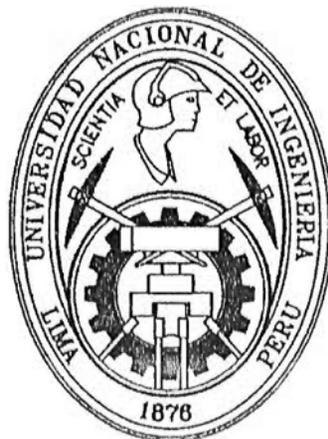


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL**



**“EVALUACIÓN DE ESCAMAS DE PESCADO COMO
ADSORBENTE DE METALES PESADOS”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR:

**IVONNE CUADROS EVANGELISTA
CRISTINA VIZA LLENQUE**

LIMA - PERÚ

2007

AGRADECIMIENTOS

A Dios Padre por guiar nuestros pasos siempre.

A nuestro asesor Ing. Enrique Neira Montoya.

A todas las personas que de algún modo nos apoyaron para la realización de este trabajo.

INDICE

INTRODUCCIÓN	XIII
I. LAS ESCAMAS DE PESCADO	1
1.1 Clasificación de las escamas.	1
1.2 Características físicas.	2
1.3 Composición química.	5
II CONTAMINACION DE AGUA POR METALES PESADOS	9
2.1 Metales contaminantes.	9
2.1.1 Mercurio.	9
2.1.2 Plomo.	11
2.1.3 Cromo.	12
2.1.4 Níquel	13
2.2 Fuentes de contaminación.	13
2.3 Métodos aplicados en la eliminación.	14
2.3.1 Tratamientos clásicos.	14
2.3.2 Bioadsorción.	15
III CARACTERIZACION DE LA ESCAMA DE PESCADO	18
3.1 Tratamiento inicial.	18
3.2. Resultados de la caracterización de la escama.	18
3.3. Humedad.	19
3.4. Cenizas.	20
3.5. Calcio.	21
3.6. Magnesio.	21
3.7. Nitrógeno.	21
IV. EVALUACION DE ADSORCION DE IONES DE METALES PESADOS	24
4.1 Preparación del adsorbente.	24
4.2 Métodos de análisis de los metales.	24

4.2.1	Determinación de mercurio por el método de la ditizona.	25
4.2.2	Determinación de plomo, níquel y cromo por adsorción atómica.	27
4.3.	Evaluación de adsorción en proceso por lotes.	29
4.4.	Evaluación del contaminante mercurio.	32
4.4.1.	Tiempo de residencia.	34
4.4.2.	Efecto del pH.	36
4.4.3.	Efecto de concentración.	39
4.4.4.	Efecto de dosaje.	41
4.5.	Evaluación del contaminante plomo.	44
4.5.1.	Tiempo de residencia.	46
4.5.2.	Efecto del pH.	48
4.5.3.	Efecto de concentración.	50
4.5.4.	Efecto de dosaje.	52
4.6.	Evaluación del contaminante níquel.	54
4.6.1.	Tiempo de residencia.	55
4.6.2.	Efecto del pH.	57
4.6.3.	Efecto de concentración.	59
4.6.4.	Efecto de dosaje.	62
4.7.	Evaluación del contaminante cromo.	63
4.7.1.	Tiempo de residencia.	65
4.7.2.	Efecto del pH.	67
4.7.3.	Efecto de concentración.	69
4.7.4.	Efecto de dosaje.	73
4.8.	Evaluación de adsorción en proceso continuo.	73
4.9.	Contaminante níquel.	74
4.9.1.	Efecto del flujo.	75
4.9.2.	Efecto del diámetro de columna.	79
4.10.	Contaminante cromo.	82
4.10.1.	Efecto del flujo.	83
4.10.2.	Efecto del diámetro de columna.	84

V. COSTO DE PROCESAMIENTO.	86
VI. CONCLUSIONES.	90
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	92
VIII. APENDICE.	95
A. Evaluación preliminar del tamaño de partícula del adsorbente.	95
B. Metodología de purificación de la ditizona.	97
C. Preparación de reactivos para la determinación de mercurio mediante método de ditizona.	97
D. Preparación de reactivos para evaluar la dureza cálcica y dureza total.	98
E. Muestra de cálculos de los costos de procesamiento.	100
F. Sugerencias Finales.	103

Fig. 25. Ampliación de figura 24 para las concentraciones de 5 y 0,1 ppm.	40
Fig. 26. Proporción de adsorción de mercurio a diferentes valores de concentración de metal.	41
Fig. 27. Adsorción de mercurio para diferentes dosis de adsorbente.	42
Fig. 28. Proporción de adsorción de mercurio para diferentes dosis de adsorbente.	43
Fig. 29. Evaluación de la concentración de la solución de ditizona, lecturas en equipo UV.	43
Fig. 30. Curva de calibración estándar para el plomo a 283,3 nm.	44
Fig. 31. Evaluación del contenido de plomo, cromo o níquel, lecturas en equipo de absorción atómica.	45
Fig. 32. Adsorción de plomo a diferentes tiempos.	46
Fig. 33. Proporción de adsorción de plomo a diferentes tiempos.	47
Fig. 34. Adsorción de plomo a diferentes valores de pH.	49
Fig. 35. Proporción de adsorción de plomo a diferentes valores de pH	50
Fig. 36. Adsorción de plomo a diferentes concentraciones.	51
Fig. 37. Proporción de adsorción a partir de diferentes concentraciones de solución iniciales.	52
Fig. 38. Adsorción de plomo a diferentes dosis.	53
Fig. 39. Proporción de adsorción de plomo a diferentes dosis.	54
Fig. 40. Curva de estandarización para níquel a 232 nm.	55
Fig. 41. Evaluación de adsorción de níquel en función del tiempo.	56
Fig. 42. Proporciones de adsorción de níquel para diferentes tiempos.	57
Fig. 43. Adsorción de níquel a diferentes pH en función del tiempo.	58
Fig. 44. Proporción de adsorción de níquel, alcanzada a diferentes pH.	58
Fig. 45. Adsorción de níquel a pH 5,0 y dosis de 0,5 g de adsorbente.	61
Fig. 46. Proporción de adsorción de níquel a pH 5,0 y dosis de 0,5 g de adsorbente.	61
Fig. 47. Evaluación de la adsorción de níquel para diferentes dosis de adsorbente en función del tiempo.	62

Fig.48. Niveles de níquel eliminados para diferentes de dosis de adsorbente aplicado.	64
Fig. 49. Curva de estandarización para cromo a 357,9 nm.	64
Fig. 50. Adsorción de cromo a diferentes tiempos.	66
Fig. 51. Proporción de adsorción de cromo a diferentes tiempos.	66
Fig. 52. Adsorción de cromo a diferentes valores de pH.	68
Fig. 53. Proporción de adsorción de cromo a diferentes pH.	69
Fig. 54. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.	71
Fig. 55. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.	71
Fig. 56. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.	72
Fig. 57. Proporción de adsorción de cromo a diferentes concentraciones.	72
Fig. 58. Adsorción de cromo a diferentes dosis de adsorbente.	74
Fig. 59. Curva de estandarización para Níquel a 232 nm.	75
Fig. 60. Columna con empaque de adsorbente.	76
Fig. 61. Adsorción de Níquel a un flujo lento de 7 mL/ min.	77
Fig. 62. Adsorción de Níquel a un flujo de 15 mL/ min.	77
Fig. 63. Adsorción de Níquel a un flujo de 25 mL/ min.	79
Fig. 64. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 10 mm.	80
Fig. 65. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 15 mm.	80
Fig. 66. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 30 mm.	81
Fig. 67. Curva de estandarización para cromo a 357,9 nm.	82
Fig. 68. Efecto del flujo en la adsorción de cromo por proceso continuo.	84
Fig. 69. Efecto del diámetro en la adsorción de cromo por proceso continuo.	85
Fig. 70. Diagrama de flujo para la obtención del adsorbente natural.	88
Fig. 71. Adsorción con escama entera.	95
Fig. 72. Adsorción con escama parcialmente molida.	96
Fig. 73. Adsorción con escama totalmente molida.	96

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Fuentes industriales que generan vertidos acuosos con contaminantes metálicos.	14
Cuadro 2. Resultados del análisis de las escamas.	18
Cuadro 3. Contenido de cenizas en base seca	20
Cuadro 4. Tamizado del adsorbente según estándares US	24
Cuadro 5. Evaluación del tiempo de adsorción de mercurio a un mismo valor de pH de 4,98	34
Cuadro 6. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes valores de pH.	37
Cuadro 7. Proporción adsorbida de mercurio a diferentes valores de pH.	37
Cuadro 8. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes concentraciones de solución, a un pH de 6,05 con una dosis de 0,5 gramos de adsorbente.	39
Cuadro 9. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes dosis de adsorbente, para un pH de 6,05 y un tiempo de adsorción de 3 minutos.	42
Cuadro 10. Valores de absorbancia de soluciones de plomo patrón.	45
Cuadro 11. Adsorción de plomo a diferentes tiempos, a pH de 3,35 y con una dosis de adsorbente de 0,5 gramos.	47
Cuadro 12. Adsorción de plomo a diferentes valores de pH	48
Cuadro 13. Proporción de adsorción de plomo a diferentes valores de pH	49
Cuadro 14. Adsorción de plomo a diferentes concentraciones de soluciones.	51
Cuadro 15. Adsorción de plomo a diferentes dosis de adsorbente un pH de 2,87.	53
Cuadro 16. Proporción de absorción de plomo a pH de 2,87 y a diferentes dosis.	53
Cuadro 17. Evaluación de adsorción de níquel a pH de 6,28 con 0,5 gramos de adsorbente y a diferentes tiempos de adsorción.	56

Cuadro 18. Evaluación de la adsorción de níquel a diferentes pH, con 0,5 gramos de adsorbente.	59
Cuadro 19. Efecto de la concentración de solución de níquel a un pH de 5,06 para un tiempo de 2 minutos de adsorción y 0,5 g de dosis de adsorbente.	60
Cuadro 20. Proporciones de adsorción de níquel a pH de 5,06 para 2 minutos y 0,5 gramos de adsorbente; para diferentes concentraciones iniciales de solución.	60
Cuadro 21. Evaluación de la adsorción de níquel para diferentes dosis de adsorbente a pH de 6,28	63
Cuadro 22. Valores de absorbancia de soluciones de cromo patrón.	65
Cuadro 23. Adsorción de cromo a pH de 5,65 a diferentes tiempos.	65
Cuadro 24. Determinación de niveles de pH que no presentan precipitación para muestras de 50 mL.	67
Cuadro 25. Adsorción de cromo (III) a diferentes valores de pH	68
Cuadro 26. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones un pH promedio de 6,0 para 0,1 g de adsorbente.	70
Cuadro 27. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones a un pH promedio de 5,5 para 0,1 g de adsorbente.	70
Cuadro 28. Adsorción de cromo a diferentes dosis de adsorbente a pH de 5,29	73
Cuadro 29. Absorbancia de soluciones estándar.	75
Cuadro 30. Adsorción de níquel a diferentes flujos.	78
Cuadro 31. Adsorción de níquel en columnas de diferentes diámetros	81
Cuadro 32. Absorbancia de soluciones de cromo estándar.	82
Cuadro 33. Adsorción de cromo a diferentes flujos a pH 5,2 para 0,1 gramos de adsorbente.	83
Cuadro 34. Adsorción de cromo para diferentes diámetros, para una dosis de 1,0 g, un pH de 5,2 y 7 mL / min de flujo.	85
Cuadro 35. Balance de masa para un kilogramo de escama de pescado.	86

Cuadro 36. Requerimientos de agua y tiempos de operación, para un kilogramo de escama de pescado.	87
Cuadro 37. Consumo de energía para procesar un kilo de escama bruta.	87
Cuadro 38. Estimado de costo total para el procesamiento de un kilogramo de escama bruta.	89
Cuadro 39. Resumen de costos estimados para el adsorbente natural.	89

RESUMEN

El objetivo es evaluar la capacidad de la escama de pescado como adsorbente de metales pesados tales como: mercurio, níquel, cromo y plomo presentes en el agua.

En una primera etapa se considera la preparación del adsorbente y la caracterización de la escama. El diseño experimental considera adsorción por lotes, desde varios niveles de concentración de metal (mercurio, plomo, níquel y cromo), de pH y para diferentes dosis de escama; los niveles de adsorción se miden en el tiempo de contacto entre el agua y la escama. Los análisis para determinación de níquel, cromo y plomo en el agua residual, son por lectura directa en espectrofotómetro de absorción atómica, para el mercurio emplea el método de la ditizona con lectura en espectrofotómetro ultravioleta visible. Adicionalmente se consideran evaluaciones en proceso continuo para el efecto flujo y diámetro de columna. Los resultados muestran que la mayor adsorción de mercurio es a pH 6,0, reduciendo en 80% de mercurio del contenido inicial (0,14 ppm) en 3 minutos, pasados los 20 minutos se llega a niveles no detectables. La mayor adsorción de plomo se da a pH 2,87 llegando a 66% de adsorción en 5 minutos y 74% de adsorción en 10 minutos (Contenido inicial 22 ppm). La mayor adsorción de níquel es a pH 5 llegando a 47% de adsorción en 2 minutos (contenido inicial 25,6 ppm). La adsorción de cromo a pH 5,6 consigue un 18% en 5 minutos, 34% en 13 minutos y 48% en 20 minutos. En todos estos casos la evaluación es con dosis 0,5 g de escama / 50mL de agua. Niveles de pH menores en cada caso permiten menor adsorción por la competencia con los H^+ , así mismo para tiempos de mayor contacto puede ocurrir desorción del metal. En el proceso continuo se logran niveles no detectables de cromo y níquel con las columnas de menor diámetro (10 mm) y con el menor flujo (7,2 mL/min) evaluados.

La preparación del adsorbente a partir de escamas de pescado es bastante sencilla y económica, ella incluye las etapas de lavado, secado y molienda. Su capacidad de adsorción permite, a determinadas condiciones reducir la presencia de cromo, níquel y mercurio hasta niveles no detectables.

INTRODUCCIÓN

La escama de pescado es otro recurso natural de material orgánico, constituye parte de la biomasa aprovechable y se le encuentra en abundancia en los desechos de la industria pesquera.

La escama generalmente está constituida por colágeno e hidroxapatita; siendo el primero una macromolécula que pertenece a los biopolímeros, los cuales han dado muestras de su capacidad de quelar algunos elementos metálicos; esta característica hace de la escama una fuente potencial de materia prima para la preparación de un adsorbente natural de metales pesados hasta niveles no detectables; permitiendo así el tratamiento de las aguas de desecho antes de su descarga a los diferentes cuerpos de agua exigido por las normas de control ambiental, las cuales establecen los límites máximos permisibles de los contaminantes que se puedan encontrar en dichas aguas residuales.

Para lograr alcanzar los niveles permitidos se han desarrollado distintos tratamientos. Estos métodos clásicos generalmente involucran reducción química catalizada por ácidos, precipitaciones en condiciones alcalinas, filtración, intercambio iónico, electrodeposición, sistemas de membranas, etc, los cuales tienen limitaciones como el de no lograr concentraciones por debajo de los límites máximos permisibles, o en todo caso son tratamientos tediosos y costosos, exceptuando algunos como los de filtración y precipitación química que son efectivas y de bajo costo (Schmuhl, R. 2001).

La escama de pescado ha sido motivo de diversos estudios tales como:

a) Remoción de sólidos vía coagulación en aguas de desecho de la industria pesquera (utilizando materiales tales como las escamas de pescado, solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, solución de FeCl_3 y quitosano) (Genovese y González 1998). Aquí un objetivo es la comparación de coagulantes inorgánicos tales como cloruro de hierro (III), sulfato de aluminio y coagulantes orgánicos como el quitosano y las escamas de pescado. Las evaluaciones se hacen por lotes, regulando el pH del agua de desecho problema con solución de ácido sulfúrico, agregando el coagulante y agitando el sistema por cerca de 40 minutos.

Para el FeCl_3 se encuentra la mayor remoción (cerca de 30 a 31 %) con pH 5,5 y empleando una dosis de 60 mg /L. El caso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ aunque no presenta un comportamiento definido alcanza el mayor valor de remoción a pH 7,2 y con dosis de 60 mg/L. Con quitosano se obtiene a pH 5,5 y 60 mg/L mientras que en el caso de las escamas de pescado se logra a pH de 7,2 y con dosis de 40 mg/L. Por tanto una de las conclusiones evidencia que las escamas de pescado pueden ser usadas como ayuda en la remoción de sólidos en aguas de desecho.

b) Coagulación de sólidos mediante la técnica de la flotación usando aire disuelto (DAF) en las aguas de desecho en 1995. Los mismos investigadores anteriores evaluaron el uso de escamas de pescado como un complemento, programando un diseño factorial para las variables de presión, dosis de coagulante y razón de reciclo. Se evalúa la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y la reducción en el contenido proteico.

La técnica consiste en colocar en un recipiente hermético la solución a tratar con la dosis de coagulante y someterla a elevada presión permitiendo la disolución de aire, se libera la solución a presión normal para que el aire en exceso se libere en pequeñas burbujas llevando consigo los sólidos.

Una de las conclusiones sostiene que las escamas de algunas especies de pescado pueden ser probablemente usadas como ayuda en la remoción de sólidos en lugar de coagulantes inorgánicos.

c) También se tiene referencia del estudio realizado para examinar concentraciones de metales en las escamas del pescado Grayling usando ablación con láser acoplada con espectroscopia de masa (LA-ICPMS) como instrumento de análisis, este trabajo fue realizado por Farrel, A. P., Hodaly, A. H. y Wang, S. en el año 2000.

Uno de los objetivos trata de encontrar relación entre las concentraciones de metal en la escama y las concentraciones de metal en el tejido muscular del pez. Entre otros resultados muestra que para el plomo y el mercurio las concentraciones en las escamas son mayores que en el músculo.

Se concluye que la ablación con láser acoplada con espectroscopia de masa es un método de análisis no letal prometedor.

d) En marzo 2004 Takeshi, N. y colaboradores reportan contenidos de colágeno en escamas de diferentes pescados. El procedimiento consistió en descalcificar las escamas, disgregarlas y preparar el colágeno mediante digestión con pepsina y los rendimientos alcanzados son de 50,9% para sardina, para besugo de mar rojo 37,5 % y en el caso de róbalo de mar japonés 41,0%. El estudio concluye que las escamas de pescado son una fuente alternativa de colágeno.

Es por ello que este estudio propone usar la escama de pescado como un adsorbente natural de contaminantes metálicos, dando valor agregado a las escamas de pescado y beneficiando a la industria pesquera reduciendo sus volúmenes de desechos.

El trabajo consiste principalmente de dos partes:

La primera parte describirá el tratamiento de la escama para adecuarla como adsorbente propiamente dicho: naturaleza, propiedades, caracterización y preparación del adsorbente natural.

La segunda parte evaluará la capacidad de adsorción del adsorbente obtenido variando los niveles de pH, tiempo de residencia, dosis de adsorbente y concentración de solución para proceso por lotes, considerando también el efecto del flujo y diámetro de columna en la adsorción para operación continua.

La evaluación de la capacidad de adsorción del adsorbente se realiza para los metales pesados plomo, mercurio, cromo y níquel.

CAPITULO I: LAS ESCAMAS DE PESCADO

1.1 Clasificación de las escamas

Las escamas son placas óseas pequeñas insertadas en la piel del pez, sobrepuestas unas con otras. Estas placas están compuestas de apatita deficiente en calcio y de materiales de tipo orgánico principalmente colágeno tipo I, cuya composición varía de acuerdo al tipo de pez del cual proviene. Según Takeshi, N. *et al* (2004) el contenido de colágeno es 50,9% para sardina, 37,5% para besugo de mar rojo y 41,0% para róbalo marino en base seca.

Las escamas presentan diferentes clasificaciones ya sea por su forma o por su estructura. De acuerdo a su **forma**, las escamas se subclasifican en cuatro grupos:

a) Placoides

Son aplanadas, se les llama dentículos dérmicos, poseen un disco basal con una espina proyectada hacia fuera de la piel; poseen una capa de vitrodentina material semejante al esmalte de los dientes y otra capa interna de dentina.

b) Rómbicas

Son en forma de diamante o rómbicas.

c) Cicloides

Tienen forma de disco delgado, liso y redondeado; su borde exterior no posee dientecillos. Generalmente se presentan en peces de aletas blandas.

d) Ctenoides

Tienen forma de disco, presentando el borde exterior con dientecillos. Generalmente se presentan en peces de aletas espinosas.

De acuerdo a su **estructura**, las escamas se subclasifican en dos subgrupos:

a) Placoides

Este tipo corresponde a una estructura plana, se presenta en tiburones y rayas.

b) No Placoides

Se subclasifican a su vez en: cosmoides, ganoides y óseas.

- Las escamas cosmoides son gruesas y fuertes, están constituidas por una capa externa de vitrodentina, una intermedia de cosmina y una capa más interna laminar de isopedina.
- Las escamas ganoides están constituidas por capas externas de ganoína, seguida de capa de cosmina y otra interna de isopedina.
- Las escamas óseas son delgadas y translúcidas, se presentan generalmente en peces óseos que poseen escamas de tipo cicloide y ctenoide. Presentan un foco o núcleo, la capa externa presenta marcas óseas alternando con depresiones tipo valles, la capa interna esta constituida de fibras entrecruzadas con tejido conectivo.

La figura 1 muestra algunos tipos de escamas según las dos clasificaciones.

1.2 Características físicas

Forma

Las escamas presentan formas circulares como las cicloides, ctenoides, óseas, etc. También se tienen formas de diamante o rómbicas como en las ganoides.

Tamaño

Las escamas, en general, presentan una enorme variedad de tamaños y forma. En efecto, existen escamas casi microscópicas, por lo general semi-adheridas; tal es el caso de algunas anguilas de agua dulce (*Anguillidae*), de algunas especies de trucha, etc. Por otro lado hay peces que se caracterizan por tener escamas sumamente grandes, como es el caso de la mayoría de los peces pertenecientes a las familias *Arapaimidae*, *Labridae*, *Pomacentridae* y *Sciaenidae*.

Para un mismo pez, el tamaño y aún la forma de la escama pueden variar en diversos grados, dependiendo esta variación de la zona del pez de donde se extrae la escama.

Para efectos de realizar lecturas de las marcas de las escamas, especialmente cuando se efectúan estudios sobre la edad y crecimiento de las poblaciones

íticas, resulta imprescindible extraer la muestra de escamas de una determinada zona, por lo general de la zona post-pectoral.

Estructura de la escama ósea

En una escama se pueden encontrar diferentes zonas según se muestra en figura 2:

Circuli

Bordes o crestas concéntricas que se forman desde el centro hacia la periferia debido a deposición de capas de minerales, sobre la cara externa de la escama. La parte interna de la escama permanece lisa.

Annuli

Son similares a los circuli, pero son capas más delgadas y más juntas. Las deposiciones de minerales son irregulares debido a cambios climatológicos, ambientales o biológicos. Generalmente se les considera como marcas invernales y se les usa para determinar la edad del pez.

Radii

Son similares a grietas o resquebrajaduras que surcan las escamas en forma radial, es decir de la periferia hacia el fucus. Estos radii son más frecuentes en las escamas óseas de tipo ctenoide.

Dientecillos o cteni

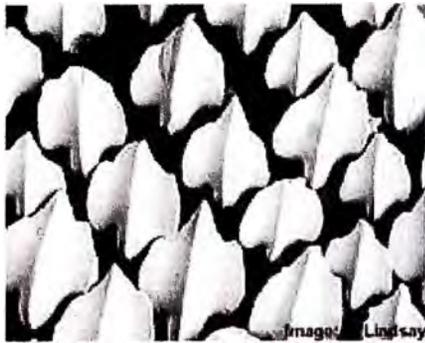
Es el nombre con que se designa a ciertos dientecillos muy finos que se hallan implantados en el sector externo de las escamas óseas ctenoides. Estos dientecillos pueden variar mucho en tamaño y número.

Partes de la escama

Las escamas óseas presentan diferentes partes tales como:

Zona anterior

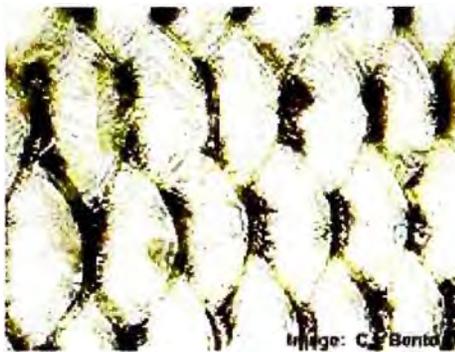
Es la zona de la escama que permanece encerrada, en la dermis del pez y como consecuencia de ello recibe, en forma casi exclusiva, en la mayoría de los peces, la deposición de las capas minerales (“circuli”) en forma regular y homogénea, por lo cual este sector adquiere validez plena en la determinación de la edad y crecimiento.



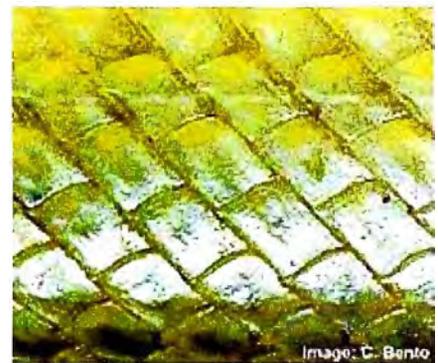
(a)



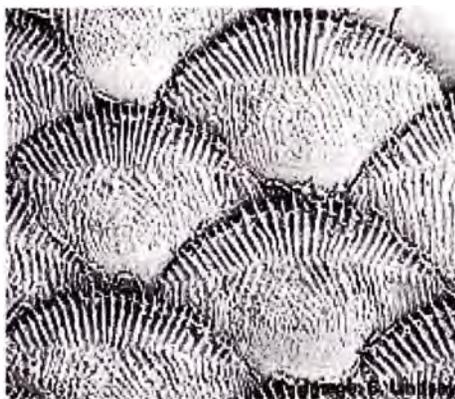
(b)



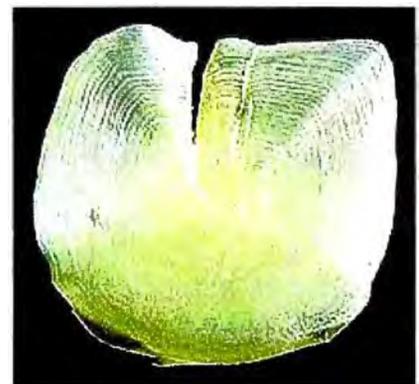
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 1 Algunos tipos de escamas: a) Placoide b) Cosmoide
c) Cicloide d) Ganoide e) Ctenoide f) Ósea

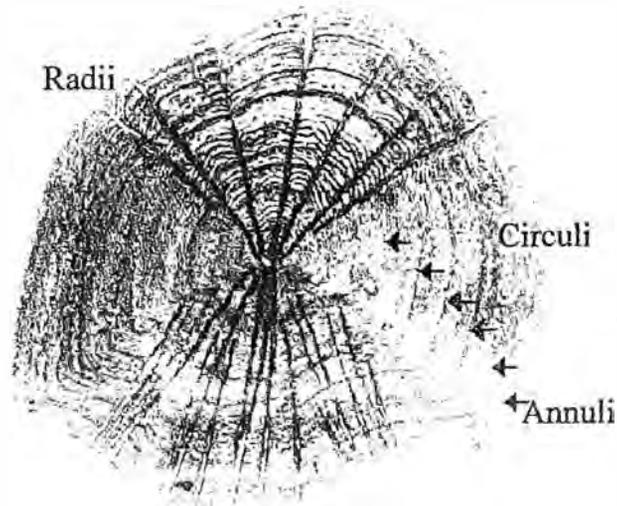


Fig. 2 Características físicas de las escamas.

Zona posterior

Es la zona que corresponde a la parte libre o expuesta de la escama y por lo tanto queda recubierta por la epidermis que arrastra ésta en su crecimiento y salida hacia fuera.

Superficie exterior

Es la superficie que queda hacia el exterior del cuerpo del pez.

Superficie interior

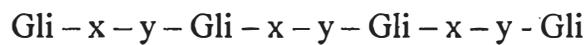
Es la superficie que está orientada hacia el interior del pez o sea hacia adentro. Generalmente es una superficie lisa.

1.3 Composición química

Las escamas de pescado están compuestas de fosfato cálcico (hidroxiapatita) y material orgánico proteico principalmente colágeno tipo I. La escama tiene una estructura enchapada de forma ortogonal, de láminas estratificadas en la capa interna; las fibras de colágeno están coalineadas dentro de cada hoja, las cuales rotan alternadamente con un ángulo de 90° . Dicha estructura está formada por la interacción entre las sustancias al exterior de las células. Los carbonos axiales de los cristales de apatita están alineados a lo largo de las fibras de colágeno.

En general el colágeno contiene tres cadenas polipeptídicas, cada una de las cuales tiene una secuencia de aminoácidos enlazados formando así la proteína fibrosa. El colágeno tipo I tiene dos cadenas idénticas denominadas $\alpha 1(I)$ y la tercera cadena no idéntica $\alpha 2(I)$.

La composición química de las cadenas de polipéptidos que constituyen el colágeno muestra una distribución regular de secuencia de aminoácidos que se simboliza



Donde: Gli representa al aminoácido glicina.

x, y representan aminoácidos diferentes a la glicina.

Es decir en dicha secuencia se encuentra que de cada tres aminoácidos, uno de ellos es la glicina el aminoácido más simple, después se encuentran dos aminoácidos cualesquiera y éstos a su vez se encuentran seguidos por la glicina otra vez. Con mucha frecuencia se encuentra en lugar de x un aminoácido específico prolina y en el lugar de y otro aminoácido el 4-hidroxiprolina.

La prolina y la hidroxiprolina constituyen aproximadamente 22 % de los aminoácidos del colágeno.

Otros aminoácidos presentes en el colágeno son lisina e hidroxilisina, cuyas estructuras presentan un grupo amino adicional que les permite estar disponibles para el enlace con otras especies químicas. Los electrones del nitrógeno pueden establecer dichos enlaces por intercambio de hidrógenos o por enlaces dativos.

Estas especies químicas son las responsables de las características del colágeno de adsorber iones metálicos.

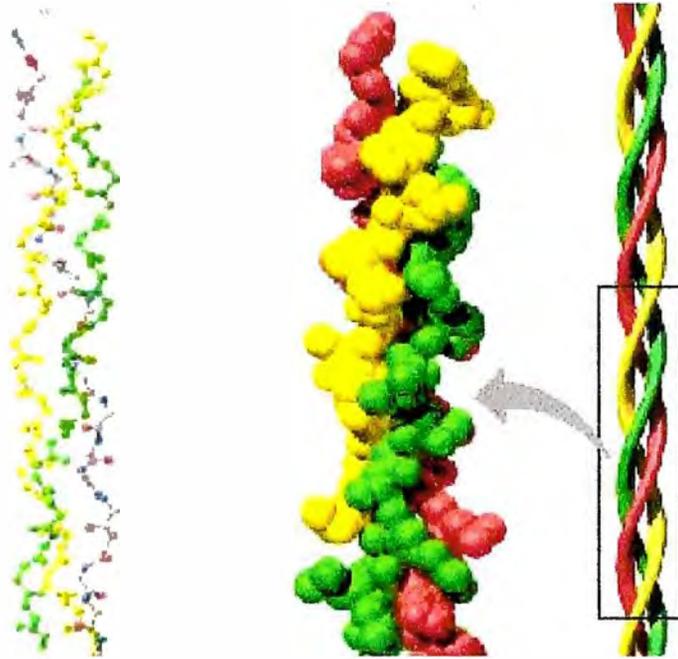


Fig. 3 Diferentes representaciones de la estructura del colágeno.

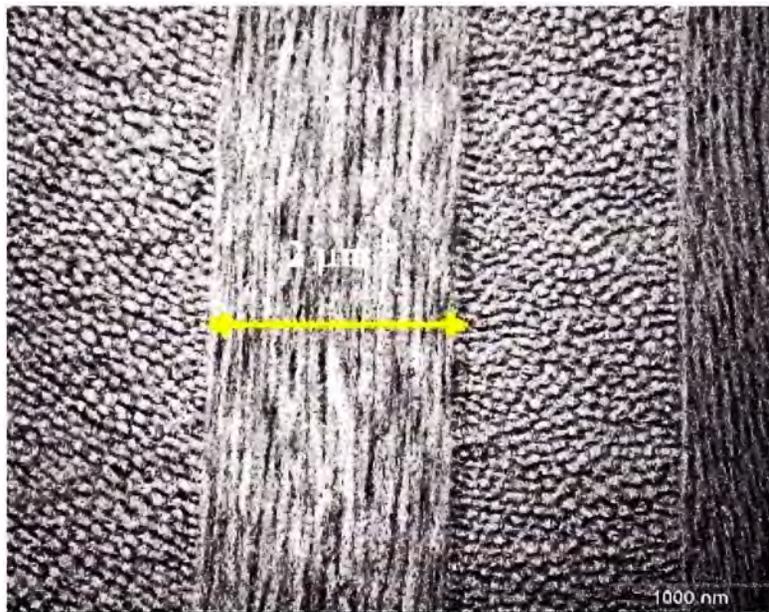
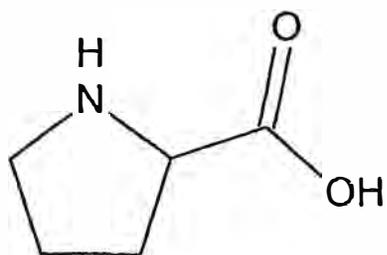
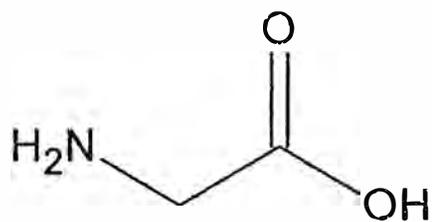


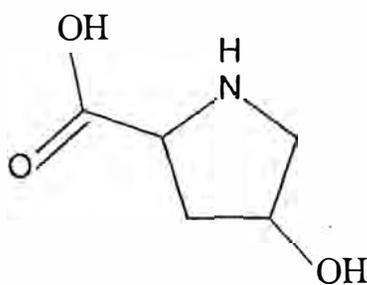
Fig. 4 Estructura interna de la escama.



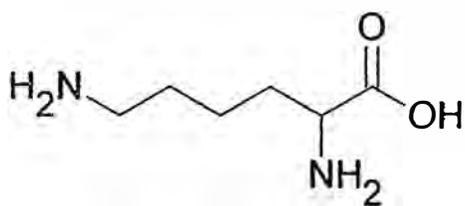
Prolina (Pro)



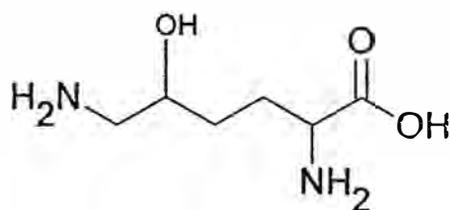
Glicina (Gli)



Hidroxirolina



Lisina (Lys)



Hidroxislisina

Fig. 5 Estructuras de los principales aminoácidos del colágeno.

CAPITULO II: CONTAMINACION DEL AGUA POR METALES PESADOS

2.1 Metales contaminantes

En las diversas fuentes de efluentes hay presencia de metales cuyas concentraciones están por debajo de los 50 ppm, usualmente las técnicas de eliminación no logran disminuir éstas concentraciones hasta 0 ppm por lo que su presencia persiste indefinidamente y el mayor problema es que presentan bioconcentración. Los metales pesados están presentes en las aguas residuales de la mayoría de industrias así como en las de actividades mineras. Estos vertidos en muchos casos no pasan por un tratamiento de eliminación de contaminantes, solo son descargados en los ríos, mares o lagos.

De los diferentes metales pesados más relevantes que contribuyen a la contaminación se revisan el mercurio, el plomo, el níquel y el cromo.

2.1.1 Mercurio

El mercurio es el único metal que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente. Es de elevada densidad (13,6 g/mL) con gran tensión superficial que le permite dividirse en gotas sobre superficies planas y no moja las superficies. A temperatura ambiente conduce mal la corriente eléctrica, pero es excelente conductor a elevadas temperaturas (en fase vapor). Se disuelve en ácido nítrico diluido o concentrado, también en ácido sulfúrico concentrado y caliente.

Presenta estados de oxidación (I) y (II) en compuestos mercuriosos y mercúricos. El estado de oxidación (I) es sólo aparente ya que en realidad es un dímero formado por iones Hg (II) unidos por enlace covalente $^+Hg - Hg^+$.

El mercurio es usado en una gran variedad de procesos industriales, siendo su mayor aplicación en la producción electrolítica del cloro y el

hidróxido de sodio. Forma amalgamas con otros metales excepto con hierro, debido a ello se le comercializa en frascos de hierro. Forma amalgamas con metales preciosos y en odontología se usa amalgama con cadmio. Se le usa en fabricación de instrumentos de física, se le agrega como componente en metales antifricción, se le emplea en la metalurgia del oro y de la plata, en fabricación de espejos, de lámparas de luz ultravioleta, y en tubos fluorescentes. Sus sales tienen aplicaciones farmacéuticas. El fulminato de mercurio $[\text{Hg}(\text{CNO})_2]$ se usa como detonante y el HgO en pinturas submarinas.

El mercurio y sus compuestos entran al medio ambiente a través de los efluentes de los procesos industriales y agrícolas. Por medio de procesos biológicos (bacterias anaerobias en los lodos) que se producen en el agua, el mercurio metálico y el inorgánico se convierten en mercurio metilado $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ y en ión metilo de mercurio HgCH_3^+ ; incorporándose a los alimentos a través de los abastecimientos de agua, estos compuestos metilados son absorbidos por los tejidos de organismos vivos y pueden permanecer durante largos periodos en ellos. A medida que un animal se come a otro, el mercurio se incorpora a la cadena alimenticia produciéndose una concentración biológica, en consecuencia los animales de la parte superior de la cadena alimenticia tendrán cantidades mayores de lo normal. El contenido excesivo de mercurio en el sistema humano puede producir envenenamiento por mercurio que puede ser fatal o causar daños permanentes en el cerebro, los síntomas de un envenenamiento agudo son pérdidas del apetito, insensibilidad en las extremidades, sabor metálico, diarrea, problemas de visión, problemas en el habla y el oído, así como inestabilidad mental.

En 1967 se reportó en la Bahía de Minamata, región costera de Japón, el envenenamiento de 111 personas y la muerte de otras 45. Las personas afectadas sentían debilidad en los músculos, les afectaba la visión, presentaban retraso mental, en ocasiones parálisis. Al

investigarse las causas se determina que las aguas de la Bahía recibían los desechos de las industrias con contenidos de mercurio como el metilmercurio $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$, se encuentra hasta 2000 ppm de mercurio en los sedimentos y de 1,6 a 3,6 ppb en las aguas.

2.1.2 Plomo

El plomo es un metal de color azulado con brillo metálico. Expuesto al aire se torna gris por cubrirse con una capa de óxido. Es dúctil, maleable y denso (11,35 g / mL). Se funde a 327°C y sus vapores son muy tóxicos. Presenta estados de oxidación (II) y (IV) en compuestos denominados plumbosos y plúmbicos respectivamente.

Este metal se emplea en baterías, acumuladores, elaboración de compuestos de alquilo de plomo y fabricación de ácido sulfúrico. Se le usa en aleaciones: metal de soldaduras, metal antifricción, tipos de imprenta, litografía, perdigones, aleaciones fusibles y plomo para proyectiles.

El plomo ingresa al ambiente por medio de los vertidos de las actividades mineras e industriales que no han sido previamente tratadas, contaminando así las fuentes de agua naturales. El plomo es un veneno acumulativo que se incorpora al organismo conforme se inhala del aire o se ingiere con los alimentos y el agua; la mayor parte del plomo que permanece en el cuerpo se localiza en los huesos pues es químicamente semejante al calcio, de ahí puede penetrar en los fluidos del cuerpo durante una enfermedad. El principal efecto tóxico del plomo es que interfiere con la producción de glóbulos rojos, los síntomas de envenenamiento ligero son: pérdida de apetito, fatiga, dolores de cabeza y anemia, y en casos más graves puede originar daños permanentes en el cerebro. El plomo provoca el saturnismo, enfermedad que provoca trastornos nerviosos, digestivos y renales.

El plomo tiene efectos tóxicos para las plantas, el plancton y organismos acuáticos.

La Organización Mundial de la Salud recomienda no superar niveles de plomo de 30 mg/ 100 mL en la sangre de niños y en el caso de adultos no superar niveles de plomo de 40 mg/ 100 mL.

2.1.3 Cromo

El cromo es un metal de color blanco, brillante, quebradizo y duro. Al estado muy puro es dúctil, no es duro ni quebradizo, lo que hace suponer que pequeñas impurezas de óxidos, carburo o nitruro generalmente están presentes.

Es muy resistente a la acción de agentes atmosféricos lo que se explica debido a que presenta pasivación es decir se le forma una capa de óxido bastante estable. Su resistencia a los agentes físicos y químicos se aprovecha en la fabricación de aceros especiales, de recipientes para productos químicos corrosivos, etc. Los estados de oxidación más frecuentes que presenta son (II), (III) y (VI) en compuestos cromosos, crómicos y cromatos.

En la industria se le emplea en la fabricación de aceros inoxidables (combinado con otros metales como el níquel), en aleaciones para electrodos, en resistencias eléctricas. También se le utiliza como pigmento verde (Cr_2O_3), amarillo (cromato de plomo y bario), en baños de cromado, en tintorería como mordiente, en el curtimiento de cueros, en decoraciones cerámicas, en fabricaciones diversas: negro de anilina, explosivos, etc.

El cromo entra al medio ambiente a través de los vertidos de las industrias de recubrimientos y de curtiembres. El cromo (VI) es una especie altamente tóxica y está considerado por la Organización Mundial de la Salud como un potencial producto cancerígeno, pues en contacto directo con la piel se absorbe y se transforma, a través de diferentes procesos biológicos en cromo trivalente que al unirse a proteínas específicas del cuerpo humano forma el antígeno causante de la dermatitis. El cromo trivalente produce menos problemas de

dermatitis debido a su escasa solubilidad y capacidad de penetración en la piel, la especie hexavalente es más perjudicial debido a su mayor solubilidad y poder de penetración.

2.1.4 Níquel

El níquel es un metal blanco con ligero matiz amarillo, es dúctil, maleable, muy tenaz y ligeramente ferromagnético. Se funde a 1454 °C. Es resistente a los ácidos de ahí su aplicación en crisoles de níquel. Generalmente presenta el grado de oxidación (II) en compuestos cuyas sales solubles dan coloración verde por el ión Ni^{2+} .

El níquel no se oxida al aire húmedo por lo que se le emplea como recubriente en galvanoplastia, finamente dividido absorbe hidrógeno por lo que se le usa como catalizador en los procesos de hidrogenación; también se le emplea en fabricación de utensilios de laboratorio (crisoles, pinzas, navecillas), de cirugía, de placas para acumuladores, de electrodos de tubos electrónicos, etc. Se le emplea en aleaciones con diferentes metales. Sus sales se emplean en baños niquelados, sus fosfatos en pinturas al óleo, etc.

El níquel entra al medio ambiente a través de los vertidos de las actividades mineras y de las industrias de recubrimiento. La vía de envenenamiento para el ser humano es por inhalación, produciendo gingivitis, estomatitis, sarna del níquel, dermatitis, carcinoma de senos nasales y pulmones después de una exposición crónica.

2.2 Fuentes de contaminación.

La contaminación industrial de aguas por metales pesados tiene una gran variedad de fuentes las cuales se presentan resumidas en el cuadro 1.

Cuadro 1. Fuentes industriales que generan vertidos acuosos con contaminantes metálicos.

Especies metálicas			
Mercurio	Plomo	Níquel	Cromo
Minería	Minería	Minería	Cromado
Refinería del cinabrio	Fundición	Acumuladores —	Curtido de cueros
Recuperación del oro	Laminación	- alcalinos	Explosivos
Productos farmacéuticos	Pigmentos	Recubrimientos	Conservación de -
Instrumentos científicos	Moldeo	electroquímicos	- la madera
Detonadores	Insecticidas	Catálisis	Baterías
Fungicidas	Baterías	Aleaciones	Fotografía
Insecticidas	Metalización		Aleaciones de acero
Catálisis	Soldadura		Refractarios
Pinturas	Aleación		Pigmentos y tintes
Baterías			Pinturas
			Soldadura
			Anodizado
			Antioxidantes

2.3 Métodos aplicados en la eliminación.

La depuración de las aguas comprende un tratamiento primario que consiste en la eliminación de sólidos en suspensión, seguido de un tratamiento biológico y un tratamiento terciario donde se eliminan contaminantes que no han sido separados en las etapas anteriores, como los metales pesados que aún en muy baja concentración son altamente tóxicos.

2.3.1 Tratamientos clásicos

Entre los tratamientos clásicos para eliminación de metales se tienen: Metodología de coagulación-floculación que se basa en el aumento del tamaño de las partículas y permitir de esta manera su posterior sedimentación.

Precipitación química usando lechada de cal, hidróxido sódico u otro agente que eleva el pH del vertido permitiendo que los metales presentes en ella sean insolubles y como consecuencia precipiten.

Oxidación-reducción usa agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, ozono, cloro, permanganato potásico, o reductores como el sulfito sódico.

Reducción electrolítica que provoca la deposición en un electrodo del contaminante, mayormente se usa para recuperar elementos valiosos como la plata y el cobre.

Osmosis inversa usa membranas semipermeables que retienen los contaminantes disueltos de las aguas que pasan a través de ellas.

Intercambio iónico donde las resinas de intercambio separan los cationes o aniones de una solución intercambiándolas por iones sodio o hidrógeno si es un intercambiador catiónico, o por iones oxhidrilo si es un intercambiador aniónico, pero éstas últimas no pueden aplicarse cuando el agua contiene partículas en suspensión.

El tratamiento común para remover cromo (VI) es por reducción química catalizada a cromo (III) mediante ácidos, seguida de alcalinización para precipitarlos como hidróxido.

2.3.2 Bioadsorción

Nuevas investigaciones han determinado que las biomasas muertas existentes en la naturaleza tienen capacidad para acumular metales por procesos de bioadsorción, ya que poseen biopolímeros con diferentes grupos funcionales con afinidad para quelar metales presentes en las aguas. En la bioadsorción pueden intervenir simultáneamente diferentes tipos de procesos fisicoquímicos como intercambio iónico, formación de complejos de coordinación, adsorción física, procesos de microprecipitación.

Entre estos biopolímeros se pueden citar la celulosa de los vegetales, los alginatos de las algas, la queratina en cabellos y uñas, el quitosano

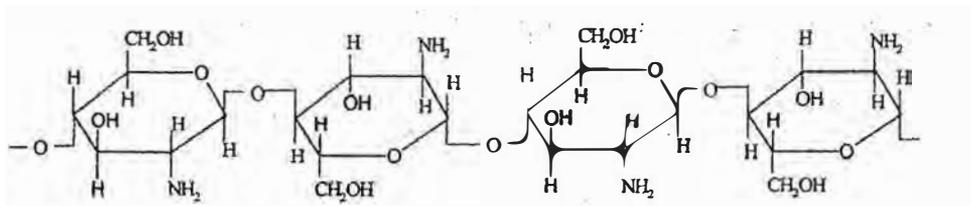


Fig. 6 Estructura del quitosano.

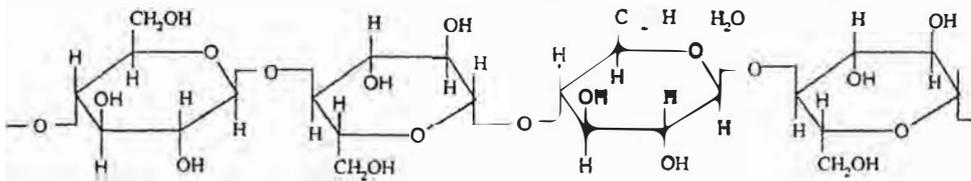


Fig. 7 Estructura de la celulosa

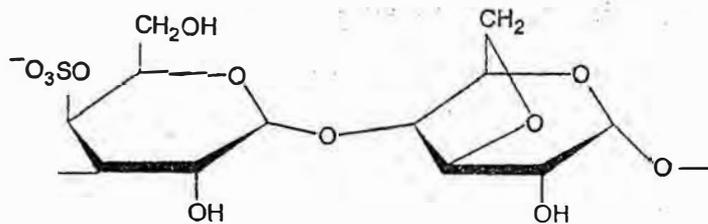


Fig. 8 Estructura de la carragenina tipo kappa.

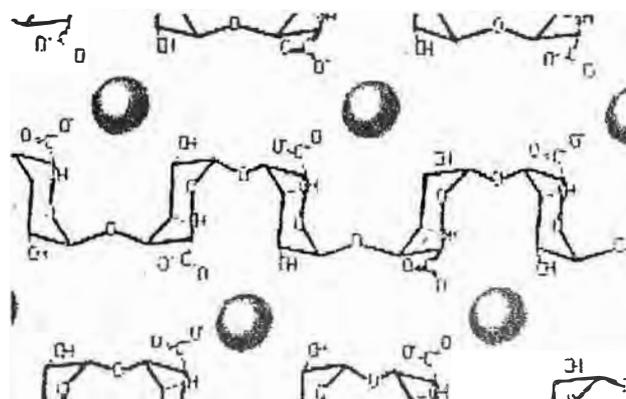


Fig. 9 Estructura de alginatos.

presente en los exoesqueletos y el colágeno en tejido óseo, entre otros.

Los grupos ionizables de unión catiónica en los biopolímeros, son carboxilo, fosfato y sulfato orgánicos. El intercambio de cationes metálicos se lleva a cabo por compuestos basados en nitrógeno como las proteínas, grupos amino, imidazol y guanadina. La formación de complejos entre el biopolímero y el metal implica la presencia de uno o varios átomos que tienen pares de electrones no enlazantes, tales como los átomos neutros trivalentes de nitrógeno, los átomos neutros divalentes de oxígeno y los de azufre.

CAPITULO III: CARACTERIZACION DE LA ESCAMA DE PESCADO

3.1 Tratamiento inicial

Las escamas utilizadas para la evaluación corresponden a la corvina (*Argyrosomus regius*), se seleccionan aquellas escamas con un tamaño aproximado de un centímetro de diámetro, lo que permite su manejo práctico. Se adquieren en un supermercado que asegura el suministro constante para la evaluación. Las escamas de pescado recién adquiridas se seleccionan para eliminar las defectuosas, coloreadas, irregulares, etc. Las escamas seleccionadas se lavan con agua potable para eliminar materiales extraños tales como tierra, piedrecillas, restos de piel y de pulpa, residuos de sangre, etc.; se enjuagan con agua destilada y se les somete a un secado parcial a 42,0 °C aproximadamente.

Para efectos del análisis de metales en el equipo de absorción atómica, las escamas se lavan con tres porciones de agua destilada caliente (60°C) para eliminar los solubles.

3.2 Resultados de la caracterización de las escamas

Se realizan análisis de humedad, cenizas, contenido de calcio, magnesio y nitrógeno, cuyos resultados se muestran en el cuadro 2.

Cuadro 2. Resultados del análisis de las escamas.

Análisis	Base Húmeda (%)	Base Seca (%)
Humedad	39,60	----
Cenizas	28,9	44,78
Calcio	6,7	10,9
Magnesio	6,0	10,0
Nitrógeno	7,7	11,7

3.3 Humedad

El contenido de humedad es 39,60 %, se obtiene de la evaluación de los datos de ensayos realizados por triplicado y se muestran en la figura 10 y el cuadro 3.

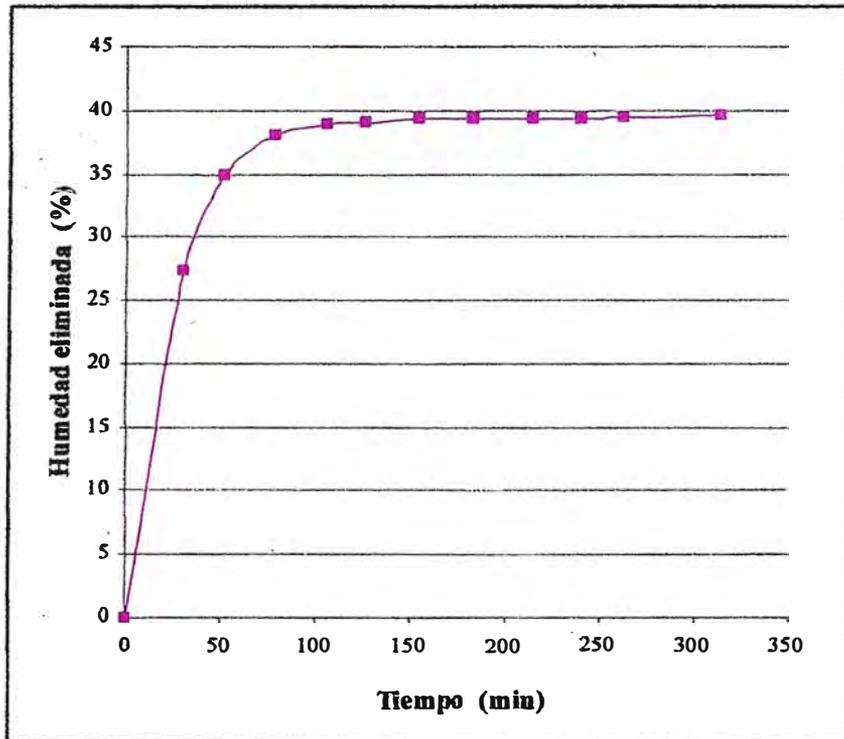


Fig. 10 Ensayo de pérdida de humedad en función del tiempo.

Las pruebas se realizan para muestras de aproximadamente dos gramos, se colocan varias muestras cuyos pesos se registran desde un tiempo inicial y cada 20 minutos aproximadamente hasta por cerca de cinco horas. Se determina a 100°C. La humedad a eliminar corresponde al agua libre, la cual está débilmente unida a la escama por lo cual puede eliminarse fácilmente. Esta agua funciona como solvente en reacciones y contribuye al deterioro de la estructura de la escama. El registro de la pérdida de peso en el tiempo se realiza hasta obtener pesos aproximadamente constantes. El contenido de humedad se calcula usando la siguiente expresión.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(W_0 - W_f)}{W_0} * 100 \quad (1)$$

Cuadro 3. Determinación de la pérdida de humedad

Tiempo (min)	Peso de escama (g)	Humedad (%)
0	2.005	0.0000
31	1.4562	27.3716
52	1.3054	34.8928
79	1.2419	38.0599
106	1.2259	38.8579
127	1.2224	39.0324
155	1.2169	39.3067
184	1.2149	39.4065
215	1.2147	39.4165
241	1.2144	39.4314
263	1.2115	39.5761
314	1.2109	39.6060

3.4 Cenizas

El análisis del contenido de ceniza resulta 28,9 %, se obtiene aplicando el método AOAC 18.025 modificado, en el cual la muestra colocada en un crisol se calcina a 525°C durante dos horas, luego se disuelven los residuos con agua caliente (60°C). Se filtra la solución obtenida con papel de filtro sin cenizas N°42, se coloca tanto la solución filtrada como el papel de filtro con los sólidos filtrados en el crisol de trabajo. Nuevamente se lleva el crisol a un segundo calentamiento a 525°C por dos horas. La ceniza resulta de color blanca. El contenido de ceniza se calcula usando la siguiente expresión.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{(W_0 - W_f)}{W_0} * 100 \quad (2)$$

La determinación de cenizas se realiza para muestras entre 0,1 y 0,7 gramos de escamas, considerando los ensayos para base seca y base húmeda. Las muestras al salir del primer calentamiento a 525°C presentan residuos en algunas zonas de coloración celeste y en otras de color blanco. Esto determina la modificación del método aumentando la temperatura a 700°C en el segundo calentamiento para asegurar un residuo de color blanco.

3.5. Calcio

El contenido de calcio se determina midiendo la dureza cálcica.

Los alcalinotérreos en agua forman un complejo tipo quelato con el EDTA, y la desaparición de los elementos libres se manifiesta por el viraje de un indicador. En medio convenientemente amortiguado se evita la precipitación del magnesio. La dureza se calcula como el volumen gastado de EDTA por el factor de corrección de la solución EDTA y se expresa en ppm.

3.6. Magnesio

Se considera como la diferencia de la dureza total y la dureza cálcica.

Para determinar la dureza total se toman 50 mL de muestra, se amortigua, se pone indicador de negro de eriocromo y se agrega el EDTA hasta viraje al color azul pálido.

$$\text{Dureza Total} = \text{Vol. EDTA} * F_{\text{EDTA}} \quad (4)$$

3.7. Nitrógeno

Se aplica el método de micro Kjeldhal, el cual consiste en destruir la materia orgánica, calentando la muestra con H₂SO₄ concentrado y un catalizador (CuSO₄). Todo el carbono se oxida a CO₂ y el nitrógeno se convierte en (NH₄)₂SO₄. Después se alcaliniza y se destila, recogiendo el NH₃ sobre ácido. La valoración del ácido consumido por el NH₃ permite calcular el contenido de nitrógeno de la muestra.

Aproximadamente 0,0100 gramos de escamas limpias y secas; 0,5 gramos de Na₂SO₄; 0,05 gramos de CuSO₄.5H₂O y 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado se digestan según:

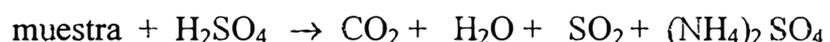




Fig. 11 Equipo micro Kjeldhal, destilación y recolección de amoníaco.

Después se alcaliniza con 10,0 mL de NaOH (10N) y se destila, recogándose el NH₃ liberado sobre 10,0 mL ácido sulfúrico de concentración 0,0142 N con indicador rojo de alizarina.



La solución de ácido sulfúrico de preferencia no debe virar de color y se recoge aproximadamente 30 mL de destilado. La valoración del ácido consumido por el NH₃ permite calcular el nitrógeno de la muestra.

Se titula con solución de NaOH de concentración 0,01428 N

Se hacen determinaciones en blanco para corregir cualquier impureza en los reactivos. El contenido de nitrógeno de la muestra se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ N} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} N_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}) P}{f W_m} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

V_{NaOH} = mL de NaOH gastados en la titulación.

N = normalidad de la solución de NaOH (0,02 N).

P = equivalente del nitrógeno (14).

W_m = gramos de muestra

f = factor de corrección

La digestión comienza con calentamiento suave y se aumenta gradualmente la temperatura hasta lograr la ebullición. Se observa liberación de vapores blancos y presencia de sólidos negros, pero al término de la digestión la solución se aclara y presenta una coloración celeste. En la destilación el cambio de pH por acción de solución de NaOH se manifiesta con un cambio de coloración a un marrón oscuro, el gas NH_3 liberado hace que la salida del condensador presente gotas condensadas de color guinda. La solución de H_2SO_4 de recepción del gas NH_3 no cambia su color amarillo. Se analizan muestras de aproximadamente 0,01 gramos, esto permite que el contenido de gas amoníaco NH_3 liberado no supere en equivalentes a la solución de ácido sulfúrico receptora. Esto permite que la titulación de dicha solución de ácido sulfúrico presente viraje al color guinda.

CAPITULO IV: EVALUACIÓN DE ADSORCION DE IONES DE METALES PESADOS

4.1 Preparación del adsorbente.

Las escamas de pescado limpias y secas se reducen de tamaño para aumentar el área de contacto entre la solución y la escama. Esta reducción consiste en cortar las escamas en partículas de aproximadamente 5 mm de ancho por el largo de la escama, seguida de una molienda hasta conseguir niveles menores a 297 μm de tamaño de partícula. En la molienda se hace necesario pasar hasta tres veces la escama por el molino ya que por ser delgadas y duras se deslizan fácilmente por entre las cuchillas del molino sin ser afectadas. En la determinación del tamaño de partícula se emplean tamices ASTM N° 50, 70 y 80. De esta manera se obtiene el adsorbente de escama de pescado a ser evaluado.

Cuadro 4. Tamizado del adsorbente según estándares US

Tamiz ASTM	Tamaño de abertura	Pasa	Queda
N°	(micrón)	(%)	(%)
50	297	80	20
70	210	40	60
80	177	20	80

4.2. Métodos de análisis de los metales.

El procedimiento de evaluación de los metales cromo, níquel y plomo incluye lecturas de absorbancia en el equipo de adsorción atómica, mientras que en el caso del mercurio se usa el equipo ultravioleta y visible para seguir método de la ditizona.

4.2.1 Determinación de mercurio por el método de la ditizona

Para la evaluación de mercurio se emplea este método de la ditizona que requiere lecturas de absorbancia, leídas en equipo Ultravioleta Shimadzu 1601. En esta metodología, los iones mercurio reaccionan con una solución de ditizona en cloroformo dando una coloración naranja. Los diferentes niveles de coloración se evalúan mediante la medida de absorbancia leída a 492nm.

El método incluye la determinación de una curva de calibración de la absorbancia versus la concentración de mercurio. Cada muestra problema se trata con ditizona, se mide el valor de su absorbancia y mediante la curva de calibración, se lee la concentración de mercurio.

La determinación del mercurio por el método de la ditizona consiste en una primera etapa de digestión de la muestra, la cual consiste en tratar la muestra con 1 mL de solución de KMnO_4 , y con 10 mL de solución de ácido sulfúrico concentrado, luego de agitar se somete a ebullición; la solución se oscurece conforme se calienta y aparece un sólido marrón fino que se adhiere a la pared del recipiente lo que indica el fin de la digestión.

Al cese de la ebullición se añaden 5 mL de solución de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y se deja enfriar por media hora. Luego de ello se añaden una o más gotas de solución de clorhidrato de hidroxilamina para eliminar el color rosa, decolorándose completamente la solución. Esta etapa es bastante lenta y se ayuda con una ligera agitación.

Una segunda etapa es la extracción líquido-líquido con 25 mL de la solución de ditizona patrón en una pera de separación de 1 L, la extracción se realiza un mínimo tres veces (verificando que la última fracción de ditizona tenga la misma intensidad de color que la solución original). Luego los tres extractos de ditizonato de mercurio se juntan y se lavan con 50 mL de solución de ácido sulfúrico 0,25N y se recoge dicho extracto en una pera de separación

de 250 mL. Nuevamente se agregan 50 mL de solución de ácido sulfúrico 0,25N y se adiciona 10 mL de solución de KBr, se agita vigorosamente para lograr pasar ditizonato de mercurio de la capa orgánica a la capa acuosa. Se descarga la capa de ditizona inferior. Se lava la capa acuosa remanente con una pequeña porción de solución de cloroformo, la que se descarta. Se agregan 20 mL de solución tampón fosfato-carbonato para continuar con la extracción del ditizonato de mercurio con 10 mL de solución de ditizona patrón. Se seca el extracto de ditizona con sulfato de sodio anhidro y se realiza la lectura de absorbancia a 492 nm. La figura 19 ilustra el diagrama de flujo de esta metodología.



Fig. 12. Molino usado para la reducción del tamaño de partícula de la escama.



Fig. 13. Escamas de pescado y el adsorbente natural obtenido a partir de ella.

4.2.2 Determinación de plomo, níquel y cromo por absorción atómica.

Para la evaluación de plomo, níquel y cromo se emplea el método de lecturas en equipo de Absorción Atómica Shimadzu AA-6701F, según los Estándar Methods Comité, 1985. El método emplea llama de aire-acetileno.

Se preparan soluciones patrón de plomo, níquel y cromo a concentraciones de 20 ppm. A partir de estas soluciones se preparan por dilución nuevas soluciones patrón de 5, 10 y 15 ppm de contenido del metal a trabajar.

Asimismo se preparan soluciones blanco, las cuales se obtienen siguiendo la metodología de los ensayos sin considerar la muestra y el adsorbente.



Fig. 14. Digestión de muestras de mercurio

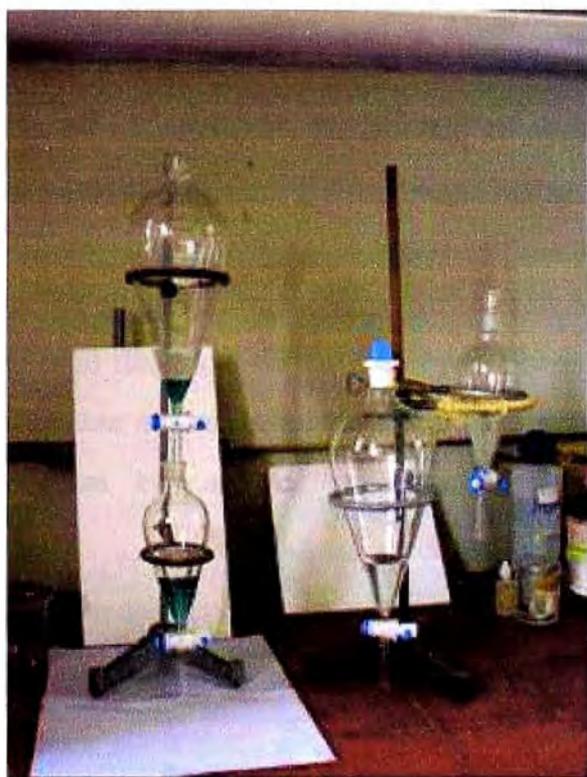


Fig. 15. Extracción líquido - líquido con ditizona.

Con las soluciones patrón y la solución blanco se hacen lecturas del contenido de metal, registrándose valores de absorbancia. Esta información permite la confección de curvas de calibración para cada metal a evaluar.

Las curvas de calibración son de tipo lineal y tienen valores de factores de correlación cercanos a la unidad.

Para las muestras resultantes de la evaluación se hacen lecturas de valores de absorbancia, los cuales llevados a la curva de calibración permite obtener sus contenidos de metal remanente.

4.3 Evaluación de la adsorción en proceso por lotes.

Se realizan ensayos para cada metal, evaluando por separado la concentración en el agua respecto al tiempo considerando las variables como pH, concentración inicial de solución y dosaje de adsorbente.

El método empleado consiste en preparar muestras de solución de concentración de metal a evaluar, se ajusta el pH de la solución empleando solución de ácido nítrico o de solución de hidróxido de sodio. Se ponen alícuotas de 50 mL de la solución así preparada en contacto con la dosis de adsorbente a evaluar, se agita por 10 segundos y se deja reposar por el tiempo de residencia programado. Terminado el tiempo se decanta la solución, se centrifuga para evitar posibles residuos de escama.

Se hace la determinación de metal remanente según el método descrito.

La figura 16 muestra el diagrama de flujo de operaciones para el caso de efluentes con contaminante mercurio, mientras que la figura 17 muestra el diagrama de flujo para el caso de cromo, níquel o plomo como contaminantes.

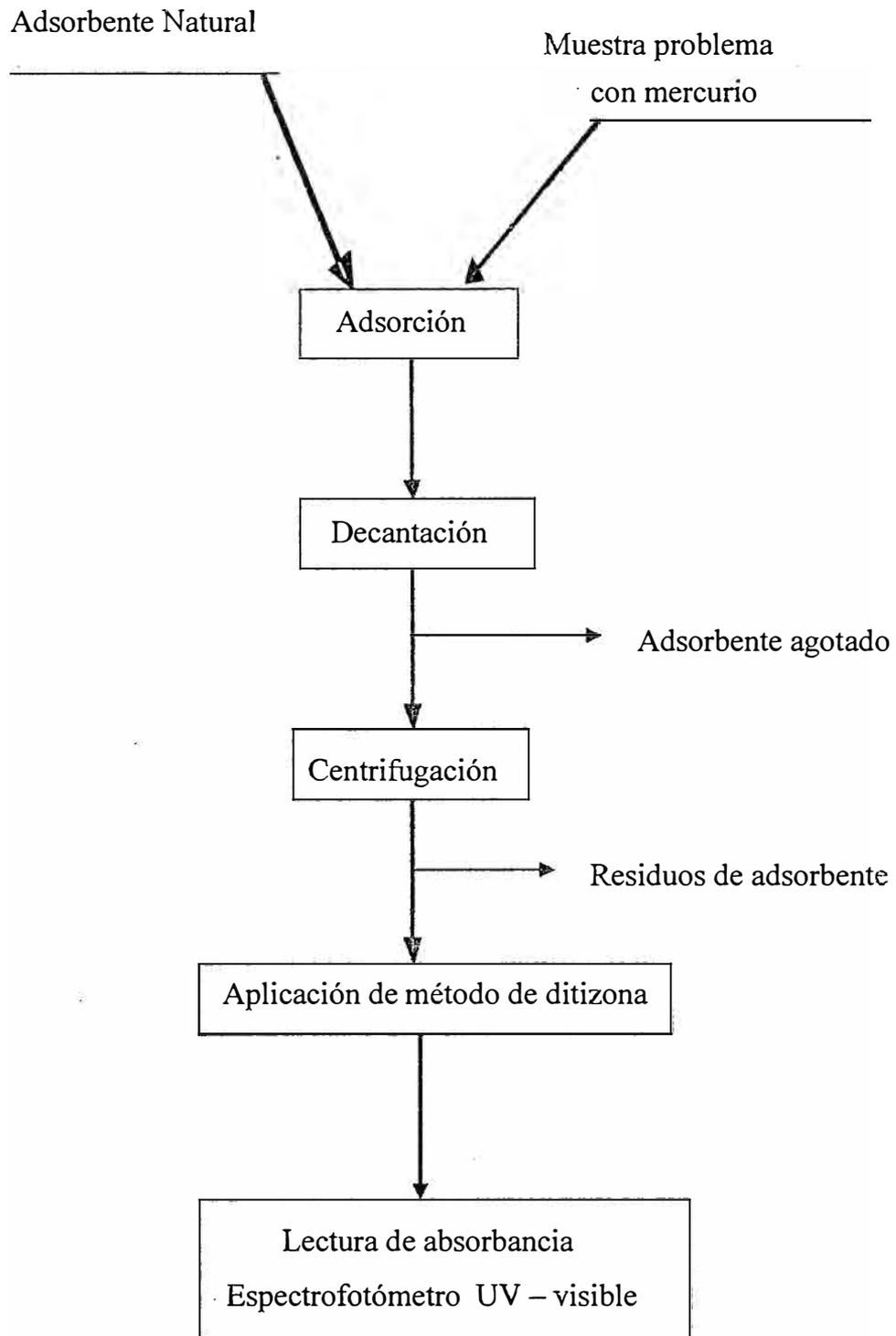


Fig. 16. Diagrama de flujo para evaluación de adsorción de mercurio.

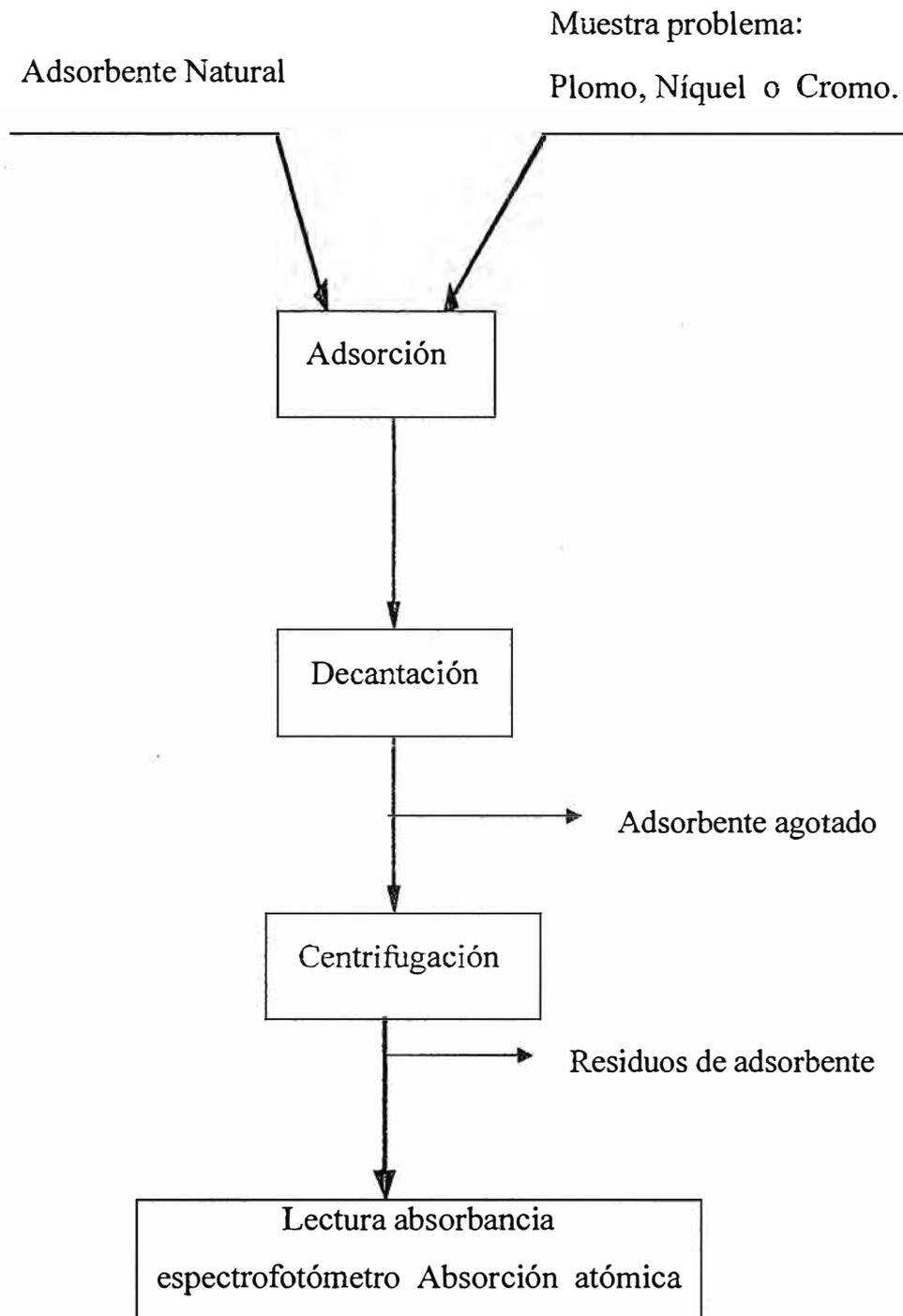


Fig. 17. Diagrama de flujo para evaluación de adsorción de plomo, níquel o cromo.

4.4 Evaluación del contaminante mercurio.

En primer lugar se confecciona la curva de calibración usando soluciones de 0,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 y 10,00 μg de mercurio a volúmenes de 50 mL de agua. Se mide la absorbancia a 492 nm en equipo Ultravioleta Shimadzu 1601 de estas soluciones de concentraciones de mercurio conocidas. La figura 18 registra estos valores así como la curva de calibración.

Se prepara una solución de 100 ppm de mercurio (II) a partir de cloruro mercúrico HgCl_2 y de ésta se preparan soluciones a diferentes concentraciones y valores de pH. Las muestras a adsorber son de 50 mL usando la escama de pescado como adsorbente. Una vez añadido el adsorbente a la muestra, ésta se agita durante 10 segundos y se deja reposar el tiempo establecido. Los tiempos de trabajo son de 3, 6, 9, 15 y 20 minutos. El contenido de mercurio en las muestras se determina mediante método de ditizona.

La figura 19 muestra un diagrama de flujo seguida según la metodología de la ditizona.

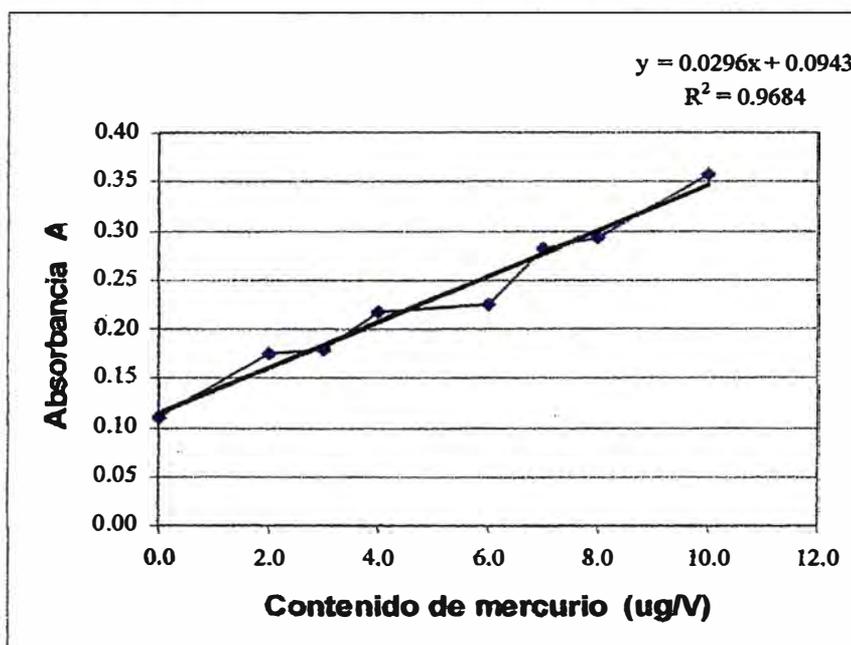


Fig. 18. Curva de calibración para la determinación de mercurio

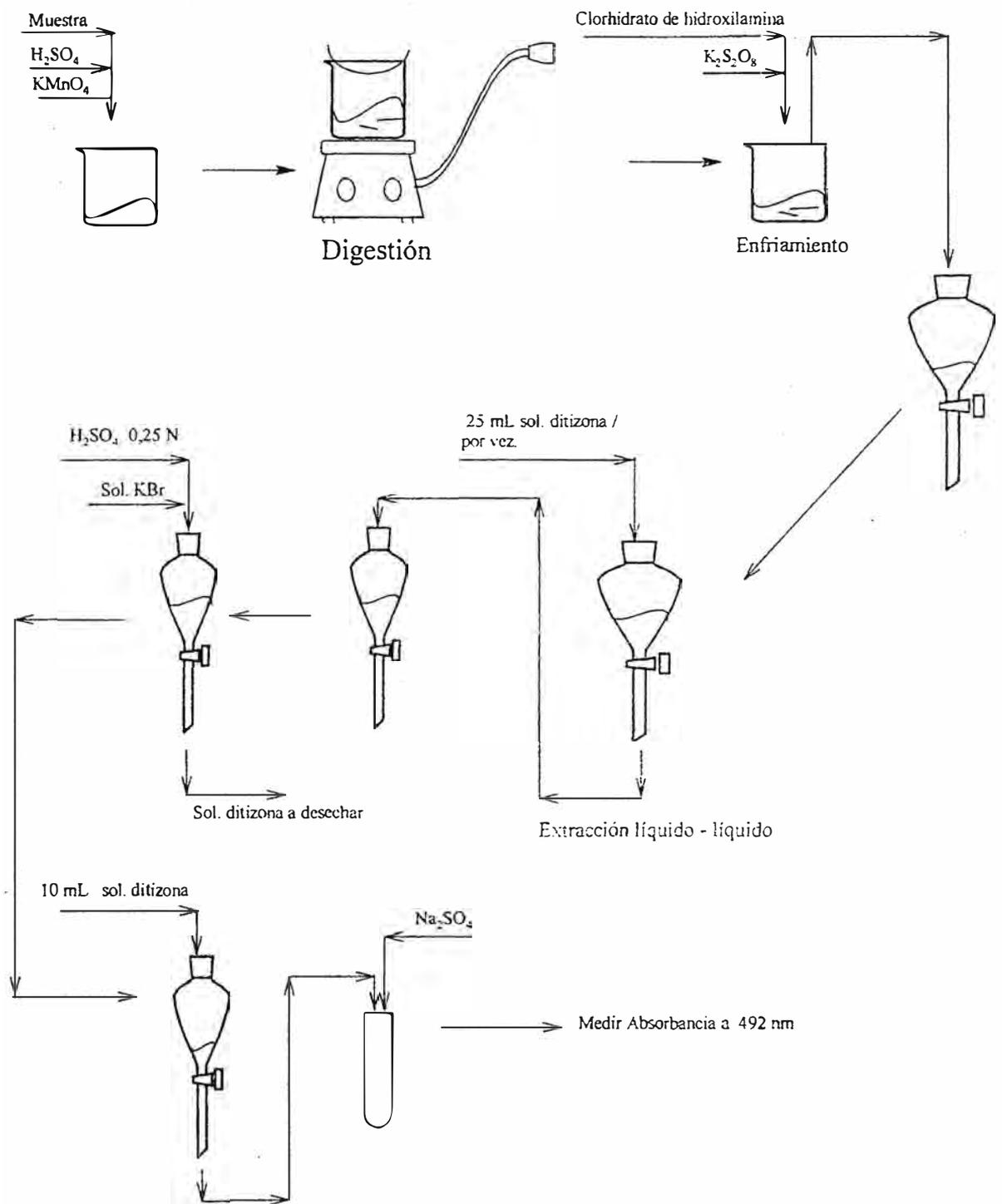


Fig. 19. Diagrama de flujo para la determinación del contenido de mercurio.

4.4.1 Tiempo de residencia

Los ensayos para evaluar el efecto del tiempo de exposición del adsorbente de escama con la solución de mercurio (50 mL) consideran tiempos de 3; 6; 9; 15 y 20 minutos, a un solo valor de pH de 4,98 y para una dosis de adsorbente de 0,5 gramos. El cuadro 5 muestra los resultados de dicha evaluación, en la figura 20 se muestra la adsorción en función del tiempo mientras que en la figura 21 las proporciones de adsorción respectivas. De los gráficos se ve que 3 minutos son suficientes para lograr la mayor adsorción de mercurio, pasado dicho tiempo el contenido de mercurio en la solución es casi constante lo que sugiere que ya no hay adsorción o que se ha alcanzado el equilibrio.

Se observa que para tiempos mayores de 15 minutos se presenta desorción del mercurio, lo que muestra competencia de los protones H^+ con los iones mercurio.

Cuadro 5. Evaluación del tiempo de adsorción de mercurio a un mismo valor de pH de 4,98

Tiempo (min)	Absorbancia A	Concentración Hg^{2+} (ppm)	Adsorción (%)
0	0,3352	0,1600	---
3	0,1483	0,0468	70,8
6	0,1381	0,348	78,25
9	0,1842	0,0446	72,1
15	0,1687	0,0354	77,9
20	0,1879	0,0466	70,9

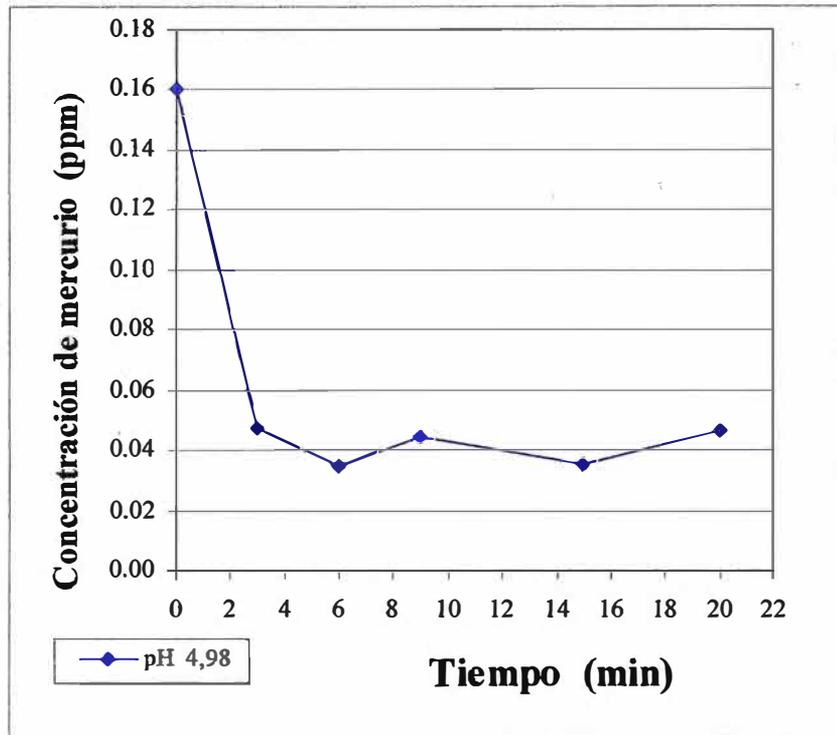


Fig. 20. Adsorción de mercurio en función del tiempo.

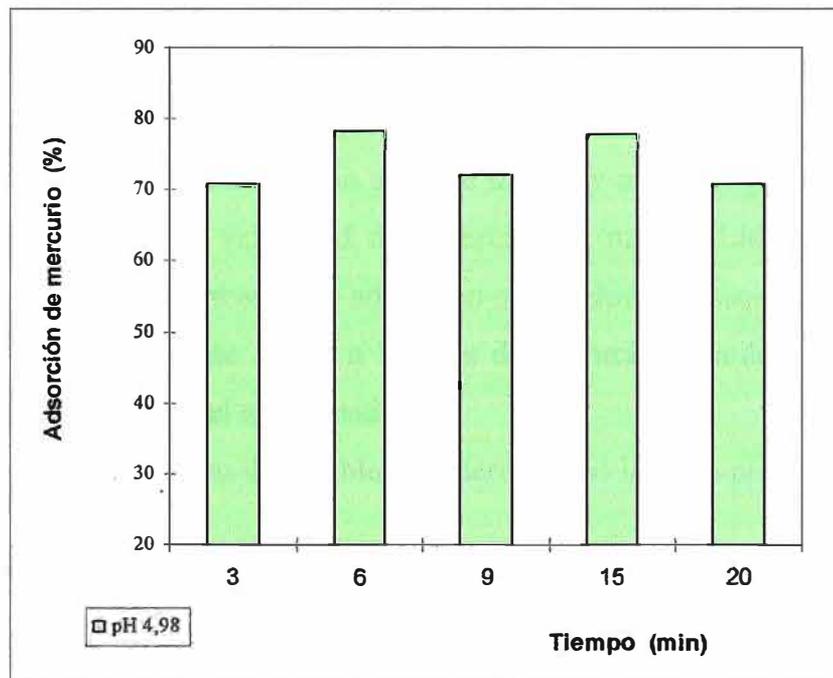


Fig. 21. Proporción de adsorción de mercurio en función del tiempo.

4.4.2 Efecto del pH

Para la evaluación de este efecto se usan valores de pH de 3,52; 4,92 y 6,07. Se toman alícuotas de 50 mL, se les añade el adsorbente en dosis de 0,5 gramos y se deja reposar según los tiempos de adsorción de 3; 6; 9; 15 y 20 minutos. Los resultados de la adsorción se muestran en los cuadros 6, 7 y la figura 22, las proporciones de adsorción se aprecian en figura 23.

De los valores examinados se puede observar que durante los 9 primeros minutos a pH ligeramente ácido de 3,52 existe una menor adsorción mientras que a pH mayores entre 5 y 6 se da una mayor adsorción; después de 15 minutos se alcanza un nivel no detectable de mercurio a pH 3,52; un aumento de la concentración de mercurio en la solución a pH 4,92 lo que se explica por una posible desorción del mercurio. A pH de 6,0 después de 3 minutos la concentración de mercurio en la solución permanece constante lo que indica el fin de la adsorción que podría ser debido a saturación del adsorbente o por tener equilibrio entre concentración de metal en solución y en superficie de adsorbente.

Esto hace suponer que a mayor presencia de protones H^+ , la velocidad de adsorción se hace menor y a menor presencia de H^+ (pH = 6) la velocidad de adsorción es mayor. Llegados a los 12 minutos los niveles de adsorción para todos los casos es similar para posteriormente llegar a niveles de adsorción donde no se detecta mercurio en el agua residual.

Los niveles no detectables de mercurio no indican presencia nula del metal.

4.4.3 Efecto de concentración

La evaluación del efecto de la concentración de la solución de mercurio se realiza para concentraciones de 5 y 0,10 ppm, a un mismo valor de pH de 6,0, un volumen de muestra de 50 mL y para

Cuadro 6. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes valores de pH.

Tiempo (min)	Concentración de Hg^{2+} (ppm)		
	pH 4,92	pH 3,52	pH 6,07
0	0,1600	0,1500	0,1428
3	0,0468	0,0851	0,0329
6	0,0348	0,0755	0,0297
9	0,0446	0,0477	0,0302
15	0,0354	Nd	0,0263
20	--	Nd	Nd

Cuadro 7. Proporción adsorbida de mercurio a diferentes valores de pH.

Tiempo (min)	Proporción adsorbida de Hg^{2+} (%)		
	pH 4,92	pH 3,52	pH 6,07
0	-----	-----	-----
3	70,75	42,27	76,96
6	78,25	49,67	79,2
9	72,13	68,2	78,85
15	77,88	Nd	81,58
20	--	Nd	Nd

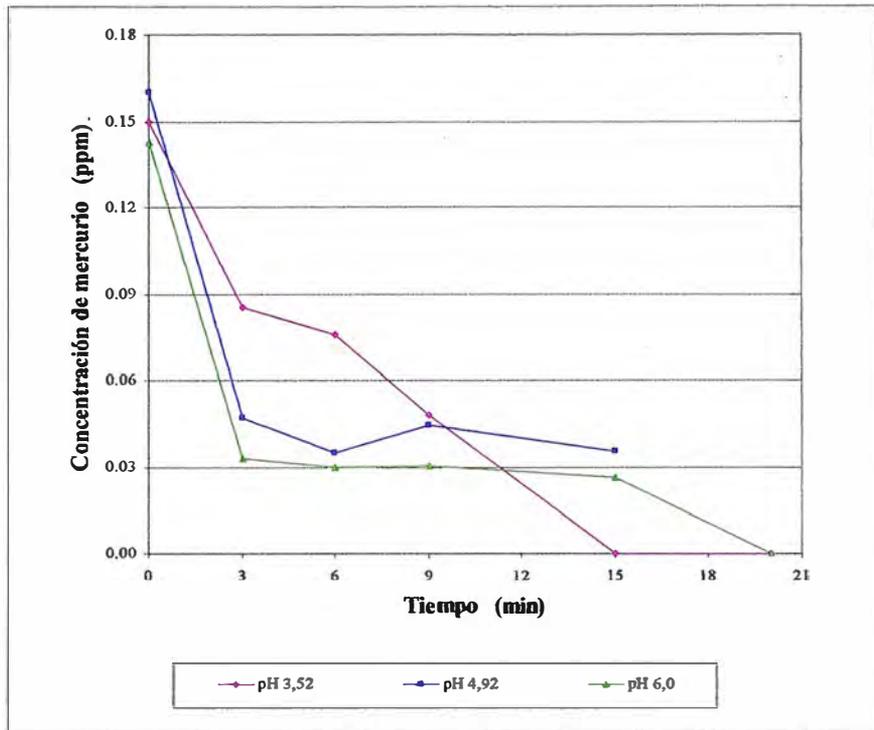


Fig. 22 Adsorción de mercurio a diferentes valores de pH.

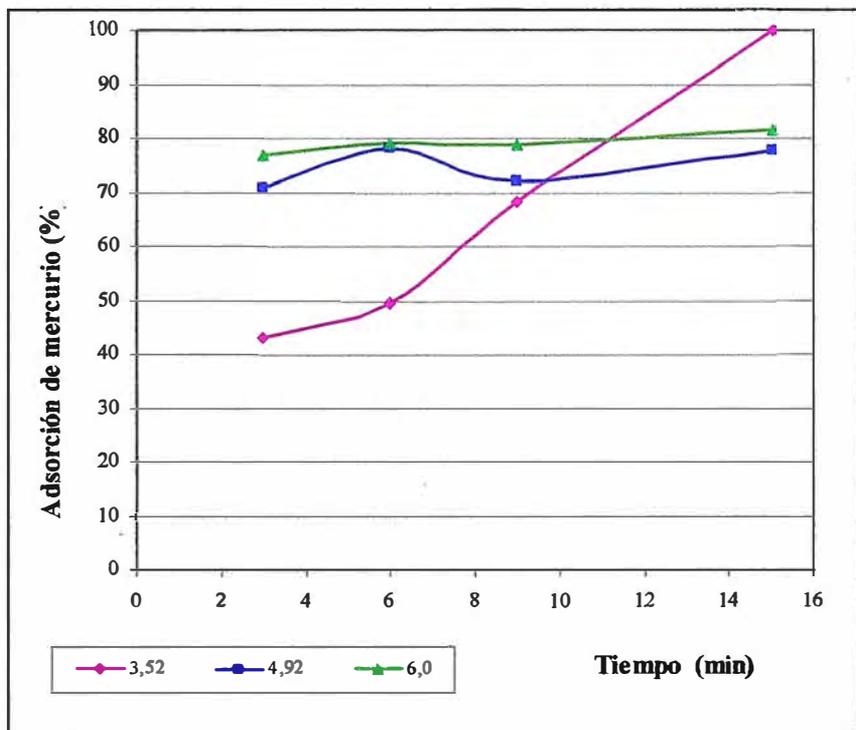


Fig. 23 Proporción de adsorción de mercurio a diferentes valores de pH.

una dosis de adsorbente de 0,5 gramos. El cuadro 8 muestra dicha evaluación así como las figuras 24, 25 y 26. Se observa que a medida que disminuye la concentración de la solución madre de mercurio la capacidad de adsorción de mercurio (en proporción) del adsorbente aumenta.

Para la solución madre de concentración de 5 ppm la disminución es de 1,8275 ppm lo que representa un 37 %. En el caso de la solución de 0,1028 ppm la adsorción es de apenas 0,0699 ppm, casi 68 % de remoción.

Es razonable que a mayor concentración de iones Hg^{2+} la velocidad de adsorción sea mayor respecto a cuando la concentración de Hg^{2+} es menor.

Se observa que conforme se aumenta la concentración de mercurio en la solución madre antes del tratamiento la proporción de adsorción del adsorbente disminuye, esto es se tiene una relación inversa.

Cuadro 8. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes concentraciones de solución, a pH 6,05 con dosis de 0,5 gramos de adsorbente.

Nº	Tiempo (min)	Concentración Hg^{2+} (ppm)	Adsorción (%)
1	0	0,1028	68,0
	3	0,0329	
2	0	5,0000	36,6
	3	3,1725	
3	0	5,1000	35,35
	3	3,2970	

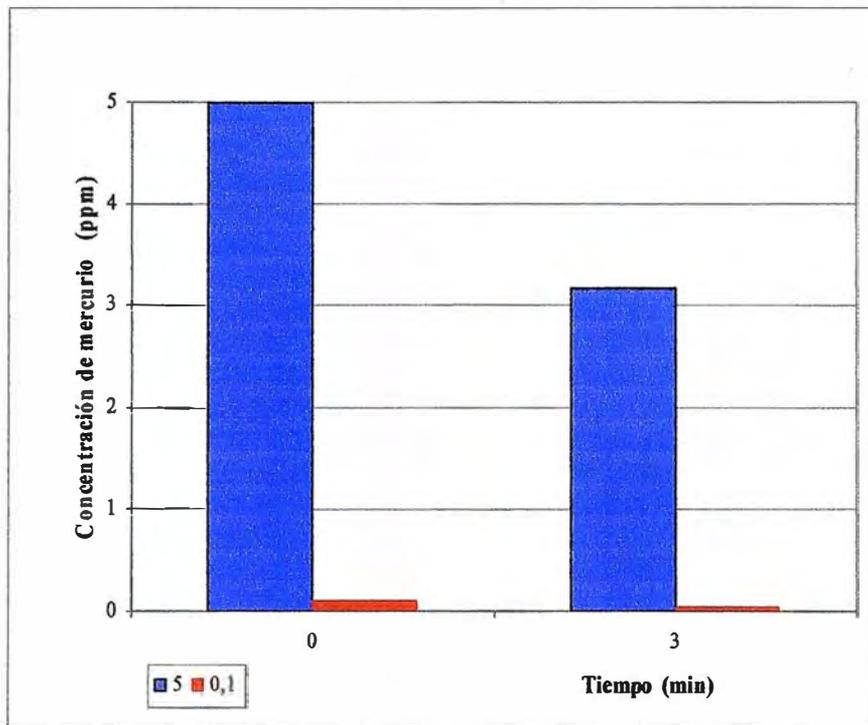


Fig. 24. Adsorción de mercurio para diferentes concentraciones de solución.

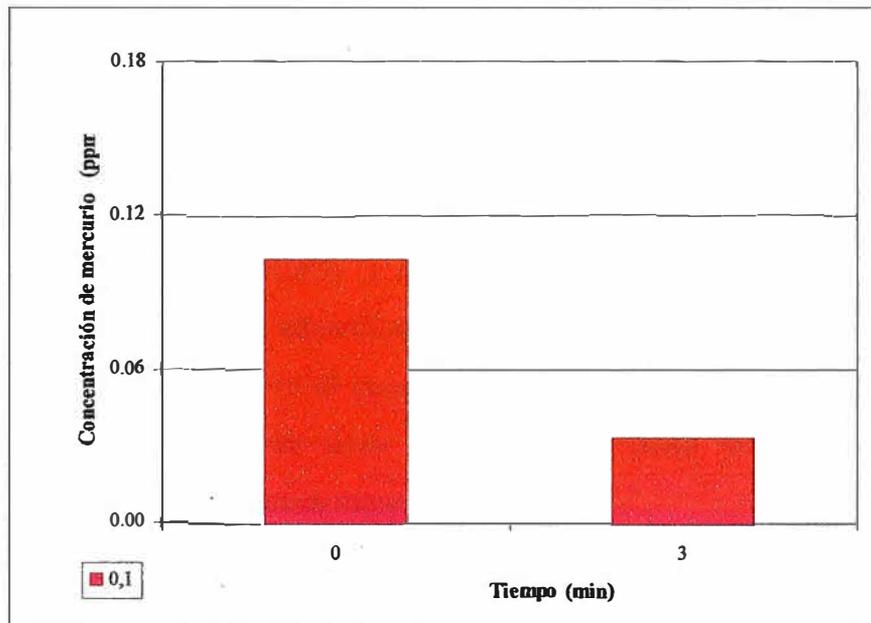


Fig. 25. Ampliación de figura 24 para las concentraciones de 5 y 0,1 ppm.

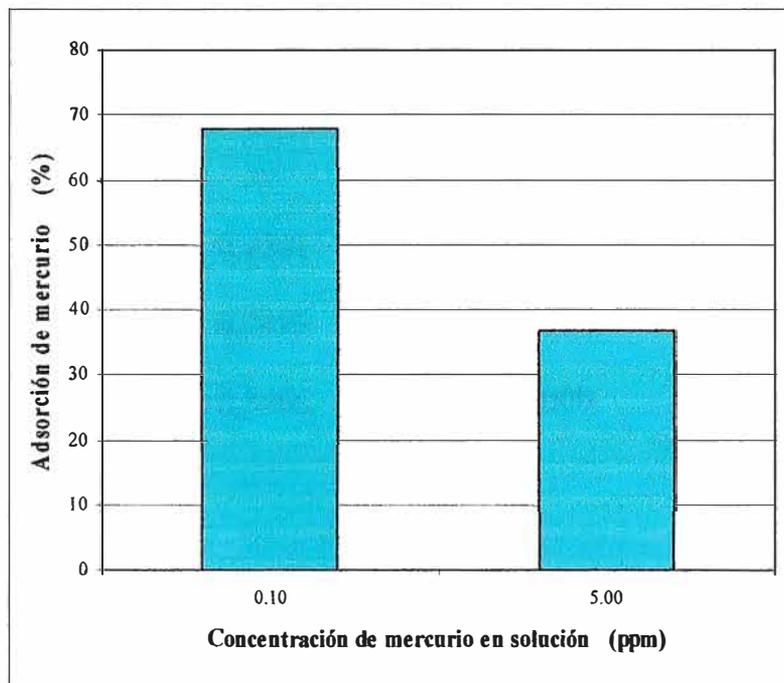


Fig. 26. Proporción de adsorción de mercurio a diferentes valores de concentración de metal.

4.4.4 Efecto de dosaje

Las dosis de adsorbente consideradas son: 0,1; 0,5 y 1,0 gramos por cada 50 mL de solución a tratar, se ajusta el pH a 6,05 usando solución de HNO_3 (1:1) diluida o solución de NaOH 1N. Se aplica un tiempo de adsorción de 3 minutos. Los resultados de la adsorción se muestran en el cuadro 9 y las figuras 27 y 28. De los valores examinados se tiene que a mayor dosis de adsorbente mayor cantidad de iones mercurio removidos.

Se observa que la adsorción para 0,5 y 1,0 gramos de adsorbente dan concentraciones de mercurio residuales cercanas lo que implicaría una saturación del adsorbente o un equilibrio entre las concentraciones de metal en solución y en el adsorbente.

Es razonable que la capacidad de adsorción también dependa de la cantidad de intersticios en los cuales el metal se enlaza.

Cuadro 9. Evaluación de adsorción de mercurio a diferentes dosis de adsorbente, para un pH de 6,05 y un tiempo de adsorción de 3 minutos.

Adsorbente Peso (g)	Absorbancia A	Concentración Hg ²⁺ (ppm)	Adsorción (%)
----	---	20,0000	-----
1	0,2281	9,0000	55,0
0,5	0,2483	10,4000	48,0
0,1	0,3466	17,0000	15,0

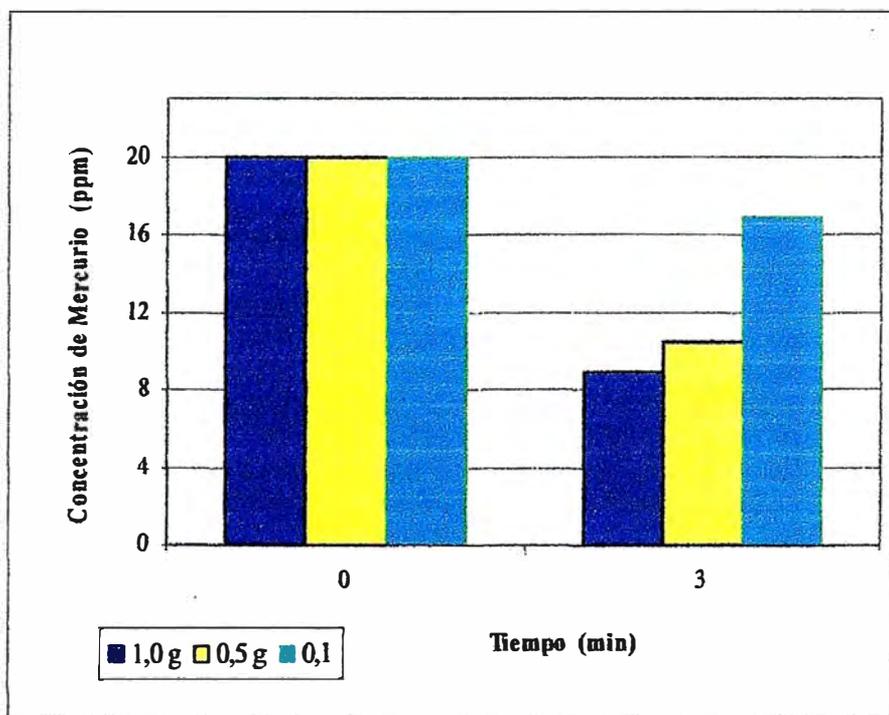


Fig. 27. Adsorción de mercurio para diferentes dosis de adsorbente.

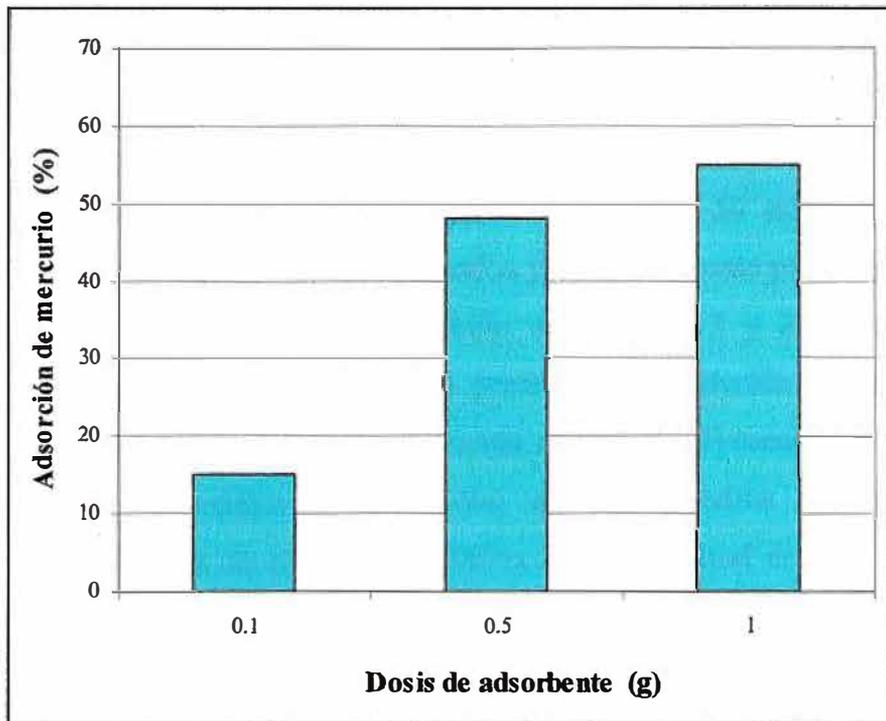


Fig. 28 Proporción de adsorción de mercurio a diferentes dosis de adsorbente.

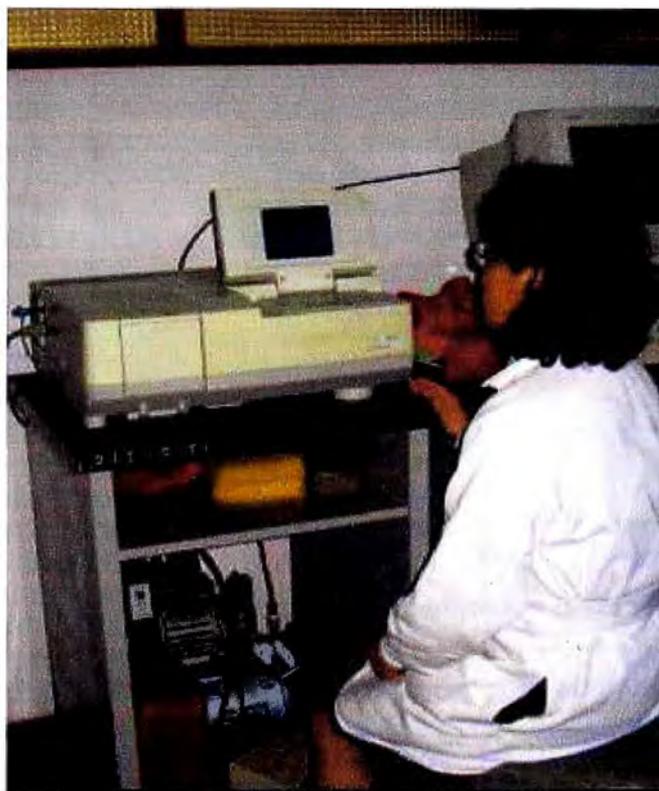


Fig. 29. Evaluación de la concentración de la solución de ditizona, lecturas en equipo UV.

4.5 Evaluación del contaminante plomo

Se prepara una solución de 500 ppm de plomo (II) a partir de nitrato de plomo. De esta solución se preparan soluciones a diferentes niveles de concentraciones y de pH. Se toman muestras de 50 mL, se añade el adsorbente, se agita durante 10 segundos y se deja reposar permitiendo así la adsorción. Los tiempos de adsorción son de 5, 13 y 20 minutos. Las soluciones de 20 ppm de plomo (II) presentan precipitación a valores de pH mayores que 6,2; por lo que la evaluación considera pH menores a 6,2.

El análisis de contenido de plomo en las muestras se realiza por espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 283,3 nm. Las curvas de calibración se obtienen mediante la lectura de absorbancia en función del contenido de plomo de soluciones estándar. Las soluciones estándar son de 5, 10, 15 y 20 ppm de contenido de plomo. La figura 30 muestra una de las curvas de estandarización elaboradas durante los ensayos.

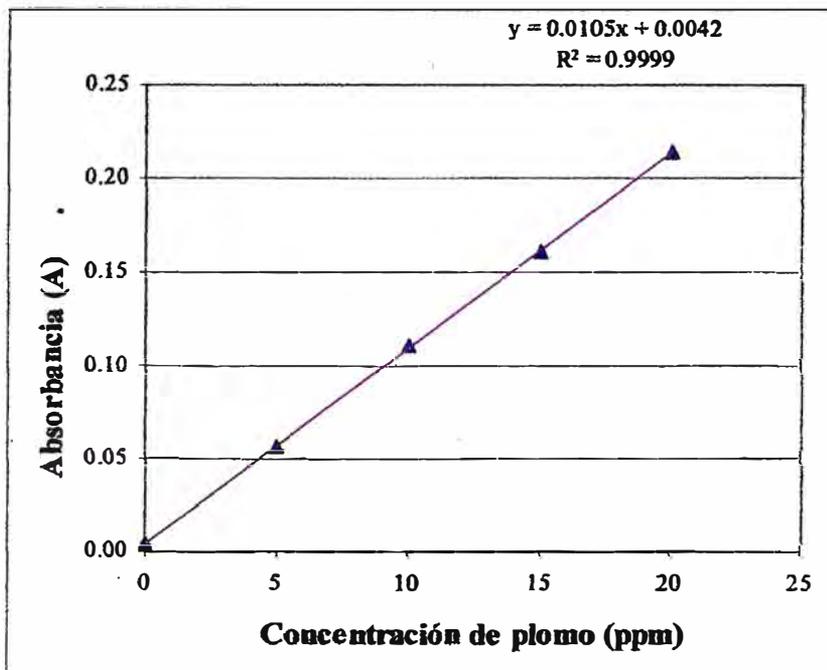


Fig. 30. Curva de calibración estándar para el plomo a 283,3 nm.

Se aprecia un factor de regresión de 0,9999 bastante alto, cercano a la unidad indicando de esta manera una dependencia lineal de pendiente positiva.

Cuadro 10. Valores de absorbancia de soluciones de plomo patrón.

Muestra	Concentración de plomo (ppm)	Absorbancia (A)
Blanco	0	0,0042
Estándar 1	5	0,0559
Estándar 2	10	0,1107
Estándar 3	15	0,1614
Estándar 4	20	0,2142



Fig. 31. Evaluación del contenido de plomo, cromo o níquel, lecturas en equipo de absorción atómica.

4.5.1 Tiempo de residencia

Los tiempos a evaluar son de 5, 13 y 20 minutos. Se toman alicuotas de 50 mL a pH 3,35 y de concentración 27,70 ppm de contenido de plomo, se usan dosis de 0,5 gramos de adsorbente. El cuadro 11 muestra los resultados de la adsorción. En la figura 32 se observa que en 5 minutos se logra una remoción de plomo hasta 5,74 ppm esto es casi un 80 %, pero la menor concentración de 4,96 ppm se logra a los 13 minutos. En la figura 33 se observa que a los 13 minutos la capacidad de adsorción aumenta hasta 82,09 %, pasado este tiempo ese valor disminuye lo que indica que se presenta una ligera desorción hasta llegar a un equilibrio.

La adsorción es bastante rápida en los 3 primeros minutos.

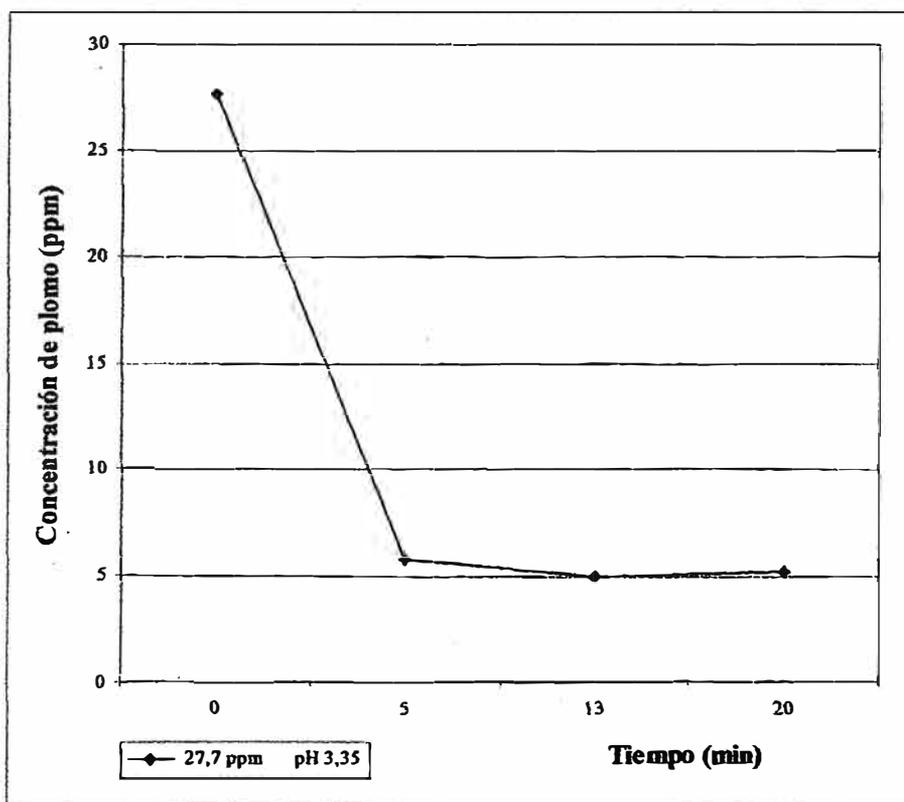


Fig. 32. Adsorción de plomo a diferentes tiempos.

Cuadro 11. Adsorción de plomo a diferentes tiempos, a pH de 3,35 y con una dosis de adsorbente de 0,5 gramos.

Tiempo (min)	Concentración de plomo (ppm)	Plomo adsorbido (%)
0	27,70	---
5	5,74	79,28
13	4,96	82,09
20	5,18	81,30

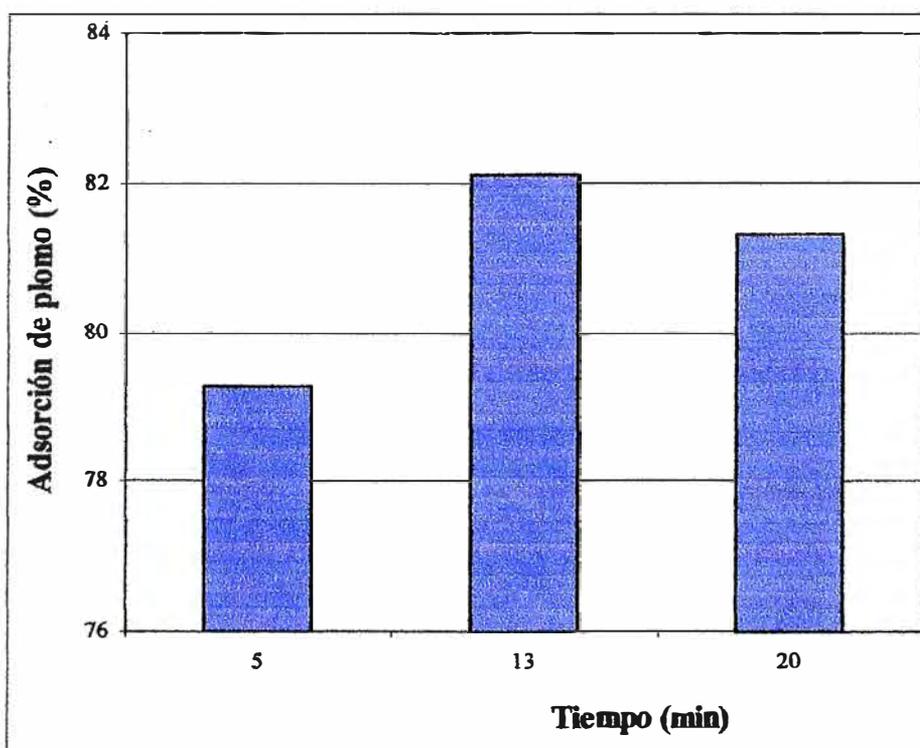


Fig. 33. Proporción de adsorción de plomo a diferentes tiempos.

4.5.2 Efecto del pH

Los ensayos se realizan para valores de pH de: 1,57; 2,87; 3,20 y 4,13; se prepara una solución de aproximadamente 22 ppm de contenido de plomo, de ella se toman alícuotas de 50 mL a las cuales se añaden 0,5 gramos de adsorbente, se agita cada muestra durante 10 segundos y se les deja reposar según el tiempo de adsorción establecido. Los resultados de la adsorción se muestran en el cuadro 12, las proporciones alcanzadas se muestran en el cuadro 13.

Se observa en la figura 34 que a pH muy ácido (1,57) existe mucha competencia por los sitios de adsorción, por eso los niveles de adsorción son muy bajos. A pH entre 2,87 y 4,13 la velocidad de adsorción así como los niveles de adsorción aumentan considerablemente. Hasta los 13 minutos a pH 2,87 se logra mayor nivel de adsorción respecto al resto de valores de pH (menores concentraciones finales), pasado este tiempo es notoria la competencia de los iones H^+ por los sitios de adsorción pues se aprecia una desorción de plomo en todos los niveles de pH evaluados.

Cuadro 12. Adsorción de plomo a diferentes valores de pH

Tiempo (min)	Concentración de plomo (ppm)			
	pH 1,57	pH 2,87	pH 3,20	pH 4,13
0	22,02	23,13	22,51	23,93
5	19,98	8,25	9,60	7,82
13	20,01	6,50	9,30	8,61
20	20,88	7,50	9,35	10,04

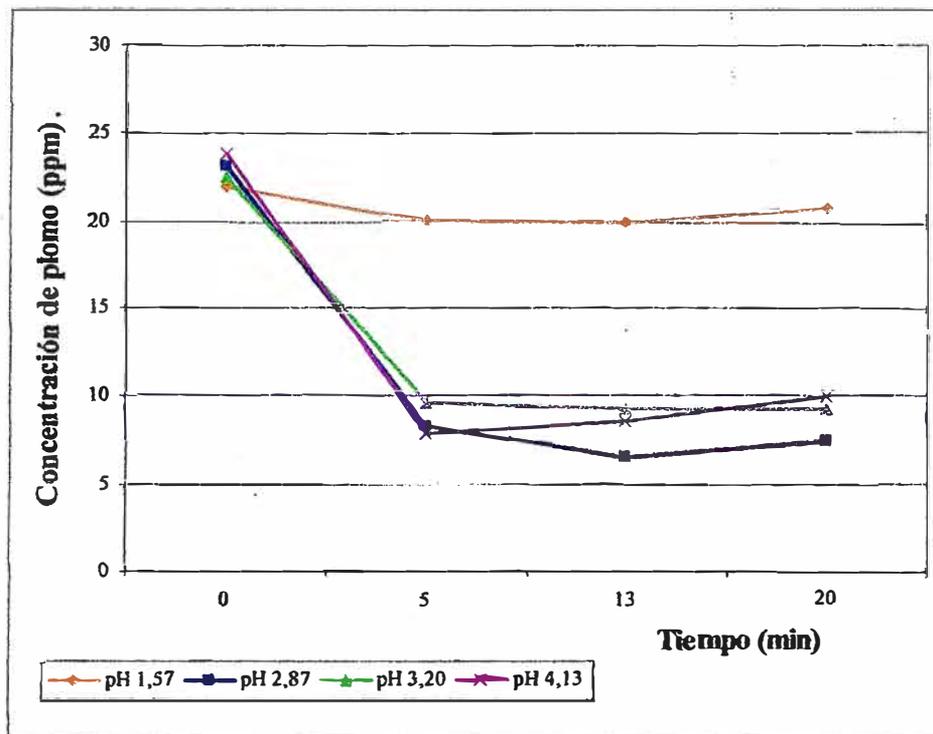


Fig. 34. Adsorción de plomo a diferentes valores de pH.

Cuadro 13. Proporción de adsorción de plomo a diferentes valores de pH

Tiempo (min)	Proporción adsorbida (%)			
	pH 1,57	pH 2,87	pH 3,20	pH 4,13
5	9,26	64,33	57,35	67,32
13	9,13	71,90	58,69	64,02
20	5,18	67,57	58,46	58,04

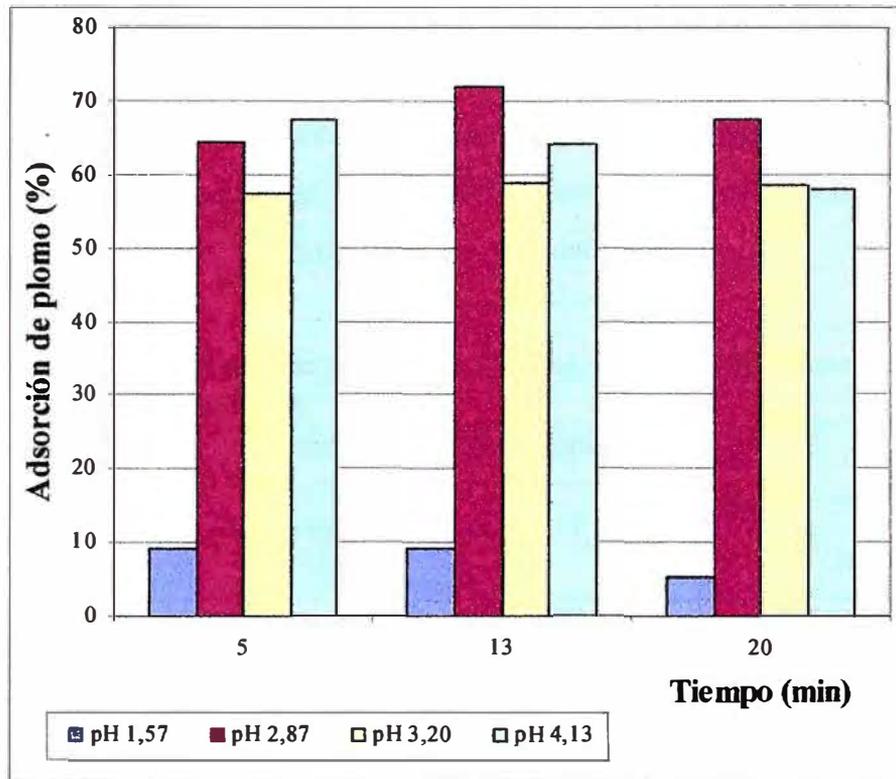


Fig. 35. Proporción de adsorción de plomo a diferentes valores de pH

4.5.3 Efecto de concentración

Para esta evaluación se preparan soluciones con concentraciones de 42,23 y 55,90 ppm de contenido de plomo; las alícuotas son de 50 mL, con un pH promedio de 3,30; para un tiempo de adsorción de 13 minutos y 0,1 gramos de adsorbente. El cuadro 14 muestra los resultados de la adsorción. En la figura 36 se observa la cantidad de plomo en la solución después de 13 minutos de adsorción, se muestra que conforme la concentración aumenta de 42,23 a 55,9 la cantidad de plomo que se adsorbe disminuye de aproximadamente 27 a 18 ppm, esto hace deducir que la rapidez de adsorción también depende de la concentración de plomo.

La figura 37 muestra que para las condiciones establecidas, la capacidad de adsorción en proporciones disminuye de 65 % hasta un 31,5 % en las soluciones de 42 y 55,9 ppm respectivamente. Esto es

conforme aumenta la concentración de plomo en la solución madre la proporción de adsorción del ión plomo mostrada por el adsorbente disminuye, es decir se trata de una relación de tipo inversa.

La evaluación se realiza para 13 minutos ya que para este tiempo se encuentra la mayor velocidad de adsorción.

Cuadro 14. Adsorción de plomo a diferentes concentraciones de soluciones.

pH	Concentración de plomo (ppm)		Plomo absorbido (%)
	Tiempo 0 min	Tiempo 13 min	
3,36	42,23	14,78	65,00
3,35	55,90	38,28	31,52

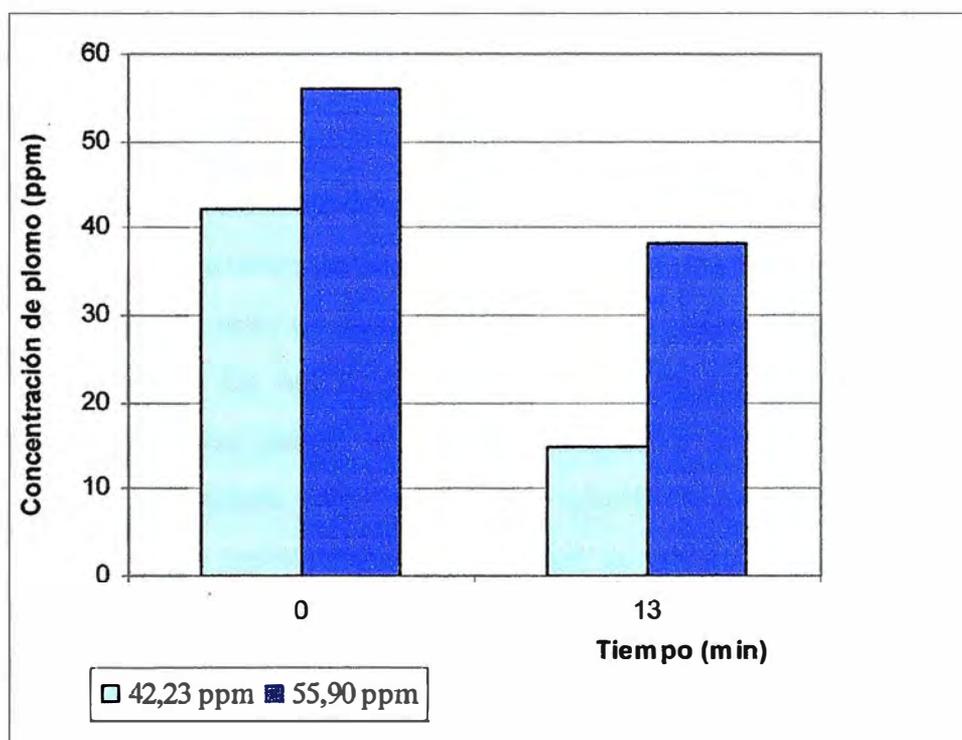


Fig. 36. Adsorción de plomo a diferentes concentraciones.

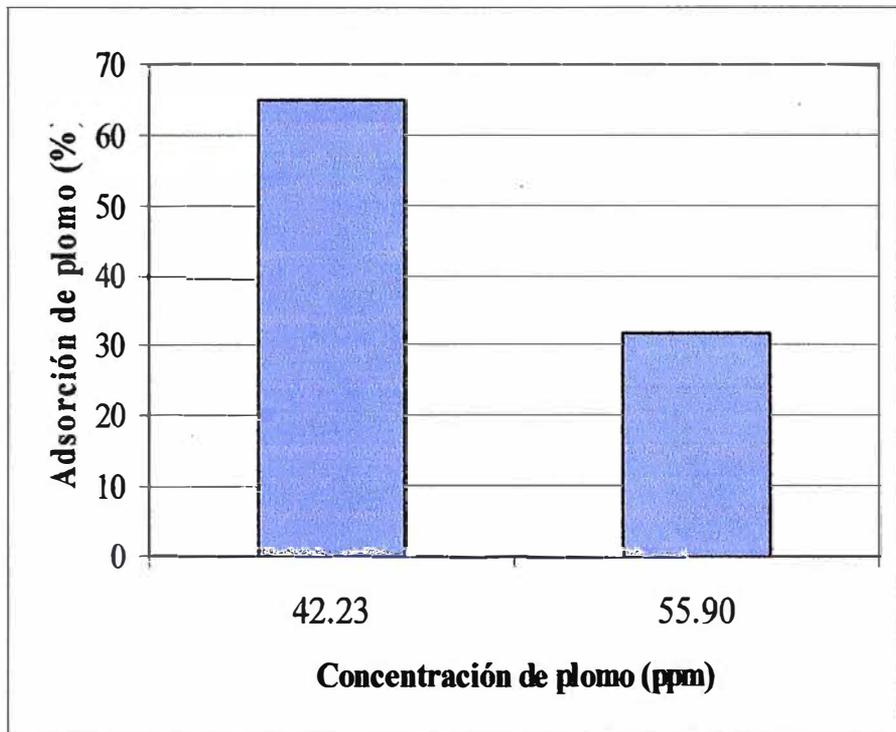


Fig. 37. Proporción de adsorción a partir de diferentes concentraciones de solución iniciales.

4.5.4 Efecto del dosaje

Las cantidades de adsorbente a evaluar son: 0,1 y 0,5 gramos, se toman alícuotas de 50 mL a pH 2,87 con una concentración inicial de 23,13 ppm de plomo; los tiempos de adsorción son 5, 13 y 20 minutos. En las figuras 38 y 39 se observa que para las condiciones dadas, la solución con menor cantidad de plomo se obtiene usando mayor cantidad de adsorbente para cualquier tiempo, Se sigue reportando alta velocidad de adsorción dentro de los 5 minutos, pasado este tiempo la velocidad disminuye, llegando cerca de los 13 minutos a mantener la concentración residual de plomo casi constante (velocidad de adsorción nula) esto puede ser al haber llegado a saturar los intersticios o alcanzado el equilibrio.

Se observa una ligera desorción a partir de 13 minutos lo que nos indica evitar tiempos mayores al indicado.

Cuadro 15. Adsorción de plomo a diferentes dosis de adsorbente a un pH de 2,87.

Dosis (g)	Concentración de plomo (ppm)			
	Tiempo 0 min	Tiempo 5 min	Tiempo 13 min	Tiempo 20 min
0,1	23,13	17,07	16,53	17,27
0,5	23,13	10,31	7,52	7,93

Cuadro 16. Proporción de absorción de plomo a pH de 2,87 y a diferentes dosis.

Dosis (g)	Proporción adsorbida (%)		
	Tiempo 5 min	Tiempo 13 min	Tiempo 20 min
0,1	26,20	28,53	23,33
0,5	55,43	67,49	65,71

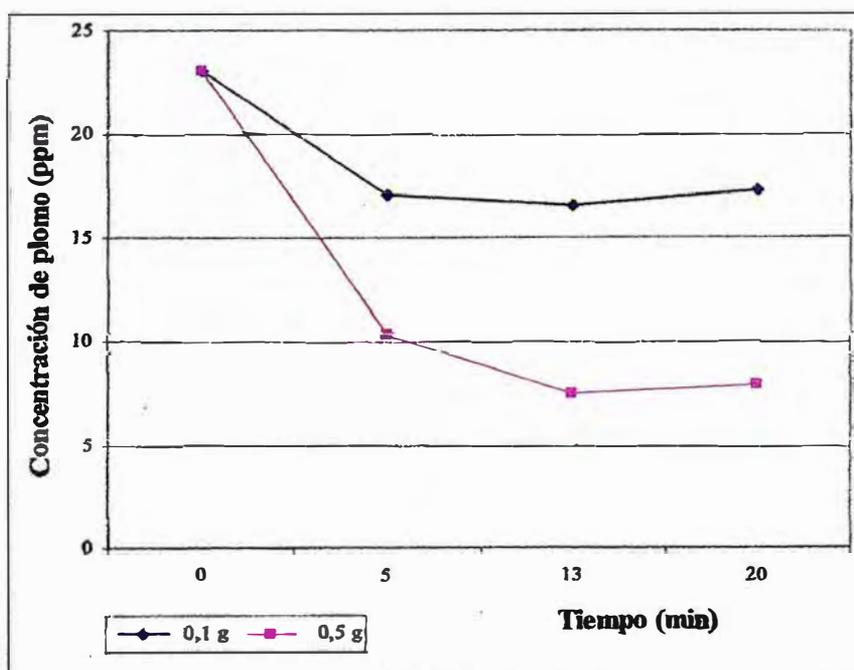


Fig. 38. Adsorción de plomo a diferentes dosis.

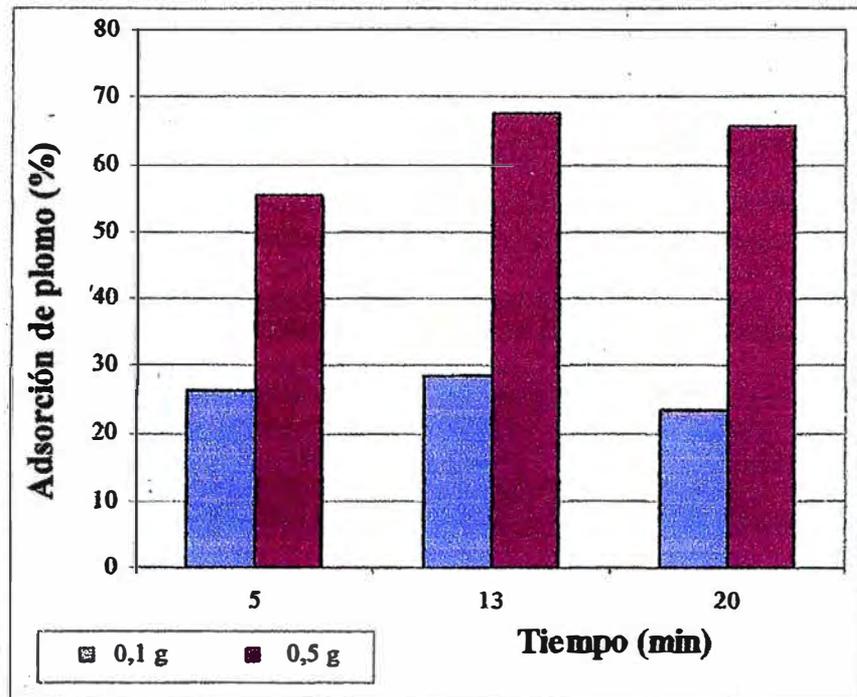


Fig. 39. Proporción de adsorción de plomo a diferentes dosis.

4.6 Evaluación del contaminante níquel

Se prepara una solución patrón de níquel de 500 ppm a partir de níquel metálico y ácido nítrico concentrado. De ésta se preparan soluciones a diferentes concentraciones con diferentes valores de pH. Las muestras a adsorber son de 50 mL a las que se añaden las dosis de adsorbente por el tiempo de adsorción programado. Se agita la solución por 10 segundos y se deja reposar. El análisis de contenido de níquel en las muestras es por espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 232 nm.

Las curvas de calibración se obtienen mediante la lectura de absorbancia en función del contenido de níquel de soluciones estándar. Las soluciones estándar son de 5, 10, 15 y 20 ppm de contenido de níquel. La figura 40 muestra una de las curvas de estandarización elaboradas durante los ensayos.

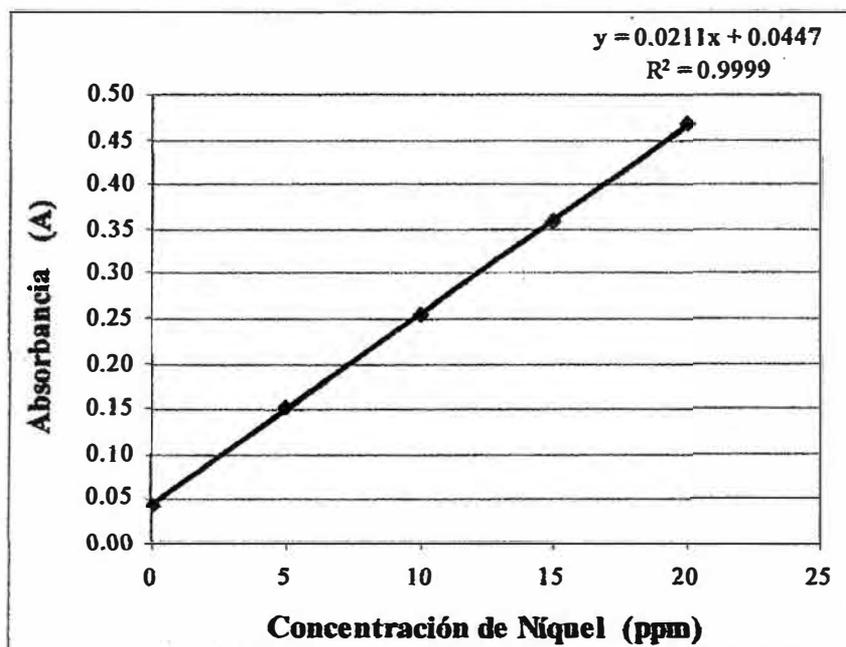


Fig. 40. Curva de estandarización para níquel a 232 nm.

4.6.1 Tiempo de residencia

Se toman alícuotas de 50 mL de solución de aproximadamente 21 ppm de contenido de níquel inicial. Se evalúan los tiempos de adsorción para una dosis de adsorbente de 0,5 gramos a un valor de pH de 6,27. Los tiempos considerados son de 3, 10 y 18 minutos. Los valores obtenidos se muestran en el cuadro 17, las figuras 41 y 42.

Se observa que durante los primeros tres minutos se logra la mayor adsorción de níquel y que la velocidad de adsorción es bastante alta; transcurrido dicho tiempo el contenido de níquel en la solución se mantiene prácticamente constante lo que indicaría el cese de la adsorción y la velocidad de adsorción es bastante lenta.

La velocidad de adsorción es mayor respecto a los otros metales evaluados.

Cuadro 17. Evaluación de adsorción de níquel a pH de 6,28 con 0,5 gramos de adsorbente y a diferentes tiempos de adsorción.

Tiempo (min)	Concentración de níquel (ppm)	Níquel adsorbido (%)
0	21,3511	---
3	13,5798	36,40
10	13,2103	38,13
18	12,3797	42,02

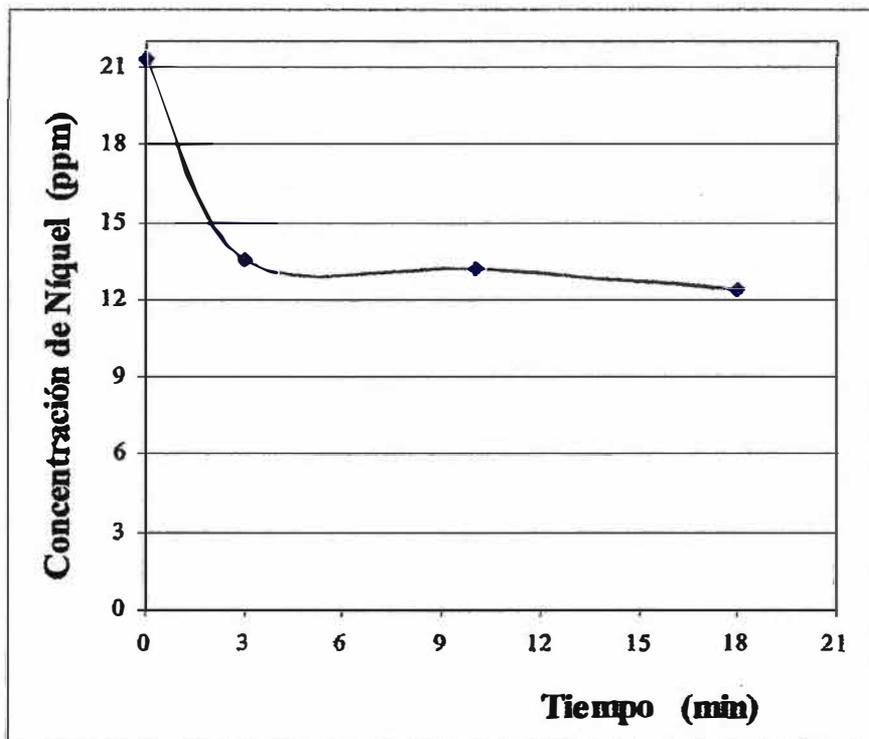


Fig. 41. Evaluación de adsorción de níquel en función del tiempo.

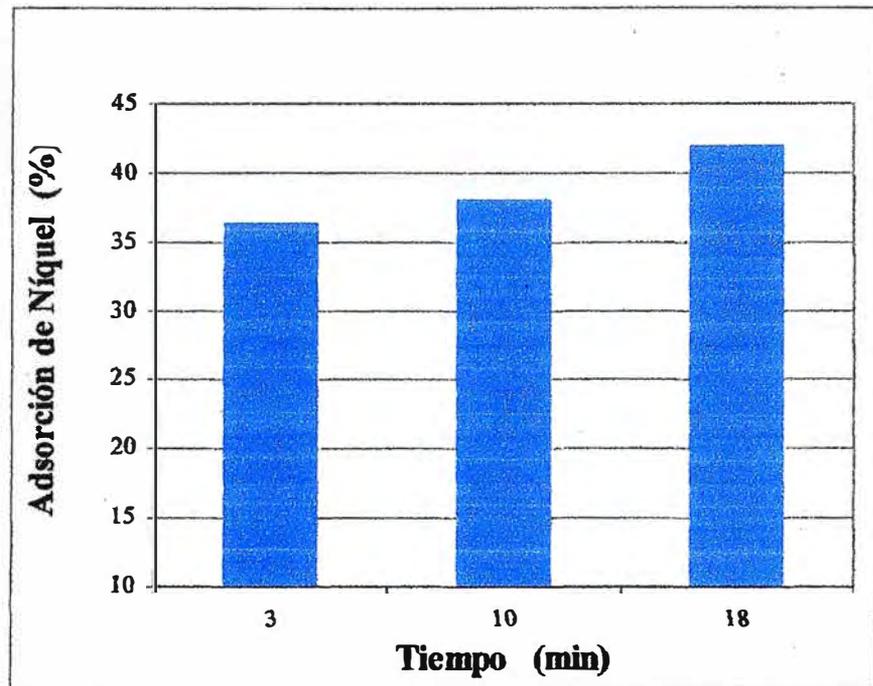


Fig. 42. Proporciones de adsorción de níquel para diferentes tiempos.

4.6.2 Efecto del pH

El pH de la muestra a tratar de solución de níquel se ajusta con soluciones de ácido nítrico y de hidróxido de sodio. Los valores de pH son 3,04; 4,05 y 5,05. Se toman alícuotas de 50 mL y se les añade dosis de adsorbente de 0,5 gramos. Los tiempos de adsorción programados son de 2, 4, 7 y 10 minutos. Los resultados de esta evaluación se muestran en el cuadro 18 así como en las figuras 43 y 44.

Se observa que a pH de 4,05 y 5,05 los resultados son similares en cuanto a la mayor capacidad de adsorción del adsorbente. El pH más ácido de 3,04 presenta una menor capacidad de adsorción, esto igualmente se debe a la competencia de los iones H^+ por los sitios de adsorción.

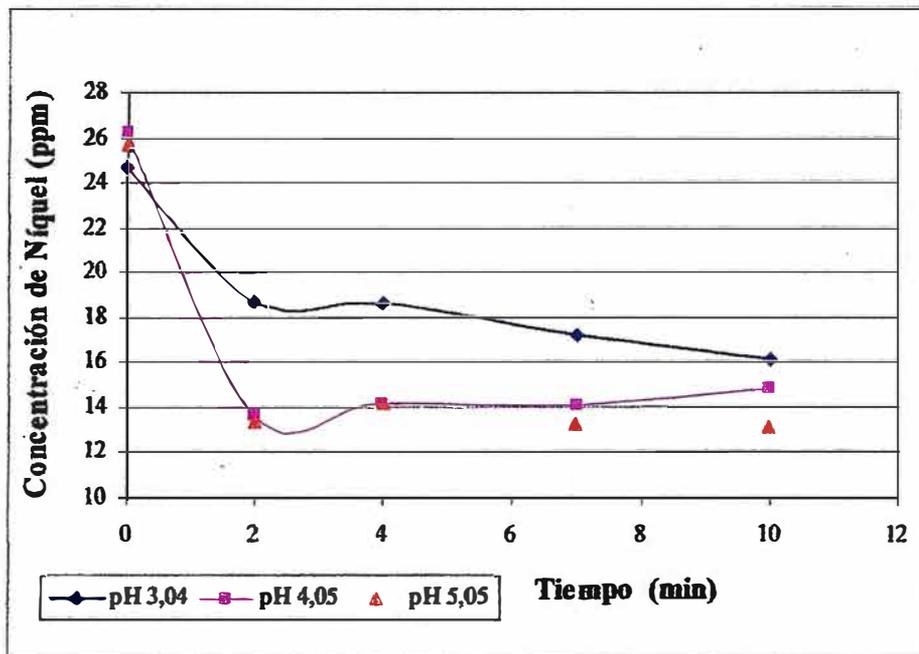


Fig. 43. Adsorción de níquel a diferentes pH en función del tiempo.

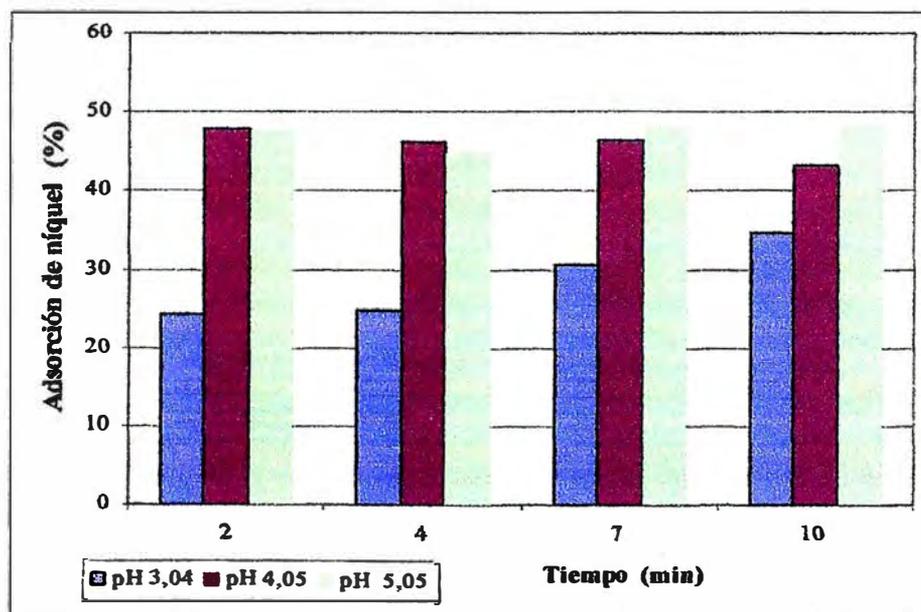


Fig. 44. Proporción de adsorción de níquel, alcanzada a diferentes pH.

Cuadro 18. Evaluación de la adsorción de níquel a diferentes pH, con 0,5 gramos de adsorbente.

pH	Tiempo (min)	Concentración de níquel (ppm)	Níquel adsorbido (%)
3,04	0	24,7208	---
	2	18,6960	24,37
	4	18,5777	24,85
	7	17,1422	30,66
	10	16,230	34,78
4,05	0	26,2137	---
	2	13,6712	47,85
	4	14,1349	46,08
	7	14,0693	46,33
	10	14,8970	43,17
5,05	0	25,6948	---
	2	13,4024	47,84
	4	14,1620	44,88
	7	13,2877	48,29
	10	1,215	48,57

4.6.3 Efecto de concentración

Para evaluar el efecto de la concentración de la solución a tratar, se consideran alícuotas de 50 mL de soluciones de 5; 10; 15 y 20 ppm de Níquel. El pH es de 5,06 a un tiempo de adsorción de dos minutos. La evaluación se realiza para 0,5 gramos de dosis de adsorbente. Los valores obtenidos se muestran en los cuadros 19 y 20 así como en las figuras 45 y 46. De la evaluación realizada se observa en figura 26 que en la solución de 5 ppm se adsorben 2,7 ppm lo que implica un 52,5 %, mientras que en la solución de 10

ppm se registra un 38 %; la solución de 15 ppm alcanza 32 % y en la de 20 ppm la adsorción es de 29 %, esto es a mayor concentración de solución de níquel menor proporción de adsorción.

Cuadro 19. Efecto de la concentración de solución de níquel a un pH de 5,06 para un tiempo de 2 minutos de adsorción y 0,5 g de dosis de adsorbente.

Concentración inicial de níquel (ppm)	Concentración final de níquel (ppm)
5,0810	2,4147
10,6000	6,5275
15,5000	1,4251
19,5000	1,7721

Cuadro 20. Proporciones de adsorción de níquel a pH de 5,06 para 2 minutos y 0,5 gramos de adsorbente; para diferentes concentraciones iniciales de solución.

Concentración de níquel inicial (ppm)	Proporción adsorbida (%)
5,0810	52,48
10,6000	38,42
15,5000	32,74
19,5000	29,37

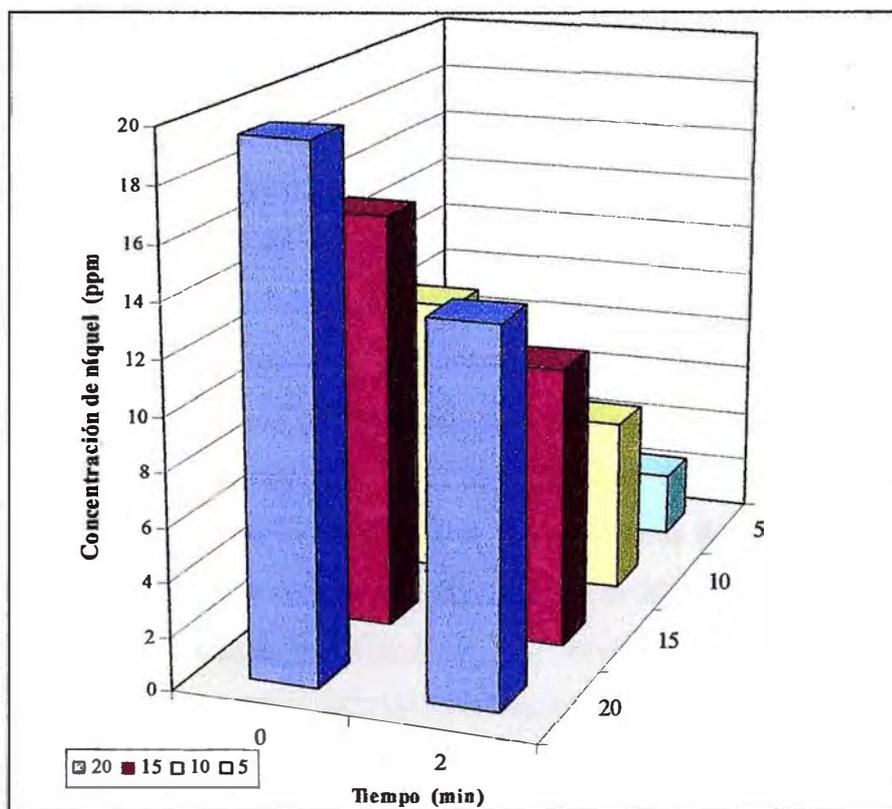


Fig. 45. Adsorción de níquel a pH 5,0 y dosis de 0,5 g de adsorbente.

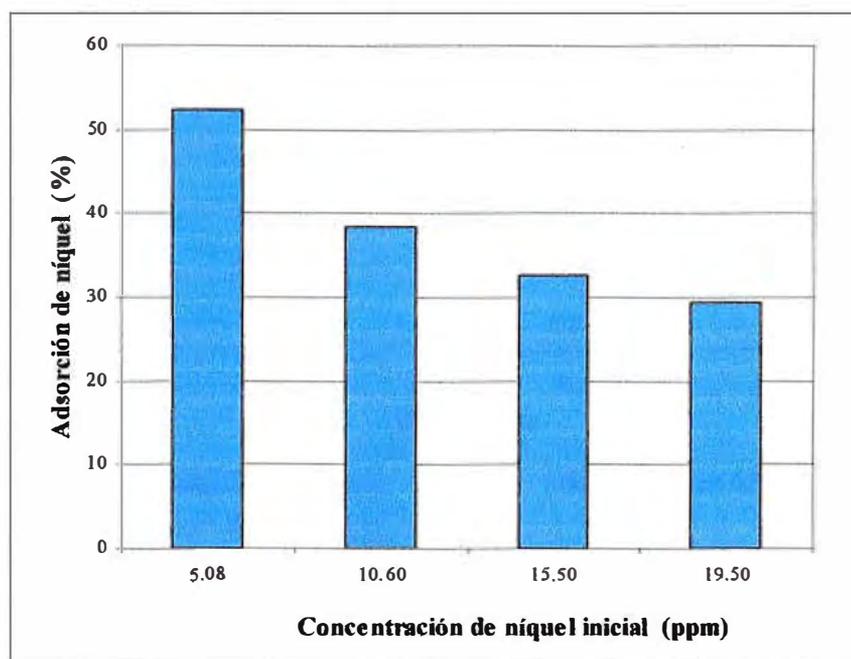


Fig. 46. Proporción de adsorción de níquel a pH 5,0 y dosis de 0,5 g de adsorbente.

4.6.4 Efecto de dosaje

Se prepara una solución de aproximadamente de 20 ppm de contenido de níquel. Se evalúan dosis de adsorbente de 0,1; 0,5 y 1,0 gramos para un volumen de 50 mL de muestra. La evaluación se realiza a pH de 5,28 considerando tiempos de adsorción de 3, 10 y 18 minutos. Los resultados se resumen en el cuadro 21 y el comportamiento se puede observar en las figuras 47 y 48.

En la figura 47 se observa que para la dosis de 1,0 gramo se tiene una rápida adsorción en los primeros 03 minutos. También se observa que a medida que se incrementa la dosis la proporción que se adsorbe se incrementa. En el caso de las otras dosis de 0,5 y 0,1 gramos requieren cerca de 10 minutos para lograr la mayor adsorción. Como en casi todas las evaluaciones se observa desorción pasados 5 minutos, debido a la competencia de los H^+ por los sitios de adsorción.

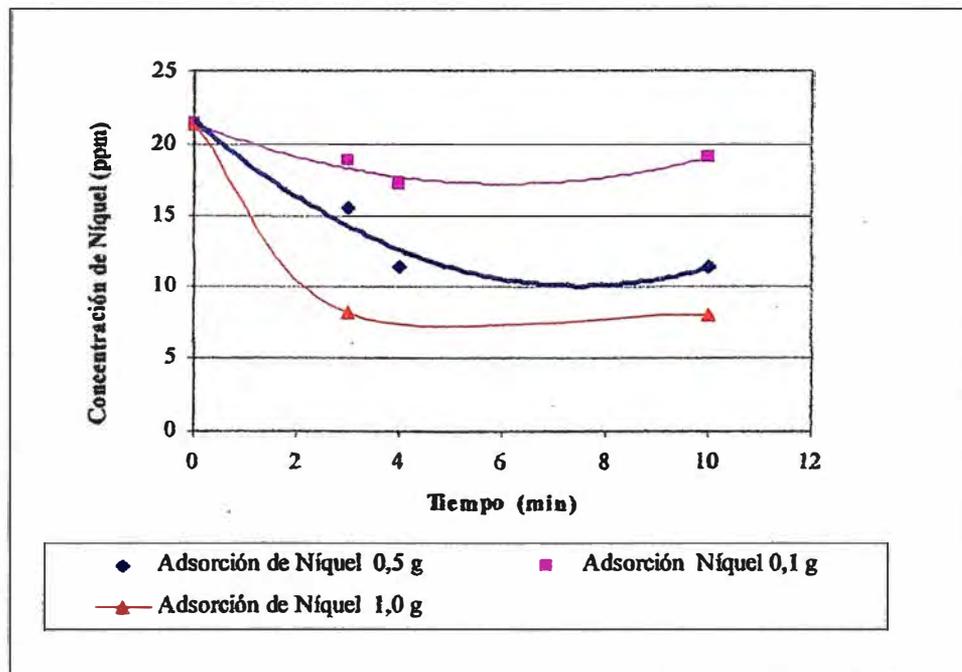


Fig. 47. Evaluación de la adsorción de níquel para diferentes dosis de adsorbente en función del tiempo.

Cuadro 21. Evaluación de la adsorción de níquel para diferentes dosis de adsorbente a pH de 6,28

Adsorbente Peso (g)	Tiempo (min)	Concentración de níquel (ppm)	Níquel adsorbido (%)
---	0	21,3511	---
0,5	3	15,5699	27,08
0,5	10	11,4492	46,38
0,5	18	11,4743	46,26
---	0	21,3511	---
0,1	3	18,8703	11,62
0,1	10	19,1085	10,50
0,1	18	17,1920	19,48
---	0	21,3511	---
1,0	3	8,2654	61,29
1,0	10	8,0987	62,07
1,0	18	1,0294	43,66

4.7 Evaluación del contaminante cromo

Se prepara una solución de 500 ppm de cromo (III) a partir de la reducción de cromato de potasio, de ésta se preparan soluciones a diferentes condiciones de pH y de concentración siendo los tiempos de adsorción 5, 13 y 20 minutos. El ajuste de los valores de pH se hace por adición de ácido nítrico e hidróxido de sodio. Todas las muestras a tratar son de 50 mL de volumen.

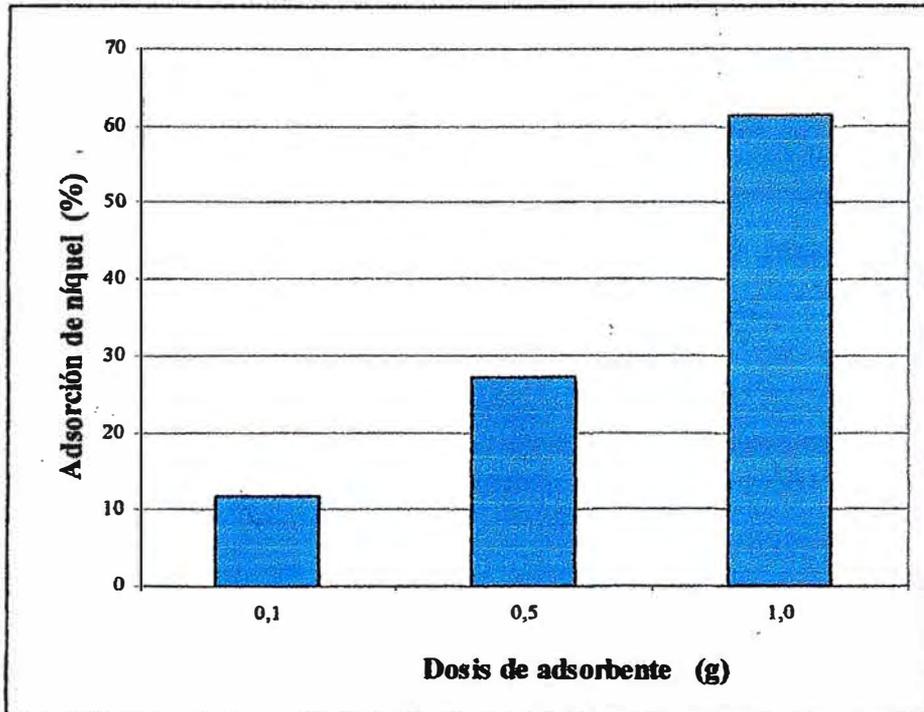


Fig.48. Niveles de níquel eliminados para diferentes de dosis de adsorbente aplicado.

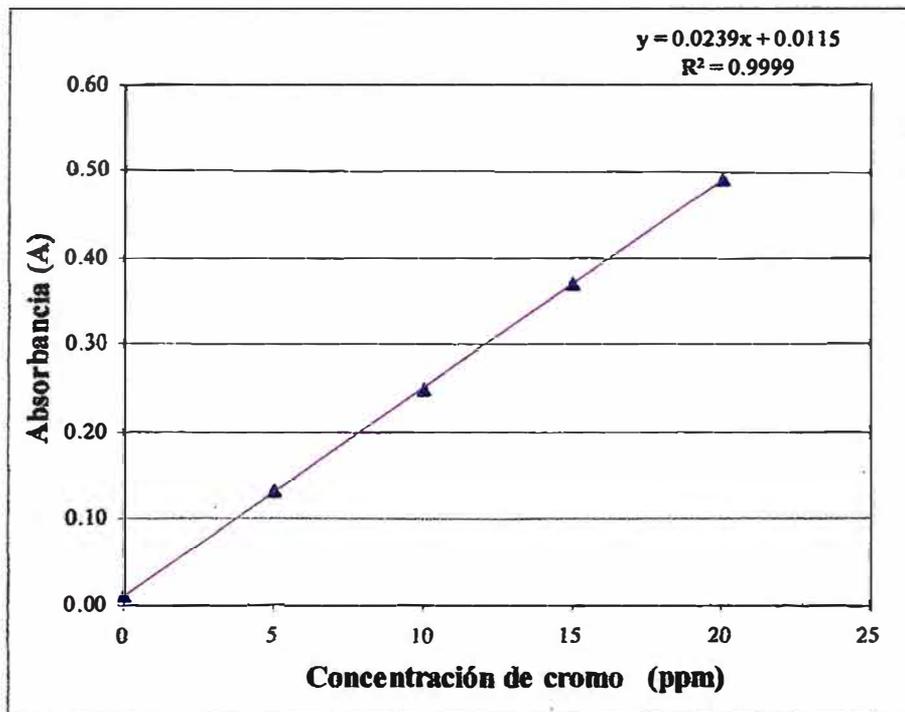


Fig. 49. Curva de estandarización para cromo a 357,9 nm.

La medición de los contenidos de cromo es por espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 357,9 nm. Las curvas de calibración se obtienen mediante la lectura de absorbancia en función del contenido de cromo de soluciones estándar. Las soluciones estándar son de 5, 10, 15 y 20 ppm de contenido de cromo. La figura 49 muestra una de las curvas de estandarización preparadas durante los ensayos.

Cuadro 22. Valores de absorbancia de soluciones de cromo patrón.

Muestra	Concentración de cromo (ppm)	Absorbancia (A)
Blanco	0	0,0012
Estándar 1	5	0,1329
Estándar 2	10	0,2495
Estándar 3	15	0,3703
Estándar 4	20	0,4923

4.7.1 Tiempo de residencia

La adsorción se evalúa para 5, 13 y 20 minutos, se toman alícuotas de 50 mL y se les añade 0,1 gramos de adsorbente; el pH de las soluciones es de 5,65, la concentración de cromo es 51,39 ppm. Los resultados se muestran en el cuadro 23. La rapidez de adsorción es más lenta respecto a los otros metales evaluados, a los 20 minutos aún la concentración sigue bajando y no se observa una saturación o desorción por competencia de iones H^+ .

Cuadro 23. Adsorción de cromo a pH de 5,65 a diferentes tiempos.

Tiempo (min)	Concentración de cromo (ppm)	Cromo adsorbido %
0	51,39	-----
5	42,01	18,25
13	33,65	34,52
20	26,61	48,21

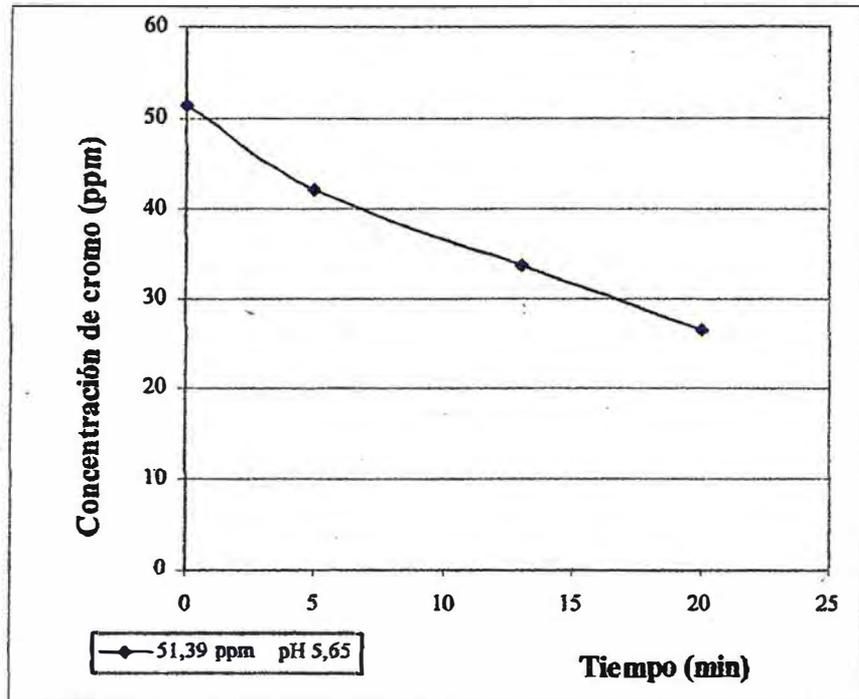


Fig. 50. Adsorción de cromo a diferentes tiempos.

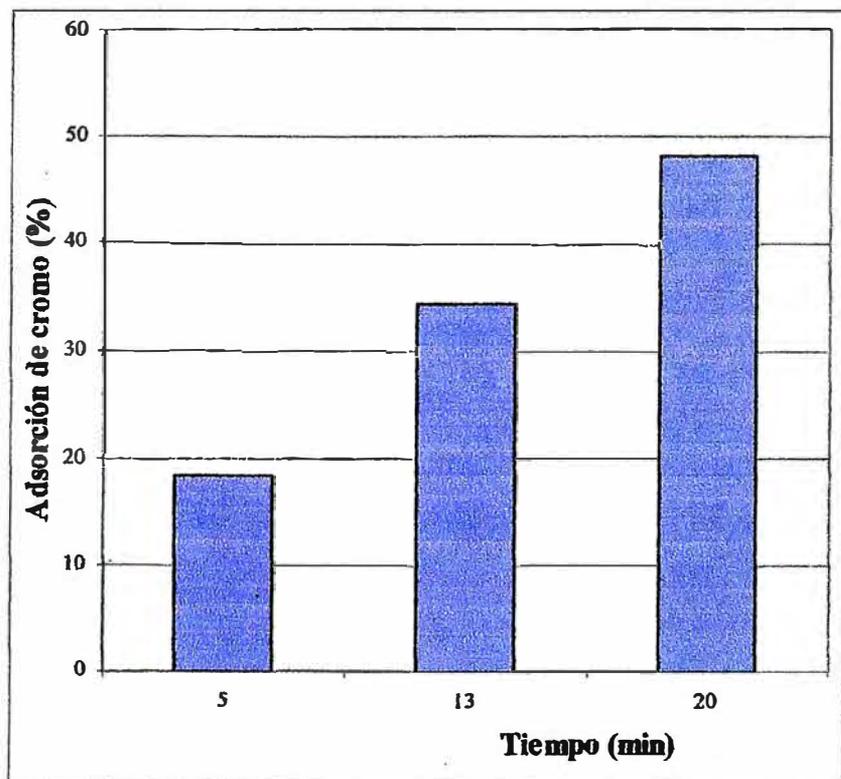


Fig. 51. Proporción de adsorción de cromo a diferentes tiempos.

4.7.2 Efecto del pH

Al ajustar el pH de las soluciones de cromo de concentraciones: 5, 20 y 50 ppm, se observa la precipitación del cromo, lo que dificulta el control sobre los niveles de concentración. El ajuste del pH causa precipitación y como consecuencia reducción de la concentración de Cr(III), el pH que causa precipitación depende también del nivel de concentración inicial de Cr(III); el cuadro 29 muestra estos valores. Las soluciones con 50 ppm, presentan precipitación a pH mayor que 6,2; mientras que las soluciones con menor contenido de cromo (20 y 5 ppm) presentan precipitaciones a pH mayores de 11,00. Ensayos de adsorción que se realizan a pH menores que 4, tienen resultados dudosos por lo que no se consideran para la evaluación.

Cuadro 24. Determinación de niveles de pH que no presentan precipitación para muestras de 50 mL.

Concentración de cromo (ppm)	pH (sin precipitado)	pH (con precipitado)
50	2,28	6,20
20	2,65	11,00
5	3,23	11,68

Los ensayos se realizan para alícuotas de 50 mL con niveles de pH de 4,52 y 5,65; las concentraciones de las soluciones son aproximadamente 50 ppm, se añaden 0,1 gramos de adsorbente, se agita cada muestra durante 10 segundos y se les deja reposar según el tiempo de adsorción establecido.

Los resultados se muestran en el cuadro 25. En las figuras 52 y 53 se observa que a estas condiciones de evaluación, el pH 5,65 registra la menor concentración de cromo en cualquier tiempo.

Cuadro 25. Adsorción de cromo (III) a diferentes valores de pH

pH	Tiempo (min)	Concentración de cromo (ppm)	Proporción adsorbida (%)
4,52	0	51,80	-----
	5	49,24	4,94
	13	47,53	8,24
	20	42,90	17,18
5,65	0	51,39	-----
	5	42,01	18,25
	13	33,65	34,52
	20	26,61	48,22

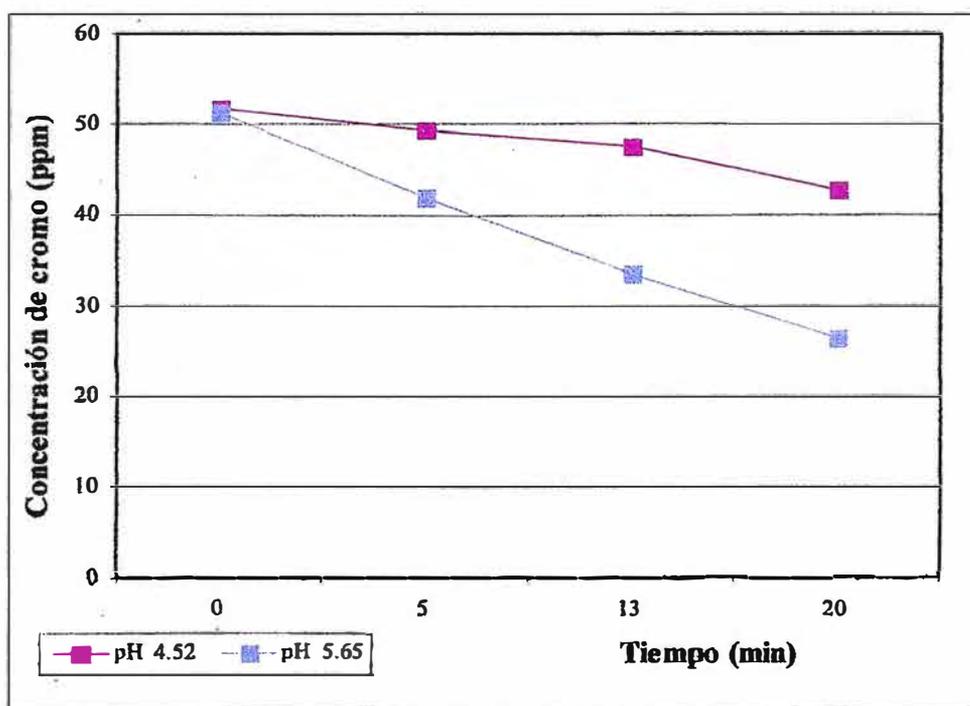


Fig. 52. Adsorción de cromo a diferentes valores de pH.

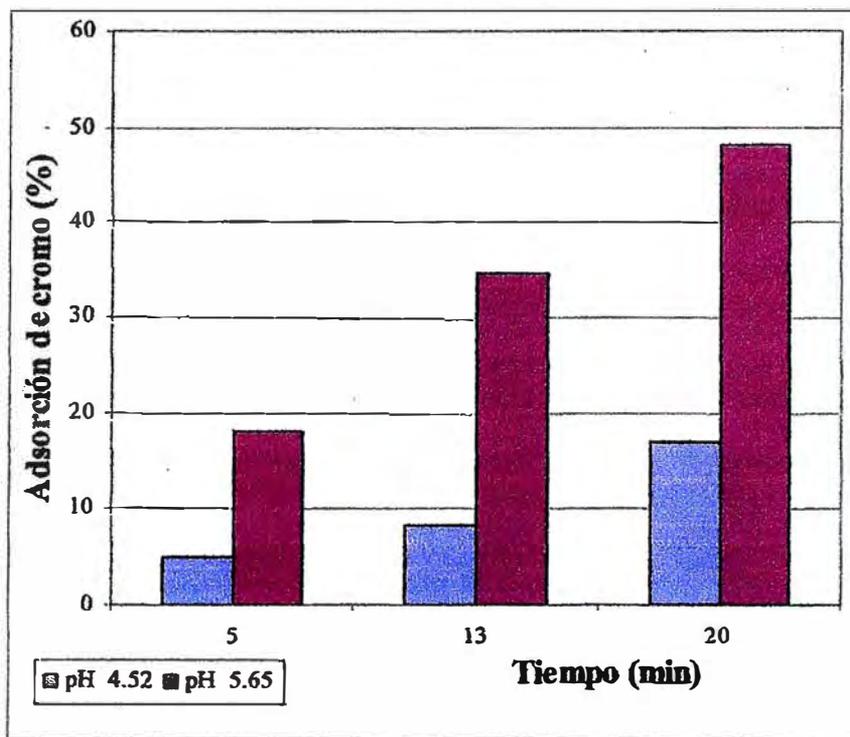


Fig. 53. Proporción de adsorción de cromo a diferentes pH.

4.7.3 Efecto de concentración

Se trabaja con alícuotas de 50 mL, la dosis de adsorbente es de 0,1 gramos, el pH promedio de las soluciones es 6,0 y de 5,5. El tiempo de adsorción a considerar es de 20 minutos. Las concentraciones de las soluciones varían desde 0,18 ppm hasta 51 ppm de contenido de cromo.

De los resultados (cuadros 26 y 27) se observa que para soluciones de concentraciones menores de 5,5 ppm se logra disminuir la concentración de cromo hasta un nivel no detectable.

El cromo remanente (no adsorbido) es mayor en muestras de mayor concentración de cromo (figs. 54 y 55) lo que implica que el nivel de adsorción es menor para soluciones de mayor concentración (figs. 56 y 57).

Cuadro 26. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones un pH promedio de 6,0 para 0,1 g de adsorbente.

Tiempo (min)	Concentración de cromo (ppm)	
	0	5,51
5	1,38	27,82
13	0,14	21,99
20	0,00	17,06
Proporción Adsorbida	100 %	57,25 %

Cuadro 27. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones a un pH promedio de 5,5 para 0,1 g de adsorbente.

Concentración de cromo (ppm)		Cromo absorbido (%)
Tiempo 0 min	Tiempo 20 min	
0,18	Nd	100
0,48	Nd	100
17,84	1,35	92,43
36,47	14,25	60,93
51,39	26,61	48,21

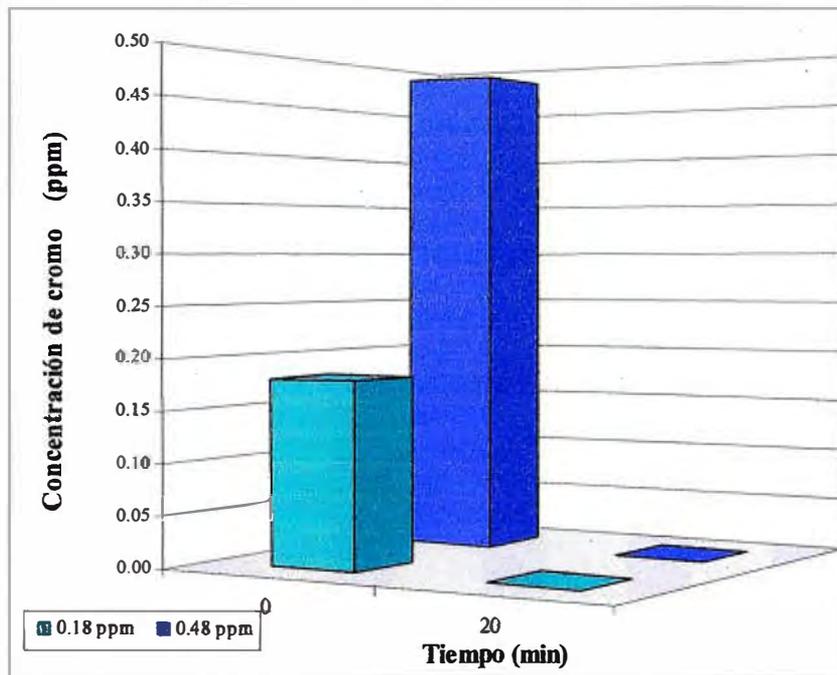


Fig. 54. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.

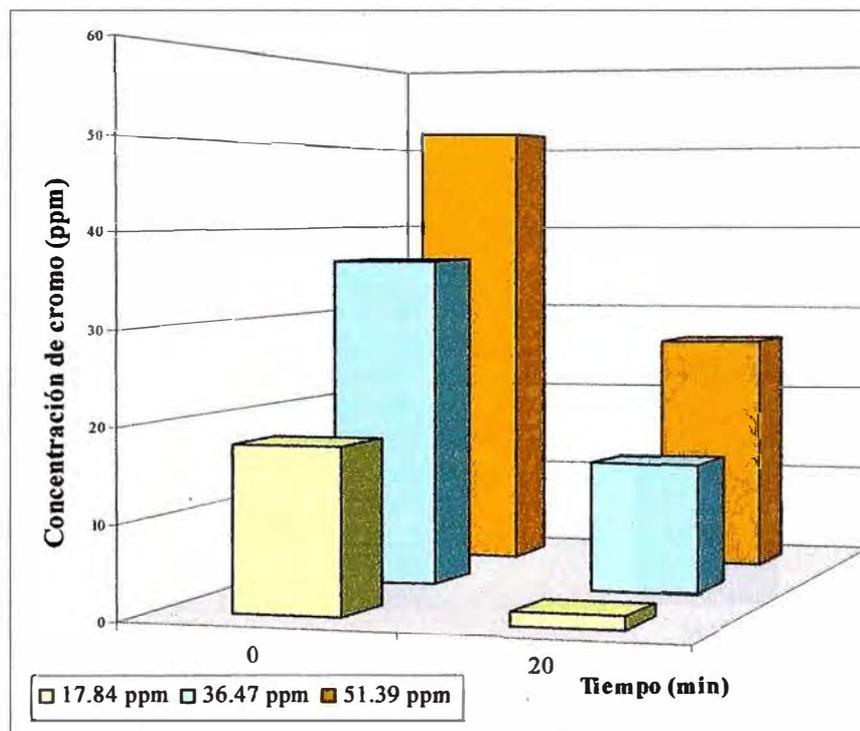


Fig. 55. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.

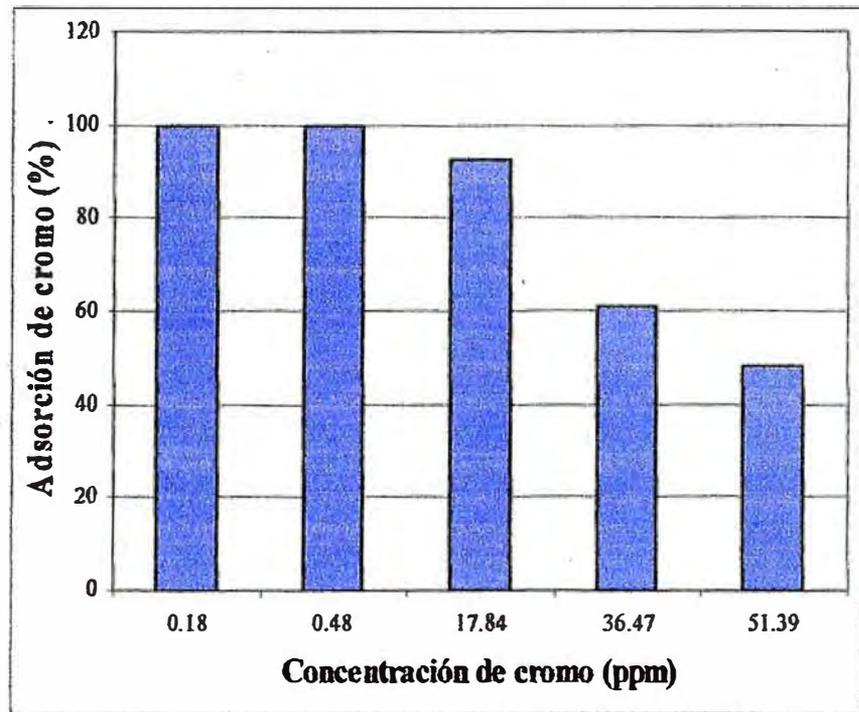


Fig. 56. Adsorción de cromo a diferentes concentraciones.

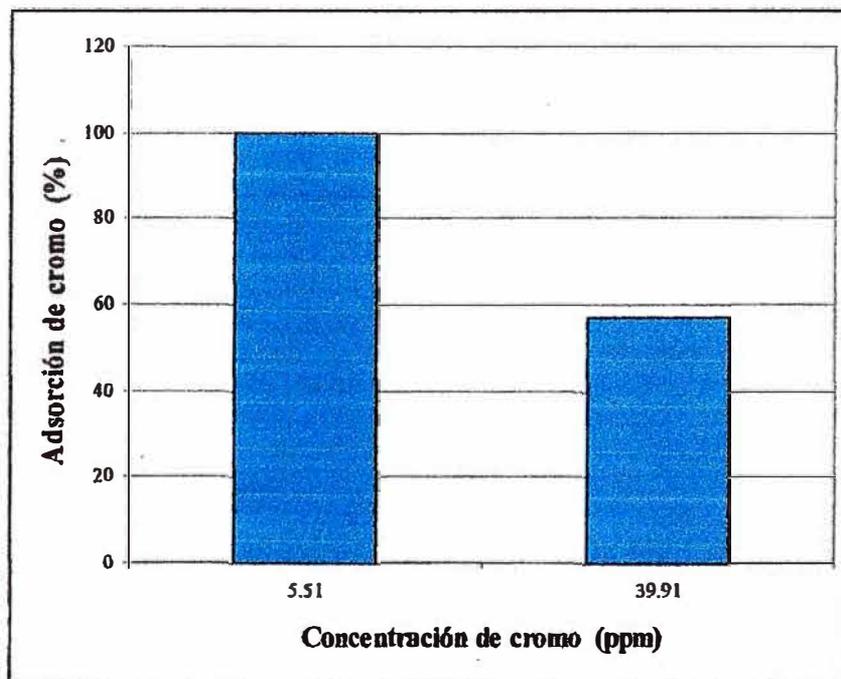


Fig. 57. Proporción de adsorción de cromo a diferentes concentraciones.

4.7.4 Efecto de dosaje

La evaluación se realiza para alícuotas de 50 mL con una concentración de 36,47 ppm de cromo, las dosis de adsorbente empleadas son 0,1; 0,5 y 1,0 gramos, el pH de trabajo es 5,29 y el tiempo de adsorción es 20 minutos. De los resultados (cuadro 28), para las condiciones establecidas con la dosis de 0,5 g se consigue disminuir el contenido de cromo hasta niveles no detectables (fig. 58), lo que no sucede con 0,1g lo que implica que esa dosis estaría saturada. Para el caso de 1,0 g también se consigue bajar el nivel de cromo hasta nivel no detectable, para este caso aún el material adsorbente tiene capacidad de adsorción.

Cuadro 28. Adsorción de cromo a diferentes dosis de adsorbente a pH de 5,29

Dosis (g)	Concentración de cromo (ppm)		Cromo adsorbido (%)
	Tiempo 0 min	Tiempo 20 min	
0,0	36,47	-----	-----
0,1	36,47	14,25	60,93
0,5	36,47	Nd	100
1,0	36,47	Nd	100

4.8 Evaluación de adsorción en proceso continuo

La evaluación del adsorbente en una operación de flujo continuo se realiza en columnas de 10, 15 y 30 mm de diámetro. Esta evaluación considera diferentes flujos de trabajo, mientras que las condiciones de operación son determinadas por los ensayos realizados en lotes.

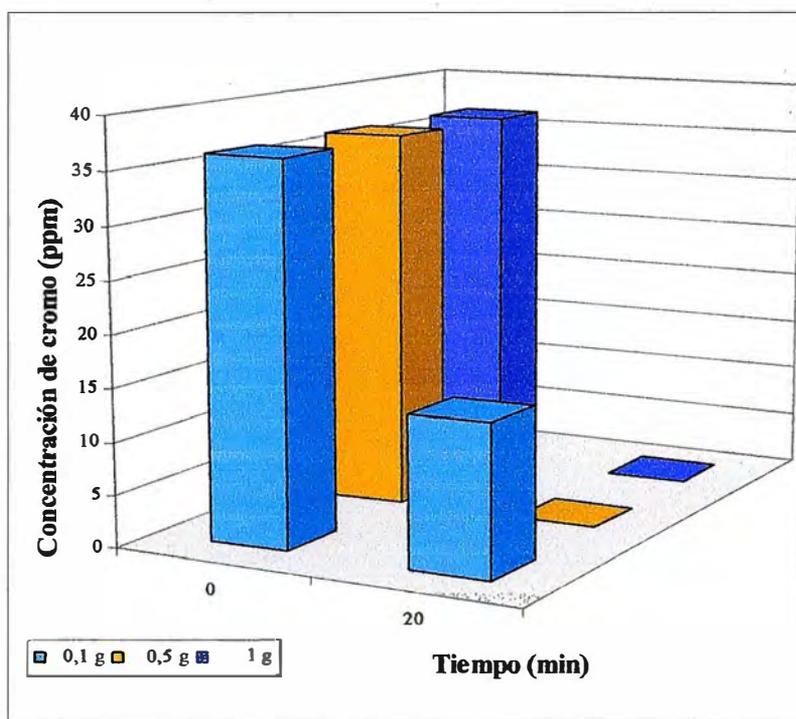


Fig. 58. Adsorción de cromo a diferentes dosis de adsorbente.

Las evaluaciones se realizan para los metales de níquel y cromo.

Esta operación a flujo continuo presenta la adsorción del metal en forma de capas las cuales se manifiestan por coloración propia del metal en solución. Es decir conforme pasa la solución a tratar por el lecho del adsorbente este se colorea en forma gradual por capas.

La velocidad de adsorción puede apreciarse en forma indirecta por la coloración de estas capas, se aprecia que la coloración (adsorción) de las capas es rápida al inicio y conforme aumenta el volumen de solución tratada la velocidad de adsorción disminuye. La determinación del volumen total de solución tratada que se obtiene con niveles no detectables de contenido metálico se realiza mediante regresiones lineales.

4.9 Contaminante níquel

En la figura 59 se muestra una de las curvas confeccionadas para las lecturas de contenido de níquel usando el equipo de absorción atómica. Asimismo se presentan los valores de absorbancia para soluciones patrón de níquel (cuadro 29).

Cuadro 29. Absorbancia de soluciones estándar.

Concentración (ppm)	Absorbancia (A)
5	0,1997
10	0,3295
15	0,4618
20	0,5635

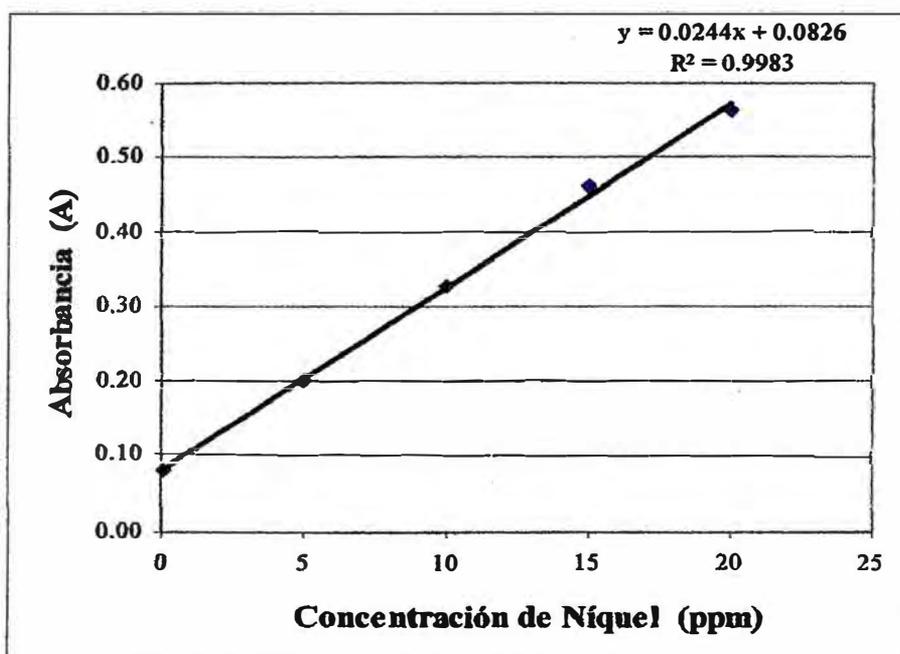


Fig. 59. Curva de estandarización para Níquel a 232 nm.

4.9.1 Efecto del flujo

En una columna de 15 mm de diámetro se cargan 2 g de adsorbente, la solución a tratar tiene un contenido de níquel de 18 ppm y se ajusta el pH de 5,06. Los flujos a evaluar son 7; 15 y 25 mL/min. De las figuras 61; 62 y 63 se observa que para diferentes flujos (distintos tiempos de residencia), en el caso de flujo de 7 mL/min se

tiene hasta 875,5 mL de solución tratada en donde el efluente sale con un contenido de níquel a niveles no detectables, para flujo de 15 mL/min ese volumen se reduce a 528,6 mL y para el caso de 25 mL/min el volumen se reduce a 350,3 mL lo que sugiere que la adsorción que tiene el material adsorbente varía en forma inversa al flujo. Esto es a mayor flujo menor tiempo de residencia y por tanto menor capacidad de adsorción.



Fig. 60. Columna con empaque de adsorbente.

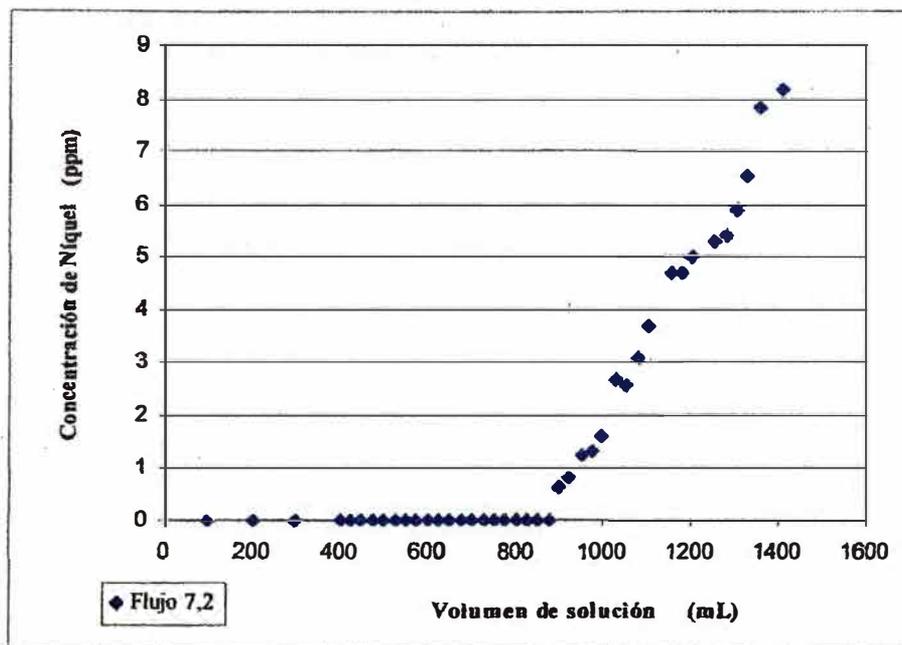


Fig. 61. Adsorción de Níquel a un flujo lento de 7 mL/ min.

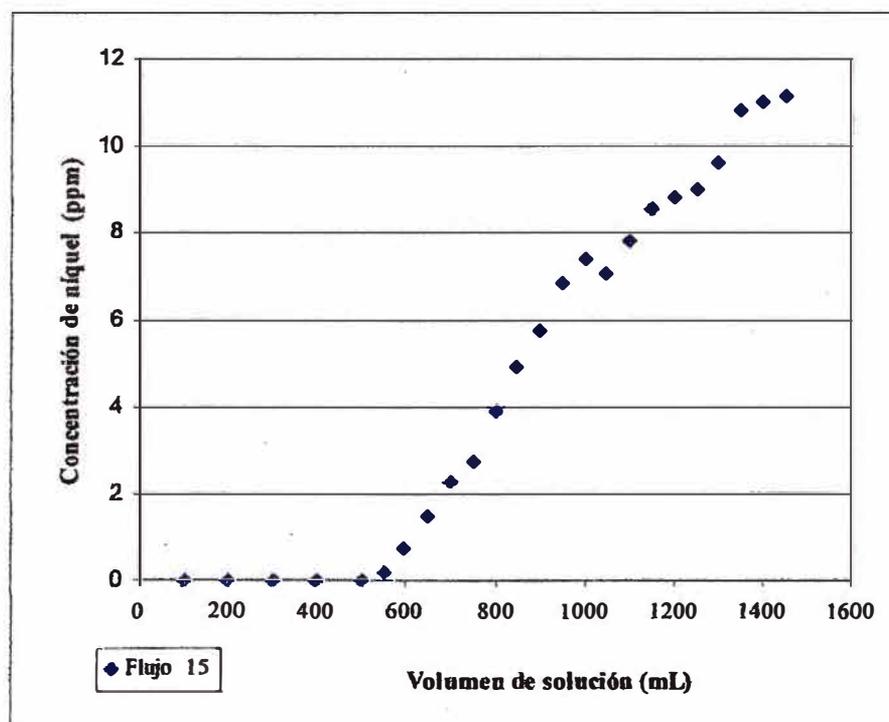


Fig. 62. Adsorción de Níquel a un flujo de 15 mL/ min

Cuadro 30. Absorción de níquel a diferentes flujos.

Volumen acumulado (mL)	Concentración de níquel (ppm)		
	Flujo 7,2 mL/min	Flujo 15 mL/min	Flujo 25 mL/min
100	Nd	Nd	Nd
200	Nd	Nd	Nd
300	Nd	Nd	Nd
400	Nd	Nd	Nd
500	Nd	Nd	1,4309
550	Nd	Nd	2,4858
600	Nd	0,7457	3,4759
650	Nd	1,4982	4,3725
700	Nd	2,2570	5,0689
750	Nd	2,7283	5,7547
800	Nd	3,9136	6,2080
850	Nd	4,9055	7,5335
900	0,6425	5,7466	7,5878
950	1,2482	6,8396	8,6527
1000	1,6280	7,4325	9,1359
1050	2,5454	7,1027	9,7163
1100	3,6876	7,8465	10,1422
1150	4,6864	8,5934	11,3180
1200	5,0011	8,8603	11,3180

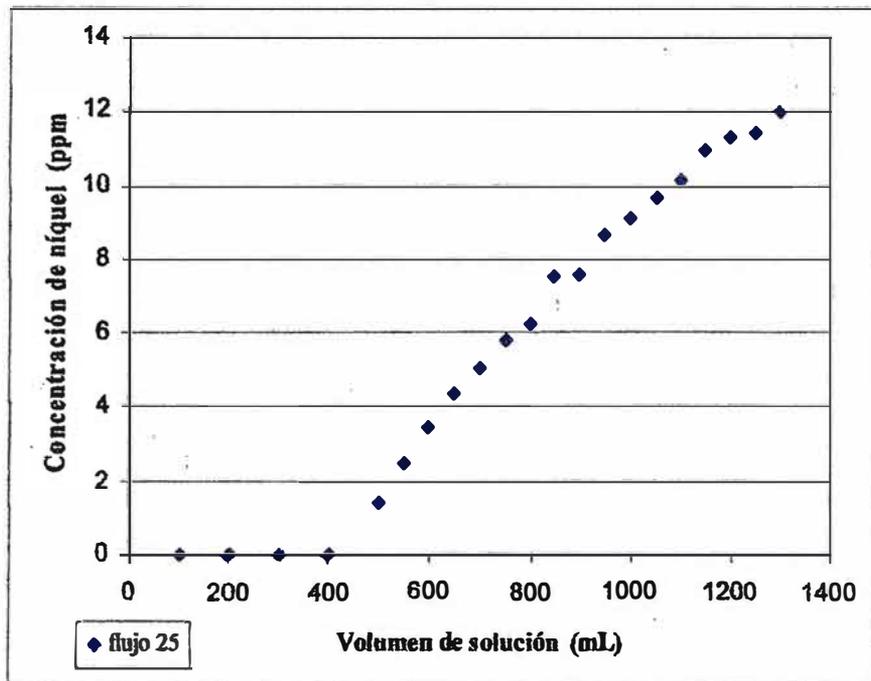


Fig. 63. Adsorción de Níquel a un flujo de 25 mL/ min.

4.9.2 Efecto del diámetro de columna

En las columnas de 10, 15 y 30 mm de diámetro se cargan 2 g de adsorbente, la solución a tratar tiene un contenido de níquel de 18 ppm y se ajusta el pH de 5,06. Esta evaluación se realiza al flujo de 7 mL/ min.

De las figuras 64; 65 y 66 se observa que para diferentes diámetros de columna (distintos tiempos de residencia) en el caso del diámetro de 10 mm se tiene hasta 943,8 mL de solución tratada en donde el efluente sale con un contenido de níquel a niveles no detectables, para el diámetro de 15 mm ese volumen se reduce a 875,5 mL y para el caso de 30 mm el volumen se reduce a 649,6 mL, lo que sugiere que la adsorción también se ve afectada. En realidad la capacidad de adsorción es función del tiempo de residencia, el cual para una cantidad de lecho de adsorbente, este tiempo de residencia es inverso al flujo y al diámetro del lecho.

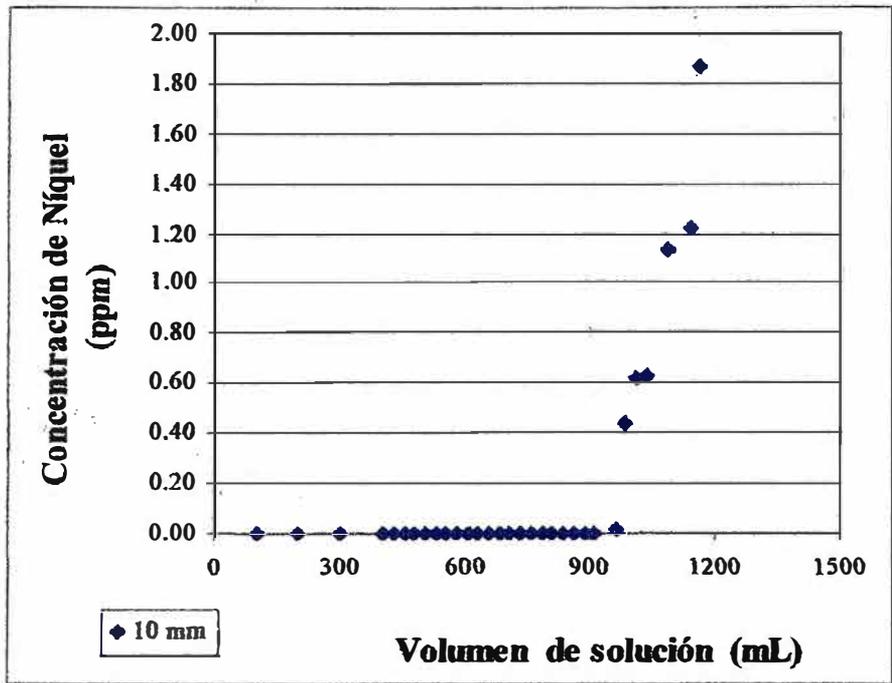


Fig. 64. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 10 mm.

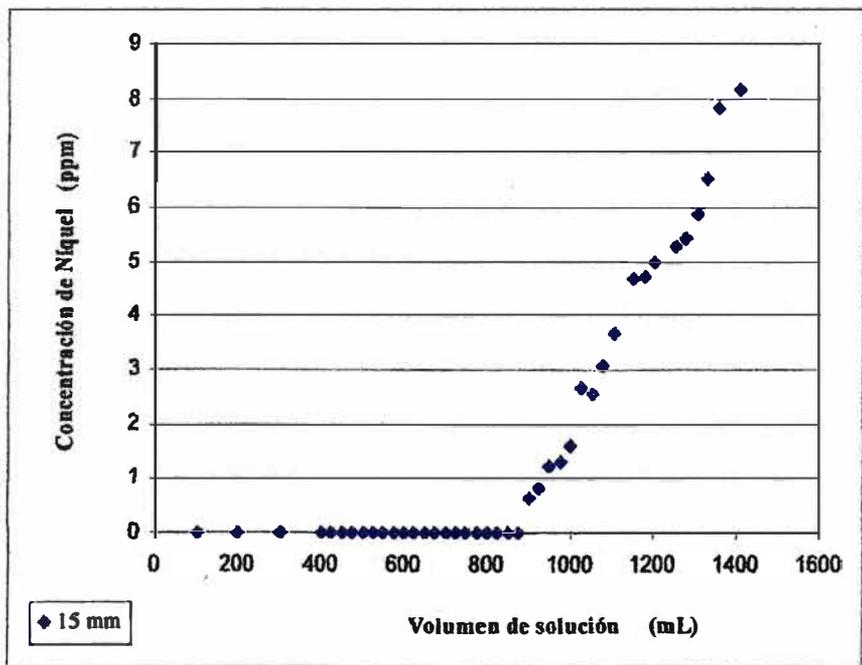


Fig. 65. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 15 mm.

Cuadro 31. Absorción de níquel en columnas de diferentes diámetros

Volumen acumulado (mL)	Concentración de níquel (ppm)		
	Diámetro 10 mm	Diámetro 15 mm	Diámetro 30 mm
631	Nd	Nd	Nd
652	Nd	Nd	0,0122
681	Nd	Nd	0,4045
707	Nd	Nd	0,6089
732	Nd	Nd	0,8417
807	Nd	Nd	1,9672
857	Nd	Nd	2,7195
882	Nd	Nd	2,9826
910	Nd	0,6425	3,3795
925	Nd	0,8405	---
932	Nd	1,2482	3,7053
960	0,0135	1,3292	4,1523

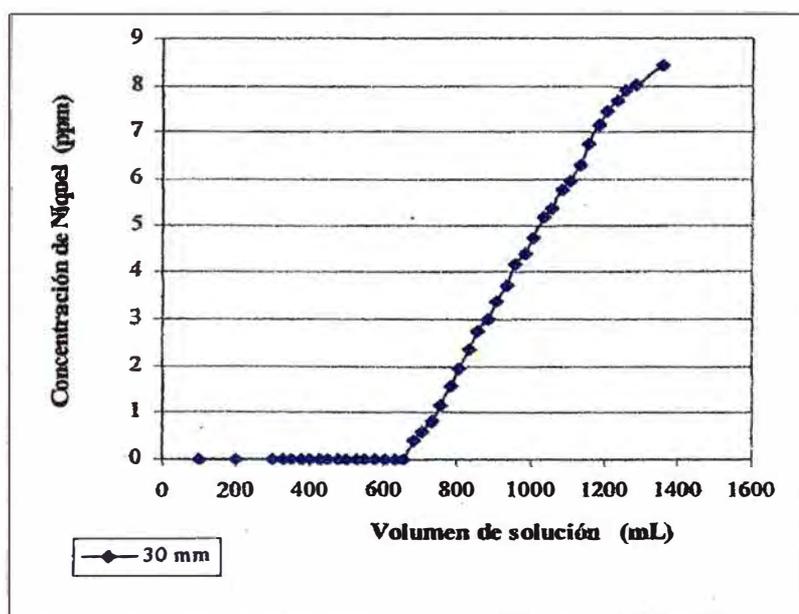


Fig. 66. Adsorción de Níquel en columna de diámetro de 30 mm.

4.10 Contaminante cromo

En la figura 67 se muestra una de las curvas confeccionadas para las lecturas de contenido de cromo usando el equipo de absorción atómica. Asimismo se presenta otro cuadro de valores de absorbancia para soluciones patrón de cromo (cuadro 32).

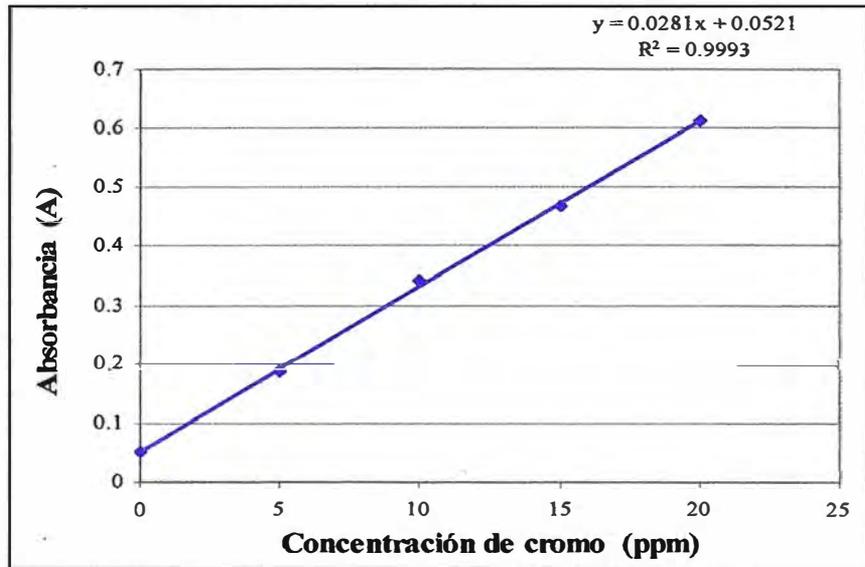


Fig. 67. Curva de estandarización para cromo a 357,9 nm.

Cuadro 32. Absorbancia de soluciones de cromo estándar.

Muestra	Concentración de cromo (ppm)	Absorbancia (A)
Blanco	0	0,0016
Estándar 1	5	0,1879
Estándar 2	10	0,3422
Estándar 3	15	0,4682
Estándar 4	20	0,6138

4.10.1 Efecto del Flujo

En una columna de 30 mm de diámetro se carga 1 g de adsorbente, la solución a tratar tiene un contenido promedio de cromo de 43,7 ppm y se ajusta el pH de 5,2. Los flujos a evaluar son 7 y 37 mL/ min.

De la figura 68 se observa que para los diferentes flujos (distintos tiempos de residencia), en el caso de flujo de 7 mL/min se tiene hasta 308,6 mL de solución tratada en donde el efluente sale con un contenido de cromo a niveles no detectables y que para el flujo de 37 mL/min ese volumen se reduce a 36,9 mL es decir se presenta el comportamiento ya visto en el caso del níquel que sugiere que la capacidad de adsorción varía en forma inversa al flujo. Esto es a mayor flujo menor tiempo de residencia y por tanto menor capacidad de adsorción.

Cuadro 33. Adsorción de cromo a diferentes flujos a pH 5,2 para 0,1 gramos de adsorbente.

Volumen acumulado (mL)	Concentración de cromo (ppm)	
	Flujo 7 mL / min	Flujo 37 mL / min
Nd	Nd	Nd
50	Nd	0,67
100	Nd	2,65
150	Nd	5,95
200	Nd	9,46
250	Nd	15,83
300	0,09	19,61
350	0,82	24,35
400	1,68	25,34
450	2,4	27,51

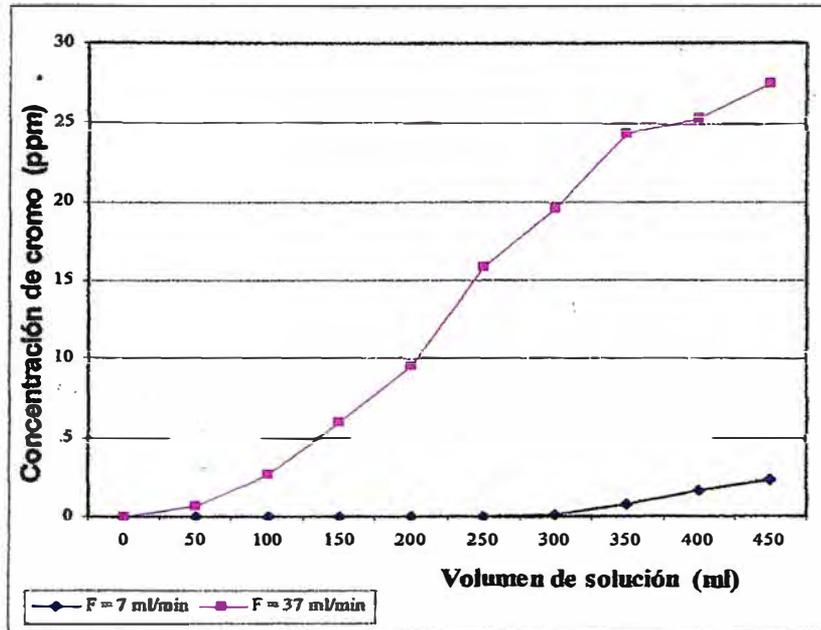


Fig. 68. Efecto del flujo en la adsorción de cromo por proceso continuo.

4.10.2 Efecto del diámetro de columna

En las columnas de 15 y 30 mm de diámetro se carga 1 g de adsorbente, la solución a tratar tiene un contenido de cromo promedio de 49,2 ppm y se ajusta el pH de 5,2. Esta evaluación se realiza a un flujo de 7 mL/min. Del cuadro 34 se observa que para diferentes diámetros de columna (distintos tiempos de residencia), en el diámetro de 15 mm se tiene hasta 322,3 mL de solución tratada en donde el efluente sale con un contenido de níquel a nivel no detectable, mientras que para el diámetro de 30 mm ese volumen se reduce a 308,6 mL. Esta pequeña diferencia de 14 mL se incrementa ligeramente para volúmenes mayores. Esto permite asegurar que la capacidad de adsorción varía en forma inversa al diámetro de columna. Dado que a mayor diámetro (más área de contacto) menor tiempo de residencia y por tanto menor capacidad de adsorción.

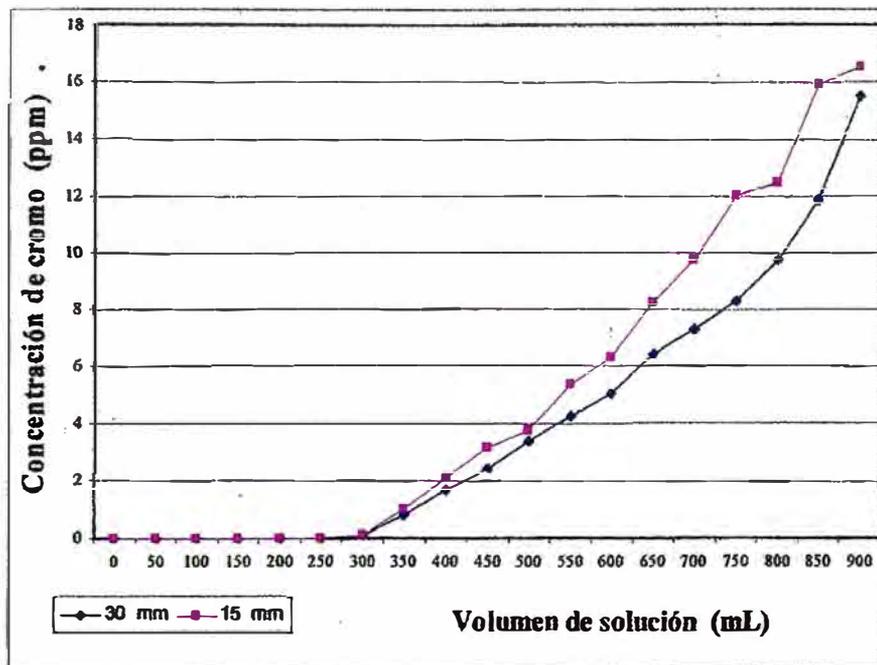


Fig. 69. Efecto del diámetro en la adsorción de cromo por proceso continuo.

Cuadro 34. Adsorción de cromo para diferentes diámetros, para una dosis de 1,0 g, un pH de 5,2 y 7 mL / min de flujo.

Volumen acumulado (mL)	Concentración de cromo (ppm)	
	Diámetro 30 mm	Diámetro 15 mm
50	Nd	Nd
100	Nd	Nd
150	Nd	Nd
200	Nd	Nd
250	Nd	Nd
300	0,09	0,11
350	0,82	1,01
400	1,68	2,07
450	2,40	3,15
500	3,39	3,78
550	4,26	5,39

V: COSTO DE PROCESAMIENTO

Para la determinación de los costos de procesamiento se hace necesario identificar las operaciones que tienen lugar para conseguir el adsorbente natural de escamas de pescado, estas se presentan en el diagrama de flujo de la figura 70.

Para las operaciones de lavado, enjuague, secado y molienda se hace el balance de masa para escama de pescado. Dicho balance toma como base 1 kilogramo de escama bruta. En lavado y enjuague se pierde 5% de masa mientras que en el secado la pérdida de humedad es de 39,4% y en el caso de la molienda se pierde 0,1% de masa. Para las operaciones de selección y tamizado no es necesario hacer el balance.

Cuadro 35. Balance de masa para un kilogramo de escama de pescado.

OPERACION	INGRESO (Kg)	SALIDA (Kg)
Lavado / Enjuague	1	0,95
Secado	0,95	0,57
Molienda	0,57	0,56

Con el balance de masa se determina la cantidad de agua potable y de agua destilada necesarias para el procesamiento de 1 kilogramo de escama bruta.

Adicionalmente se determinan las horas de trabajo para el secado y la molienda. El cuadro 36 muestra estos valores. En el apéndice se muestran detalles del cálculo.

Cuadro 36. Requerimientos de agua y tiempos de operación, para un kilogramo de escama de pescado.

OPERACIÓN	CANTIDAD
Lavado / Enjuague	
Agua potable	0,015 m ³
Agua destilada	5 litros
Secado	
Tiempo de secado	1,67 horas
Molienda	
Tiempo de molienda	0,0047 horas

Para el cálculo del consumo de energía, se toma como referencia la potencia de equipos seleccionados para nivel de laboratorio, así como los tiempos determinados para el proceso de un kilogramo de escama bruta. El cálculo se muestra en el Apéndice.

Cuadro 37. Consumo de energía para procesar un kilo de escama bruta.

OPERACION	CONSUMO (Kw-hora)
Secado	2,14
Molienda	0,0069

Para la estimación de costos de procesamiento se toman los costos de agua potable, destilada y consumo de energía en el secado y la molienda. Se toman tarifas referenciales de agua y energía. En el apéndice se muestran detalles del cálculo.

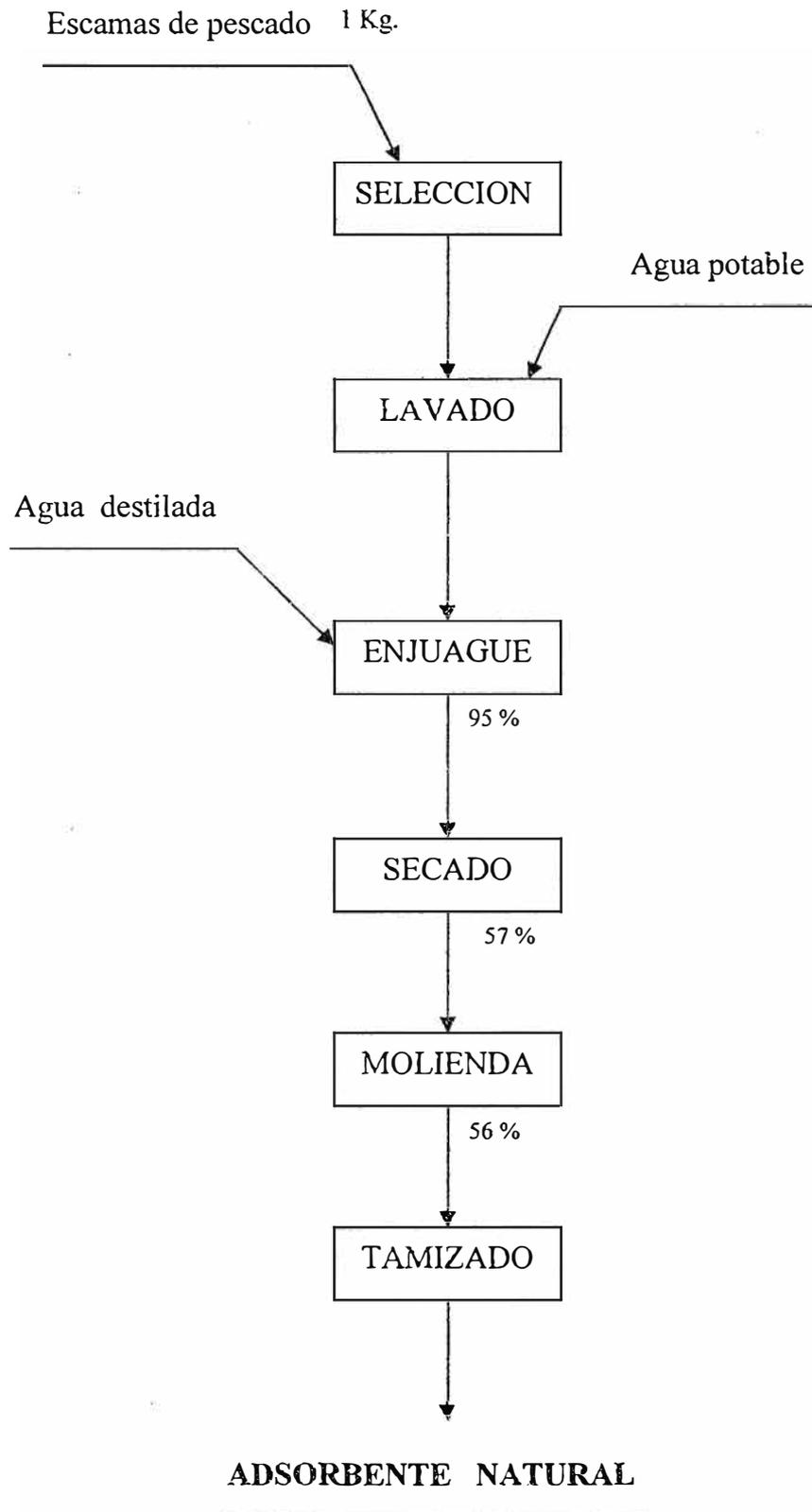


Fig. 70. Diagrama de flujo para la obtención del adsorbente natural.

Cuadro 38. Estimado de costo total para el procesamiento de un kilogramo de escama bruta.

DETALLE	CANTIDAD	COSTOS	SUB-TOTAL (S/.)
MATERIA PRIMA			
Escamas de pescado	1 Kilogramo	S/. 15,00 / Kg.	15,00
INSUMOS			
Agua potable	0,015 m ³	S/. 1,06 / m ³	0,0159
Agua destilada	5 litros	S/. 1,39 / L	6,95
VARIABLES			
Energía secado	2.14 Kw-hora	S/. 0,3145 / Kw-hora	0,6730
Energía molienda	0.0069 Kw-hora	S/. 0,3145 / Kw-hora	0,0022
Mano de obra		Despreciable.	
TOTAL			S/. 22,64

Del kilogramo de escama tratada se tiene que rinde 57 % de adsorbente natural, por lo que un kilogramo de adsorbente tiene un valor de S/. 39,74.

Para la operación continua se determina la cantidad de metal adsorbido por unidad de adsorbente utilizado para efectos de estimar costos.

Cuadro 39. Resumen de costos estimados para el adsorbente natural.

MATERIAL	COSTOS
Escama de pescado	S/. 22,65 por kilogramo.
Adsorbente Natural	S/. 39,74 por kilogramo.
Solución de cromo (50 ppm) (15,8 mg adsorbido / g adsorbente)	S/. 123,2 por m ³
Solución de níquel (ppm) (8,5 mg adsorbido / g adsorbente)	S/. 84,3 por m ³

VI. CONCLUSIONES

- La escama de pescado es un material natural con la capacidad de adsorber metales pesados.
- La preparación del adsorbente a partir de escamas de pescado es bastante sencilla y económica, ella incluye las etapas de lavado, secado y molienda.
- El proceso de adsorción y la capacidad de adsorción de las escamas depende del pH de la solución del metal a la cual se realiza la adsorción y para cada metal tiene un valor de pH donde se da la mejor performance de adsorción, así se tiene que niveles de pH entre 5 y 6 permiten una mayor adsorción para cromo, níquel y mercurio, mientras que para el plomo requiere un pH de aproximadamente 3. Niveles de pH menores a los establecidos presentan competencia del H^+ por los sitios de adsorción, pudiéndose lograr en tiempos mayores alguna desorción del metal.
- La adsorción de cromo es la más lenta de los cuatro metales evaluados, ya que requiere 20 minutos mientras que los otros metales requieren entre 2 a 13 minutos.
- Los niveles de concentración de metal en la solución tratada, depende del pH, de la dosis de escama y de la concentración inicial de la solución tratada.
- Para tiempos prolongados, puede presentarse el fenómeno de desorción. En el caso de mercurio, níquel y plomo se presenta en tiempos entre 5 a 13 minutos, mientras que para el cromo la ocurrencia es mínima.
- En una solución de mercurio se logra una mayor adsorción a pH de 6, para un tiempo de 3 minutos.
- En una solución de plomo se logra una mayor adsorción a pH de 2,87 para un tiempo de 13 minutos.

- En una solución de níquel se logra una mayor adsorción a pH de 5, para un tiempo de 2 minutos.
- En una solución de cromo se logra una mayor adsorción a pH de 5,65 para un tiempo de 20 minutos.
- La evaluación en proceso continuo muestra que un menor flujo da un mayor tiempo de residencia y por tanto se tiene una mayor capacidad de adsorción,
- La evaluación en proceso continuo muestra que conforme disminuye el diámetro de la columna permite un mayor tiempo de residencia y por tanto se logra una mayor capacidad de adsorción.
- Se encuentra un costo relativo de 123 nuevos soles (\$ 38) por metro cúbico, para tratar una solución de cromo.
- Se tiene como referencia un costo de 49 dólares americanos por metro cúbico, para tratar una solución de cromo; del estudio realizado por Apolaya M. y Balbín E. en su tesis de grado.

VII: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ATL (2001). Reducción de Cromo Tecnología SA. De CV.
2. BARREDA, M. (1978). Ictiología General. La Popular S.A. Lima 157 – 165
3. BORNHARDT, C. (*et al*). Reducción del Impacto Ambiental Generado por Efluentes de la Industria de Curtiembre.
<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/impactos/vi-077.pdf>
4. BRIDGWATER, A V, Mumford C.J. (1979) Waste Recycling and Pollution Control Handbook, New York 120-130
5. BURRIEL, M. (*et al*) (2003) Química Analítica Cualitativa Thomson Editores Spain.
6. BYKOV, V. (1983) Chemical composition and processing properties 14-15.
7. CAÑIZARES P (*et al*) (2004) El tratamiento electroquímico en la depuración de efluentes industriales líquidos. Ingeniería Química. (416) 188.
8. DICKSON, T. (1990) Química Enfoque Ecológico. Editorial Limusa. 95 – 100.
9. ESTUPIÑÁN, A. (*et al*) (1998). Remoción de Cobre y Níquel por intercambio Catiónico con una Zeolita Natural. Revista Colombiana de Química Volumen 27, No. 1.
10. FARREL, A. (*et al*). (2000) Metal Analysis of scales taken from Artic Grayling. Archives of Enviromental Contamination and Toxicology. New York. 39, 515-522.
11. FERNÁNDEZ, T. (2001) Comparative studies of the Stant Fish Clasesse. Marine Biology.
12. FLORES, J. (*et al*). (2002) Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción.
13. GARCÍA, R. (*et al*) (2003) Bioadsorción de metales pesados de aguas ácidas de minas (I). Ingeniería Química (401). 155
14. GAEL, D. (1992) Diseño y economía de los procesos de Ingeniería química McGraw – Hill Interamericana de Mexico. 89

15. GENOVESE, C. & Gonzales. (1998) F. Solids removal by coagulation from fisheries waste waters. *Water SA* vol.24 N°4. 371-372.
16. GENOVESE, C. & Gonzales, F. (1994) F.Evaluation of dissolved air flotation applied to fish filleting wastewater. *Biosource Technology* 50. 175-179.
17. HERRERA, L. Instrumentación de Procesos Industriales.
http://tamarugo.cec.uchile.cl/~cabierta/libros/l_herrera/iq54a/casos.htm
18. KENT, J. (1987) Biblioteca Riegel de Química Industrial Tomo 4 Editorial Continental S.A. México 876 – 879
19. LACY, W. (1987) Tecnología de la Aguas Industriales de desperdicio. Manual de Química Industrial. México. Editorial Continental. 867-915.
20. PAULING, L (1977) Química General Aguilar S.A., Juan Bravo 38 Madrid, 611-613, 672-674
21. PLUNKETT, E. (1978) Manual de Toxicología Industrial- Enciclopedia de la Química Industrial Tomo 12. Ediciones URMO Bilbao España. 190 - 444
22. PRIMO, E. (1995) Química Orgánica Básica y Aplicada T.2 Reverté SA. Barcelona. 990-1010
23. RAMALHO, R.S. (1993) Tratamiento de Aguas Residuales Editorial Reverté, S.A. Loreto 13-15 Barcelona - España, 605 – 611
24. REY, I. (1995) Manual de Ictiología General. Santa Fé de Bogotá. 4-5; 43-45.
25. RODIER, J (1981) Análisis de aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar. Ediciones Omega S.A., Casanova 22 Barcelona, 312 – 313, 272 – 273
26. RODRÍGUEZ, G (*et al*). Eliminación de metales tóxicos mediante Zeolitas Naturales. 1998.
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B1-225.pdf>
27. SCHMUHL, R. (*et al*). (2001) Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*. Vol. 27 N°1.
28. TANVEER, A. (*et al*). (2000) Mechanical, Bioadhesive, Strength and Biological Evaluations of chitosan films for Wound Dressing. *J. Pharm Pharmaceut Sci.* 3(3):303-311.
29. TAKESHI, N (*et al*). (2004) Preparation and partial characterization. *International Journal of Food Science & Technology*. Vol. 39 Issue 3 239.

30. UNIVERSIDAD DE NAVARRA. Depuración de los Vertidos.
<http://www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/11CAgu>
31. WEBER, J. (*et al*). (1980). Control de la Calidad del agua Procesos Físicoquímicos. Barcelona Reverte SA. 65- 79.

APENDICE

A. Evaluación preliminar del tamaño de partícula del adsorbente.

Las pruebas preliminares de acondicionamiento y preparación del adsorbente incluyen el efecto del tamaño de partícula, se considera escamas enteras, parcialmente molidas y tamaño fino. Se puede ver que la reducción permite una mayor adsorción lo que determina el tamaño de partícula final elegido para preparar el adsorbente natural.



Fig. 71. Adsorción con escama entera.



Fig. 72. Adsorción con escama parcialmente molida.



Fig. 73. Adsorción con escama totalmente molida.

B. Metodología de purificación de la solución de ditizona

Para eliminar productos de oxidación en el reactivo de la ditizona se procede a disolver 100 mg ditizona en 50 mL de CHCl_3 en vaso de 150 mL y se filtra usando papel de filtro N °42, de 7 centímetros de diámetro. Se recibe el filtrado en un kitasato de 125 mL con vacío suave o embudo de separación de 500 mL, usar campana extractora; lavar el vaso dos veces con porciones de 5 mL de CHCl_3 y filtrar. Lavar el papel tres veces con porciones de 5 mL de CHCl_3 . Transferir a embudo de separación de 500 mL con CHCl_3 . Añadir 100 mL de (1+99) NH_4OH y agitar moderadamente por 1 minuto; excesiva agitación produce emulsiones. Dejar reposar para la separación de las capas. Transferir la capa de CHCl_3 a embudo de separación de 250 mL reteniendo la capa acuosa naranja rojiza en el embudo de 500 mL, repetir la extracción recibiendo la capa de CHCl_3 en otro embudo de 250 mL y transfiriendo la capa acuosa al embudo de 500 mL usando (1+99) NH_4OH . Repetir la extracción transfiriendo la capa acuosa al embudo de 500 mL. Descartar la capa de CHCl_3 . A los extractos del embudo de 500 mL añadir (1+1) HCl dos porciones de 2 mL, mezclando después de cada adición. Hasta que la ditizona precipite y la solución no sea más naranja rojiza. Extraer la ditizona precipitada con tres porciones de 25 mL de CHCl_3 . Diluir los extractos combinados a 1 000 mL con CHCl_3 . (1,00 mL = 100 μg de ditizona). Para calcular la concentración exacta de la solución de ditizona se divide la absorbancia de la solución a 606 nm en una celda de 1,00 cm entre el valor de absortividad molar de $40,6 \times 10^3$.

C. Preparación de reactivos para la determinación de mercurio mediante método de la ditizona

Este método requiere la preparación de los siguientes reactivos:

a) Solución de mercurio de reserva

Pesar 135,5 mg de cloruro mercúrico HgCl_2 , disolver en aproximadamente 700 mL de agua destilada. Agregar 1,5 mL de ácido nítrico concentrado HNO_3 . Enrasar a 1 000 mL.

1,00 mL de solución = 100 μg Hg.

b) Solución de mercurio patrón

Diluir 10 mL de solución de reserva anterior a 1 000 mL.

1,00 mL de solución = 1,00 μg Hg.

c) Solución de permanganato potásico

Disolver 5,0 g de KMnO_4 en 100 mL de agua destilada.

d) Solución de persulfato potásico

Disolver 5,0 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 100 mL de agua destilada.

e) Solución de clorhidrato de hidroxilamina

Disolver 50 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 mL de agua destilada.

f) Solución de ditizona de reserva I

La ditizona presenta en el tiempo productos de oxidación por lo que se debe purificar antes de su uso. La metodología de purificación se presenta en el apéndice. Disolver 100 mg de ditizona en un litro de cloroformo.

g) Solución de ditizona

Diluir 60 mL de solución de ditizona de reserva I con CHCl_3 hasta 1 000 mL. (1,0 mL de solución = 6 μg de ditizona).

h) Ácido sulfúrico 0,25N

Diluir 250 mL de H_2SO_4 1N hasta 1 L de agua destilada.

i) Solución de bromuro potásico

Disolver 40 g de KBr en 100 mL de agua destilada.

j) Solución tampón de fosfato-carbonato

Disolver 150 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y 38 g de K_2CO_3 anhidro en 1 L de agua destilada. Hacer extracciones con 10 mL de solución de ditizona hasta que la última porción presente color azul. Lavar con CHCl_3 para eliminar exceso de ditizona.

D. Preparación de reactivos y evaluación de la dureza cálcica y dureza total

a) Solución EDTA

Se disuelven 4 gramos de sal disódica de ácido etilendiaminotetracética en 01 litro de agua destilada, se le agrega cloruro de magnesio 0,1 N.

La solución así preparada se valora usando una alícuota de 50 mL con solución de CaCl_2 . La solución de CaCl_2 tiene 0,001 gramos de CaCO_3 por cada mililitros, luego en 50 mL se tienen 0,05 gramos de CaCO_3

Para 1 mL de solución de EDTA se tiene $0,05 / \text{Volumen de valoración}$. Ejemplo: 46,9 mL. $01 \text{ mL EDTA} = 0,05 / 46,9$ gramos equivalentes de CaCO_3

Para una alícuota de 50 mL de la solución problema el factor de la solución EDTA resulta: $f_{\text{EDTA}} = (0,05 \cdot 10^6) / 50$ Del ejemplo se tiene: $f_{\text{EDTA}} = 21,32$

b) Solución de cloruro de calcio

Disolver 1 gramo de CaCO_3 en gotas de solución de HCl diluido, se enfría y se diluye a un litro de solución.

c) Solución reguladora

Disolver 6,75 gramos de cloruro de amonio en 57 mL de solución concentrada de amoniaco ($\rho = 0,88 \text{ g/mL}$) y diluir a 01 litro.

d) Solución indicadora de negro de eriocromo

Mezclar 100 mL de alcohol metílico con 5 gramos de solución preparada con negro de eriocromo en clorhidrato de hidroxilamina (1: 9)

e) Solución indicadora de murexida

Disolver 0,3 gramos del colorante y enrasar a 100 mL.

Dureza cálcica se determina a pH elevado (12-13); a 50 mL de muestra se le agrega hidróxido de sodio y el indicador murexida, se agrega EDTA hasta el viraje al color guinda. La dureza cálcica se calcula multiplicando el valor del volumen gastado de EDTA por el factor de corrección, el resultado esta en ppm, que se convierte a porcentaje.

$$D_{\text{Ca}} = V_{\text{EDTA}} * f_c \quad (3)$$

Donde:

V_{EDTA} .- corresponde al volumen gastado de solución de EDTA.

f_c .- es el factor de corrección de la solución de EDTA.

E. Muestra de cálculos de los costos de procesamiento.

Base: un kilo de escama de pescado como materia prima bruta:

a) Costo de 1 kilo de materia prima bruta: S/. 15,00

Porcentaje aproximada de impurezas y humedad (40%): 43 %

Porcentaje de materia prima sin impurezas y seca: 57%

b) Cálculo del costo de agua

Cantidad de agua potable utilizada en el lavado:

Se realizan 3 lavados con 5 litros de agua por vez.

Cantidad de agua a usar: 0,015 m³.

c) Cantidad de agua destilada fría utilizada en segundo lavado:

Se realizan un lavado con 5 litros de agua destilada.

Cantidad de agua a usar: 5 litros.

d) Costos del total de agua a usar:

Agua potable: 0,015 m³.

Tarifa doméstica de uso de agua por m³: S/. 1,060

Costo total de uso de agua potable: S/. 0,02

Agua destilada: 5 litros

Tarifa comercial de agua destilada por litro S/. 1,39

Costo total de uso de agua destilada: S/. 6,95

Costo total de uso de agua: S/. 0,02 + S/. 6,95 = S/. 6,97

e) Cálculo del costo de energía

Secado de la materia prima

Características de la estufa:

Estufa para laboratorio, rango de temperatura de 5°C a 140°C

Capacidad de 26 litros.

Voltaje: 240 V

Potencia: 350 Watts

Dimensiones de la cámara:

Altura: 29,7 cm

Ancho: 31,1 cm

Profundidad: 30,5 cm

Área de bandeja = $30,5 \times 31,1 = 948,55 \text{ cm}^2$

La estufa cuenta con 2 bandejas: Área Total = $1\ 897,1 \text{ cm}^2$

Se determina que la cantidad de escama seca que entra en 100 cm^2 es 8 gramos, esto equivale a 13,82 gramos de escama húmeda.

En $1\ 897,1 \text{ cm}^2$ se pueden colocar a secar 0,26 Kg de escama húmeda

El tiempo de secado es de 100 minutos = 1,67 horas

De un kilo de materia prima bruta se obtiene 0,95 Kg de escama húmeda sin impurezas. Para secar ésta cantidad se requiere de 6,1 horas

Energía: Potencia x (tiempo de secado en horas)

Energía: $0,350 \text{ Kw} \times (6,1 \text{ horas de secado})$

Energía: 2,14 Kwh

Molienda de la materia prima

Características del molino: Molino MT-2

Ancho = 304 mm

Alto = 680 mm

Largo = 430 mm

Peso = 40 kg

Producción = 2 kg/min

Potencia = 2 Cv = 1,47 Kw

Tensión = 220 / 380 V

Energía: Potencia x (Horas de trabajo)

Para un kilogramo escamas se requiere un tiempo de molienda de 0,5 minutos ya que la producción es de 2 Kg. /min. Dicho tiempo de molienda equivale a 0,0083 horas.

Para moler 0,57 kilogramos de escama limpia y seca, se requiere 0,0047 horas.

Horas de trabajo: 0,0047 horas.

Energía: $1,47 \text{ Kw} \times 0,0047 \text{ H}$

Energía: 0,0069 kw-H

Cantidad total de energía a usar: 2,1469 Kw-H

Tarifa doméstica de uso de energía eléctrica por Kw-H: S/.0,3145

Costo total de uso de energía: S/. 0,68

Costo total del uso de energía: S/. 0,68

f) Costos Totales:

Costo de materia prima bruta S/. 15,00

Costo de uso de agua S/. 6,97

Costo de uso de energía S/. 0,68

Costo de procesar un kilo de materia prima bruta: S/. 22,65

g) Costo para tratar 10 m³ de agua con 50 ppm de contenido de cromo.

Al tratar agua con 50 ppm de contenido de cromo en flujo continuo con un gramo de adsorbente, se obtiene 0,322 litros de agua con cantidades no detectables de cromo.

Para obtener 10 m³ de agua con niveles de cromo no detectables se requieren de 31,0 kg de adsorbente. Para ello son necesarios aproximadamente 54,5 kg de materia prima bruta. El costo de procesamiento para esta cantidad de adsorbente es S/. 1 231,9

h) Costo para tratar 10 m³ de agua con 18 ppm de contenido de níquel.

Al tratar agua con 18 ppm de contenido de níquel en flujo continuo con 2 gramos de adsorbente, se obtiene 0,944 litros de agua con cantidades no detectables de níquel.

Para obtener 10 m³ de agua con cantidades no detectables de níquel se requieren de 21,2 kg de adsorbente. Para ello son necesarios aproximadamente 37,2 kg de materia prima bruta. El costo de procesamiento para esta cantidad de adsorbente es S/. 842,5

i) Costos por unidad de adsorbente

Costo de procesar materia prima bruta: S/. 22,65 por cada kilo

Costo de adsorbente: S/. 22,65 ÷ 0,57 Kg = S/. 39,74 por cada kilo

Cantidad de metal adsorbido en efluentes hasta niveles no detectables:

Solución de cromo (49,2 ppm): 15,8 mg adsorbidos por 1 gramo de adsorbente.

Solución de níquel (18 ppm): 8,5 mg adsorbidos por 1 gramo de adsorbente.

j) Costo de tratamiento de agua con contaminante:

Cromo (50 ppm): S/. 1 231,9 ÷ 10 m³ = S/. 123,2 por cada m³ de agua

S/. 1 231,9 ÷ 10 000 L = S/. 0,13 por cada litro de agua

Níquel (18 ppm): S/. 842,5 ÷ 10 m³ = S/. 84,3 por cada m³ de agua

S/. 842,5 ÷ 10 000 L = S/. 0,0843 por cada litro de agua

F. Sugerencias Finales

La tesis “Evaluación de escamas de pescado como adsorbente de metales pesados”, es un primer estudio teórico experimental acerca del comportamiento de la escama de ser adsorbente de metales pesados en disoluciones acuosas a ciertas condiciones, lo que presenta la alternativa de su uso como adsorbente natural. Proponemos continuar con la evaluación considerando sistemas acuosos de más de un componente metálico, considerar otros tipos de escamas, así como otros niveles de temperatura. También podrían usarse muestras de efluentes de las diversas industrias como las descritas en el cuadro 1 y otras que se consideren convenientes.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la escama de pescado presenta un nivel de adsorción aceptable, siendo una alternativa más para el tratamiento de los desechos industriales con alto contenido de metales pesados disueltos. En sí la aplicación de este adsorbente sería en la industria de tratamiento de efluentes.

El proceso de obtención de éste tipo de adsorbente natural descrito en la figura 70, siendo para un procedimiento a nivel laboratorio, es aplicable para una planta piloto o en su momento para una planta industrial.

La materia prima, que viene a ser la escama de pescado, se puede obtener de dos maneras, la primera, directamente de los desechos sólidos de la industria pesquera, dándole valor agregado a la escama y solucionando uno de los

problemas de contaminación originadas por dicha industria, otra forma sería a través de proveedores particulares, con una tarifa razonable.

Una vez acopiada la materia prima, pasaría primeramente por un proceso de selección, sobre un tamiz colocaríamos por partes lo acopiado, de tal manera que permita pasar la escama y retenga los sólidos que le acompañan como piel, cartílagos, trozos de aletas, etc. Esto se realizaría al aire libre.

Una vez separada la escama de los sólidos, se le hace pasar por un lavado, en un sistema de duchas, con agua potable para quitar cualquier impureza, ya sea polvo, arena, partícula adheridas. Esta vez se usaría un tamiz que retenga la escama, y permita el paso de lo antes mencionado.

Las escamas lavadas se pueden secar al aire libre, colocándolas de manera extendida sobre una superficie, se puede hacer sobre una malla, y hacer varios pisos para distribuir mejor el espacio. También podría ser un horno a no más de 100 °C.

Con la escama ya seca, se procede con la molienda, para ello se propone un molino de disco o de atrición, aun cuando su eficiencia es relativamente baja, son excelentes para reducir partículas tenaces o impermeables, como cuero, hule, trapos, semillas y granos; el material ya molido se pasaría por un tamiz que permita retener partículas mayores de 297 μm , estos gruesos regresarían nuevamente a la molienda, toda partícula menor de 297 μm , pasaría a ser el adsorbente natural. La forma de presentación, para el manejo y venta del adsorbente queda a criterio de los emprendedores.