



UNIVERSIDAD  
PRIVADA  
DEL NORTE

# FACULTAD DE INGENIERIA

---

CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL

“EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA REDUCCIÓN DE PLOMO MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON CITRUS CINENSIS EN EFLUENTE MINERO DEL C.P. TAMBILLO – CAJAMARCA, 2017”

Tesis para optar el título profesional de:

**Ingeniero Ambiental**

**Autor:**

Bach. Henry Alvarado Cortez

**Asesor:**

Mg. Ing. Gary Christiam Farfán Chilicaus

Cajamarca – Perú  
2017

## APROBACIÓN DE LA TESIS

El asesor y los miembros del jurado evaluador asignados, **APRUEBAN** la tesis desarrollada por el Bachiller Henry Alvarado Cortez, denominada:

**“EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA REDUCCIÓN DE PLOMO MEDIANTE BIOADSORCIÓN CON CITRUS CINENSIS EN EFLUENTE MINERO DEL C.P. TAMBILLO – CAJAMARCA, 2017.”**

---

Mg. Ing. Gary Christiam Farfán Chilicaus.  
**ASESOR**

---

Ing. Jorge Luis Salazar Ríos  
**JURADO**  
**PRESIDENTE**

---

Ing. Alex Patricio Marinovic Pulido  
**JURADO**

---

Ing. Rolando Iván Ramos Morante  
**JURADO**

## DEDICATORIA

Agradecer a Dios, por acompañarme y ayudarme durante toda mi carrera y permitirme concluir mis estudios y a todas esas personas que de una u otra forma me orientaron y apoyaron a lo largo del camino.

A mi familia por estar allí compartiendo mi entusiasmo en los momentos de felicidad y brindarme su soporte y colaboración en los momentos difíciles. Mis padres son mi mayor inspiración y mis pilares incondicionales. La adoro.

A mis queridos hermanos, que ha estado en los momentos más difíciles y me ha servido de apoyo incondicional, brindándome todo su aprecio y consideración. Los quiero.

***Henry Alvarado.***

## AGRADECIMIENTO

Mi más sincero agradecimiento al Mg. Ing. Gary Farfán Chilicaus, por su asesoramiento en la ejecución del proyecto de investigación.

A la plana docente de la Universidad Privada del Norte que gracias a sus enseñanzas hicieron posible mi formación profesional.

***Henry Alvarado.***

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DE LA TESIS .....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	v
ÍNDICE DE TABLAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE FOTOS.....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT .....	xii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	13
1.1. Realidad problemática .....	13
1.2. Formulación del problema.....	15
1.3. Justificación .....	15
1.4. Limitaciones.....	15
1.5. Objetivos.....	15
1.5.1. Objetivo General .....	15
1.5.2. Objetivos Específicos.....	16
CAPÍTULO 2.MARCO TEÓRICO .....	17
2.1. Antecedentes.....	17
2.2. Bases Teóricas .....	20

2.2.1. Adsorción.....	20
2.2.2. Biosorción.....	21
2.2.3. Biosorbentes.....	22
2.2.4. Proceso de Biosorción .....	22
2.2.5. Factores que afectan el proceso de Biosorción.....	26
2.2.6. Posibilidades de aplicación .....	28
2.2.7. Biosorción por pectina.....	30
2.2.8. MODELOS TEÓRICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN .....	35
2.3. Definición de términos básicos.....	37
2.4. Hipótesis .....	41
CAPÍTULO 3.METODOLOGÍA.....	42
3.1. Operacionalización de variables .....	42
3.2. Diseño de investigación. ....	42
3.2.1. Según el propósito: Aplicada.....	42
3.2.2. Según el diseño de investigación: Experimental .....	42
3.2.3. Según el tipo de investigación experimental: Experimental pura .....	42
3.3. Unidad de estudio .....	44
3.4. Población.....	44
3.5. Muestra.....	44
3.6. Técnicas, instrumentos y procedimientos de recolección de datos .....	45

3.6.1. Técnicas de recolección de datos .....	45
3.6.2. Instrumentos y materiales .....	45
3.6.3. Procedimiento de recolección de datos.....	47
3.7. Métodos, instrumentos y procedimientos de análisis de datos .....	52
CAPÍTULO 4.DESARROLLO .....	53
4.1. Protocolo de trabajo.....	53
CAPÍTULO 5.RESULTADOS .....	54
CAPÍTULO 6.DISCUSIÓN.....	55
CONCLUSIONES.....	57
RECOMENDACIONES .....	58
REFERENCIAS.....	59
LINKOGRAFÍA .....	64
ANEXO .....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
TABLA N° 01. Constantes de Langmuir para biomasa pretratada del Hongo <i>Rhizopus arrhizus</i> 45 (pH 5.5).....	24
TABLA N° 02. Capacidad máxima de biosorción de metales reportados para algunos biosorbentes.....	25
TABLA N° 03. Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados.- (*) Metal sumamente perjudicial según la OMS .....	29
TABLA N° 04. Definición operacional de las variables.....	41
TABLA N° 05. Esquema del proceso experimental - puro .....	42
TABLA N° 06. Sistema de coordenadas de la extracción de la muestra.....	44
TABLA N° 07. Concentración de plomo después de realizar los ensayos (Ci = 98.93 ppm) .....	53
TABLA N° 08. Porcentaje de reducción de plomo (Ci = 98.93 ppm) .....	53
TABLA I Resultados de la concentración de plomo (II) después de realizar los ensayos (Ci = 98.93 ppm).....	63
TABLA II. Tabla resumen del Porcentaje (%) de reducción de plomo de efluente minero por la influencia del tiempo de residencia y del tamaño de partícula .....	64
TABLA III. Reducción de plomo por la influencia del tiempo de residencia y del tamaño de partícula de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca. ....	67
TABLA IV. Cuadro resumen del análisis de varianza para la reducción de plomo de efluentes mineros provenientes del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017. ....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA N° 01. Biosorción de soluciones acuosas por Biomasa.....	23
FIGURA N° 02 Mecanismo de Difusión .....	27
FIGURA N°03: Estructura de la Pectina. ....	31
FIGURA N° 04: Representación esquemática del modelo “caja de huevos” para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación .....	32
FIGURA N° 05: Modelo de intercambio iónico entre el Ca(II) ligado a las cadenas poligalacturónicas y el Pb(II) en solución.´ .....	33
FIGURA N° 06: Ubicación del área de influencia directa del proyecto.....	43
FIGURA N° 07. Procedimiento experimental de la reducción de plomo de efluente minero .....	51
FIGURA N° 08. Resultados de la Concentración de plomo después de realizar los ensayos (Ci = 98.93 ppm) con la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula .....	54
FIGURA N° 09. Resultados del porcentaje de reducción de plomo después de realizar los ensayos (Ci = 98.93) con la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula ... ..	55

## ÍNDICE DE FOTOS

	Pág.
FOTO N°01. Ubicación del C.P. Tambillo, distrito de Chetilla, Provincia de Cajamarca, Cajamarca.....	74
FOTO N°02. Toma de muestra en efluente minero proveniente del C.P. Tambillo, distrito de Chetilla, Provincia de Cajamarca, Cajamarca.....	75
FOTO N° 03. Medición de parámetros iniciales de trabajo .....	76
FOTO N°04. Secado del Citrus cinensis.....	76
FOTO N°05: Reducción del Citrus cinensis .....	76
FOTO N°06: Lavado del Citrus cinensis .....	77
FOTO N°07: secado inicial del Citrus cinensis .....	78
FOTO N° 08. secado final del Citrus cinensis .....	78
FOTO N° 09. Triturado del Citrus cinensis .....	79
FOTO N° 10. Agitación en tiempos de residencia preestablecidos .....	79

## RESUMEN

Se estudió la influencia del tiempo de residencia y tamaño de partícula sobre el porcentaje de reducción de plomo de efluente minero proveniente del C.P. Tambillo – Cajamarca.

El estudio experimental se realizó utilizando una solución con contenidos de plomo sometida a diferentes tiempos de residencia a 1.0, 2 y 3 horas, y diferentes tamaños de partículas del Citrus cinensis a 0.4 mm, 0.6 mm y 0.8 mm<sup>-1</sup>, con una concentración inicial de plomo de 98.93 ppm.

El resultado del estudio concluyó que la reducción de plomo (concentración inicial: 98.93 ppm) a 1.0 hora y 0.4 mm de tamaño de grano de Citrus cinensis fue de 95.12 % (4.83 ppm Pb) y a medida que el tiempo de residencia aumentaba y el tamaño de partícula disminuía, la reducción de plomo aumentaba, es así que se llegó a obtener una recuperación de 99.73 % (0.27 ppm Pb) a un parámetro de 2.0 horas y 0.4 mm de tamaño de partícula del Citrus cinensis

Los resultados son confirmados mediante análisis de varianza para un nivel de confianza de 95%. De esto se concluye que la reducción de plomo por la influencia del tiempo de residencia es de  $F_0=10\ 257.2824$  es mayor al  $F_{0.05;2;18}=3.55$ , y la influencia del tamaño de partícula es de  $F_0=38\ 959.8706$  es mayor al  $F_{0.05;2;18}=3.55$  y con la influencia del tiempo de residencia y tamaño de partícula es de  $F_0=264.617647$  es mayor al  $F_{0.05;4;18}=2.93$ , obtenido de manera tabular. Esto confirma la aceptación de la hipótesis alterna, por lo tanto, la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula de manera individual como en conjunto si afectan significativamente en la reducción de plomo.

## ABSTRACT

The influence of residence time and particle size on the percentage of lead reduction of mineral effluent from C.P. Tambillo - Cajamarca.

The experimental study was carried out using a solution with lead contents subjected to different residence times at 1.0, 2 and 3 hours, and different particle sizes of Citrus cinensis at 0.4 mm, 0.6 mm and 0.8 mm-, with an initial concentration of Lead of 98.93 ppm.

The results of the study concluded that the reduction of lead (initial concentration: 98.93 ppm) at 1.0 hour and 0.4 mm of grain size of Citrus cinensis was 95.12% (4.83 ppm Pb) and as the residence time increased and the size Of particle decreased, the reduction of lead increased, so that a recovery of 99.73% (0.27 ppm Pb) was obtained at a parameter of 2.0 hours and 0.4 mm of particle size of Citrus cinensis

The results are confirmed by analysis of variance for a confidence level of 95%. From this it is concluded that the reduction of lead by the influence of the residence time is  $F_0 = 10257.2824$  is greater than  $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$ , and the influence of the particle size is  $F_0 = 38959.8706$  is greater To  $F_{0.05; 2; 18} = 3.55$  and with the influence of residence time and particle size is  $F_0 = 264.617647$  is greater than  $F_{0.05; 4.18} = 2.93$ , obtained in a tabular manner. This confirms the acceptance of the alternative hypothesis, hence the influence of residence time and particle size individually as a whole if they significantly affect lead reduction.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Realidad problemática

La contaminación ambiental es una realidad delicada y compleja que es importante abordarla para informar a la sociedad cuál es el desequilibrio ambiental en el que nos encontramos. La contaminación del agua se debe a la incorporación de materias extrañas como microorganismos, productos químicos, residuos industriales, cloacales, y residuos arrojados por particulares. Éstas materias y subproductos deterioran la calidad del agua haciéndola no útil para los usos pretendidos (consumo, higiene, riego, entre otros), perjudicando y siendo causantes de males y enfermedades para la salud humana. La contaminación del agua puede afectar de dos formas al ser humano, por consumo directo del agua o por consumo indirecto a través de productos y/o servicios ya contaminados (Barry, 2014)

Entre muchas técnicas tales como la floculación, la precipitación filtración, la flotación y la extracción con solventes disponibles hoy en día, la biosorción es una tecnología que puede ser usada en los procesos “limpios” de remediación ambiental, para recuperación de metales y descontaminación de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados, el uso de biomazas no vivas evita problemas de contaminación porque se pueden regenerar y el uso de estos materiales biosorbentes no son costosos (Alessio, 2013).

El plomo es un metal altamente tóxico ya que causa daño neurológico en los seres humanos; el principal vehículo de transporte del plomo desde los intestinos a varios tejidos celulares son los glóbulos rojos, siguiendo la absorción en sangre hígado, riñones. Por su toxicidad, el plomo inhibe la acción enzimática, es decir se puede fijar en la sangre, en los huesos, otros, esto se debe a que el plomo desplaza al calcio por tener radios atómicos parecidos y porque el plomo tiene mayor afinidad por estos grupos funcionales, también produce alteración de la membrana celular (Barry, 2014).

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones por diferentes materiales de origen natural (algas, hongos, frutas, otros), estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso (Leusch & Zdenek, 2012).

El Perú es un país que se dedica a la minería y por ello también son la fuente principal de contaminación con residuos tóxicos producto de sus procesos hacia el medio ambiente. Actualmente los métodos de recuperación o tratamientos convencionales de efluentes, se

suman los procesos biotecnológicos. Diversos autores rescatan la importancia de la biosorción y la utilización de los materiales biológicos como una alternativa viable contra la contaminación ambiental (Benavente & Aguirre, 2015).

En el Perú, la minería artesanal se ha convertido en un importante generador de empleo para personas que no pueden insertarse en los cada vez más débiles mercados laborales. Así como representa la principal actividad económica para muchas familias de extrema pobreza, que han encontrado en ella una forma de subsistir. Este tipo de minería se ha caracterizado por su alto nivel de informalidad, lo que trae consigo condiciones de trabajo inseguras y acumulación de pasivos ambientales mineros en las zonas en donde se llevan a cabo sus labores. Los pasivos ambientales, pueden afectar los cuerpos de agua, como ríos, lagos, lagunas, las aguas subterráneas y el mar, los suelos, el aire, el paisaje, la cobertura vegetal, ambiente, la salud humana y la infraestructura (Yupari, 2014).

Actualmente el Perú ha desarrollado políticas, planes y programas para frenar la expansión de la minería informal e ilegal, Así como para remediar los pasivos ambientales mineros (Benavente & Aguirre, 2015).

Son varias las herramientas que actualmente existen para medir el deterioro ambiental. Entre ellas podemos mencionar dos, el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) y los Límites Máximos Permisibles (LMP), las cuales nos ayudan a identificar las áreas que han sido afectadas por la actividad minera, para su posterior remediación (Yupari, 2014).

Nuestro país es un gran productor de cítricos y derivados, sin embargo sus residuos no se utilizan en toda la potencialidad que deberían ya que se utilizan como aditivos alimenticios pero la gran mayoría se desperdicia (Benavente & Aguirre, 2015).

Una alternativa es ver la posibilidad de utilizar este producto natural como biosorbente por esta razón en la presente tesis se presenta este material en la remoción de contaminantes metálicos como el Pb (II) es por ello que el objetivo de esta Tesis está encaminado en realizar pruebas de biosorción de iones Pb (II) a partir de soluciones diluidas usando como material biosorbente la cáscara de naranja Citrus cinensis, para demostrar que la pectina procedente de la cáscara de naranja posee propiedades biosorbentes de los Iones Plomo.

## **1.2. Formulación del problema**

¿En qué medida afecta el tiempo de residencia y el tamaño de partícula sobre el porcentaje de reducción de plomo mediante bioadsorción con *Citrus cinensis* en efluente minero del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017?

## **1.3. Justificación**

La necesidad de contar con herramientas y metodologías basadas en el conocimiento de parámetros de optimización del proceso de oxidación de soluciones de efluentes y su relación con el porcentaje de reducción de plomo permitirá conocer los mecanismos del proceso, y así realizar una evaluación pertinente y adecuada del empleo apropiado del tiempo de residencia y tamaño de partícula del *Citrus cinensis* en la solución a tratar.

El presente trabajo de investigación permitirá a las empresas e interesados en contar con una herramienta básica para la comprensión de la relación entre el tiempo de residencia de la solución y el tamaño de partícula del bioadsorbente; que ayudara a proponer una metodología de trabajo pertinente en la reducción de plomo en efluentes mineros.

## **1.4. Limitaciones**

El presente trabajo involucra una serie de etapas, desde un trabajo de gabinete y laboratorio a un trabajo de campo. En el trabajo de campo se deberá solicitar la debida autorización de los comuneros de la zona para la obtención de las muestras; así mismo, no existen carreteras asfaltadas para llegar a la zona, solo existen trochas en mal estado, los cuales se deberá tomar las medidas pertinentes en temas climatológicas que puedan limitar la extracción de la muestra como lluvias excesivas ya que estos eventos inesperados podrían interrumpir las actividades de muestreo y así aplazar el cronograma de trabajo ya establecido.

## **1.5. Objetivos**

### **1.5.1. Objetivo General**

Determinar la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula en la reducción de plomo mediante bioadsorción con *Citrus cinensis* en efluente minero del C.P. Tambillo – Cajamarca

### **1.5.2. Objetivos Específicos**

- Determinar el tiempo de residencia óptimo en la reducción de plomo mediante bioadsorción con Citrus cinensis en efluente minero del C.P. Tambillo – Cajamarca.
- Evaluar la influencia del tamaño de partícula sobre el porcentaje de reducción de plomo mediante bioadsorción con Citrus cinensis en efluente minero del C.P. Tambillo – Cajamarca.
- Determinar la interacción del tiempo de residencia y del tamaño de partícula sobre el porcentaje de reducción de plomo mediante bioadsorción con Citrus cinensis en efluente minero del C.P. Tambillo – Cajamarca.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes

En la investigación denominada “Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*)”, se menciona que se realizó un trabajo con concentraciones de  $Pb^{+2}$  (0.3 - 0.8 ppm) y tiempo de agitación (1 h, 3 h y 6 h). La capacidad bioadsorbente de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) se incrementó desde un 65% hasta  $86 \pm 4\%$ . Este incremento se atribuye a la modificación de los grupos funcionales contenidos en las estructuras celulares de la misma tales como la pectina, en las que la desmetilación con soluciones de NaOH a pH 10 pudo remplazar grupos metilester ( $COOCH_3$ ) a grupos carboxílicos ( $-COOH$ ) con carácter ácido, que al ionizarse dejan cargas negativas expuestas en el polímero que facilitan el enlazamiento del catión ( $Pb^{+2}$ ) disuelto en agua. El tiempo de contacto en los diferentes niveles de concentración  $>0.2$  ppm de  $Pb^{+2}$  resultó significativo ( $P \leq 0.013$ ) en la interacción doble, donde combinado con el estándar 0.38 ppm presentan el mayor potencial de biosorción con una media de remoción  $85.8 \pm 4.0\%$ . Las combinaciones con menor efectividad resultaron en el estándar de 0.36 ppm para ambos tratamientos. Para la cantidad de cáscara usada, el mayor tiempo para alcanzar el estado de saturación se observa en soluciones de 0.38 ppm de  $Pb^{+2}$ . A concentraciones mayores la saturación de los sitios activos del material para la adsorción del ion se lleva a cabo a las 3 h de tiempo de contacto, debido probablemente a la mayor población de iones para ocupar los sitios activos existentes en la estructura (Rentería, y otros, 2014)

En la investigación denominada “Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II)”, se pudo determinar que el tamaño de la partícula con mayor rendimiento tanto para la remoción de Pb (II) y Zn (II) fue el de aproximadamente 0.48 mm. El tipo de tratamiento que favoreció el mayor porcentaje de remoción y la mejor capacidad de biosorción para el Pb (II) fue el tratamiento 2 (reticulación de la cáscara de naranja). El mayor porcentaje de remoción de Pb (II) fue 99.5 % y recae en el experimento 4 y la mejor capacidad de remoción fue de 9.39 mg de Pb (II)/ g de cáscara de naranja y recae en el experimento 3. Se alcanzó un porcentaje de remoción de Zn (II) de 99.5 % y la mejor capacidad de remoción fue de 9.94 mg de Zn (II)/ g de cáscara de naranja, ambos en el experimento 3. El pH más apropiado para obtener el mayor rendimiento de remoción de Pb (II) y Zn (II) fue de 4.99 (Cardona, Cabañas, & Cepeda, 2013).

Según la tesis denominada “Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada” Las pruebas demuestran que el pH óptimo de adsorción esta entre 4.52 y 5.53. El tamaño de partícula óptimo para este estudio es el de malla 60-80 (125 – 250  $\mu\text{m}$ ). Usando diferentes concentraciones de Plomo se observa un rendimiento de remoción de plomo del 95% lo cual nos demuestra la eficacia de usar un biosorbente pretratado. La mayor cantidad adsorbida de plomo fue usando un peso de biosorbente de 0.2g, 50 mL de solución de Pb (II) a un pH óptimo de 5 bajo agitación constante de 200rpm a temperatura ambiente. Del tratamiento de los datos experimentales utilizando el modelo de Langmuir se obtuvo la capacidad máxima de biosorción 140.84 mg/g y la constante de equilibrio de 0.4. Del estudio de la cinética se determinó que el proceso de biosorción alcanza el equilibrio dentro de las 4 horas de iniciado el proceso (Muñoz, 2013)

En la tesis denominada “Biosorción de plomo de aguas contaminadas utilizando Pennisetum clandestinum Hochst (KIKUYO)” Se investigó la remoción de plomo de un agua simulada con 30 ppm Pb (II) utilizando el kikuyo como biosorbente preparado mediante un proceso de hidrólisis acida seguido de una hidrólisis básica. El proceso de adsorción, se realizó en un equipo de prueba de jarras, donde se estudiaron las variables independientes: dosis del biosorbente, velocidad de agitación y pH, y como variable respuesta la capacidad de adsorción (Q). Se logró una capacidad máxima de adsorción de 139.35 mg/g con 0.06 g de dosis de biosorbente (kikuyo), 100 rpm para velocidad de agitación y pH 6. Se determinó el modelo matemático que relaciona Q, con la variable más significativa, dosis del biosorbente ( $D_0$ ). La cinética de adsorción, obedece a un modelo de primer orden ( $R^2 = 0.9445$ ); donde el valor de  $k = 0.0089 \text{ t}^{-1}$  (Maldonado, Luque, & Urquizo, 2012).

Otros investigadores, entre ellos Villanueva (2013) obtuvo una capacidad máxima de biosorción de Cu (II) 36.10 mg/g a un pH 4.86 con 0.5 g de biomasa (cáscara de naranja) tratada con  $\text{CaCl}_2$ .

Montero (2012), utilizó cáscaras de naranja previamente secas para la elaboración y evaluación de un sistema continuo para la remoción de Cr (VI) en soluciones acuosas, construyendo una columna de 16 cm con 4 g de biosorbente seco y 250 ml de Cr (VI). Obtuvo una capacidad máxima de biosorción de 6.188 mg/g, aproximadamente un 97.07% de remoción.

Soto (2014) obtuvo 91 mg/g de capacidad máxima de biosorción de Cu (II) por albedo de la cáscara de naranja con tratamiento de reticulación, utilizando un pH 5, 0.25 g/l de biosorbente, un tamaño de partícula entre 250-500  $\mu\text{m}$  y una concentración de 20 a

Según Garcés & Coavas (2012), en su investigación titulada “Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con Quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales” concluye afirmando que al utilizar la cáscara de naranja como material bioadsorbente para la remoción de iones de Cr (VI) presentes en un efluente líquido a concentraciones de 100 ppm, con un tamaño de partícula de 0.425 mm, se consiguió obtener un máximo porcentaje de remoción del 66.8%, para un pH de 3 y una relación de 6 g/L; siendo estas las mejores condiciones que presento el proceso de adsorción en esta investigación para la cáscara de naranja. Mientras que, para un tamaño de partícula de 0.5 mm, se consiguió obtener un máximo porcentaje de remoción del 62.5 %, para un pH de 3 y una relación de 6g/L. Sin embargo al utilizar la cáscara de naranja modificada con quitosano como material bioadsorbente para la remoción de iones de Cr (VI) presentes en un efluente líquido a concentraciones de 100 ppm, con un tamaño de partícula de 0.425 mm, se consiguió obtener un máximo porcentaje de remoción del 61.24%, para un pH de 3 y una relación de 6 g/L; a partir de estos resultados se comprobó que la cáscara de naranja es mejor material bioadsorbente que la cáscara de naranja modificada con quitosano no solo por su efectividad si no por su alta disponibilidad.

Pinzón, M. & Vera, L. (2012) reportaron que la cáscara de naranja es un excelente material bioadsorbente de iones Cr (III) presentes en disolución líquida con concentraciones hasta de 100 ppm; obteniéndose porcentajes de adsorción de 61,2% para condiciones de operación: pH de 5, tiempo de contacto de 60 horas, tamaño de partícula en el rango de 0,300-0,4200 mm y relación material adsorbente a volumen de disolución de 4 g/L.

## 2.2. Bases Teóricas

### 2.2.1. Adsorción

Es un fenómeno de atracción de partículas (átomos, iones, moléculas), que se encuentran en una determinada fase, por la superficie de un sólido o líquidos. La adsorción es un fenómeno espontáneo debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de división de fases.

Para un determinado adsorbente podemos diferenciar la interacción con adsorbatos según:

Especies con distintos grados de polaridad se explican mediante las reglas de Rebindler y Traube que se resume en “lo polar adsorbe lo polar y lo apolar adsorbe lo apolar”.

En el caso de iones la interacción dependerá del tipo de ion (anión o catión), la carga y tamaño del mismo (Flores, 2012).

La adsorción implica un fenómeno de superficie<sup>16</sup>, en la actual secuestación del metal puede tener lugar fenómenos físicos (Adsorción física) o por enlaces químicos (quimisorción).

#### A. Adsorción física

Esta adsorción es no específica debido a que las fuerzas de atracción de las moléculas a las superficies sólidas son relativamente débiles. La energía de activación por adsorción física no es más de 1Kcal/gmol. Estas fuerzas decrecen rápidamente.

#### B. Quimisorción

Esta adsorción es específica y las fuerzas de atracción son mucho más fuertes que la adsorción física, las moléculas adsorbidas son atraídas por fuerzas de valencia del mismo tipo como los que ocurren entre átomos en moléculas, estas son estudiadas utilizando el modelo de Langmuir (Damali & Greene, 2013).

### 2.2.2. Biosorción

La biosorción es un proceso espontáneo que consiste en el aumento de la concentración de las moléculas e iones en la superficie de sólidos o líquidos debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de éstos (Fruz & Merk, 2015).

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. La tecnología de biosorción es muy similar a la del carbón activado e intercambio iónico. Esta tecnología principalmente dirigida a la remoción de metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos tipos de polímeros) estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso (Simon, 2011).

La biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en la pared celular de los citados materiales biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidróxilo, amino, imino, sulfónico, que forman parte de la estructura molecular de la mayoría de los polímeros de origen biológico (Volesky, 2012).

El descubrimiento y desarrollo del fenómeno de biosorción proporciona una base para una nueva tecnología integral apuntando a la remoción de especies de metales pesados de soluciones diluidas en el rango de 1 a 1000 mg/L. La recuperación de algunos de esos metales es una posibilidad (Fruz & Merk, 2015).

La biosorción utiliza la habilidad de materiales biológicos (biosorbentes) para acumular metales de residuos acuosos por intervención metabólica o caminos fisicoquímicos. La secuestación del metal puede ocurrir vía complejación, coordinación, intercambio iónico<sup>26</sup>, adsorción y/o precipitación inorgánica (Simon, 2011).

### **2.2.3. Biosorbentes**

Los biosorbentes son materiales derivados de microorganismos, bacterias, hongos, algas marinas, plantas o algunos polímeros naturales. Estos biosorbentes para ser aplicados necesitan ser pretratados químicamente para tener una mejor capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución.

Los biosorbentes son capaces de adsorber especies iónicas de metales en soluciones acuosas, esta propiedad es bien utilizada en la biorremediación y recuperación de efluentes industriales contaminados con metales pesados (Brierley & Brierley, 2014).

### **2.2.4. Proceso de Biosorción**

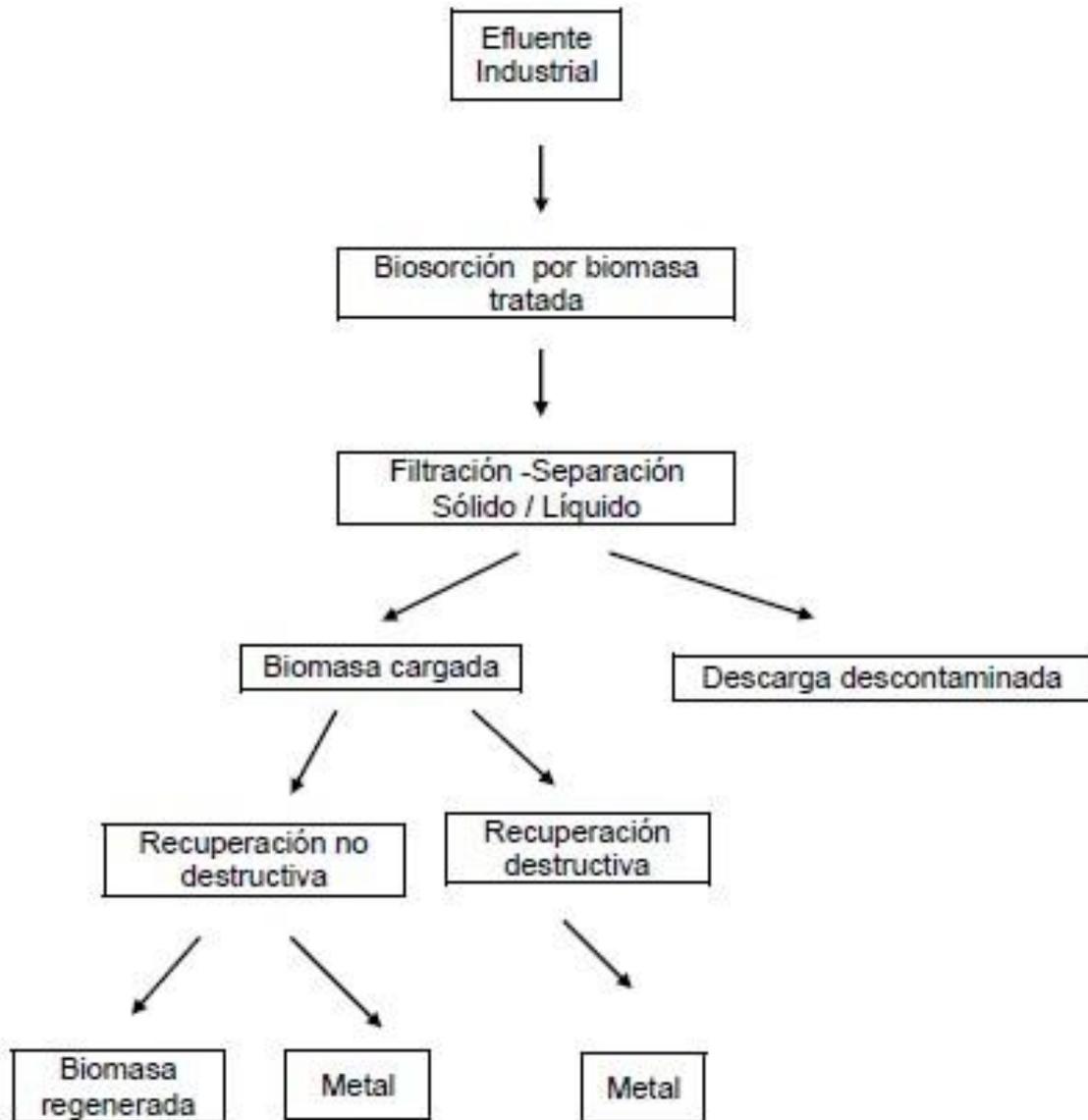
Esta tecnología se basa en la recuperación de metales usando biomasas de organismos vivos y no vivos como bacterias, microalgas, hongos, etc.

La figura N° 01 muestra el interés para la aplicación de esta técnica de biosorción usando materiales adsorbentes para la extracción de iones de metales pesados de efluentes industriales todo esto debido a la abundancia y bajo costo de la materia prima al encontrarse en grandes cantidades.

La fuente para estos materiales puede encontrarse en desechos de agricultura, procesos de fermentación o uso de algas marinas. Los costos de estos productos pueden aumentar principalmente debido al procedimiento de preparación pero aun así es relativamente bajo.

En esta técnica la biomasa extrae metales del efluente industrial contaminado; luego por filtración sólido/líquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera podremos recuperar el metal aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta última la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción (Rubio & Scheneider, 2016)

**FIGURA N° 01.** Biosorción de soluciones acuosas por Biomasa



Fuente: (Rubio & Scheneider, 2016)

En la siguiente tabla N° 01 podemos apreciar el grado de remoción de metales pesados de soluciones acuosas por diferentes materiales biosorbentes. Este proceso depende de las interacciones de los iones de metales pesados con el material biosorbente. Sin embargo, casi todos los estudios de biosorción reportados han estado basados en solución (Grant & Morris E, 2013)

**TABLA N° 01.** Constantes de Langmuir para biomasa pretratada del Hongo *Rhizopus arrhizus*45 (pH 5.5)

<b>Metal</b>	<b>q<sub>max</sub> (mmol/g)</b>	<b>B (1/mM)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Pb (II)</b>	0.61	22.8	0.997
<b>Cu (II)</b>	0.60	14.5	0.999
<b>Cd (II)</b>	0.56	12.1	0.999
<b>Zn (II)</b>	0.53	3.9	0.998

Fuente: (Grant & Morris E, 2013)

El estudio de la biosorción de los iones metálicos, es afectado considerablemente por la naturaleza del biosorbente. Los iones capaces de ser polarizados son biosorbidos en la superficie de moléculas polares o iones es por ello que frecuentemente la adsorción iónica es llamada adsorción polar (Hang & O., 2012).

Para iones de la misma valencia el ión de mayor radio muestra máxima adsorción porque este ión es muy bien polarizable y consecuentemente capaz de ser atraído por la superficie de iones o moléculas polares, además estos iones de mayor radio tienen menor capa de solvatación lo cual les permite interactuar más fácilmente con los centros activos del biosorbente (Ho & MacKay, 2014).

La búsqueda de mejores biosorbentes, selectividad del metal y capacidad de biosorción ha sido un esfuerzo continuo en los últimos 22 años.

La tabla N° 02 resume la capacidad de biosorción de algunos biosorbentes y éstos pueden ser vistos en recientes trabajos que han sido llevado acabo usando organismos macroscópicos.

La aplicación industrial de la biosorción ha estado dirigida principalmente hacia los sistemas microbianos. Los microorganismos tales como bacterias<sup>25</sup>, levaduras<sup>30</sup> y hongos pueden incorporar y acumular metales pesados y compuestos organometálicos de su medio externo con alta eficiencia (Muraleedharam & VenkoBachar, 2014).

**TABLA N° 02.** Capacidad máxima de biosorción de metales reportados para algunos biosorbentes

Biosorvente	Metal	q <sub>max</sub> (mg/g)	Referencia
Bacteria	Cu	9	26
<b><u>Basillus subtilis</u></b>	U	85	25
Levadura	Cd	9	30
<b><u>Saccaromices cerevisae</u></b>			
Hongo	U	140	56
<b><u>Rhzopus arrhizus</u></b>			
Microalga	Cd	220	35
<b><u>Sargassum natans</u></b>	Au	500	19
Macrofita	Cu	23	18
<b><u>Eichhomia crassipes</u></b>	Cu	41	
<b><u>Potamogeton lucens</u></b>			

Fuente: (Muraleedharam & VenkoBachar, 2014).

Existen una gran variedad de mecanismos tanto fisiológicos como fisicoquímicos que, en la práctica, son difíciles de distinguir. Por eso todos estos procesos se denominan biosorción, aunque es mucho más apropiado usar este término en relación con aquellos procesos que son independientes del metabolismo. En este caso hay ligandos en la superficie celular (paredes celulares, polisacáridos extracelulares, pigmentos y otros materiales como grupos sulfidrilo, carboxilo e hidróxilo) que forman complejos con los metales, de naturaleza iónica o covalente. Este tipo de proceso puede tener lugar tanto en células vivas como muertas y puede ser un proceso rápido (Fourest & Serre, s.f).

Para llevar a cabo el proceso de biosorción, el biosorbente es expuesto a la concentración inicial del metal por un período de tiempo, el estado de equilibrio es el estado predominante para la biosorción del sistema examinado, la concentración final tiene que ser determinada cuando se comparan las concentraciones en el equilibrio.

Se ha demostrado que existe una única selectividad y capacidad de incorporación del metal entre biosorbentes además las concentraciones del metal por gramo de material biosorbente pueden ser adsorbidos en un período de tiempo corto sobre la exposición de la biomasa o material adsorbente a soluciones diluidas del metal.

Todo ello puede ser útil en el desarrollo de procesos industriales para la disminución de la concentración de metales en aguas residuales (Yin & Yu, 2014)

### **2.2.5. Factores que afectan el proceso de Biosorción**

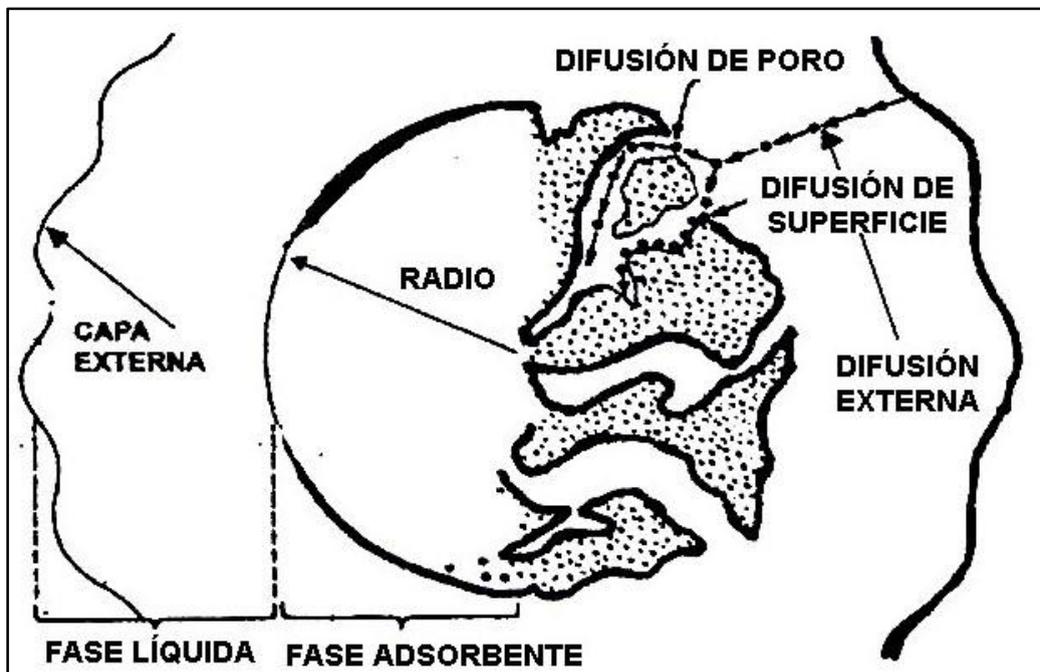
Los siguientes factores afectan el proceso de biosorción: Peso de biosorbente, pH de la solución, concentración de metales en solución, aniones o cationes presentes en la solución, velocidad de agitación, temperatura de la solución, tiempo de residencia, entre otros.

## A. Cinética de biosorción

Los modelos cinéticos describen el proceso desde el inicio del contacto soluto adsorbente hasta el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Al igual que en el estudio del equilibrio se determina la influencia de las características fisicoquímicas del adsorbente, soluto y medio. Una vez identificado el biopolímero respecto a su peso molecular promedio, número de sitios activos, pKa y solubilidad, las características para el estudio cinético son seguidamente el tamaño de partícula, la porosidad, la concentración del medio pH y la temperatura; y para el proceso la velocidad de agitación (Ho & MacKay, 2014).

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción: (a) Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula; (b) Difusión externa (desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente); (c) Difusión intraparticular (cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula, puede ser difusión Intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie); (d) Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación (Jansson & Guibal, 2012).

**FIGURA N° 02.** Mecanismo de Difusión



Fuente: (Jansson & Guibal, 2012)

El paso a) solamente requiere la homogeneidad del medio mediante agitación suficiente y d) se considera instantáneo, así, la biosorción es controlada por mecanismos de difusión a partir de una velocidad mínima de agitación.

El análisis demuestra que los sitios activos son provistos por macromoléculas llamadas biopolímeros; las cuales ordenadas en capas confieren la adecuada condición a la membrana celular (Seki & Susuki, 2012)

## 2.2.6. Posibilidades de aplicación

### A. Industrial

La biosorción tiene interés industrial porque elimina potencialmente a los metales pesados tóxicos procedentes de soluciones de residuos industriales de procesos metálicos y mineros, puede conducir a una detoxicación y cura de la descarga ambiental. Actualmente se vienen desarrollando nuevas técnicas para el tratamiento de este tipo de efluentes las cuales son viables y permiten la eliminación de estos contaminantes de manera efectiva (Costa & Gonççalves, 2015).

La capacidad de biosorción industrial depende de las capacidades de carga, selectividad del metal y eficiencias de adsorción, estas variables son importantes ya que de esa forma la recuperación del metal se hace más factible usando materiales biosorbentes; todo esto comparado con otras técnicas convencionales como la flotación y precipitación (Townesley & Atkins, 2012)

El mecanismo de biosorción también varía entre los elementos. Otro ejemplo interesante es la recuperación del oro procedente de sus menas usando un nuevo proceso combinado que incluye la disolución del oro elemental (AuO) y la oxidación a un complejo iónico: Au-ión cianuro, con la subsiguiente y simultánea biosorción de estos complejos disueltos de oro usando ciertos microorganismos. La liberación de cianuro por parte de ciertos microorganismos es utilizada para oxidar, disolver y biosorber oro.

Los tratamientos de estas biomásas pueden llevar a recuperar elementos valiosos como Au, Ag, Pt.

Al igual que la biosorción también es interesante la desorción, así por ejemplo se han hecho estudios de sorción y desorción de cobalto por medio de la biomasa no viva de algas. La desorción se llevó a cabo utilizando diversas soluciones, llegando a la conclusión de que la solución de  $\text{CaCl}_2$  0.05M en HCl era la mejor para desorber mas del 98% del metal secuestrado aun pH óptimo de 2-3 (Damali & Greene, 2013)

## **B. Medio ambiente**

El interés en procesos de descontaminación se debe a que los metales pesados son considerados perjudiciales para el medio ambiente. Los valores límite para las emisiones de metales se van reduciendo de forma constante según la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Actualmente en lo que respecta a biorremediación existen parámetros que indican cuales son los valores de límite máximo permisibles de estos contaminantes en el agua potable, según la OMS los valores límite para los metales pesados de las aguas residuales puede variar de acuerdo a los sectores industriales y a las regulaciones nacionales.

La tabla N° 03 muestra los valores límite para algunos metales pesados de las aguas residuales y del agua potable, estos valores han sido tomados de los valores guía recomendados por la Organización Mundial de la Salud, el mercurio y el cadmio se consideran de la clase I de materiales perjudiciales según la normativa 76/464 de la comunidad europea. Es decir, estos materiales perjudiciales no tendrían que llegar a ser posible, al medio ambiente de manera que aquí también se tiene que tener en cuenta una nueva reducción del valor límite de las aguas residuales (Boddu & Smith, 2014).

**TABLA N° 03.** Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados.- (\*) Metal sumamente perjudicial según la OMS

Metal	Valor límite de aguas residuales (mg/l)	Valor límite de agua potable (mg/l)
<b>Hg (*)</b>	0.05	0.001
<b>Cd (*)</b>	0.2	0.003
<b>Pb (*)</b>	2.0	0.05
<b>Ni</b>	2.0	0.05
<b>Cr (*)</b>	2.0	0.05
<b>Zn</b>	5.0	2.0

Fuente: (Boddu & Smith, 2014)

## 2.2.7. Biosorción por pectina

### A. Pectina como biosorvente

#### A.1. Fuente

En procesos donde se extraen Jugo de naranjas y otros cítricos se dejan las cáscaras como productos de desecho, estos residuos son serios contaminantes del medio ambiente sin embargo se ha encontrado aplicación para el tratamiento de estos desechos.

La cáscara de naranja es una muy buena fuente de pectina la cual también se encuentra en frutas y vegetales estas fuentes provienen principalmente de la industria de extracción de jugos y zumos.

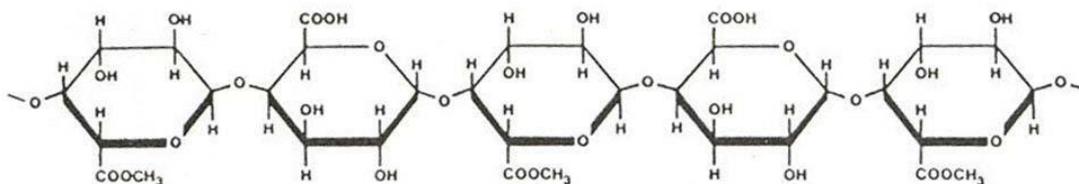
Las pectinas nativas son moléculas complejas que se encuentran en las paredes celulares y en las láminas intercelulares de las plantas superiores. Algunas pectinas son solubles en agua y otras como las protopectinas no lo son. Aunque todas las plantas contienen pectina, su composición y calidad de la misma varía según la fuente, el método de obtención y los factores del medio (Dronnet & Thibault, 2015).

## A.2. Estructura de la pectina

La estructura de la pectina es importante para determinar la fuerza y flexibilidad en las paredes celulares de las plantas. En cuanto a su composición, podemos definir las pectinas como polímeros que constan fundamentalmente por cadenas de unidades de ácido poli- $\alpha$ -D-galacturónico unidas por enlaces glicosídicos, interrumpidas por la presencia de residuos de rammosa mediante enlaces 1,2; esto corresponde a una masa promedio de 50,000 a 150,000.

Debido a las diferentes propiedades que presentan, las pectinas, se dividen en dos grupos básicos: Las pectinas de alto metoxilo (HM), con más de un 50% de grupos carboxilo esterificados con un radical metil; y los de bajo metoxilo, (LM) con menos de un 50 % de grupos esterificados (Fernández Z. , 2014).

**FIGURA N° 03.** Estructura de la Pectina



Fuente: (Fernández Z. , 2014)

Las pectinas de alto metoxilo, son mayoritariamente utilizadas para la producción de geles azucarados, como las mermeladas y jaleas.

Las pectinas de bajo metoxilo, son utilizadas como agentes gelificantes en productos de bajo contenido de azúcar, ya que en su gelificación es menos sensible a la concentración de azúcar, si bien, por otra parte, requieren de la presencia de iones calcio para su reticulación (Rombouts & Thibault, 2012).

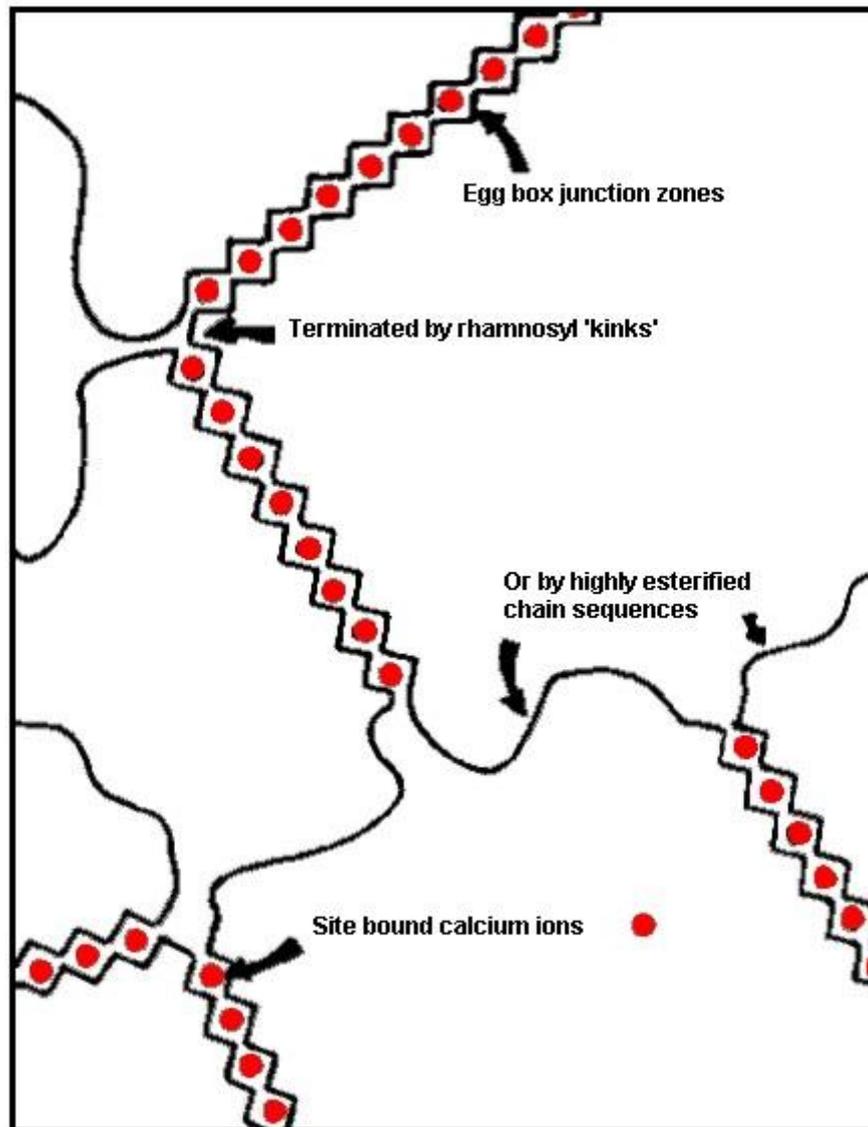
La gelificación de las pectinas de bajo metoxilo es debida a la formación de una red tridimensional, por interacción de las cadenas de pectinas en disolución acuosa con los iones calcio y el azúcar, que retiene a la fase sólida en el interior de su estructura. Esta red se forma en condiciones óptimas de pH ácido, contenido de azúcar y a determinadas concentración de calcio.

El mecanismo de gelificación que tiene lugar se conoce como “egg box”, o “caja de huevos”, denominado así porque la adsorción se realiza sobre los centros activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación muy similar al que tiene lugar en los alginatos (Grant & Morris E, 2013).

Las pectinas son utilizadas ampliamente en la industria de alimentos como gelificantes; dependiendo del origen botánico y el proceso de extracción los grupos carboxílicos están parcialmente esterificados con metanol, mientras que en ciertas pectinas los grupos hidroxilo están parcialmente acetilados (Rombouts & Thibault, 2012)

Azúcares neutros también están presentes, a saber, ramnosa, arabinosa, galactosa, xilosa y glucosa. De acuerdo al grado de esterificación (GE), las pectinas forman geles en un medio ácido y alta concentración de azúcar (pectinas de alto GE mayor a 50%) o por interacción con cationes divalentes, particularmente  $\text{Ca}^{+2}$  (pectina de bajo GE- menor a 50%) (Schols & Voragen, 2012).

**FIGURA N° 04.** Representación esquemática del modelo “caja de huevos” para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación.

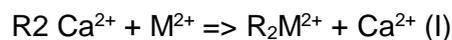


Fuente: (Schols & Voragen, 2012)

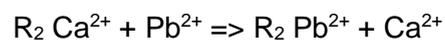
Se propone la formación de dos redes gelificadas que coexisten en una fase homogénea: una gobernada por asociaciones diméricas tipo “caja de huevos”, mediada por R, y la otra por medio de hélices que se agregan al formarse (Schols & Voragen, 2012).

## B. Remoción de Plomo (II) por la pectina de la cáscara de naranja reticulada con $\text{Ca}^{2+}$

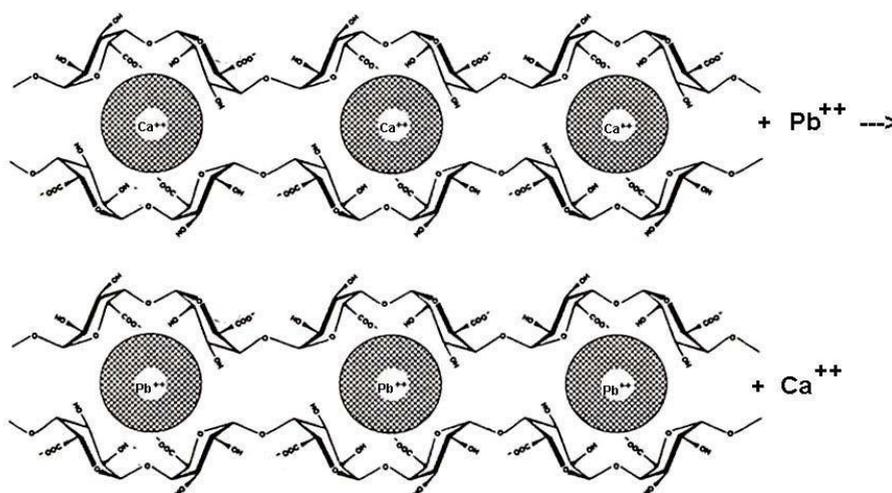
La remoción de metales por pectina reticulada con  $\text{Ca}^{2+}$  se da básicamente por un fenómeno de intercambio iónico entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones metálicos en solución hasta lograr un equilibrio. De esta forma el  $\text{Ca}^{2+}$  unido a las cadenas poligalacturónicas es desplazado por el  $\text{Pb}^{2+}$  hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases. Los grupos intercambiadores iónicos son los grupos carboxilo la ecuación (I) describe este proceso de Intercambio Iónico Metal/Calcio (Morawetz, 2013).



Para poder comprender este proceso se ha propuesto el siguiente modelo:



**FIGURA N° 05.** Modelo de intercambio iónico entre el  $\text{Ca}(\text{II})$  ligado a las cadenas poligalacturónicas y el  $\text{Pb}(\text{II})$  en solución.



Fuente: (Morawetz, 2013)

## 2.2.8. MODELOS TEÓRICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN

### A. Isotermas de Quimisorción

Las isotermas deben ser capaces de tomar en cuenta adecuadamente las dos características principales de la quimisorción: La formación de una monocapa y la heterogeneidad de la superficie. Ningún modelo es enteramente satisfactorio, aunque existen algunos que, en determinados casos, resultan aceptables. Aquí estudiaremos únicamente los modelos de Langmuir y Freundlich, que son los de mayor aplicación.

#### A.1. Modelo de Adsorción de Langmuir

Es el modelo más simple y el más antiguo formulado por Langmuir en 1918. Supone que las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa la adsorción, y que la superficie es homogénea.

La adsorción es frecuentemente descrita en términos de isoterma el cual muestra una relación entre la actividad de la fase acuosa (concentración) de adsorbato y cantidad adsorbida a temperatura constante, asumimos que los sitios de adsorción  $S$ , en la superficie de un sólido (adsorbente) son ocupados por el adsorbato  $A$  de la solución. Podemos derivar la ecuación de Langmuir de la aplicación de la ley de masa (Schiewer & Wong, 2013)

$$S+A = AS \quad (1)$$

Esto implica que las actividades de las especies superficiales son proporcionales para sus concentraciones<sup>26</sup>. La ecuación del modelo de Langmuir es como sigue:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})}$$

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para sistemas en que la adsorción de plomo es realizada sobre una capa simple de

soluto en la superficie de un adsorbente<sup>53</sup>. A bajas superficies cubiertas, la isoterma de Langmuir se reduce a una relación lineal de calibración del modelo de una serie de datos experimentales que pueden ser realizados por una simple regresión de la forma linealizada del modelo o en su forma lineal (Atkins, 2012):

$$1/q = 1/Q_{\max} + 1/Q_{\max} b * 1/C_{\text{eq}}$$

Nomenclatura:

$q$  = Cantidad de adsorbato retenida en dependencia de la concentración inicial.

$q_{\max}$  = Máxima cantidad de adsorbato retenida por 1g de bioadsorbente.

$C_{\text{eq}}$  = Concentración de adsorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el estado de equilibrio termodinámico.

$b$  = Constante de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

## A.2. Modelo de Adsorción de Freundlich

La Isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución. Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción, solo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios. La ecuación de Freundlich se expresa a través de la ecuación (Brierley & Brierley, 2014):  $q = KC_{\text{aq}}^{1/n}$

O su forma lineal:  $\ln q = \ln K + n \ln C$

Nomenclatura:

$Q$  = representa los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente.

$C_{\text{eq}}$  = en g/L.

$K$  y  $n$  = son constantes que dependen de la temperatura, naturaleza del adsorbente y adsorbato.

### 2.3. Definición de términos básicos

**Autoridad Competente:** Entidad del Estado del nivel nacional, regional o local, que con arreglo a sus atribuciones y según lo disponga su normativa específica, ejerce competencias en materia ambiental, recursos naturales, diversidad biológica, población, salud humana, factores climáticos, patrimonio histórico y cultural, áreas naturales protegidas, evaluación y fiscalización ambiental y otras materias asociadas al SEIA; sin asumir funciones y atribuciones cumplidas por otros niveles de gobierno. En el caso de proyectos mineros de gran minería y media minería, es el Ministerio de Energía y Minas a través de la Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros (DGAAM), la autoridad ambiental competente responsable y en el caso de la pequeña y mediana minería son los Gobiernos Regionales los encargados de la gestión ambiental y de la evaluación y aprobación de los Instrumentos de Gestión Ambiental (IGA) en materia minera que resulten de su competencia) (Yupari, 2014).

**Contaminante:** Cualquier sustancia química que no pertenece a la naturaleza del suelo o cuya concentración excede la del nivel de fondo susceptible de causar efectos nocivos para la salud de las personas o el ambiente (Bonan, Teixeira, & Kohler, 2014).

**Efluente Líquido de Actividades Minero Metalúrgicas:** Es cualquier flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores que proviene de:

Cualquier labor, excavación o movimiento de tierras efectuado en el terreno cuyo propósito es el desarrollo de actividades mineras o actividades conexas, incluyendo exploración, explotación, beneficio, transporte y cierre de minas.

Cualquier planta de procesamiento de minerales incluyendo procesos de trituración, molienda, flotación, separación, gravimétrica, separación magnética, reducción y otros.

Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociado con actividades mineras o conexas, incluyendo plantas de tratamiento de efluentes mineros, efluentes industriales y efluentes domésticos.

Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmonte, escorias y otros.

Cualquier infraestructura auxiliar relacionada con el desarrollo de actividades mineras.

Cualquier combinación de los antes mencionados (Yupari, 2014).

**Ente Fiscalizador:** Autoridad que ejerce las funciones de fiscalización y sanción de la actividad minera -metalúrgica; para la gran y mediana minería es el Organismo de Evaluación y Fiscalización del Ambiente - OEFA, y para la pequeña minería y minería artesanal son los Gobiernos Regionales (Adams, 2016).

**Límite en cualquier momento:** Valor del parámetro que no debe ser excedido en ningún momento. Para la aplicación de sanciones por incumplimiento del límite en cualquier momento, éste deberá ser verificado por el fiscalizador o la Autoridad Competente mediante un monitoreo realizado de conformidad con el Protocolo de Monitoreo o de Aguas y Efluentes (Blogspot, 2014)

**Monitoreo de Efluentes Líquidos:** Evaluación sistemática y periódica de la calidad de un efluente en un Punto de Control determinado, mediante la medición de parámetros de campo, toma de muestras y análisis de las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de las mismas, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes (Yupari, 2014).

**Nivel de fondo:** Concentración en el suelo de los químicos regulados que no fueron generados por la actividad objeto de análisis y que se encuentran en el suelo de manera natural o fueron generados por alguna fuente antropogénica ajena a la considerada (Adams, 2016).

**Parámetro:** Cualquier elemento, sustancia o propiedad física, química o biológica del efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas que define su calidad y que se encuentra regulado (Yupari, 2014).

**Plan de Descontaminación de Suelos:** Instrumento de gestión ambiental que tiene por finalidad remediar los impactos ambientales originados por una o varias actividades pasadas o presentes en los suelos. Los tipos de acciones de remediación que se podrán aplicar, sola o en combinaciones, son: acciones de remediación para la eliminación de los contaminantes del sitio, acciones para evitar la dispersión de los contaminantes, acciones para el control del uso del suelo, y acciones para monitoreo

del sitio contaminado. La presentación del Plan de Descontaminación de Suelos no exime de la responsabilidad de elaborar y presentar ante la autoridad competente, los demás instrumentos de gestión ambiental (Gonzales, 2014)

**Programa de Monitoreo:** Documento de cumplimiento obligatorio por el titular minero, contiene la ubicación de los puntos de control de efluentes y cuerpo receptor, los parámetros y frecuencias de monitoreo de cada punto para un determinado centro de actividades minero – metalúrgicas.

Es aprobado por la Autoridad Competente como parte de la Certificación Ambiental y puede ser modificado por ésta de oficio o a pedido de parte, a efectos de eliminar, agregar o modificar puntos de control del efluente y cuerpo receptor, parámetros o frecuencias, siempre que exista el sustento técnico apropiado. El Ente Fiscalizador podrá recomendar las modificaciones que considere apropiadas a consecuencia de las acciones de fiscalización.

La autoridad Competente podrá disponer el monitoreo de otros parámetros que no estén regulados por el Decreto Supremo N° 039-2014-EM, cuando existan indicios razonables de riesgo a la salud humana o al ambiente (Aprueban Disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo, 2014)

**Protocolo de Monitoreo:** Norma aprobada por el Ministerio de Energía y Minas en coordinación con el Ministerio del Ambiente, en la que se indican los procedimientos que se deben seguir para el monitoreo del cuerpo receptor y de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas. Sólo será considerado válido el monitoreo realizado de conformidad con este Protocolo, su cumplimiento es materia de fiscalización (Aprueban los Estándares de Calidad Ambiental para Suelo, 2013)

**Remediación:** Tarea o conjunto de tareas a desarrollarse en un sitio contaminado con la finalidad de eliminar o reducir contaminantes, a fin de asegurar la protección de la salud humana y la integridad de los ecosistemas (Aprueban Disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo, 2014)

**Suelo:** Material no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, que comprende desde la capa superior de la superficie terrestre hasta diferentes niveles de profundidad (Aprueban los Estándares de Calidad Ambiental para Suelo, 2013).

**Suelo agrícola:** Suelo dedicado a la producción de cultivos, forrajes y pastos cultivados. Es también aquel suelo con aptitud para el crecimiento de cultivos y el desarrollo de la ganadería. Esto incluye tierras clasificadas como agrícolas, que mantienen un hábitat para especies permanentes y transitorias, además de flora y fauna nativa, como es el caso de las áreas naturales protegidas (Aprueban Disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo, 2014).

**Suelo industrial:** Suelo en el cual, la actividad principal que se desarrolla abarca la extracción y/o aprovechamiento de recursos naturales (actividades mineras, hidrocarburos, entre otros) y/o, la elaboración, transformación o construcción de bienes (Aprueban Disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo, 2014)

**Centro Poblado (C.P):** Es todo lugar del territorio nacional rural o urbano, identificado mediante un nombre y habitado con ánimo de permanencia. Sus habitantes se encuentran vinculados por intereses comunes de carácter económico, social, cultural e histórico. Dichos centros poblados pueden acceder, según sus atributos, a categorías como: caserío, pueblo, villa, ciudad y metrópoli. (Fernández B. , 2012)

**Tiempo de Residencia:** Tiempo requerido para que un determinado material complete su ciclo de ingreso, permanencia y egreso en un medio permeable” (Adams, 2016)

**Ratio:** disolvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el disolvente es la sustancia que disuelve al soluto, y la disolución es el resultado de la mezcla homogénea de las dos anteriores” (Reyes, 2015)

## 2.4. Hipótesis

A medida que aumenta el tiempo de residencia y disminuya el tamaño de partícula aumentará el porcentaje de reducción de plomo de efluentes mineros provenientes del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017.

### **Ho: Hipótesis Nula**

A medida que aumenta el tiempo de residencia y disminuya el tamaño de partícula no aumentará el porcentaje de reducción de plomo de efluentes mineros provenientes del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

### 3.1. Operacionalización de variables

- Variable independiente:

A: Tiempo de residencia (horas): 1.0, 2.0, 3.0

B: Tamaño de partícula (mm): 0.4, 0.6, 0.8

- Variable dependiente:

A: Reducción de plomo.

**TABLA N° 04.** Definición operacional de las variables

VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES
VI Tiempo de residencia	"Tiempo requerido para que un determinado material complete su ciclo de ingreso, permanencia y egreso en un medio permeable" (Reyes, 2015)	Periodo que la solución permanece en estudio.	1.0	Hora
			2.0	Horas
			3.0	Horas
VI Tamaño de partícula	"Medición y graduación de análisis, tanto de muestras como de sus propiedades mecánicas, y el cálculo de la abundancia de los correspondientes a cada uno de los tamaños previstos por una escala granulométrica." <b>Fuente especificada no válida.</b>	Tamaño de la partícula de análisis	0.4	mm
			0.6	mm
			0.8	mm
VD Porcentaje de reducción de plomo	"concentración cuantitativa del elemento metálico dentro de la solución investigada y/o analizada" (Reyes, 2015)	Cantidad en porcentaje de plomo presente en la solución a analizar	Reducción	%

Fuente: Elaboración propia

### 3.2. Diseño de investigación.

#### 3.2.1. Según el propósito: Aplicada

Según Jiménez Paneque, (1998) el tipo de investigación aplicada es aquel en el que los conocimientos son aplicados en la práctica, para servir de provecho en la sociedad (pg.14). Se tuvo como propósito dar solución a una situación o problema concreto e identificable como es la contaminación de efluentes mineros.

#### 3.2.2. Según el diseño de investigación: Experimental

El objetivo de la investigación de tipo experimental según Santa Paella & Martins, (2010) es describir de qué modo y por qué causa se produce o se puede producir un fenómeno (pg.86). Debido a que es una situación de control en la cual se manipula de manera intencional las dos variables independientes de trabajo (tiempo de residencia y tamaño de partícula) para analizar las consecuencias sobre la variable dependiente, en este estudio la reducción de plomo.

#### 3.2.3. Según el tipo de investigación experimental: Cuasi - Experimental

Los cuasi-experimentos son como experimentos de asignación aleatoria en todos los aspectos, excepto en que no se puede presumir que los diversos grupos de tratamiento sean inicialmente equivalentes dentro de los límites del error muestral. (Bono Cabré, s.f., pág. 142).

En este diseño se llegó a evaluar dos variables independientes y una dependiente. Asimismo se utilizaron pre pruebas y post pruebas para analizar la evolución de los grupos antes y después del tratamiento experimental con *Citrus cinesis*.

**TABLA N° 05.** Esquema del proceso Cuasi – Experimental.

Grupo	Asignación	Pre Prueba	Tratamiento con Citrus cinensis	Post Prueba
<b>Grupo estudio</b>	R	Pre test 1	X	Post test 2
<b>Grupo control</b>	R	Pre test 3	-	Post test 4

Fuente: Elaboración propia

### 3.3. Unidad de estudio

Las pruebas de esta investigación se enfocan principalmente en la reducción del contaminante plomo (II) dentro de un efluente minero con el empleo de bioadsorción con *Citrus cinensis*. Dichas muestras son tomadas de la zona minera del C.P. Tambillo, provincia de Cajamarca, departamento de Cajamarca.

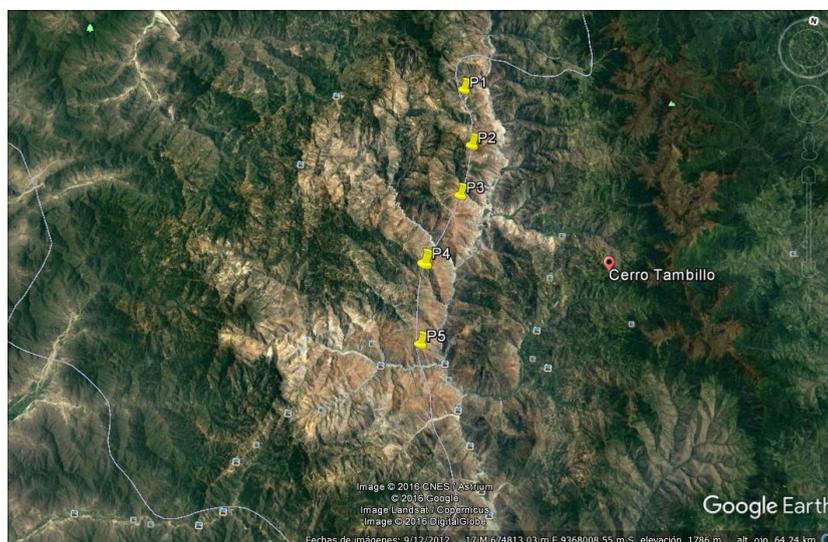
### 3.4. Población

Solución de efluente minero proveniente del C.P. Tambillo, provincia de Cajamarca, departamento de Cajamarca.

### 3.5. Muestra

Las muestras para esta investigación se enfocan a obtener el porcentaje de reducción de plomo por biosrción con *Citris cinensis* de un efluente minero proveniente del C.P. Tambillo, provincia de Cajamarca, departamento de Cajamarca. Para ello se obtuvo 50 litros de solución debidamente muestreada en diferentes puntos georreferenciados de la zona.

**FIGURA N° 06.** Ubicación del área de influencia directa del proyecto.



Fuente: Google Earth

**TABLA N° 06.** Sistema de coordenadas de la extracción de la muestra.

PUNTO	LONGITUD NORTE	LONGITUD ESTE	ALTURA (msnm)
1	9 386 090	675 001	3 440
2	9 380 275	676 697	3 422
3	9 375 392	676 452	3 414
4	9 368 283	674 369	3 400
5	9 361 181	675 331	3 373

Fuente: Elaboración propia

### 3.6. Técnicas, instrumentos y procedimientos de recolección de datos

#### 3.6.1. Técnicas de recolección de datos

Se empleó la técnica de espectrofotometría, la cual es un método de análisis químico cuantitativo en el laboratorio que se utiliza para determinar la concentración desconocida de plomo presente en la solución del efluente minero.

#### 3.6.2. Instrumentos y materiales

##### A. Instrumentos y equipos:

##### A.1. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu 8800.

Equipo que se basa en la Ley de Beer para cuantificar la concentración de la muestra, la cual nos dice que la concentración es proporcional a la absorbancia ( $C=kA$ ). En Absorción Atómica la función de la llama es atomizar la muestra que luego es absorbida por una lámpara de cátodo hueco, específico para cada elemento.

**Uso:** Determinación de metales pesados a nivel de pequeñas concentraciones (ppm, ppb) en fluidos, aire, y alimentos.

**Aplicación:** Determinación de metales pesados en residuos y/o relaves mineros, alimentos, aguas contaminadas, aire contaminado, etc.

#### **A.2. pH metro Hanna modelo HI 8424.**

Equipo cuyo principio es la medición de milivoltajes, el cual mediante una conversión se determina la diferencia de potencial Ion hidronio.

**Uso:** Determinación de pH de una muestra para análisis utilizando un electrodo adecuado.

**Aplicación:** Determinación de PH en soluciones acuosas, alimentos, relaves mineros, bebidas, etc.

#### **A.3 Agitador magnético CAT Type MG.1 540W.**

Equipo cuyo principio es una bobina que crea un campo magnético giratorio que en contacto con un magneto de polaridad opuesta genera el movimiento de rotación.

**Uso:** Mezcla, Homogenización de Soluciones con temperatura y tiempo de contacto.

**Aplicación:** Disoluciones de azúcar, sales, preparación de soluciones y estándares.

#### **A.4. Agitador mecánico Orbit Shaker modelo 3521.**

Equipo cuyo principio es un engranaje con poleas rotatorias que generan un movimiento circular en una base portamuestras.

**Uso:** Mezcla, Homogenización de Soluciones a determinadas revoluciones y tiempo de contacto.

**Aplicación:** Disoluciones de azúcar, sales, mezcla de productos, etc.

#### **A.5. Equipo de filtración.**

Consta de un embudo cerámico con un soporte para filtro, trampa de succión y bomba de vacío.

**Uso:** Acelerar la separación de un sólido (soluto) y un solvente de una solución.

**Aplicación:** Separación de solutos que no reaccionan con el solvente, separación de carbón activado, tierra de diatomeas y otros tipos de adsorbentes.

#### **A.6. Balanza analítica.**

Equipo cuyo principio es una bobina centrada en el que su movimiento genera una carga eléctrica que es procesada, derivada y transformada a una unidad de peso.

**Uso:** Medir el peso de materiales.

**Aplicación:** Medir pesos, pesar solutos, calibrar materiales de vidrio volumétrico.

#### **B. Materiales y reactivos**

Fiolas de 100 ml, Clase A

Vasos de precipitado de 100,400,1000 mL

Matraces erlenmeyer de 100,250 mL

Pipetas volumétricas (5mL,10mL, 15mL y 25 mL) Clase A

Baguetas de vidrio

Embudos de vidrio de vástago largo

Espatula de acero inoxidable

Piscetas

Buretas

Papel filtro Whatman N 40

Cinta de pH.

Soporte de madera para embudos

Solución de NaOH 0.1 M

Solución de HCl 0.05 M

Solución de HCl 0.1 M

Muestra: solución con plomo proveniente de efluente.

#### **3.6.3. Procedimiento de recolección de datos**

Para la caracterización del material bioadsorbente se realizó una preparación previa de la misma, esto con el fin de retirar impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción, para esto fue necesario someter la biomasa a procesos de lavado, reducción de tamaño y secado.

## **A. Preparación del bioadsorbente de la cáscara de naranja:**

### **A.1. Obtención de la cáscara de naranja**

Se tomaron residuos de las ventas ambulantes de jugos de naranja

### **A.2. Preparación de la biomasa residual**

El material bioadsorbente, fue recolectado en cantidad suficiente, para luego ser sometido a través de las etapas que se describen a continuación, las cuales permitieron la adecuación y el tratamiento de la biomasa residual, que posteriormente fue caracterizada.

**Selección:** En esta operación se tuvo en cuenta como requisito indispensable el mejor estado de la biomasa, para evitar su pronta descomposición y garantizar una operación de secado con material en condiciones adecuadas. Se tomó una muestra inicial de 2439.8 g de naranja, lo cual arrojó, aproximadamente 676.9324 g de cáscara. Las cáscaras fueron cortadas en pequeños trozos de aproximadamente 1 cm, de forma manual, esto con el fin de facilitar su manipulación en las posteriores etapas.

**Limpieza:** El material vegetal se sometió a un lavado con abundante agua destilada a una temperatura de 60°C y agitación magnética durante 30 min, con el fin de eliminar impurezas y compuestos solubles tales como: taninos, resinas azúcar- reductoras y agentes colorantes.

**Secado:** Una vez limpia las cáscaras de naranja, se sometieron a un proceso de secado, utilizando un horno, a una temperatura de 90°C durante 24 h hasta obtener un peso constante del material bioadsorbente; el cual fue de 167.2621 g, este equivale a un 6.85% del peso inicial.

**Reducción y clasificación por tamaños:** Para reducir el tamaño del material, se usó un molino de cuchillas, marca Black & Decker durante 20 min hasta obtener partículas pequeñas de biomasa. La clasificación se llevó a cabo en una tamizadora tipo Shaker mediante

una serie de tamices, los cuales presentaban los siguientes tamaños: 0.4 mm, 0.6 mm y 0.8 mm.

## B. Ensayos de bioadsorción:

El procedimiento para llevar a cabo los experimentos de adsorción se realizó mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente. El sólido adsorbente se pesó e introdujo en un Beaker o vaso de precipitado, que previamente contenía la disolución de cromo a la concentración de 100 ppm de iones de cromo. La mezcla se puso en contacto mediante agitación magnética, durante un tiempo de una hora. El pH de las disoluciones se controló mediante la adición de HCl y NaOH para garantizar un pH constante en todo momento.

Luego del tiempo de adsorción, se determinará la concentración del metal presente en la fase líquida mediante absorción atómica, a través de un balance de masa, se puede deducir la concentración de cromo retenida por la biomasa; utilizando para ello la expresión matemática indicada mediante la siguiente ecuación: (Pinzón Bedoya & Vera Villamizar , 2009)

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

$\eta$  = porcentaje de reducción de plomo (%).

$C_i$  = concentración inicial de la solución.

$C_f$  = concentración final de la solución.

## C. Parámetros

### A.1. Tiempo de residencia

El tiempo de equilibrio corresponde al estado en el cual, el material bioadsorbente consigue retener la máxima cantidad de soluto; a unas determinadas condiciones de operación. Para determinar el tiempo de equilibrio para cada uno de los tamaños de la cáscara de naranja, se colocaron recipientes con volúmenes de 300 mL de disolución acuosa, a concentración de 98.93 ppm de Pb (II), pH y concentración de adsorbente determinadas. Los experimentos permanecieron en

contacto durante 1, 2 y 3 h. Una vez tomada la muestra, se determinó la concentración del plomo presente en la fase acuosa mediante la ecuación anterior se calculó la concentración del metal en la cáscara de naranja.

### **A.2. Relación g/l**

Con el propósito de establecer la relación adecuada de masa de sólido adsorbente y volumen de disolución acuosa metálica, se realizaron una serie de experimentos con la cáscara de naranja de tamaño de partícula 0.4 mm, 0.6 mm y 0.8 mm, en concordancia con la bibliografía consultada. En un recipiente de vidrio de 300 ml se colocaron el sólido adsorbente y la disolución de plomo, de 98.93 ppm de concentración; la mezcla fue sometida a agitación magnética, donde se estudiaron la relación masa de cáscara/volumen de disolución metálica de 2 g/L.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y pH constante, mediante la adición de NaOH o HCl. Transcurrido el tiempo de contacto, se separaron las fases mediante filtración, se determinó en el líquido la concentración del metal remanente.

### **A.3. Influencia del pH**

Se realizaron diferentes ensayos de forma discontinua a fin de determinar la capacidad de adsorción del material biosorbentes a un solo valor de pH (4,5), estos se mantuvieron constantes mediante la adición de NaOH y HCl. En todos los ensayos la concentración inicial de cromo utilizada fue de 98.93 ppm, para un volumen de disolución de 300 ml.

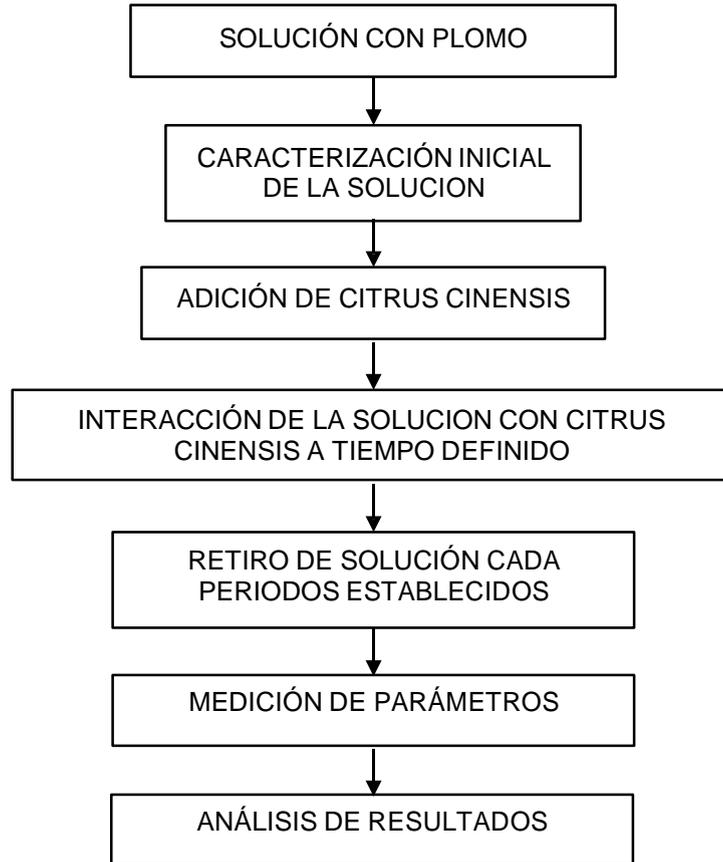
### **A.3. Tamaño de partícula**

De acuerdo a la bibliografía consultada se recomienda un tamaño de partícula en el intervalo de 0.3 - 0.8mm, para la remoción eficiente de plomo de aguas residuales. Para fines de nuestra investigación usamos un tamaño de (0.4 mm, 0.6 mm y 0.8 mm). Los experimentos se realizaron colocando en contacto durante 1, 2 y 3 h, cierta cantidad de cada fracción de cáscara de naranja con 300 ml de

disolución de plomo de concentración 100 ppm. El pH de cada experimento se mantuvo constante a lo largo del proceso mediante la adición de HCl y NaOH. Una vez concluido el experimento, se tomaron las muestras correspondientes, las cuales fueron analizadas de igual forma por el espectrofotómetro UV/Vis Shimadzu UV 1700.

Terminado las pruebas y obtenido los datos de concentración de plomo, se procedió a realizar los balances metalúrgicos, donde se obtiene el ratio de concentración y la interpretación de los resultados.

**FIGURA N° 07:** Procedimiento experimental de la reducción de plomo de efluente minero.



Fuente: Elaboración propia

### 3.7. Métodos, instrumentos y procedimientos de análisis de datos

Los instrumentos que se utilizaron fueron tablas de Excel, gráficos y Cálculos de análisis de varianza los cuales sirvieron para recopilar y analizar la información, de los resultados de la reducción de plomo con las diferentes proporciones del tiempo de residencia y tamaño de partícula.

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO

### 4.1. Protocolo de trabajo.

#### 1. Primer Etapa.

En esta primera etapa se consideró realizar la caracterización inicial de la muestra de solución prueba, evaluando los siguientes parámetros.

Temperatura	= en °C
pH	= en unidades
[Pb (II)] <sub>inicial</sub>	= en ppm ó mg/l

#### 2. Segunda Etapa.

En esta segunda etapa se preparó la cantidad apropiada de Citrus cinensis a utilizar para los 300 ml de la solución a prueba con ratios de 2 g/l.

#### 3. Tercera Etapa.

En esta tercera etapa se prepararon los reactivos que ayudaron a mantener el pH presente en la muestra:

#### 4. Cuarta Etapa.

En esta tercera etapa se consideró analizar la solución de estudio teniendo en cuenta los siguientes parámetros.

Volumen de solución	= 300 ml
Temperatura	= ambiente
Velocidad de agitación	= 120 RPM
Ratio de la solución-	= 2.0 g/l
Tamaño de partícula	= 0.4, 0.6, 0.8 mm
[Pb (II)], medición y registro	= A 1, 2 y 3 horas

#### 5. Medición de la concentración de plomo.

Se empleó un equipo de espectrofotometría

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Los resultados de las diferentes pruebas experimentales para hallar el porcentaje de reducción de plomo (II), variando el tiempo de residencia y el tamaño de partícula del Citrus cinensis, se muestra a continuación.

Resultados del análisis granulométrico del mineral utilizado en pruebas experimentales:

**TABLA N° 07.** Concentración de plomo después de realizar los ensayos ( $C_i = 98.93$  ppm)

Diseño		B: Tamaño de partícula (mm)		
		0.4	0.6	0.8
A: Tiempo de residencia (horas)	1.0	4.83	7.98	10.74
	2.0	0.27	4.83	7.72
	3.0	2.36	6.82	9.92

Fuente: Elaboración Propia

**TABLA N° 08.** Porcentaje de reducción de plomo ( $C_i = 98.93$  ppm)

Diseño		B: Tamaño de partícula (mm)		
		0.4	0.6	0.8
A: Tiempo de residencia (horas)	1.0	95.12%	91.93%	89.14%
	2.0	99.73%	95.12%	92.20%
	3.0	97.61%	93.11%	89.97%

Fuente: Elaboración Propia

En el resultado se puede apreciar que a 1.0 hora y 0.4 mm de tamaño del grano de Citrus cinensis se recuperó un promedio de 95.12 % y la mayor recuperación se obtuvo a 2.0 hora y 0.4 mm de tamaño de partícula, obteniéndose un 99.73%.

## CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos experimentalmente se observa que existientes variables que son posibles de manipular de tal manera que se obtiene altos niveles de reducción de plomo y está directamente relacionado con el tiempo de residencia y el tamaño de grano del Citrus cinensis

**FIGURA N° 08:** Resultados de la Concentración de plomo después de realizar los ensayos ( $C_i = 98.93$  ppm) con la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula



Fuente: Elaboración Propia

**FIGURA N° 09:** Resultados del porcentaje de reducción de plomo después de realizar los ensayos ( $C_i = 98.93$ ) con la influencia del tiempo de residencia y el tamaño de partícula.



Fuente: Elaboración propia

En este estudio podemos observar la reducción de plomo de efluente minero que está directamente relacionada con el tiempo de residencia y el tamaño de partícula del Citrus Cinensis

A mayor tiempo de residencia y menor tamaño de partícula mayor será la reducción de plomo proveniente de efluente minero.

## CONCLUSIONES

Se logró reducir la concentración inicial de 98.93 ppm presentes en la solución y fue reducida hasta a 0.27 ppm finales, este resultado fue el óptimo que se pudo conseguir, por lo tanto, se concluye que existe influencia significativa del tiempo de residencia y del tamaño de partícula sobre el porcentaje de reducción de plomo de efluentes mineros provenientes del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017.

Se determinó el tiempo óptimo en la reducción de plomo de efluentes mineros del C.P. Tambillo el cual fue de 99.73 % a 2 horas de tratamiento.

Con respecto tamaño de partícula, el parámetro más adecuado se obtuvo a 0.4 mm, obteniéndose un valor de recuperación de 99.73 %.

Finalmente se concluye que mediante el análisis de varianza a un nivel de significancia de 95%, el tiempo de residencia y el tamaño de partícula influyen significativamente en la reducción de plomo, tanto de manera individual como en su interacción.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda a la Universidad Privada del Norte, promover este tipo de investigaciones puesto que los residuos cítricos que se generan son abundantes y pueden ser usados como bisorbentes para la absorción de plomo; asimismo, realizar una investigación abordando otras variables como a diferentes concentraciones iniciales de plomo, así como pH y velocidad de agitación.

Se recomienda la Autoridad competente del agua trabajar con otros parámetros de ejecución para identificar puntos de quiebre que nos permita determinar optimización de procesos desde diferentes factores técnico económico.

Realizar otros tipos de análisis espectrofotométricos o químicos a la solución para determinar qué otros elementos metálicos contiene y predecir de mejor manera el posible comportamiento fisicoquímico de la prueba.

## REFERENCIAS

- Adams, m. (2016). *Gold Ore processing*. Amsterdam: ELSEVIER.
- Alessio, L. (2013). *Human biological monitoring of industrial chemicals series*.  
Luxembourg: Commission of the European Communities.
- Aprueban Disposiciones complementarias para la aplicación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo. (2014). *DS. N° 002-2014-MINAM*.  
Lima: Diario el Peruano.
- Aprueban los Estándares de Calidad Ambiental para Suelo. (2013). *DS. N° 002-2013-MINAM*. Lima: Diario El Peruano.
- Atkins, P. (2012). *Fisicoquímica*. Addison Wesley Iberoamericana.
- Barry, P. (2014). *Distribution and storage of lead in human tissues. The biogeochemistry of lead in the environment*. Amsterdam: Elseiver,.
- Benavente, M., & Aguirre, G. (2015). *Evaluación de la biomasa de poblaciones de Lessonia trabeculata (Phaeophyta, Laminariales) del Puerto de Ilo, Perú*.  
Iquique: Rev. Invest. Cient. Tecnol 3.
- Blogspot. (Octubre de 2014). *Procesamiento de minerales*. Obtenido de  
Procesamiento de minerales:  
<http://procesaminerales.blogspot.pe/2014/10/cinetica-cianuracion.html>
- Boddu, V., & Smith, E. (2014). *A composite Chitosan Biosorbente for Adsorption of Heavy Metals from Waste Water*. USA: Army Engineer Research of Development Center, Construction Engineering Reserarch Lab.
- Bonan, A., Teixeira, L., & Kohler, H. (2014). *Kinetics Of The Oxidation Of Free And Copper Cyanides In Aqueous Solutions With Hydrogen Peroxide*. In: J. P. Hager. (Org.). *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*. Pennsylvania,: The Minerals, Metals and Materials Society.
- Bono Cabré, R. (s.f.). *Diseños Cuasi - Experimentales y Longitudianles* . Obtenido de Departamento de Metodología de les Ciencias del Comportamiento :  
<http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/30783/1/D.%20cuasi%20y%20longitudinales.pdf>

- Brierley, J., & Brierley, C. (2014). *Treatment of Microorganisms with Alkaline solution to Enhance Metal Uptake Properties*. USA: U.S. Patent.
- Cardona, A., Cabañas, D., & Cepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II) . *Revista Académica de la FI-UADY*.
- Costa, A., & Gonçcalves, M. (2015). *Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica*. Metalurgia & Materiais.
- Damali, D., & Greene, B. (2013). *Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass*. Ottawa: Environ. Sci.
- Dronnet, V., & Thibault, J. (2015). *Binding of divalent metal cations by sugarbeet pulp*. American Chemical Society.
- Fernández, B. (2012). *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*. Oviedo: Univerisidad de Oviedo.
- Fernández, Z. (2014). *Estudio del proceso óptimo de extracción de aceite esencial y pectina de lima*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Flores, J. (2012). *Biosorción del ión cúprico con el biopolímero Quitosano nativo y modificado en forma de perlas y entrecruzado: Estudio de Equilibrio y Cinética*. Lima: UNMSM.
- Fourest, E., & Serre, A. (s.f). *Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall*. Toxicol. Environmet. Chem.
- Fruz, W., & Merk, W. (2015). *Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors*. Chem. Engineering Sci.
- Garcés, L., & Coavas, S. (2012). Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con Quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. *Universidad de Cartajena*.
- Gaviria, A., & Meza, L. (2014). *Análisis de alternativas para la degradación de plomo en efluentes líquidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas*. Caldas: Universidad Nacional de Colombia.

- Gonzales, S. (2014). *El cianuro es tóxico y letal*. Patagonia: Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.
- Grant, G., & Morris E. (2013). *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model*. FEBS Lett.
- Hang, A., & O., S. (2012). *Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions*. Acta Chem. Scand.
- Ho, Y., & MacKay, G. (2014). *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*. Water Research.
- Jansson, M., & Guibal, E. (2012). *Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium*. Water Research.
- Jiménez Paneque, R. (1998). *Bioestadística*. Obtenido de Metodología de la Investigación:  
[www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/bioestadistica/metodologia\\_de\\_la\\_investigacion\\_198.pdf](http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/bioestadistica/metodologia_de_la_investigacion_198.pdf)
- Leusch, A., & Zdenek, R. (2012). *Biosorption of heavy metals (Cd,Cu,Ni,Pb,Zn) by chemically-Reinforced biomass of Marine Algae*. Amsterdam: Elsevier.
- Maldonado, A., Luque, C., & Urquiza, D. (2012). Biosorción de plomo de aguas contaminadas utilizando Pennisetum clandestinum Hochst (KIKUYO) . *Revista Latinoamericana Metal. Mat.*
- Montero, I. (2012). Cuantificación de Cr (VI), Cr (III) y Cr total, en un estudio de biosorción utilizando cáscara de naranja. *México*.
- Morawetz, H. (2013). *Macromolecules in Solution*. New York: John Wiley & Sons.
- Muñoz, J. (2013). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Muraleedharam, R., & VenkoBachar, C. (2014). *Investigation of Fungal Fruiting Bodies Biosorbents for the removal of heavy metals from Industrial Processing Streams*. Separation Science Technology.
- Pinzón Bedoya, M. L., & Vera Villamizar , L. E. (Diciembre de 2009). *MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA* . Obtenido de revistas.unal.edu.co:  
<https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/viewFile/13588/14380>

- Pizón, M., & Cardona, A. (2012). Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*.
- Rentería, M., Ramírez, L., Aguilar, N., Rubio, H., Pinedo, C., & Sánchez, C. (2014). Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes - México*.
- Reyes, I. (2015). *Procesamiento de Minerales II*. Trujillo: Universidad nacional de trujillo.
- Rombouts, F., & Thibault, J. (2012). *Sugar beet pectin: Chemical structure and gelation through oxidative coupling*. In: *Chemistry and Functions of Pectins*. American Chemical Society.
- Rubio, J., & Scheneider, I. (2016). *New Processes for Heavy Metals separation from waste water streams in the mining Industry*. Santiago de Chile: Clean Technology for the Mining Industry Santiago de Chile.
- Santa Paella, & Martins, F. (2010). *Tipos y Diseño de la Investigación*. Obtenido de blogspot.pe: Tipos y Diseño de la Investigación
- Schiewer, S., & Wong, H. (2013). *Metal binding Stoichiometry and Isotherm choice in biosorption*. *Environmental Science and Technology*.
- Schols, H., & Voragen, A. (2012). *Pectin and pectinases. Progress in Biotechnology*. Elsevier Science.
- Seki, H., & Susuki, A. (2012). *Kinetics Study of Metal Biosorption to a Brown Alga, Kjellmaniella Crassifolia*. *J. Colloid Interface Sc.*
- Simon, G. (2011). *Ion Exchange Training Manual*. New York: Editorial Nostrand Reinhold.
- Townsley, C., & Atkins, S. (2012). *Biorecovery of Metallec Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*. Amsterdam: Elsevier.
- Villanueva, C. (2013). Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de citrus sinesis (Naranja), citrus limonium (limón y opuntia ficus (plameta de nopal). *Universidad Nacional del*.

- Volesky, B. (2012). *Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption in Biosorption of Heavy Metals*. USA: Editorial CRC Press.
- Yin, P., & Yu, Q. (2014). *Biosorption Removal of Cadmium from Starch Wastewater*. Water. Research.
- Yupari, A. (2014). *Pasivos ambientales mineos en Sudamérica*. Lima: CEPAL, Instituto federal de Geociencias y Recursos Naturales. BGR, y el Servicio Nacional de Geología y Minería, SERNAGEOMIN.

## LINKOGRAFÍA

Tejada, Candelaria; Villabona, Ángel; Garcés, Luz (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/teclo/v18n34/v18n34a10.pdf>.

Cardona, A., Cabañas, D., & Cepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Obtenido de <http://www.revista.ingenieria.uady.mx/Vol%2017/evaluacion.pdf>

Rentería, M., Ramírez, L., Aguilar, N., Rubio, H., Pinedo, C., & Sánchez, C. (2014). Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (Citrus sinensis). Obtenido de <http://www.redalyc.org/pdf/674/67432507001.pdf>

Garcés, L., & Coavas, S. (2012). Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con Quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. Obtenido de <http://190.242.62.234:8080/jspui/bitstream/11227/140/1/tesis%20Garces-Coavas.pdf>

## APÉNDICE

### Apéndice I: Resultados de las pruebas de reducción de plomo.

**TABLA I.** Resultados de la concentración de plomo (II) después de realizar los ensayos ( $C_i = 98.93$  ppm)

		Tamaño de partícula (mm)					
		0.4		0.6		0.8	
Tiempo de residencia (horas)	1.0	4.75		7.93		10.65	
		4.90	4.83	8.01	7.98	10.81	10.74
		4.84		8.00		10.76	
	2.0	0.22		4.81		7.71	
		0.31	0.27	4.86	4.83	7.76	7.72
		0.28		4.82		7.69	
	3.0	2.42		6.87		9.93	
		2.31	2.36	6.79	6.82	9.87	9.92
		2.35		6.80		9.96	

Fuente: Elaboración propia

Se aplicó la siguiente fórmula, a los datos de las concentraciones encontradas en las muestras de la solución de estudio, después del proceso con Citrus cinensis, a fin de obtener valores de los porcentajes de eficiencia de reducción.

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Donde:

$\eta$  = porcentaje de reducción de plomo (%).

$C_i$  = concentración inicial de la solución.

$C_f$  = concentración final de la solución.

Ejemplo de cálculo:

$$C_{i0} = 98.93 \text{ ppm}$$

$$C_f = 4.75 \text{ ppm}$$

$$\eta = \frac{98.93 - 4.75}{98.93} \times 100$$

$$\eta = 95.42\%$$

De la misma manera se procedió al cálculo de todos los porcentajes de reducción del plomo a partir de los datos promedio de las concentraciones finales tal como se muestra a continuación

**TABLA II.** Tabla resumen del Porcentaje (%) de reducción de plomo de efluente minero por la influencia del tiempo de residencia y del tamaño de partícula

		Tamaño de partícula (mm)					
		0.4		0.6		0.8	
Tiempo de residencia (horas)	1.0	95.20		91.98		89.23	
		95.05	95.12	91.90	91.93	89.07	89.14
		95.11		91.91		89.12	
	2.0	99.78		95.14		92.21	
		99.69	99.73	95.09	95.12	92.16	92.20
		99.72		95.13		92.23	
	3.0	97.55		93.06		89.96	
		97.67	97.61	93.14	93.11	90.02	89.97
		97.62		93.13		89.93	

Fuente: Elaboración propia

## Procesamiento estadístico de datos

### 1. Cálculos para el análisis de varianza (ANVA)

Permite determinar si las medias de cada nivel o tratamiento son estadísticamente diferentes. Para su determinación se procedió como se indica a continuación.

#### 1.1. Datos previos

##### 1.1.1. Planteamiento de hipótesis

Hipótesis Nula (T H<sub>0</sub>): A medida que aumenta el tiempo de residencia, no afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Hipótesis Alterna (T H<sub>1</sub>): A medida que aumenta el tiempo de residencia, afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Hipótesis Nula (T H<sub>0</sub>): A medida que disminuye el tamaño de partícula, no afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Hipótesis Alterna ( $\beta$  H<sub>1</sub>): A medida que disminuye el tamaño de partícula, afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Hipótesis Nula (T $\beta$  H<sub>0</sub>): A medida que aumenta el tiempo de residencia y disminuye el tamaño de partícula, no afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Hipótesis Alterna (T $\beta$  H<sub>1</sub>): A medida que aumenta el tiempo de residencia y disminuye el tamaño de partícula, afecta el incremento de la reducción de plomo de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca..

##### 1.1.2. Nivel de significancia

En ingeniería se trabaja con un 95 % de confianza ( $\alpha=0.05$ )

##### 1.1.3. Criterio de rechazo

Se rechaza la hipótesis nula (H<sub>0</sub>) si  $F_0 > F_{\alpha, V_1, V_2}$ , donde el  $F_0$  se obtiene experimentalmente y el  $F_{\alpha, V_1, V_2}$  se obtiene de tablas (ver anexo 5).

## **1.2. Cálculos para el ANVA de la reducción de plomo de efluente minero**

### **1.2.1. Presentación de datos**

En la Tabla III se presentan los datos individuales de la reducción de plomo en la medida de %, que permiten realizar el análisis de varianza respectivo.

**TABLA III.** Reducción de plomo por la influencia del tiempo de residencia y del tamaño de partícula de efluente minero del C.P. Tambillo - Cajamarca.

Factor	Tamaño de partícula (mm)									Y <sub>i</sub>	Y <sub>i, prom</sub>
	0.4			0.6			0.8				
Tiempo de residencia (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
1	4.75	4.9	4.84	7.93	8.01	8	10.65	10.81	10.76	70.65	7.85
2	0.22	0.31	0.28	4.81	4.86	4.82	7.71	7.76	7.69	38.46	4.27
3	2.42	2.31	2.35	6.87	6.79	6.8	9.93	9.87	9.96	57.3	6.37
$\bar{j}$		22.38			58.89			85.14		166.41	
$\bar{j}$	14.49	0.81	7.08	23.94	14.49	20.46	32.22	23.16	29.76		

Fuente: Elaboración propia

### 1.2.2. Cálculo del término de corrección

$$C = \frac{Y^2}{N}$$

$$\frac{Y^2}{N} = \frac{[4.75 + 4.90 + 4.84 + 7.93 \dots + (9.96)]^2}{3 \cdot 3 \cdot 3} = \frac{27692.2881}{27}$$

$$\frac{Y^2}{N} = 1025.6403$$

### 1.2.3 Cálculo de la suma del total de cuadrados (SS<sub>T</sub>)

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r y_{ijk}^2 - \frac{Y^2}{N}$$

$$SST = [(4.75)^2 + (4.90)^2 + (7.93)^2 \dots + (9.96)^2] - 1025.6403$$

$$SST = 281.9472$$

### 1.2.4. Cálculo de la suma de cuadrados debido a los tratamientos (SS<sub>A</sub>)

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_i^2}{br} - \frac{Y^2}{N}$$

$$SSA = \frac{(70.65)^2 + (38.46)^2 + (57.30)^2}{3 \cdot 3} - 1025.6403$$

$$SS_A = 58.1246$$

**1.2.5. Cálculo de la suma de cuadrados debido a los tratamientos (SS<sub>B</sub>)**

$$SS_B = \sum_{j=1}^a \frac{y_j^2}{ar} - \frac{Y^2}{N}$$

$$SS_B = \frac{(28.38)^2 + (58.89)^2 + (85.14)^2}{3 \cdot 3} - 1025.6403$$

$$SS_B = 220.7726$$

**1.2.6. Cálculo de (SS<sub>Sub totales</sub>)**

$$SS_B = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij}^2}{r} - \frac{Y^2}{N}$$

$$SS_{\text{Sub totales}} = \frac{(14.49)^2 + (0.81)^2 + (7.08)^2 + \dots + (29.76)^2}{3} - 1025.6403$$

$$SS_{\text{sub totales}} = 281.8962$$

**1.2.7. Cálculo de la suma de cuadrados debido al error (SS<sub>E</sub>)**

$$SSE = SST - SS_{\text{sub totales}}$$

$$SS_E = 281.9472 - 281.8962$$

$$SS_E = 0.051$$

**1.2.8. Cálculo de la suma de cuadrados debido a los tratamientos (SS<sub>AB</sub>)**

$$SS_{AB} = SST - SS_A - SS_B - SS_E$$

$$SS_{AB} = 281.9472 - 58.1246 - 220.7726 - 0.051 = 2.999$$

**1.2.9. Cálculo de la media de la suma de cuadrados debido a los tratamientos ( $MS_A$ )**

$$MS_A = \frac{SS_A}{A - 1}$$

$$MS_A = \frac{58.1246}{3 - 1}$$

$$MS_A = 29.0623$$

**1.2.10. Cálculo de la media de la suma de cuadrados debido a los tratamientos de ( $MS_B$ )**

$$MS_B = \frac{SS_B}{B - 1}$$

$$MS_B = \frac{220.7726}{3 - 1}$$

$$MS_B = 110.3863$$

**1.2.11. Cálculo de la media de la suma de cuadrados debido a los tratamientos de ( $MS_{AB}$ )**

$$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(A - 1)(B - 1)}$$

$$MS_{AB} = \frac{2.999}{((3 - 1))(3 - 1)}$$

$$MS_{AB} = 0.74975$$

### 1.2.12. Cálculo de la media de la suma de cuadrados debido al error ( $MS_E$ )

$$MS_E = \frac{SS_E}{(AB(r-1))}$$

$$MS_E = \frac{0.051}{((3*3))(3-1)}$$

$$MS_E = 0.002833$$

### 1.2.13. Cálculo de la función $F_0$

$$F_{0A} = \frac{MS_A}{MS_E}$$

$$F_{0A} = \frac{29.0623}{0.002833}$$

$$F_{0A} = 10\,257.28235$$

$$F_{0B} = \frac{MS_B}{MS_E}$$

$$F_{0B} = \frac{110.3863}{0.002833}$$

$$F_{0B} = 38\,959.87059$$

$$F_{0AB} = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$$

$$F_{0AB} = \frac{0.74975}{0.002833}$$

$$F_{0AB} = 264.6176471$$

**TABLA IV.** Cuadro resumen del análisis de varianza para la reducción de plomo de efluentes mineros provenientes del C.P. Tambillo – Cajamarca, 2017.

<b>Fuente de Variación</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Media de Cuadrados</b>	<b>F<sub>o</sub></b>	<b>F<sub>α, v1,v2</sub></b>
<b>Tratamiento A (Tiempo de residencia)</b>	2.0	58.1246	29.0623	10257.2824	3.55
<b>Tratamiento B (Tamaño de partícula)</b>	2.0	220.7726	110.3863	38959.8706	3.55
<b>Interacción AB</b>	4.0	2.999	0.74975	264.617647	2.93
<b>Error</b>	18.0	0.051	0.002833333		
<b>Total</b>	26.0	281.9472			

Fuente: Elaboración propia

### 1.3. Decisión

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de plomo por la influencia del tiempo de residencia y el  $F_0 = 10\ 257.2824$  es mayor a  $F_{0.05,2,18} = 3.55$ , obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis Alternativa. Esto indica, por lo tanto, que la influencia del tiempo de residencia si afecta significativamente en la reducción de plomo.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de cianuro con la influencia del tamaño de partícula y el  $F_0 = 38\ 959.8706$  es mayor a  $F_{0.05,2,18} = 3.55$ , obtenido de manera tabular, afirmando de este modo la hipótesis

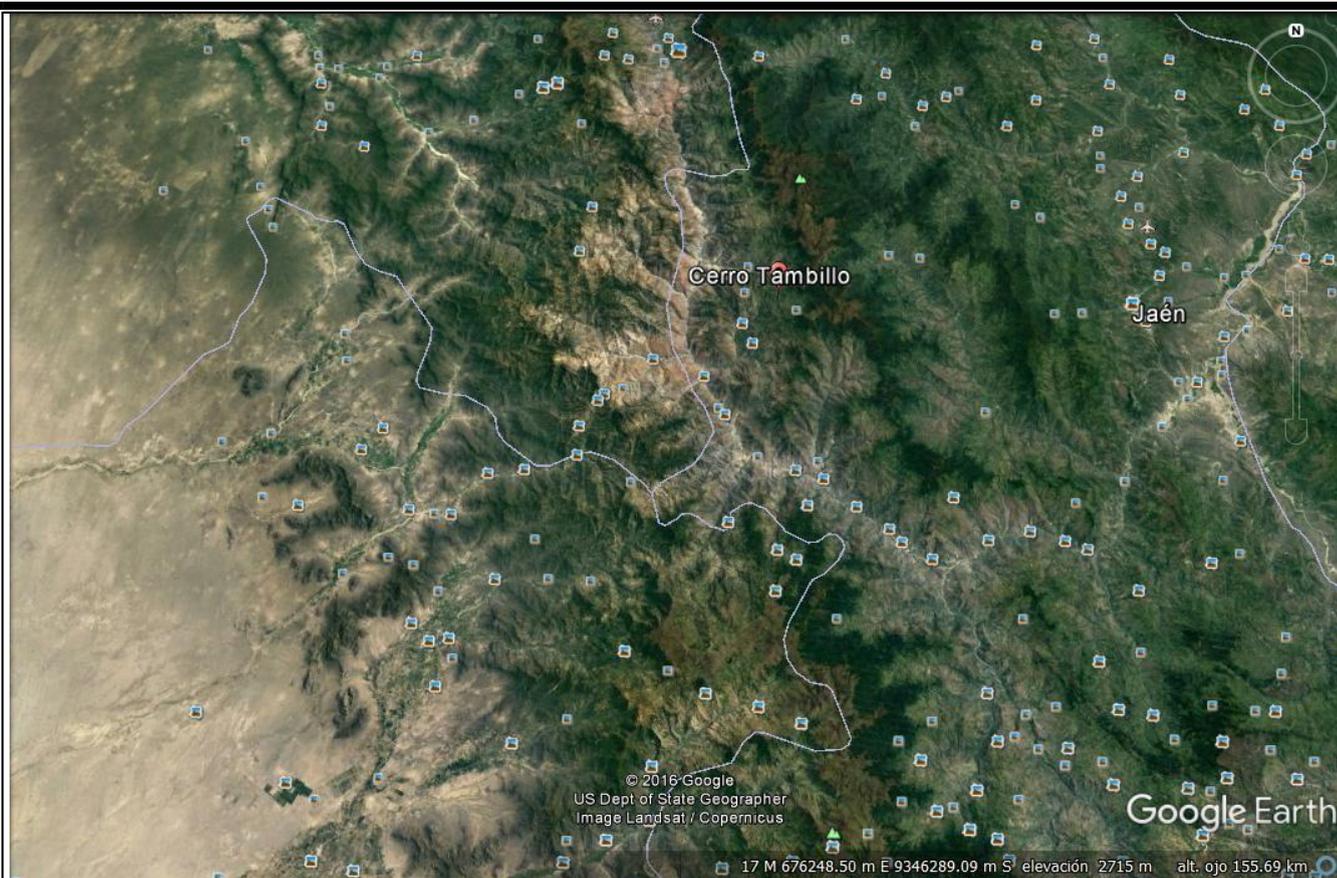
Alterna. Esto indica, por lo tanto, que la influencia del tamaño de partícula si afecta significativamente en la reducción de plomo.

Para un nivel de significancia del 95 %, se observa que experimentalmente para los datos de reducción de plomo por la influencia del tiempo de residencia y del tamaño de partícula y el  $F_0 = 264.617647$  es mayor a  $F_{0.05,4,18} = 2.93$ , afirmando de este modo la hipótesis Alterna. Esto indica, por lo tanto, que el tiempo de residencia y el tamaño de partícula si afectan significativamente en la reducción de plomo.

## ANEXOS

### Anexo N° 1.- Fotos de la de Ubicación Geográfica del C.P Tambillo, distrito de Chetilla, Provincia de Cajabamba, Cajamarca.

FOTO N°01. Ubicación del C.P. Tambillo, distrito de Chetilla, Provincia de Cajamarca, Cajamarca.



Fuente: Google Earth, 2017

### Anexo N° 03. Muestreo

FOTO N° 02. Toma de muestra en efluente minero proveniente del C.P. Tambillo, distrito de Chetilla, Provincia de Cajamarca, Cajamarca.



Fuente: Elaboración propia

#### Anexo N°04 Procedimiento en el laboratorio

FOTO N°03. Medición de parámetros iniciales de trabajo



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°04: Secado del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°05: Reducción del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°06: Lavado del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°07: secado inicial del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°08: Secado final del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°09: Triturado del Citrus cinensis



Fuente: Elaboración Propia, 2017

FOTO N°10: Agitación en tiempos de residencia preestablecidos



Fuente: Elaboración Propia, 2017



**Anexo N°05: Puntos porcentuales de la distribución F0.05, v1, v2**

V <sub>2</sub> \ V <sub>1</sub>	Grados de libertad del numerador (V <sub>1</sub> )																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	inf.
2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
4	10.73	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
5	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
6	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
7	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
8	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
9	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
10	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
11	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
12	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.52	2.49	2.45	2.40
13	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
14	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
15	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
16	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
17	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
18	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
19	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
20	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
21	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
22	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
23	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
24	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
25	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
26	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
27	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
28	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
29	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
30	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
40	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
60	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
120	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
Inf.	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
Inf.	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.85	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00