesis, Universidad Nacional de San Agustín). Recuperado de <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/14844/1/13101646.pdf>
- Lagos, A. (2017). Adsorción de cadmio, hierro y plomo en agua artificial utilizando *Moringa oleífera Lam.* (Trabajo de titulación, Universidad San Francisco de Quito). Recuperado de <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/6576/1/131054.pdf>
- León, D. (2017). *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 Warao (Echinópsis maximiliana)*. (Trabajo de tesis, Universidad Nacional del Altiplano). Recuperado de http://repositorio.unap.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/6167/Leon_Hancco_Delfin.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Llamuca, J. (2018). *Evaluación de la actividad biosorbente de la cáscara de naranja y espiga de arroz para la remoción de mercurio inorgánico en solución acuosa*. (Trabajo de titulación, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo). Recuperado de <http://dspace.espoch.edu.ec/bitstream/123456789/9752/1/236T0351.pdf>
- Merma, V. (2018). *Remoción de mercurio a través de la bioadsorción con biomasas de vaina de frijol (*Phaseolus vulgaris*) y tara (*Caesalpinia spinosa*) en soluciones acuosas*. (Trabajo de tesis, Universidad Peruana Unión). Recuperado de file:///C:/Users/carlo/AppData/Local/Temp/Virginia_Tesis_Licenciatura_2018-1.pdf
- Muñoz, J. (2011). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “*citrus cinensis*” pretratada. (Trabajo de tesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos). Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/323353409.pdf>
- Ortega, R., Beltrán, J., y Marrugo, J. (2011). Acumulación de mercurio (Hg) por caña flecha (*Gynerium sagittatum*) (Aubl) Beauv. in vitro. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 13(1), 33-41. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-34752011000100005&lng=en&tlng=es
- Ordoñez, A. (2014). *Bioadsorción de Pb y Cr mediante la utilización de cáscara de naranja (*citrus sinensis*) molida*. (Trabajo de titulación, Universidad Técnica de Machala). Recuperado de <http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/1897/1/CD00308.pdf>
- Oviedo, S., y Villalba, E. (2016). *Bioadsorción del mercurio en agua tratada, mediante el uso de vainas de la especie vegetal *Moringa oleífera**. (Trabajo de tesis, Universidad de Cundinamarca). Recuperado de <http://repositorio.ucundinamarca.edu.co/bitstream/handle/20.500.12558/1927/Bioadsorci%C3%B3n%20Del%20Mercurio%20En%20Agua%20Tratada%20Mediante%20El%20Uso%20de%20Vainas%20de%20la%20Especie%20Vegetal%20Moringa%20Oleifera%20%281%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Paredes, J. (2015). *Optimización de la fitorremediación de mercurio en humedales de flujo continuo empleando *Eichhornia crassipes* "Jacinto de agua"*.

- (Trabajo de tesis, Universidad Nacional Agraria de la Selva). Recuperado de <http://repositorio.unas.edu.pe/bitstream/handle/UNAS/927/T.EPG-54.pdf?sequence=1>
- Rocha, M., Paz, I., y Tejada, C. (2018). Empleo de residuos de Gulupa (*Passiflora edulis*) para la bioadsorción de mercurio de aguas sintéticas a concentraciones equivalentes a las generadas por la explotación aurífera. *CONAMA*. Recuperado de <http://www.conama.org/conama/download/files/conama2018/CT%202018/222224321.pdf>
 - Rodríguez, Y., Salinas, L., Ríos, C., y Vargas, L. (2012). Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtimientos. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, (10), 1, 146-156. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n1/v10n1a17.pdf>
 - Sánchez, J., y Cameselle, C. (2016). Biosorción de mercurio (Hg²⁺) usando materiales sólidos residuales como adsorbentes. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, (74), 577, 18-25. Recuperado de <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320727/411224>
 - [Tejada, C., Villabona, A., y Garcés, L. \(2015\)](#). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas.*, 18(3), 109-123. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-77992015000100010&lang=es
 - Vidal, J., Marrugo, J., Jaramillo, B., y Pérez, L. (2010). Remediación de suelos contaminados con mercurio utilizando guarumo (*Cecropia peltata*). *Ingeniería y Desarrollo*, (27), 113-129. Recuperado de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-34612010000100007&lng=en&tlng=es.
 - Valladares, M., Valerio, C., Burelo, P., y Melgoza, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín.*, 16 (31) ,55-73. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v16n31/1692-3324-rium-16-31-00055.pdf>
 - Villegas, C. (2020). *Moringa Oleífera Fiber and Ecuadorian Montmorillonite Composite for Removal Potentially Toxic Metals*.(Trabajo de tesis, Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay) Recuperado de <https://repositorio.yachaytech.edu.ec/bitstream/123456789/216/1/ECQI0043.pdf>

ANEXOS

Tabla 15. Taxonomía de la especie vegetal Warao

	WARAO
Reino	Plantae
Subreino	Tracheobionta
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Caryophyllales
Familia	Cactaceae
Género	Echinópsis
Especie	<i>Echinópsis maximiliana</i>

Fuente: (León, 2017)

Tabla 2. Taxonomía de la especie vegetal Moringa

	MORINGA
Reino	Plantae
Subreino	Embriophyta
División	Anthophyta
Clase	Dicotiledónea
Orden	Rhoedales
Familia	Moringáceae
Género	Moringa
Especie	<i>Arborea, concanensis.</i>

Fuente: (Oviedo y Villalba, 2016)

Tabla 3. Taxonomía de la planta de naranja

	NARANJA
Reino	Plantae
Subreino	Rosidae
División	Magnoliophyte
Clase	Magnoliopsida
Orden	Sapindale
Familia	Rutaceae
Género	Citrus
Especie	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osb.

Fuente: (Aguilar y Flores, 2018)

Tabla 4. Taxonomía de la planta de arroz

	ARROZ
Reino	plantae
Subreino	Tracheobionta
División	Magnoliophyta
Clase	Liliopsida
Orden	Poales
Familia	Poaceae
Género	Oryza
Especie	<i>Oryza sativa</i>

Fuente: (Rodríguez *et al.*, 2018)

Tabla 5. Resultados de remoción de Hg⁺² (Warao)

N°	Concentración inicial	pH	Tiempo (min)	Concentración final (mg/L)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
1	17.125	10	15	1.661	5.799	92.771
2	17.125	10	37.5	1.343	5.918	95.766
3	17.125	10	60	0.878	6.093	97.851
4	17.125	11	15	1.447	5.879	98.318
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

Fuente: (León, 2017).

Tabla 6. Resultados de remoción de Hg^{+2} (Moringa)

Tratamientos (g/ t)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	% Remoción
T _{0/0}	97	97	0
T _{5/20}	97	75	23
T _{5/60}	97	58	40
T _{5/100}	97	52	46
T _{10/20}	97	70	28
T _{10/60}	97	55	43
T _{10/100}	97	52	46
T _{15/20}	97	73	25
T _{15/60}	97	52	46
T _{15/100}	97	50	48

Fuente: (Oviedo y Villalba, 2016)

Tabla 7. Eficiencia de la remoción de Hg⁺² en la filtración (Cascara de naranja/ espiga de arroz)

Filtración No 01				
Tiempo (min)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
10	408.25	376.28	0.128	7.81
20	408.25	331.01	0.309	18.92
30	408.25	318.48	0.359	21.99
40	408.25	318.23	0.360	22.05
Filtración No 02				
Tiempo (min)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
10	408.25	375.96	0.129	7.91
20	408.25	331.42	0.307	18.82
30	408.25	318.37	0.359	22.02
40	408.25	318.21	0.360	22.06
Filtración No 03				
Tiempo (min)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Capacidad de Adsorción (mg/g)	% Remoción
10	408.25	376.26	0.128	7.84
20	408.25	331.76	0.306	18.74
30	408.25	318.64	0.358	21.95
40	408.25	318.24	0.360	22.05

Fuente: (Llamuca, 2018).