

BIOMASAS SECAS PARA LA BIOSORCIÓN DE METALES EN AGUAS RESIDUALES MINERAS

DRY BIOMASSES FOR BIOSORPTION OF METALS IN MINING WASTEWATER

Jaime Enrique Maza Maza¹
 Arturo Widberto Sánchez Asanza²
 Norma Carmen Carmona Banderas³
 Darwin Amable Poma Luna⁴
 Hugo Enrique Añezco Loaiza⁵

Resumen

El deficiente control en los procesos de las diferentes plantas de beneficios de minería en el Ecuador, ha provocado graves impactos ambientales en el recurso hídrico, especialmente en zonas donde el agua es la base principal para el desarrollo productivo y la sostenibilidad de la flora y fauna. Frente a esta realidad el presente estudio tiene como objetivo determinar el potencial de biosorción de las biomásas secas de banano, arroz y coco, como alternativa sustentable en la remoción de los metales pesados de Arsénico (As), Plomo (Pb), Hierro (Fe) y Zinc (Zn) en aguas excedentes de plantas de beneficio situados en los bordes del río Calera en el cantón Portovelo, provincia de El Oro. Para el diseño experimental se consideró doce tratamientos con cinco variables independientes; i) concentración de biomasa seca (20, 50 y 100 g), ii) Tiempo de biosorción (4 y 8 horas), iii) Tamaño de partículas de biomasa seca (0.43, 0.85 y 2 mm), iv) Muestra de agua (500 y 1000 cc) y v) pH (5). Los resultados demostraron la capacidad de utilizar los materiales de biosorción en aguas residuales que contienen el ion As. De los doce tratamientos, siete de ellos cumplieron el 100% de biosorción, seguido de 3 tratamientos con el 80 y 24% de biosorción. Se concluye que la biomasa seca de arroz presenta un potencial para la remoción del metal As, este tipo de residuo agroindustrial se puede considerar como una opción para el tratamiento de los efluentes mineros sobre el río Calera.

Palabras claves: Biosorción, Efluentes mineros, Residuos orgánicos, Metales pesados, Recurso agua.

Abstract

The deficient control in the processes of the different mining beneficiation plants in Ecuador has caused serious environmental impacts on water resources, especially in areas where water is the main basis for productive development and the sustainability of flora and fauna. In view of this reality, the present study aims to determine the biosorption potential of dried banana, rice and coconut biomasses as a sustainable alternative for the removal of heavy metals Arsenic

Recepción: 28 de septiembre de 2023 / Evaluación: 19 de octubre de 2023 / Aprobado: 26 de noviembre de 2023

¹Ingeniero Agrónomo, Magister en Impactos Ambientales, Universidad Técnica de Machala. Email: jemaza@utmachala.edu.ec. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4845-5165>

²Biólogo, Magister en Impactos Ambientales, Universidad Técnica de Machala. Email: asanchez@utmachala.edu.ec. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5702-7234>.

³Lcda. Supervisión y Administración Educativa, Magister en Gerencia y Liderazgo Educativo, Universidad Técnica de Machala. Email: ncarmona@utmachala.edu.ec. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6481-2839>

⁴Doctor en Bioquímica, Magister en Impactos Ambientales, Universidad Técnica de Machala. Email: dpoma@utmachala.edu.ec. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6761-7430>.

⁵Ingeniero Civil, Magister en Impactos Ambientales, Universidad Técnica de Machala. Email: jemaza@utmachala.edu.ec. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6090-7155>.

(As), Lead (Pb), Iron (Fe) and Zinc (Zn) in surplus water from processing plants located on the banks of the Calera River in the canton of Portovelo, province of El Oro. The experimental design considered twelve treatments with five independent variables: i) dry biomass concentration (20, 50 and 100 g), ii) biosorption time (4 and 8 hours), iii) dry biomass particle size (0.43, 0.85 and 2 mm), iv) water sample (500 and 1000 cc) and v) pH (5). The results demonstrated the ability to use the biosorption materials in wastewater containing as ion. Of the twelve treatments, seven of them met 100% biosorption, followed by 3 treatments with 80% and 24% biosorption. It is concluded that dry rice biomass presents a potential for as metal removal, this type of agroindustrial waste can be considered as an option for the treatment of mining effluents on the Calera River.

Keywords: Biosorption; Mining effluents; Organic wastes; Heavy metals; Water resources.

Introducción

El Ecuador es un país de ecosistemas muy variados, posee una gama de recursos florísticos, faunísticos y de minerales, lo que ha permitido que el hombre busque explotar de manera indiscriminada los bosques para la agricultura y minerales principalmente como el cobre, plata y oro, siendo esta última explotación la que mayor impacto generado en los cuerpos de agua, recayendo luego en el suelo, debido a la presencia de metales pesados y que está relacionado con el crecimiento de las industrias (Znad, Awual, & Martini, 2022).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció que la máxima concentración de iones de metales pesados en el agua debe estar en un rango de 0,01-1 ppm, sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes. Los metales pesados son aquellos elementos químicos, cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua, de aspecto tóxico y venenoso, provienen mayormente de yacimientos mineros para la fabricación de productos de uso cotidiano e industrial, también de desechos domésticos y agrícolas, los cuales son peligrosos para la biota marina, el hombre y el ambiente en general (Castro & Valdés, 2012).

El deficiente control en los procesos de las diferentes plantas de beneficios en la minería, ha provocado grandes impactos ambientales en el recurso agua, generando residuos de metales pesados en concentraciones muy altas, lo cual exceden los límites máximos permisibles establecidos en el Ministerio del Ambiente del Ecuador. Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria.

En el Distrito Minero Zaruma-Portovelo se han realizado varios estudios que han determinado la presencia de metales en las aguas de los ríos Calera y Amarillo. Sánchez (2015), afirma que el contenido de Cobre total, Plomo, Zinc y Arsénico es representativo en las aguas de los lugares mencionados.

Para atender este problema, la comunidad científica ha desarrollado diferentes métodos para la remoción de metales pesados en efluentes contaminados, sin embargo, por los elevados costos que estos demandan en operación y manteniendo pocos han optado por aplicar, además de que algunos generan residuos difíciles de gestionar (Sánchez-Silva et al., 2020). Debido a esta situación, en la actualidad se han establecido métodos más factibles como la biomasa obtenida a partir de los desechos de las agroindustrias, que en su estado seco se convierte en un adsorbente eficaz para la remoción de compuestos orgánicos y contaminantes inorgánicos incluidos elementos metálicos de los afluentes (Savastru et al., 2022).

Si bien es cierto que la contaminación avanza por el río Calera, llegando a desembocar en el río Arenillas por el asentamiento de metales pesados causados por la actividad minería principal fuente de economía para el cantón y el país, es indiscutible el riesgo que se expone a todos los seres humanos que beben y que usan el agua para el riego de sus cultivos.

Frente a esta realidad emergente, el presente estudio tiene como objetivo, determinar el potencial de biosorción de las biomásas orgánicas secas derivadas de las cáscaras de banana, arroz y coco, como alternativa sustentable en la remoción de los metales pesados de Arsénico (As), Plomo (Pb), Hierro (Fe) y Zinc (Zn) en aguas excedentes de plantas de beneficio de actividad minera establecidos en los bordes del río Calera en el cantón Portovelo, provincia de El Oro. Los resultados obtenidos están orientados a definir sistemas de biofiltros a escala industrial (Carreño-Sayago et al., 2020), tema para seguir investigando, como solución a los problemas crecientes de la salud, el ambiente y de los recursos naturales como el agua y el suelo.

Metodología

Toma de muestra y análisis del efluente de plantas de beneficio

Para esta investigación se recolectaron muestras de efluentes procedentes de plantas de beneficio descargadas sobre el río Calera en el cantón Portovelo, provincia de El Oro. Las muestras de agua contaminadas con efluentes residuales fueron tomadas en tres sitios ubicados al final del caudal del río Calera en el sector del Pache, a una distancia entre sitio de 100 m. De acuerdo a la figura 1, en este sector se concentran aproximadamente alrededor de 10 plantas de beneficio ubicándose todas al borde del del río Calera antes de la unión con el río Amarillo, principal afluente de los cantones Portovelo, Piñas y Arenillas. Las tres muestras obtenidas fueron consolidadas formando una muestra compuesta, para luego ser llevada al laboratorio para su respectivo análisis de concentración inicial de As, Pb, Fe y Zn y posterior realizar los ensayos de biosorción.

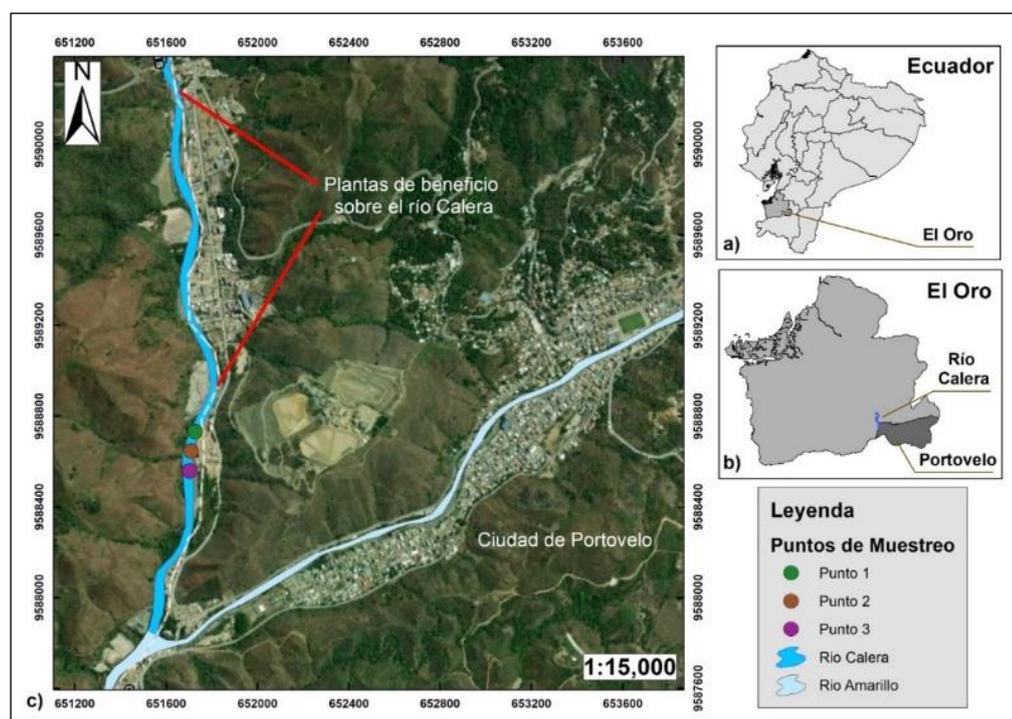


Figura 1. zona de muestreo de agua contaminada con efluentes mineros sobre el río Calera, sector El Pache, cantón Portovelo

La fase experimental de la investigación se desarrolló en tres etapas; i) Selección y preparación de las biomásas secas, ii) Determinación de las condiciones físico-químicas de las biomásas secas y iii) Biosorción de los metales de As, Fe, Pb y Zn mediante absorción atómica.

Selección y preparación de las biomásas secas

Para la biosorción de los metales pesados de estudio, se empleó tres tipos de biomasa secas; i) cáscaras de banano, ii) tamo de arroz y iii) cascara de coco, material obtenido en diferentes puntos de procesamiento, considerados desde el punto de vista, como residuo de materia prima no aprovechable dentro de la provincia de El Oro.

Para la selección de los desechos de cáscaras, se consideró que no presenten características de putrefacción, evitando que este afecte el proceso de adsorción.

Una vez seleccionado los residuos de cascara, se procedió a secar de manera natural, para luego ser molidas y tamizada en tres diferentes diámetros de malla; i) cáscara de banano con malla 40 (0.85 mm), ii) cáscara de coco con malla 10 (2 mm) y 20 (0.43 mm), iii) cascara de arroz con malla 10 y se realizó una mezcla de cáscaras de banano + arroz + coco con malla 40.

Este método de preparación obtuvo los promedios del 60% de peso seco de biomasa de cáscara de banano, el 90% de peso seco de la cáscara de arroz y el 80% de peso seco de la cáscara de coco, todas estas con relación al peso total en húmedo.

Determinación de las condiciones físico-químicas de las biomásas secas

Para el diseño experimental se consideró doce tratamientos, correspondiendo a cuatro repeticiones para las biomásas secas de banano y coco. En cambio, se aplicó dos repeticiones para las biomásas de arroz y de las mezclas de (banano + arroz + coco). A demás se consideró cinco variables independientes; i) concentración de biomasa seca (20, 50 y 100 g), ii) Tiempo de biosorción (4 y 8 horas), iii) Tamaño de partículas de biomasa seca (0.43, 0.85 y 2 mm), iv) Muestra de agua (500 y 1000 cc) y v) pH (5), tal como se explica en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental para la biosorción de As, Pb, Fe y Zn; Tratamiento y variables

Código	Tratamientos Biomasa seca	Concentración de biomasa (g)	Tiempo de biosorción (horas)	Tamaño de partículas (mm)	Muestra de agua (cc)	pH
T1	banano	50	4	0.43	500	5
T2	banano	50	8	0.43	500	5
T3	banano	100	4	0.43	500	5
T4	banano	100	8	0.43	500	5
T5	coco	20	4	0.85	500	5
T6	coco	20	8	0.85	500	5
T7	coco	50	4	2	500	5
T8	coco	50	8	2	500	5
T9	arroz	100	4	2	500	5
T10	arroz	100	8	2	500	5
T11	banano + arroz + coco	100	4	0.43	1000	5
T12	banano + arroz + coco	100	8	0.43	1000	5

Para la determinación del pH se utilizó el instrumento portátil del pHmetro, se realizó mediciones antes y después de mezclar el bioadsorbente con la muestra de agua obtenida del río Calera. Se evidenció que no hubo cambios siendo el grado 5 el pH promedio. Para Ocasio

(2008), las aguas contaminadas por descargas de aguas residuales mineras suelen tener un pH ácido, debido a la alta concentración de iones hidrógeno (H), mayor que la del agua pura.

El tamaño de partícula en la remoción de los metales fue otras de las determinaciones del estudio, se realizó un análisis de granulometría utilizando tamices de porosidad de medidas de malla 10, 20 y 40, seguidamente se procedió a los experimentos de adsorción en un equipo homogeneizador compuesto por 8 recipientes donde son depositados y mezclada la biomasa adsorbente seca y la muestra de agua de estudio a temperatura ambiente.

Las dosis de concentración de los bioadsorbentes, fueron 50 y 100 g para la biomasa seca de banano, 20 y 50 g biomasa seca de coco y 100 g de biomasa seca de arroz y la mezcla (banano + arroz + coco), cada tratamiento mezclado con 500cc de muestra de agua, en cambio para la mezcla de biomasa la concentración de muestra de agua fue 1000cc, cada una de las biomasa con su respectivo tamaño de particular (malla 10, 20 y 40).

La determinación del tiempo en la adsorción de los metales de As, Fe, Pb y Zn, fueron ensayadas en dos momentos cada 4 y 8 horas en las mismas condiciones de agitación, pH, granulometría y concentración de los bioadsorbentes. Previamente se analizó las concentraciones de los metales de estudio, considerado como tratamiento (Testigo), y a través de la Norma del libro VI del Texto Unificado Legislación Secundaria, Medio ambiente (TULSMA) se pudo conocer que metales estarían alterando la calidad del agua en los ríos aledaños. Así mismo, las concentraciones iniciales fueron comparadas con los resultados finales de biosorción de cada una de las biomasa secas.

Biosorción de los metales de As, Fe, Pb y Zn mediante absorción atómica

Con el propósito de garantizar un estudio confiable y evitar márgenes de errores en los análisis de los resultados, influenciados por parámetros físicos-químicos como la temperatura, pH, conductividad eléctrica y concentración del metal de interés (Agarwal et al., 2020), el estudio de biosorción de las diferentes muestras de biomasa se lo efectuó en el laboratorio de suelos en la Facultad de Ingeniería Agronómica de la Universidad Técnica de Machala, a través del espectrofotómetro Infrarrojo de absorción atómica Pekín Elmer 300, logrando comprobar rangos muy bajos de límites de detección y resultando una de las técnicas instrumentales más amigables con el ambiente (Torres-Laura et al., 2020).

Concluido los dos tiempos de biosorción de 4 y 8 horas en la experimentación, se extrajo una muestra de cada tratamiento, se filtró a través del papel filtro depositado en un vaso de precipitación y finalmente esta fue llevada y analizada en el equipo espectrofotométrico donde se determinó la concentración del metal presente en la fase líquida mediante absorción atómica, siendo el metal As el único ion que registro remoción por parte de las biomasa secas (ver Tabla 3). A través de un balance de masa, se pudo determinar la capacidad de biosorción del As, los valores que se obtienen son calculados por la siguiente ecuación:

$$q = (C_0 - C_e) / X \quad (1)$$

Donde; q : Capacidad de biosorción (mg); X : Concentración de biomasa (g); C_0 : Concentración inicial (mg/l) y C_e : Concentración del metal en disolución en función del tiempo (mg/l).

Resultados

Concentraciones iniciales de As, Fe, Pb y Zn sobre la calidad de las aguas dulce, marina y estuario

Al comparar los análisis de inicio de los parámetros químicos de As, Fe, Pb y Zn (Testigo), con los valores de referencia de la normativa nacional del TULSMA (2015), se encontró que el As y Pb sobrepasaron los límites máximos permisibles referente a los “Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna de las aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario” correspondiendo a 1.43 y 0.11 mg/l, de la misma forma, los valores de As y Pb estuvieron por encima del máximo permisible para los “Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola”. En cambio, para los “Criterios de calidad para aguas de uso pecuario” la concentración de Pb fue superior a los máximos permisibles, similar nivel se revela para el As con respecto a los “Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce”. Por el contrario, los valores de Fe y Zn cumplieron con los límites máximos permisibles con respecto a todos los criterios analizados, siendo sus valores menores a <0.01 , como se indica en la Tabla 2 y 3.

Tabla 2. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario; Criterios de calidad para aguas de uso agrícola, pecuaria; y Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible		
			Agua fría dulce	Agua calidad dulce	Agua marina y de estuario
Arsénico	As	mg/l	0.05	0.05	0.05
Hierro	Fe	mg/l	0.03	0.03	0.03
Plomo	Pb	mg/l	-	-	0.01
Zinc	Zn	mg/l	0.18	0.18	0.17

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límites máximos permisibles		
			Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola	Criterios de calidad para aguas de uso pecuario	Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce
Arsénico (total)	As	mg/l	0.1	0.2	0.1
Hierro	Fe	mg/l	5	1	10
Plomo	Pb	mg/l	0.05	0.05	0.2
Zinc	Zn	mg/l	2	25	5

Fuente: TULSMA reforma actualiza año 2017

Los valores obtenidos en los ensayos se muestran en la Tabla 3. Las concentraciones finales más bajas se reportaron para el As en los tratamientos T3, T4, T5, T7, T8, T9 y T10 con valores de <0.01 ppm (mg/l), seguidos de T2, T1, T12 y T6. En cambio, para el Pb, Zn y Fe no se reportó concentraciones por debajo de sus límites máximos permisibles.

Las tres biomásas reportaron eficiencias de remoción de As superiores al 99%, especialmente, en aquellas de mayor concentración de 50 y 100 g. Según Oliveira et al (2020), los materiales de origen vegetal tienen una capacidad de unión estática al metal presente en el efluente, esto debido a la presencia de lignocelulosa vital en el proceso de biosorción de metales pesados.

De acuerdo con los resultados, también se puede aseverar que el ensayo permitió incrementar la capacidad de captación de Pb, Zn y Fe. Sin embargo, debido a que los efluentes contaminados con metales en su gran mayoría presentan iones disueltos, resulta importante pretratar todas las biomásas para asegurar una eficaz remoción de los metales en un mismo tratamiento (Indhumathi et al, 2018).

Tabla 3. Concentraciones de inicio (testigo) y finales de biosorción de As, Fe, Pb y Zn mediante biomásas secas sueltas

Tratamientos (Biomásas secas)	Código	Pb	Zn	Fe	As
		ppm (mg/l)			
Testigo - Sin tratamiento	T0	0.11	< 0.01	< 0.01	1.43
Banano 50 g, tamaño de partícula 0.43 mm (4 horas de biosorción)	T1	0.71	98.5	11.35	0.29
Banano 50 g, tamaño de partícula 0.43 mm (8 horas de biosorción)	T2	0.93	98.51	33.5	0.27
Banano 100 g, tamaño de partícula 0.43 mm (4 horas de biosorción)	T3	2.21	195	6.5	<0.01
Banano 100 g, tamaño de partícula 0.43 mm (8 horas de biosorción)	T4	1.91	257	38.5	<0.01
Coco 20 g, tamaño de partícula 0.85 mm (4 horas de biosorción)	T5	0.54	0.58	89.5	<0.01
Coco 20 g, tamaño de partícula 0.85 mm (8 horas de biosorción)	T6	0.17	0.45	103.5	1.09
Coco 50 g, tamaño de partícula 2 mm (4 horas de biosorción)	T7	1.21	9.5	135.5	<0.01
Coco 50 g, tamaño de partícula 2 mm (8 horas de biosorción)	T8	0.96	2.5	203.5	<0.01
Arroz 100 g, tamaño de partícula 2 mm (4 horas de biosorción)	T9	0.47	1.42	4.07	<0.01
Arroz 100 g, tamaño de partícula 2 mm (8 horas de biosorción)	T10	0.17	1.58	9.98	<0.01
Banano + arroz + coco 100 g, partícula 0.43 mm (4 horas de biosorción)	T11	0.55	32.5	81	1.89
Banano + arroz + coco 100 g, partícula 0.43 mm (8 horas de biosorción)	T12	0.44	29.5	93	1.08

Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de banano

Los resultados obtenidos en la Tabla 3, revelan que los tratamientos T3 y T4 alcanzaron el 100% de biosorción del metal As, alcanzando valores por debajo de (< 0,01 mg/l), siendo altamente significativo dentro del estudio, el pH de la solución se mantuvo en el transcurso de los tiempos con un rango de 5. Es importante indicar que hubo efectos negativos inversos con el metal de Zn (Figura 2), sus concentraciones se elevaron a gran magnitud desde los 98.5 hasta los 257 mg/l, el tiempo del proceso de biosorción influyo en el tratamiento T4 (8 horas). Con respecto a los metales de Pb y Fe, sus concentraciones aumentaron en menor grado, lo cual es peligroso por la superioridad con los máximos permisibles. A través de la ecuación de capacidad de adsorción, se obtiene que por cada gramo (g) de biomasa seca de banano en los

tratamientos T1 y T2, absorben un promedio de 0,022 mg de metal As, correspondiendo un promedio del 80%.

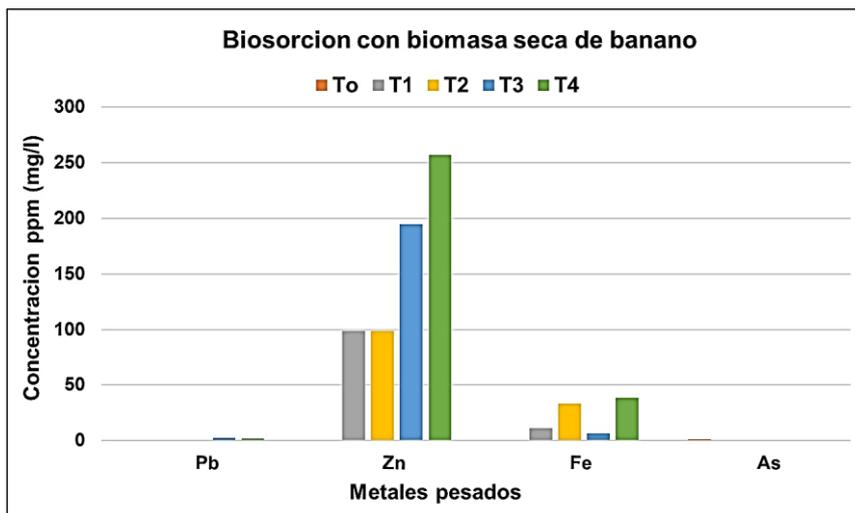


Figura 2. Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de banano

Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de coco

Las concentraciones de As en los tratamientos T5, T7 y T8 con biomasa seca de coco, registraron biosorción del 100%, al comparar el valor inicial de 1.43 mg/l, estas se redujeron al <0.01 siendo altamente significativo. El tratamiento T6 alcanzó valores mínimos de biosorción especialmente en los metales Pb y Zn. Según la ecuación, se determinó que, por cada gramo de biomasa seca de coco, absorbe 0.017 mg de metal As correspondiendo al 23,8% en el tratamiento T6. El pH de la solución se mantuvo en el transcurso de los tiempos con un rango de 5. Es importante indicar que hubo efectos negativos inversos con el metal Fe, marcando concentraciones progresivas de 89.5 a 203.5 mg/l, en el caso de los tratamientos T6 y T8 el tiempo expuesto para el proceso de biosorción (8 horas) tuvo mayor efecto de cambio (Figura 3). Sin embargo, para los metales de Pb y Zn, el aumento de las concentraciones no tuvo mayor efecto.

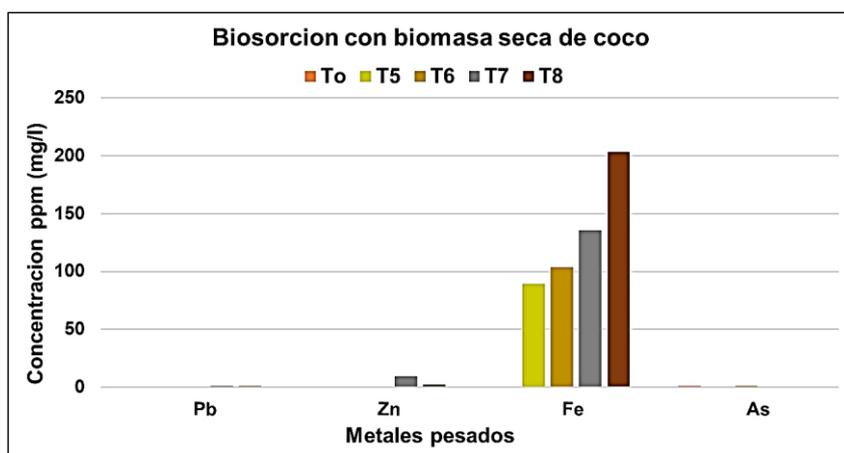


Figura 3. Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de coco

Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de arroz

Los resultados de biosorción para el metal As mediante la biomasa seca de arroz, alcanzaron la mayor significancia en los tratamientos T9 y T10, pasando de 1.43 mg/l a <0,01 mg/l. Según la ecuación, por cada gramo de biomasa, su absorbencia es de 1,43 mg de metal

As. El pH de la solución se mantuvo en el transcurso de los dos tiempos con un rango de 5. Es importante indicar que, en los dos tratamientos a pesar que aumentaron las concentraciones de Pb, Fe y Zn con respecto a sus concentraciones iniciales (Figura 4), algunas se mantienen cumpliendo la normativa del TULSMA. Por ejemplo, el Pb en el tratamiento T10 con los máximos permisibles de los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, el Fe en el tratamiento T9 con los máximos permisibles de los criterios de calidad para aguas de uso agrícola y descarga a un cuerpo de agua dulce. Para el metal Zn en el tratamiento T9 y T10 sus concentraciones se mantienen cumpliendo los máximos permisibles para la calidad de agua para uso agrícola. Hay que destacar que estos tratamientos fueron los de mayor significancia en comparación a los otros.

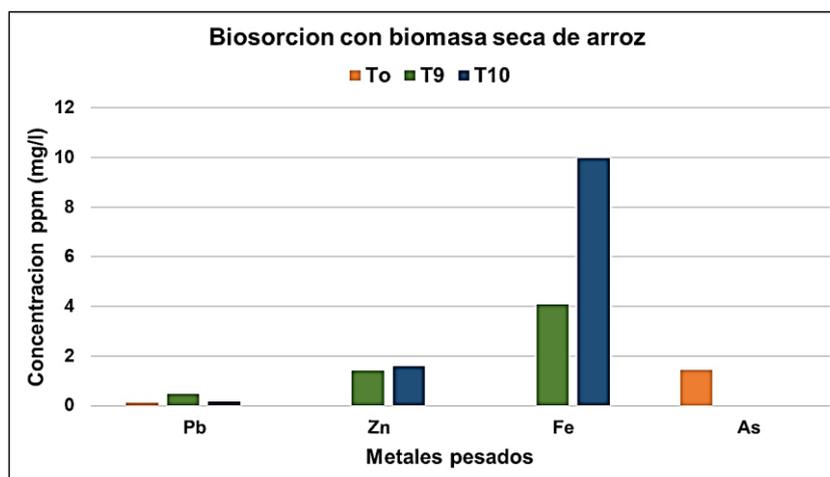


Figura 4. Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa seca de arroz

Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasas de banano + arroz + coco

Con respecto al tratamiento T11, el resultado no alcanzó la significancia esperada en la biosorción del metal As, significando un efecto de expansión contrario a la biosorción del (-32%), es decir, su concentración aumentó en relación al Testigo de 1,43 a 1,89 mg/l. En cambio, para el tratamiento T12, el proceso de biosorción fue moderadamente significativo, aduciendo que, por cada gramo de biomasa seca, esta absorbe 0,004 mg de metal As, equivalente al 24%, se destaca la disolución del metal en función del tiempo (8 horas). El pH de la solución se mantuvo en el transcurso de los dos tiempos con un rango de 5. Para los metales de Pb, Fe y Zn las concentraciones finales presentaron efectos negativos inversos con relación al Testigo (Figura 5), para estos tratamientos el tiempo de disolución no influyó en el aumento de las concentraciones. Es importante señalar que el volumen de la muestra de agua para estos procesos fue con 1000cc.

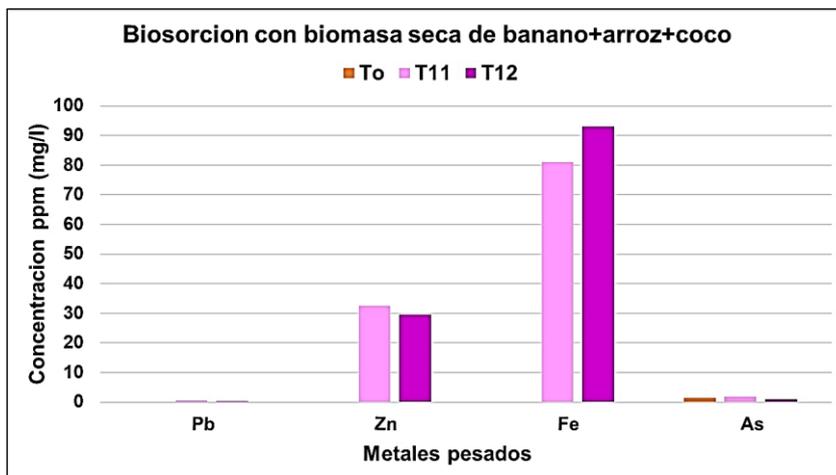


Figura 5. Biosorción de los metales As, Fe, Pb y Zn con biomasa de banano + arroz + coco
Discusión

Los resultados del ensayo demostraron la capacidad de utilizar los materiales de biosorción en aguas residuales que contienen el ion As en niveles 30 veces superior a la norma establecida por el TULSMA, Criterios de calidad de agua (0,05 mg/l) y 140 veces superior a la norma establecida por la Organización Mundial de la Salud (2014) (0.01 mg/l). De acuerdo a la figura 6, de los doce tratamientos de estudio, siete de ellos cumplieron el 100% de biosorción, siendo los tratamientos T3, T4, T5, T7, T8, T9 y T10, seguido con un 80% para los tratamientos T1 y T2, y 24% para el tratamiento T12. En cambio, el Tratamiento T11 fue todo lo contrario elevándose la concentración a un 32%. En varios trabajos se reporta que es difícil comparar directamente la capacidad de adsorción de diferentes materiales debido a la variedad de condiciones experimentales (Pabón-Guerrero et al., 2020). Aun así, los materiales utilizados en el presente ensayo tienen valores mayores en cuanto a Pb, Fe y Zn, debido posiblemente a la presencia de los iones en las biomasa utilizadas que no fueron tratadas previamente (Iliná et al., 2009).

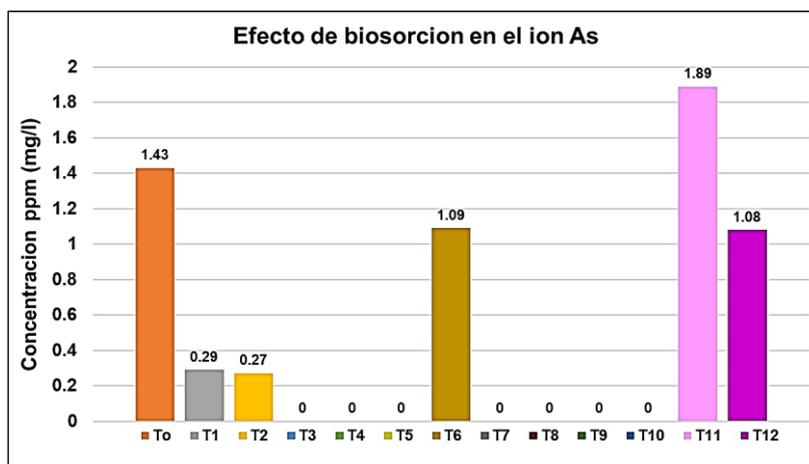


Figura 6. Capacidad de biosorción de las biomasa secas sobre los metales As, Fe, Pb y Zn

La capacidad de remoción de metales del bioadsorbente va a depender de ciertos parámetros controlables en el proceso de adsorción como lo son el pH (Manzoor, Karbassi, & Golzary, 2019), el tamaño de partícula, la temperatura y la concentración de la biomasa (Aghababai, A., & Esmaeili, A., 2020). Bajo este contexto, se determinó que influye significativamente el tamaño de la partícula, es decir, a menor tamaño de la partícula existe mayor campo de exposición para la absorción iónica en menor tiempo (Jagadeesh & Sundaram,

2023), de manera relativa es la influencia de la concentración de la biomasa utilizada. Para Iliina et al (2009), concluyen en sus investigaciones de biosorción de metales, que el mayor porcentaje de remoción y capacidad de biosorción se detecta a pH 5, el mismo que se consideró para los tratamientos experimentales.

Por otra parte, Ríos (2014), señala que la cantidad de bioadsorbentes es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción, de igual manera en cuanto al tiempo de exposición del adsorbente (Hidalgo et al., 2020), a mayor tiempo de exposición mayor es la capacidad de remoción del metal. Para el As resultó ser adsorbente en un 80%, muy semejante a los resultados obtenidos con *Chlorella vulgaris* en la remoción de metales pesados (90%) (Manzoor, Karbassi, & Golzary, 2019).

La remoción de As con biomasa seca de coco en bajas concentraciones y en tiempos cortos resulto poco efectiva con un 24% y en tiempos mayores suelta los iones de As; lo contrario sucedió con concentraciones mayores de 50g/500cc de biomasa, resultando totalmente efectivo en la biosorción del As. Así mismo, en el presente ensayo se comprobó que la biomasa seca de coco a mayores concentraciones y de tiempos de exposición, suelta iones de Fe, Zn y Pb. El estudio realizado por Fernández et al (2020), indican que la mezcla de biomasa entre coco y naranja con concentraciones de 50 g, llegaron a bioadsorber hasta un 97% de Pb en efluentes minero, debiéndose en gran parte a la alta fuente de pectina influenciada primordialmente por la cantidad de grupos de ácidos carboxílicos en las cascaras de naranja.

Los tratamientos con biomasa seca de arroz resultaron ser los adsorbentes eficaces para la remoción del As en los dos tiempos ensayados, corroborando la afirmación de Matamoros et al (2017), en sus ensayos de bioadsorción. La cáscara de arroz sin tratar a parte de eliminar metales tóxicos en el agua, también es eficaz en tratamientos para el suelo, sus características únicas la hacen una planta fácil de cultivar, de bajo costo y muy respetuosa con el medio ambiente (Okoro et al (2022).

Las mezclas de biomasa secas de banano + coco + arroz, resulto eficiente a mayor tiempo de concentración de disolución para el metal As, pero al igual que la biomasa seca de coco aumenta significativamente la presencia de Pb, Fe, Zn, pudiendo deberse posiblemente a que no se trataron previamente los residuos orgánicos, lo que llevaría a la presencia de iones no consideradas en el ensayo. Los restos agrícolas como bioadsorbentes se producen en grandes cantidades, especialmente en las regiones costeras del país donde mayormente se siembra, su capacidad de adsorber contaminantes del agua, se debe a la composición y estructura de que están hechas como la hemicelulosa, lignina, lípidos, taninos, azúcares, proteínas, agua, almidón, principales determinantes de la capacidad de adsorción (Montes, 2014).

Conclusiones

Considerando que la muestra de agua con iones contaminantes proviene del lugar donde se descargan los efluentes de las plantas de beneficio; y, las biomasa utilizadas no recibieron tratamiento alguno para la investigación, se determina la validez de la información obtenida con énfasis en llegar a elegir propuestas de solución viable y práctica a las descargas de la actividad minera.

En la investigación realizada, se comprobó que la biomasa seca de arroz presenta un potencial para la remoción del metal As, los valores de los metales Pb, Fe y Zn fueron bajos con relación a las biomasa secas de banano y coco, debido a que sus contenidos de proteínas y hemicelulosa poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5.8 - 6.0). Estos grupos se consideran muy buenos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas, este tipo de residuo agroindustrial se puede considerar como una opción para el tratamiento de las aguas que desemboca la actividad minera con contenido de iones de As y Pb.

Otras de las opciones para la remoción del As, son la cáscara seca de banano y coco, utilizados en concentraciones altas, y se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación.

Con un análisis se verificó el grado de contaminación que genera la actividad minera como es los metales pesados, en este caso, el As y Pb fueron los mayores contaminantes hacia el río Calera, por lo cual se propuso una solución que es la técnica de biosorción con las cáscaras de banano, coco y arroz que tiene las propiedades de absorber metales pesado, siendo una alternativa económica y amigable con el medio ambiente.

Referencias bibliográficas

- Aghababai, A., & Esmaeili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 17(100503). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
- Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., & Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101602. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
- Carreño-Sayago, U. F., Pineros Castro, Y., Conde Rivera, L. R., & Garcia Mariaca, A. (2020). Estimation of equilibrium times and maximum capacity of adsorption of heavy metals by *E. crassipes* (review). *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(141). doi:<https://doi.org/10.1007/s10661-019-8032-9>
- Castro, G., & Valdés, J. (2012). Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 40(2), 267-281. Recuperado en http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-560X2012000200003&lng=es&tlng=es.
- Fernandez, M., Florez, D., Yactayo, M., Lovera, D., Quispe, J., Landauro, C., & Pardave, W. (2020). Remoción de metales pesados desde efluentes mineros, mediante cáscaras de frutas. *AiBi Revista De Investigación, Administración E Ingeniería*, 8(1), 21–28. doi:<https://doi.org/10.15649/2346030X.627>
- Hidalgo, N., Mamani, A., Mestre, A., Fernandez, P., & Bustos, D. (2020). Biosorción de plomo por biomasa de origen fúngico aislada a partir de desechos mineros de la Mina Hualilán, Argentina. *Serie Correlación Geológica*, 36(1-2), 39–52. Recuperado en http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1666-94792020000100039&lng=es&tlng=es.
- Iliná, A., Martínez, J., Segura, P., Villarreal, J., & Gregorio, K. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Revista Internacional de Contaminación*, 25(4), 201-216. Recuperado en http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992009000400001&lng=es&tlng=es.
- Indhumathi, P., Sathiyaraj, S., Koelmel, J., Shoba, S., Jayabalakrishnan, C. & Saravanabhavan, M. (2018). The Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Industry Effluents Using Waste Biomass as Low-Cost Adsorbent: Thermodynamic and Kinetic Models. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(4), 527-543. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0900>
- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2023). Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100226>

- MAE. (2015). *Acuerdo Ministerial No. 097-A, Anexo 1 del Libro VI del TULSMA: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes al Recurso Agua*. Quito: Ministerio del Ambiente Ecuador.
- Manzoor, F., Karbassi, A., & Golzary, A. (2019). Removal of Heavy Metal Contaminants from Wastewater by Using *Chlorella vulgaris* Beijerinck: A Review. *Current Environmental Management*, 6(3), 174 - 187. doi:<https://doi.org/10.2174/2212717806666190716160536>
- Matamoros, V., Rodríguez, Y., & Bayona, J. (2017). Mitigation of emerging contaminants by full-scale horizontal flow constructed wetlands fed with secondary treated wastewater. *Ecological Engineering*, 99, 222-227. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.054>
- Montes, E. (2014). *Estudio de adsorción de ácido rojo 114 y básico azul 3 sobre tallo de girasol*. Bogotá: Universidad Libre.
- Ocasio, F. (2008). *Evaluación de calidad del agua y posibles fuentes de contaminación en un segmento del río Piedras*. Puerto Rico: Universidad Metropolitana.
- Organización Mundial de la Salud. (2014). *Manejo seguro de residuos de establecimientos de salud*. Organización Mundial de la Salud. Ginebra: A. Prüss, E. Giroult y P. Rushbrook, Editores.
- Okoro, H., Alao, S., Pandey, S., Jimoh, I., Basheeru, K., Zvinowanda, C., & Ngila, J. (2022). Recent potential application of rice husk as an eco-friendly adsorbent for removal of heavy metals. *Appl Water Sci* 12 , 259. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01778-1>
- Oliveira, M., do Vale Abreu, K., Romão, A., Barbosa, D., de Carvalho, C., Vasconcelos, E., & Alves, R. (2021). Carnauba (*Copernicia prunifera*) palm tree biomass as adsorbent for Pb(II) and Cd(II) from water medium. *Environ Sci Pollut Res* 28, 18941–18952 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07635-5>
- Pabón-Guerrero, S. E., Benítez Benítez, R., Sarria Villa, R. A., & Gallo Corredor, J. A. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. *Una Revisión, Entre Ciencia e Ingeniería*, 14(27), 9-18. doi:<https://doi.org/10.31908/19098367.1734>
- Ríos, P. (2014). *Cinetica de bioadsorción de arsénico utilizando cascara de banana maduro en polvo*. Machala: Universidad Técnica de Machala.
- Sánchez, A. (2015). *El impacto de la minería en el distrito minero Zaruma-Portovelo, y el manejo de los relaves producidos en las plantas de beneficio, ubicadas a lo largo de los ríos Calera y Amarillo de la cuenca binacional Puyango - Tumbes*. Machala: Universidad de Guayaquil.
- Sanchez-Silva, J. M., González-Estrada, R. R., Blancas-Benitez, F. J., & Fonseca-Cantabrana, Á. (2020). Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. *TIP REVISTA ESPECIALIZADA EN CIENCIAS QUÍMICO-BIOLÓGICAS*, 23. doi:<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261>
- Savastru, E., Bulgariu, D., Zamfir, C. I., & Bulgariu, L. (2022). Application of *Saccharomyces cerevisiae* in the Biosorption of Co(II), Zn(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Media. *Water*, 14(6). doi:<https://doi.org/10.3390/w14060976>
- Torres-Laura, A., Choquecota Mena, R., Mamani Coaquera, G., Ticona Quispe, P., Sanga Franco, M., & Gutierrez Flores, I. (2020). Bioadsorción de arsénico del agua del río Locumba utilizando cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), Tacna. *Ciencia & Desarrollo*, 19(26), 41-47. Obtenido de <https://doi.org/10.33326/26176033.2020.26.931>
- Znad, H., Awual, R., & Martini, S. (2022). The Utilization of Algae and Seaweed Biomass for Bioremediation of Heavy Metal-Contaminated Wastewater. *Molecules*, 27(4). doi:<https://doi.org/10.3390/molecules27041275>