

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



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

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

SERAPIO DELGADO HUALLPA

LIMA – PERÚ

2013

AGRADECIMIENTO

Agradezco a todas las personas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo: La jefatura y responsables de los laboratorios N° 14, N°15 y N° 21 de la FIQT, Ing. Enrique Neira Montoya y en especial a mi asesora la Ing. Cristina Viza Llenque por sus consejos.

También agradezco a mis padres Giralda Huallpa Flores e Ignacio Delgado Ccorimanya y a mis hermanos Melquiades Delgado Huallpa y Florencio Delgado Huallpa que en todo momento me ayudaron a pesar de las dificultades de la vida; finalmente doy gracias a dios y a la vida por llegar a esta etapa de mi vida.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	xiii
I REVISION DE LITERATURA.....	1
1.1 Escamas de pescado.....	1
1.2 Clasificación.....	2
1.3 Características físicas.....	3
1.4 Composición química.....	4
1.5 Colágeno.....	4
1.5.1 Usos y aplicaciones.....	5
1.5.2 Fuentes de obtención.....	7
1.6 Metales pesados.....	8
1.6.1 Manganeso.....	10
1.6.2 Níquel.....	10
1.6.3 Plomo.....	11
1.6.4 Cinc.....	14
1.6.5 Fuentes de contaminación de aguas por metales pesados.....	14
1.6.7 Normatividad ambiental en el Perú.....	17
1.7 Métodos aplicados para la eliminación.....	17
1.7.1 Tratamientos convencional.....	19
1.7.2 Bioadsorción.....	19
II PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.....	22
2.1 Hipótesis.....	23
2.2 Objetivos.....	24
2.2.1 General.....	24
2.2.2 Específicos.....	24
III CARACTERIZACIÓN DE LA ESCAMA DE PESCADO.....	25
3.1 Métodos de análisis.....	25
3.1.1 Determinación de humedad.....	25
3.1.2 Determinación de cenizas.....	25
3.1.3 Determinación de calcio.....	25
3.1.4 Determinación de magnesio.....	26

3.1.5. Determinación de nitrógeno.	26
3.2 Caracterización de la escama de pescado.	27
3.2.1 Humedad de escamas.	28
3.2.2 Cenizas en las escamas.	29
3.2.3 Contenido de calcio.	31
3.2.4 Contenido de magnesio.	32
3.2.5 Contenido de nitrógeno.	32
IV EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE IONES METALICOS PESADOS EN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL.....	35
4.1 Preparación del adsorbente.....	35
4.2 Métodos de análisis de los metales.....	35
4.2.1 Determinación de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} por ICP-OES.....	37
4.3 Evaluación de adsorción en proceso por lotes.....	38
4.4 Evaluación de adsorción de una mezcla iónica de metales Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} como contaminante en una agua residual.....	38
4.4.1 Efecto dosaje.	38
4.4.2 Tiempo de residencia.	43
4.4.3 Efecto pH.	46
4.4.4 Efecto de la concentración.	49
4.4.5 Efecto tamaño de malla.	52
4.5 Evaluación de adsorción del Mn^{2+} remanente en un efluente industrial real.....	55
4.5.1 Efecto dosaje.	55
4.5.2 Tiempo de residencia.	57
4.5.3 Efecto del pH.	57
V COSTOS DE PROCESAMIENTO.....	61
VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	64
VII REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	68
VIII ANEXOS.....	72
A. Evaluación de adsorción de metales disueltos Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} en una solución a pH 7,5.....	72

B. Resultados de los análisis de metales totales en las muestras tratadas con escamas de pescado.....	75
C. Disponibilidad del pescado lisa en la costa peruana (IMARPE).....	84
D. Normatividad en medio ambiente y calidad de agua en el Perú.....	86
E. Preparación de reactivos para evaluar la dureza cálcica y dureza total.....	91

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro N°1.1 Contenido de aminoácidos del colágeno tipo I de la piel humana y de pescado tilapia nítolica.....	6
Cuadro N°1.2 Principales etapas del proceso de extracción y condiciones utilizadas por algunas autores en el proceso de extracción de colágeno a partir de pieles de pescado.....	8
Cuadro N°1.3 Porcentaje de especies de Zn^{2+} a diferentes pH de una concentración inicial de 0,76mM.....	9
Cuadro N°1.4 Metales pesados presentes en residuos líquidos industriales.....	16
Cuadro N°1.5 Normativa actual para el medio ambiente.....	17
Cuadro N°1.6 Tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados en Canadá.....	18
Cuadro N°3.1 Pérdida de la humedad en un tiempo total de 240minutos.....	29
Cuadro N° 3.2 Porcentaje de Cenizas.....	31
Cuadro N° 3.3 Porcentaje de calcio y magnesio en la escama.....	32
Cuadro N°3.4 Gasto de EDTA para determinar la dureza total.....	32
Cuadro N°3.5 Porcentaje de nitrógeno en las escamas de pescado lisa.....	34
Cuadro N°3.6 Resumen de caracterización del adsorbente con valores promedios.....	34
Cuadro N° 4.1 Molienda para obtener diámetro de escamas requerido.....	35
Cuadro N°4.2 Métodos de ensayo y códigos de servicio de CERTIMIN S.A.....	37
Cuadro N°4.3 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente a pH 5,7 y tiempo de residencia de 20min.....	40
Cuadro N°4.4 Porcentaje de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis, a pH 5,7 y tiempo de residencia de 20min.....	40
Cuadro N°4.5 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos a pH 6,4 y con dosis de adsorbente de 10g.....	43
Cuadro N°4.6 Porcentaje de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos a pH 6,4 y con dosis de adsorbente de 10g.....	43
Cuadro N°4.7 Adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH, dosis de adsorbente de 10g con tiempo de residencia de 20min.....	46

Cuadro N°4.8 Porcentaje adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH, dosis de adsorbente de 10g con tiempo de residencia de 20min.....	47
Cuadro N°4.9 Adsorción de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales en 15min.....	50
Cuadro N°4.10 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales en 15min.....	50
Cuadro N°4.11 Concentración de los iones metálicos en las muestra a diferentes mallas de corte.....	52
Cuadro N°4.12 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes mallas de corte.....	53
Cuadro 4.13 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferentes dosis de adsorbente a pH 7.5.....	55
Cuadro N° 4.14 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferentes tiempos a pH 7.5.....	57
Cuadro N°4.15 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferente pH en 20min de adsorción.....	59
Cuadro N°5.1 Balance de masa para un kilogramo de escama de pescado bruto.....	61
Cuadro N°5.2 Requerimientos de agua y tiempo de operación para un kilogramo de escamas de pescado lisa.....	61
Cuadro N°5.3 Consumo de energía para procesar un kilogramo de escama de pescado bruto.....	62
Cuadro N°5.4 Estimado de costo total para el procesamiento de un kilogramo de escama bruta.....	63
Cuadro N°5.5 Estimado de costo para el tratamiento de $1m^3$ de aguas residuales contaminadas por metales pesados disueltos.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1.1 Predicción de la edad de peces usando el numero de anillos de escama.....	1
Figura N°1.2 Algunos tipos de escamas de pescado. Cicloide, Ctenoide y Placoide.....	2
Figura N°1.3 Principales elementos definidos en una escama.....	3
Figura N° 1.4 Estructura de las fibras de colágeno.....	5
Figura N°1.5 Aminoácidos más abundantes en el colágeno.....	7
Figura N°1.6 Diagrama de especiación del Zn^{2+} con 0,76mM (Hidra-Hydrochemical database-Medusa-Chemical Diagramas).....	9
Figura N°1.7 Diagrama de Pourbaix de Manganeso-agua a 25°C.....	11
Figura N°1.8 Diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25°C.....	12
Figura N°1.9 Diagrama de Pourbaix para el plomo total en medio acuoso a 25°C...	13
Figura N° 1.10 Diagrama de Pourbaix para Zn en medio acuoso.....	15
Figura N° 3.1 Ensayo de pérdida de humedad para 2 muestras de 2 gramos, cada una, a temperatura de 70°C en la estufa.....	28
Figura N°3.2 Pérdida de humedad en funcion del tiempo.....	28
Figura N° 3.3 Porcentaje de humedad removida en el tiempo.....	30
Figura N° 3.4 Cenizas blancas al término del ensayo.....	30
Figura N° 3.5 Determinación de dureza cálcica.....	31
Figura N°3.6 Viraje de color para la determinación de la dureza total.....	33
Figura N°3.7 Equipo micro Kjeldahl, destilación y recolección de amoniaco.....	33
Figura N°4.1 Secado de escamas de pescado lisa al sol a 45°C aproximadamente durante 5 horas.....	36
Figura N°4.2 Molienda y tamizado de escamas de pescado lisa.....	36
Figura N°4.3 Diagrama de flujo para la evaluación de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc.....	39
Figura N°4.4 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente.....	41
Figura N°4.5 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente.....	41

Figura N° 4.6 Porcentaje de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente.....	42
Figura N°4.7 Porcentaje de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente.....	42
Figura N°4.8 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.....	44
Figura N°4.9 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.....	44
Figura N° 4.10 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.....	45
Figura N° 4.11 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.....	45
Figura N°4.12 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.....	47
Figura N°4.13 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.....	48
Figura N°4.14 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.....	48
Figura N°4.15 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.....	49
Figura N°4.16 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales.....	51
Figura N°4.17 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales.....	51
Figura N°4.18 Concentración remanente de iones metálicos para diferentes diametros de malla.....	53
Figura N°4.19 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes diametros de malla.....	54
Figura N°4.20 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes diametros de malla.....	54

Figura N°4.21 Concentración de manganeso a diferentes dosis para tiempo de residencia de 20min.....	56
Figura N°4.22 Porcentaje adsorbido de Manganeso a diferentes dosis de adsorbente.....	56
Figura N°4.23 Concentración remanente de manganeso a diferente tiempos de adsorción.....	58
Figura N°4.24 Porcentaje adsorbido de iones manganeso del efluente minero a diferentes tiempos de adsorción.....	58
Figura N°4.25 Concentración remanente del ion manganeso en el efluente minero a diferente pH.....	59
Figura N°4.26 Porcentaje adsorbido del ion manganeso del efluente minero a diferente pH.....	60
Figura N°5.1 Diagrama de flujo para la obtención de escamas de pescado lisa como adsorbente de metales pesados.....	62

RESUMEN

La contaminación del agua con metales pesados genera serios problemas ambientales y por lo tanto pone en riesgo la salud humana. Existen métodos tradicionales para remover los metales tóxicos del agua, muchos de los cuales son costosos y no reutilizables. La bioadsorción es una alternativa prometedora, la cual utiliza biomasa vivas o muertas para captar y concentrar metales pesados. En esta investigación se estudia las escamas de pescado lisa como biomasa adsorbente de metales pesados disueltos en aguas residuales, específicamente de manganeso, níquel, plomo y cinc.

En una primera etapa se considera la preparación del adsorbente y la caracterización de la escama. El diseño experimental considera adsorción por lotes con volumen de muestra 500mL, evaluando los efectos: Dosaje de adsorbente, pH, concentración y diámetro de malla; los porcentajes de adsorción se miden en el tiempo de contacto entre el agua residual contaminada y la escama. La determinación de manganeso, níquel, plomo y cinc remanentes en el agua residual tratada, son por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Para las muestras multi-componentes preparada en el laboratorio con dosis de 10g se obtienen que para 5min los porcentajes de adsorción para Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} son 96,33%; 76,0%; 88,22% y 97,45% respectivamente a pH 6,4; para 15min se alcanzan los porcentajes de 97,29%; 78,58%; 95,43% y 98,57% para Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente. Para varios niveles de concentración a pH 4,3 el porcentaje adsorbido son altos para Mn^{2+} (mayor a 93,37% de 9,008mg/L a 27,827mg/L) , Ni^{2+} (mayor a 73,62% de 10,91mg/L a 33,92mg/L) y Zn^{2+} (mayor a 96,59% de 6,713mg/L a 20,836mg/L); observándose una ligera disminución del porcentaje de adsorción de Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} conforme aumenta la concentración inicial de cada metal; sin embargo para Pb^{2+} si hay una caída en el porcentaje de adsorción con el incremento de su concentración de 76,01%(6,92mg/L) a 55,64%(22,34mg/L). Para el efecto pH se obtienen que para cada sistema multi-componente tiene un valor de pH donde se da la mejor performance de adsorción, así se tiene que niveles de pH entre 3,7 y 6,7 permiten una mayor adsorción para sistema cuyos componentes sean Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , mientras que para un sistema donde haya plomo requiere un nivel de pH entre

3 y 5 para remover todos los componentes. Del efecto diámetro de malla a pH 4,5 los resultados muestran que el aumento en el porcentaje de adsorción es poco significativo esto es 1,45%; 3,31%; 1,69%; 0,89% para Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente para diámetros de corte 2,36mm y 0,5mm, por tanto no se requiere mayor reducción de tamaño que 1mm para el uso como adsorbente. Para el efluente industrial minero a pH 7,5 con dosis de 5g de adsorbente con diámetros menor a 1mm, el porcentaje de adsorción de Mn^{2+} a los 10min alcanza a 72,78% y para a los 20min de tiempo de residencia alcanza un porcentaje de adsorción de Mn^{2+} de 79,05%. También la influencia de pH muestra que a pH 3,8 es 82,03% y a pH 5,4 es 81,84% con tiempo de residencia de 20min; favoreciendo la adsorción en medios con pH entre 3 y 6.

La preparación del adsorbente no convencional a partir de escamas de pescado lisa es bastante sencilla y económica ya que no requiere mano de obra calificada ni equipos sofisticados para su lavado, secado, molienda, tamizado y representa una buena alternativa o complemento para la remoción de metales pesados disueltos en aguas residuales.

INTRODUCCION

El desarrollo industrial ha conducido a grandes avances tecnológicos, aunque asimismo ha implicado daños medioambientales graves e irreversibles. La gran y pequeña minería son los principales responsables de la contaminación ambiental que a través de sus diversas operaciones como lixiviación, acumulación de material en botaderos, drenaje ácido de mina (DAM), filtraciones de las presas de relave y pasivos ambientales. Por otro lado las grandes ciudades como Lima, Arequipa y otros, también son responsables de la contaminación por la inadecuada gestión de residuos contaminados con metales pesados y falta de fiscalización por parte del estado peruano. Las industrias como curtiembre, galvanoplastia que descargan sus efluentes al alcantarillado sin ningún tratamiento son los principales contribuyentes a la degradación del ambiente acuático marino y que por década sea contaminando, por lo que se hace necesario implementar tecnologías que sean aplicables en todo el espectro de la industria peruana seleccionando una tecnología eficaz y económica para remover metales disueltos de cada tipo de agua residual.

El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados, es que aún cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Zn y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas. Otros metales como Ag, Pb, Hg, Cd se consideran no esenciales y altamente tóxicos que se tiene que reducir al mínimo posible su presencia en aguas de consumo según normas de salud respecto a calidad de agua.

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente, aún cuando se encuentren presentes en cantidades pequeñas e indetectables.

Los métodos convencionales para el tratamiento de iones disueltos de metales pesados en aguas residuales se basan en su precipitación como hidróxidos los cuales son efectivos para concentraciones mayores a 100mg/L, sin embargo para

concentraciones menores a 100mg/L no resultan adecuadas dado que se consume mayor cantidad de sustancias químicas como coagulantes y floculantes que ayudan a mineralizar los efluentes líquidos como sulfatos principalmente. También es importante señalar que estos métodos convencionales producen lodos residuales de difícil manipulación con alto contenido de humedad y que estos son los mayores contribuyentes en los costos de tratamiento mediante secado, transporte para disposición de los mismos razón por la cual hay mucha informalidad para disponer adecuadamente en rellenos de seguridad autorizadas que en Perú solo se disponen de uno a cargo de la empresa BEFESA debidamente autorizada.

La remoción de metales pesados por medio de procesos tales como el intercambio iónico (resinas) y la adsorción (carbón activado), es una alternativa eficiente para concentración de 0,1mg/L a 100mg/L. Sin embargo, la utilización de estos materiales convencionales puede resultar prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación (Atehortua, Gartner, 2013) es por esta razón, que durante las últimas décadas diversas investigaciones se han centrado en la búsqueda de adsorbentes no convencionales de bajo costo, tanto de origen industrial, doméstica y biomasa presentes en la naturaleza en grandes volúmenes que permitan reemplazar el carbón activado y las resinas de intercambio en el tratamiento de aguas residuales.

El presente estudio consiste principalmente de dos partes:

La primera parte es sobre el tratamiento de la escama para adecuarla como adsorbente, descripción de la naturaleza química, así como también las propiedades fisicoquímicas. Adicionalmente se caracteriza la escama y se prepara el adsorbente. En la segunda parte se evalúa la capacidad de adsorción del adsorbente obtenido a partir de la escama de pescado lisa, considerando las variables dosis de adsorbente, tiempo de residencia, pH, concentración de solución y diámetro de malla de tamiz en proceso por lotes.

El presente estudio tiene como objetivo demostrar la capacidad de las escamas de pescado lisa para adsorber metales pesados como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en aguas residuales de dos tipos: La primera un sistema multicomponente de metales pesados disueltos preparados en el laboratorio. La segunda con un efluente

industrial provenientes de una unidad minera productora de cobre al sur del Perú. Se ofrece así una alternativa simple y económica para resolver dos problemas ambientales: Uno el de la inadecuada disposición de residuos sólidos de la industria pesquera en el Perú, en rellenos clandestinos que contaminan las afueras de la ciudad generando olores insoportables, contaminación sólida en las playas y en muchos casos incendios que afectan las poblaciones aledañas donde poco o nada hace el estado para brindarles condiciones básicas. Dos, la descontaminación de aguas residuales con metales pesados disueltos provenientes de diversas industrias, usando residuos sólidos pesqueros sin ningún valor actual en el Perú que se generan en grandes volúmenes por la industria pesquera en la costa y selva del Perú. Adicionalmente en la selva se presenta mayor crecimiento en la producción de peces en cautiverio en los 5 últimos años para exportación a estados unidos y la unión europea.

CAPITULO I

REVISION DE LITERATURA

1.1 ESCAMAS DE PESCADO

Las escamas son huesos tegumentarios laminares de origen dérmico incluidos en una bolsa epidérmica de tejido conjuntivo fibrilar, derivados del exoesqueletos de los primitivos ostracodermos y los placodermos (Rojo, 1988). Tanto la cara interna como la externa están cubiertas por una lamina de osteoblastos, activos en los márgenes de la escama (Beamish y McFarlane, 1987) que provocan su crecimiento continuo. También se conoce que las escamas están sobre puestas de apatita deficiente en calcio y materiales de tipo orgánico principalmente colágeno tipo I, cuya composición varía con el tipo de pez del cual proviene. Según Takeshi, N. et (2004) el contenido de colágeno es 50,9% para sardina, 37,5% para el besugo del mar rojo y 41,0% para robalo de marino en base seca.

Las escamas de pescado fue motivo de innumerables estudios desde finales del siglo XIX hasta la actualidad con diferentes fines, inicia con estudios para predecir la edad de los peces a partir de sus escamas utilizando para ello diferentes tipos de escamas como cicloides, placoides, ctenoides tomadas de diferentes partes del pez según criterios establecidos.

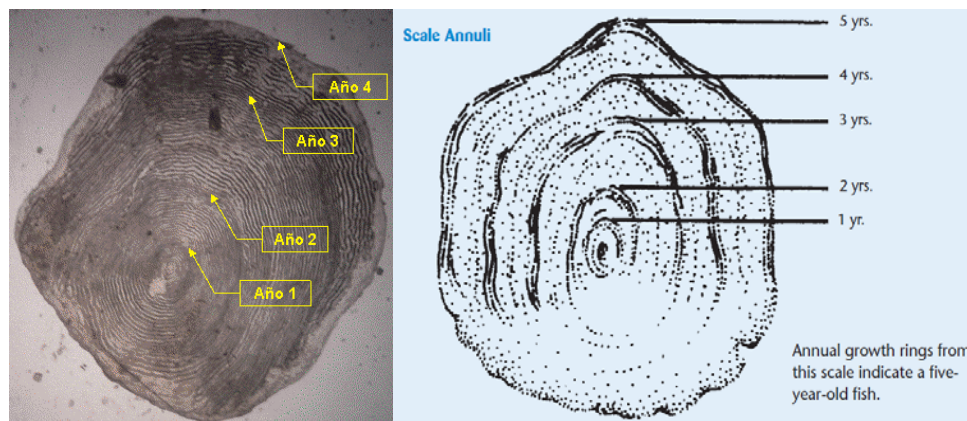


Figura N°1.1 Predicción de la edad de peces usando el numero de anillos de escama.

1.2 Clasificación de las escamas.

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 una capa de vitrodentina material semejante al esmalte de los dientes y otra capa interna de dentina.

b) Rómbicos: Son en forma de diamante o rómbicas típico en la amazonia del Perú como el paiche actualmente considerado pez gigante de agua dulce ricos en proteínas.

c) Cicloide: Tienen forma de disco delgado, liso y redondeado; su borde exterior no posee dientecillos. Generalmente se presentan en peces de aleta blanda.

d) Ctenoide: Tienen forma de disco, presentando el borde exterior con dientecillos. Generalmente se presentan en peces de aleta espinosas.

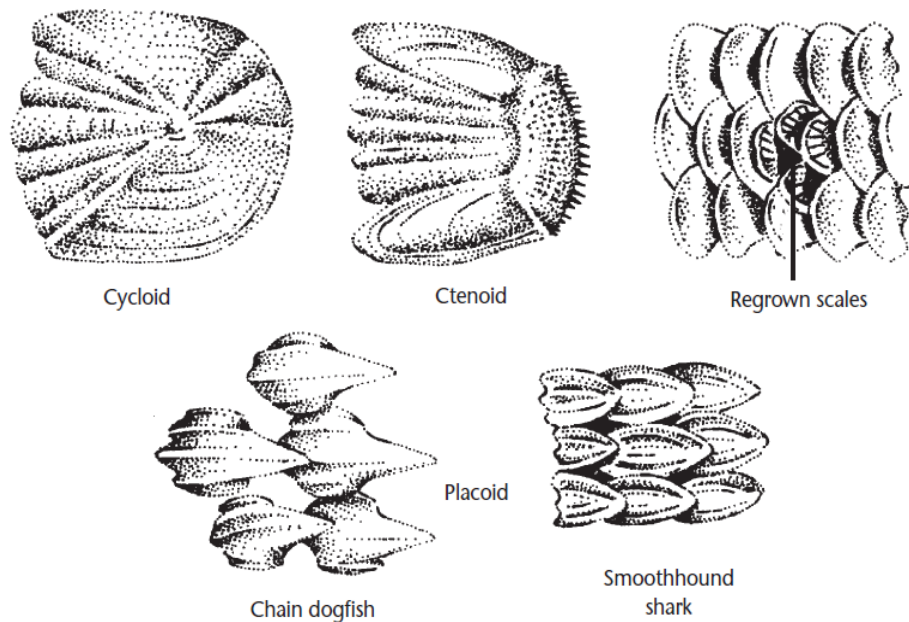


Figura N°1.2 Algunos tipos de escamas de pescado. Cicloide, Ctenoide y Placoides.

1.3 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 ganoide.
Tamaño: Las escamas en general presentan un sin número de tamaños y formas. Existen escamas microscópicas por lo general semi adheridas en peces como anguila, trucha; a su vez también hay peces con escamas enormes como el pez amazónico el paiche.

Para un mismo pez el tamaño y aun la forma de las escamas pueden variar en diversos grados dependiendo de la zona de donde se extraiga la escama. Para efectos de estudio sobre la edad y crecimiento de las poblaciones ícticas resulta imprescindible extraer la muestra de escamas de una determinada zona que por lo general es de la parte post-pectoral.

Para el caso de las escamas de la especie Ciprinidos se conoce que son de tipo cicloides. Son redondeadas planas y delgadas, con las capas de ganoína e isopedina muy reducidas. Formadas a partir de un foco(Focus), alrededor del cual se va depositando capas concéntricas de escleritos, que forman una serie de estriaciones concéntricas, los circuli. Estos aparecen más o menos espaciados y son los circuli menos espaciados los que delimitan los anillos de crecimiento(annuli) con los que se puede determinar la edad de estos animales(Morales, 1087).

Se dividen en cuatro campos (figura N° 1.3) denominado por Kobayasi(1952) y Elvira (1988) el campo anterior, el posterior y los dos laterales respectivamente. El campo anterior corresponde a la zona de inserción, el posterior al extremo libre.

Estos campos están separados entre sí por los dos laterales(angulosa pico y basilaterales), límites más o menos visibles que van desde el foco hasta el margen de las escamas. Sobre la superficie aparecen una serie canales perpendiculares a los circuli que convergen el foco. Estos surcos son los radios(radii) y se dividen en primarios si arrancan desde el focus o secundario si aparecen entre el focus y el margen de la escama .

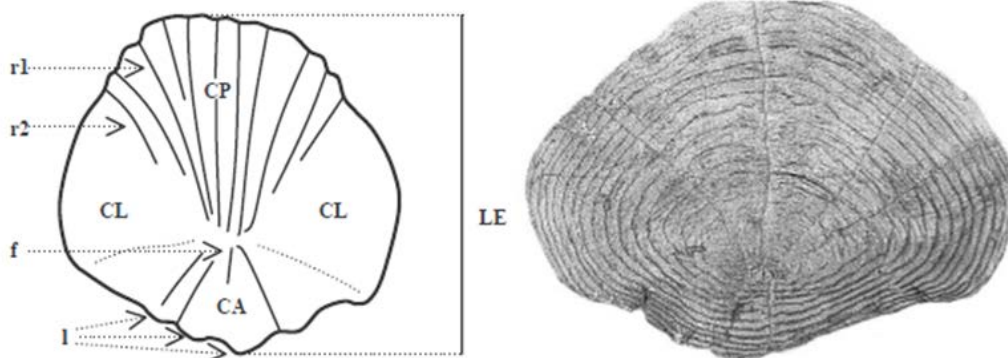


Figura N°1.3 Principales elementos definidos en una escama. r1: radio primario. r2: radio secundario. f: focus. l: lóbulos del campo oral. CP campo posterior. CL: campos laterales. CA: Campo anterior. LE: longitud máxima.

1.4 Composición Química

Las escamas de pescado están compuestas de fosfato cálcico (hidroxapatita) y material orgánico proteico principalmente colágeno tipo I. La escama tiene una estructura enchapada de forma ortogonal, de laminas estratificadas en la capa interna; las fibras de colágeno están coalineadas dentro de cada hoja, los 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.

1.5 Colágeno

El colágeno es la unidad básica de la fibra de colágeno, es una hélice triple de tres cadenas polipeptídicas, cada una de ellas con aproximadamente 1000 residuos. Esta estructura helicoidal triple, que se presenta en la Figura N°1.4, es característica del colágeno. Las cadenas individuales son hélices orientadas a la izquierdas, con aproximadamente 3,3 residuos/vuelta. Tres de estas cadenas se enrollan unas alrededor de las otras hacia la derecha, con enlaces de hidrogeno que se extienden entre ellas. El examen del modelo revela que cada tercer residuo, que debe encontrarse cerca del centro de la hélice triple, solo puede ser glicina. Cualquier cadena lateral distinta de Gly sería demasiado voluminosa. La formación de las hélices individuales del tipo colágeno también resulta favorecida por la presencia de prolina e hidroxiprolina en la molécula de colágeno. Un conjunto que se repite en la secuencia es la forma Gly-X-Y, donde comúnmente X suele ser prolina mientras que Y hidroxiprolina. Además cabe señalar que la prolina e hidroxiprolina constituyen aproximadamente 22% de los aminoácidos presentes.

El colágeno es la proteína más abundante del reino animal que está presente en todos los fhylla de metazoos estudiados y se encuentra en prácticamente todos los tejidos a los que proporciona el armazón que le da forma y consistencia estructural. El colágeno constituye la mayor parte de la masa orgánica de la piel, tendones, los vasos sanguíneos, los huesos, el cartílago, la cornea, el humor vítreo del ojo, los dientes y las membranas basales. Las fibras de colágeno forman la matriz de los huesos sobre la que precipitan los constituyentes minerales. La importancia del colágeno queda patente por su alta concentración en todos los órganos con porcentajes en peso de tejido, en algunos de los tejidos y órganos representativos

del ser humano, del 74% en la piel, 64% en la cornea, 50% en el cartílago, 23% en el hueso cortical entero, de 12-24% en la aorta, 10% en el pulmón, y 4% en el hígado(fuente: Mathews).

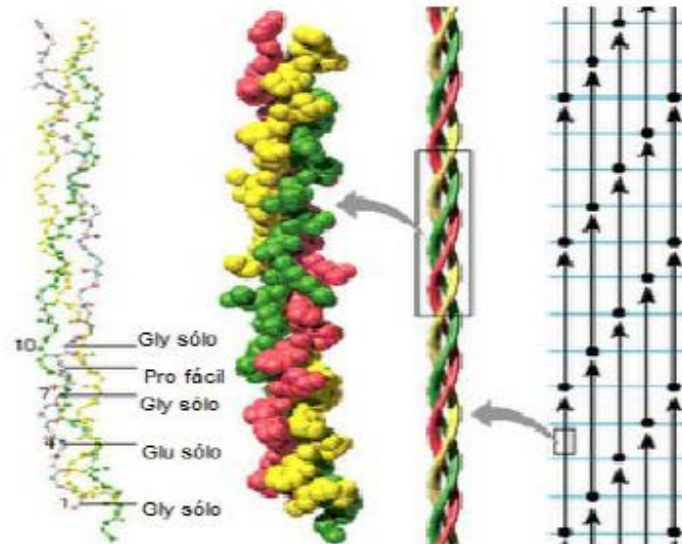


Figura N° 1.4 Estructura de las fibras de colágeno (Fuente: Mathews et al, 2002).

1.5.1 Usos y aplicaciones:

Las características químicas únicas, del colágeno se ha utilizado en diversos campos de la industria (Bae *et al.* 2008), tiene aplicaciones en materiales biomédicos, en la industria farmacéutica, cosmética y en alimentos (Potaros *et al.* 2009).

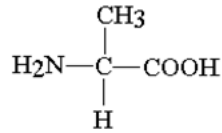
Actualmente el colágeno tiene aplicaciones muy importantes en el campo de los materiales biomédicos y biomateriales. Un biomaterial es una sustancia, elemento o combinación de estos, ya sean sintéticos o naturales, que pueden utilizarse para reemplazar parcial o definitivamente una función que desempeña alguna parte del cuerpo humano, también se ha definido como un elemento capaz de adaptarse al cuerpo humano y desarrollar una función específica (Villela 2004). Los biomateriales más usados son las aleaciones metálicas, polímeros, cerámicos y sustancias biológicas. Entre las sustancias biológicas, el colágeno ha sido uno de los más empleados y más comerciales.

Los biomateriales han tenido gran importancia para la Ingeniería de Tejidos, ya que este campo se basa en la utilización de estos materiales. Al respecto se han realizado diferentes estudios para demostrar la aplicabilidad del colágeno como biomaterial en la ingeniería de tejidos.

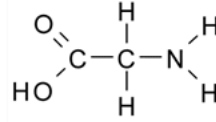
Cuadro N° 1.1 Contenido de aminoácidos del colágeno tipo I de la piel humana y de pescado tilapia nilótica.

Aminoácido	% Aminoácido en colágeno Tipo I (piel humana) (Fuente: Devlin 2004)	%Aminoácidos en colágeno Tipo I (piel de pescado) (Fuente: Zeng et al. 2009)
Alanina	11,0	11,9
Arginina	5,0	5,8
Asparagina	5,0	4,2
Glutamina	7,0	6,9
Glicina	33,0	35,6
Histidina	0,5	0,6
Isoleucina	1,0	0,8
Leucina	2,0	2,0
Lisina	2,0	2,0
Metionina	0,6	0,5
Fenilalanina	1,0	1,3
Prolina	13,0	12,8
Serina	4,0	3,2
Treonina	2,0	2,2
Triptófano	2,0	0,0
Tirosina	0,3	0,3
Valina	2,0	1,7
4-hidroxi prolina	8,6	8,2
Total	100	100

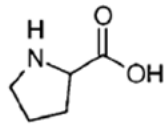
Como se puede observar en el cuadro N°1.1 las diferencias en el contenido de aminoácidos presentes en el colágeno de piel humana y de pescado son pequeñas, en el caso más notable la diferencia en el porcentaje de glicina es igual a 2,6 %. Esto indicaría que el colágeno obtenido de pieles de pescado puede ser empleado en la formulación de productos cosméticos o implantes a base de colágeno para seres humanos sin que generen respuesta inmune por parte del paciente.



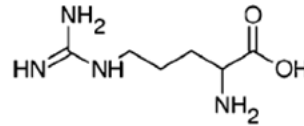
Alanina (Ala) 11,9%



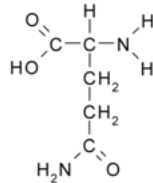
Glicina(Gly) 35,6%



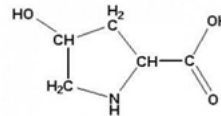
Prolina (Pro) (12,8%)



Arginina (Arg) 5,8%



Glutamina(Gln) 6,9%



Hidroxirolina(Hyp) 8,2%

Figura N°1.5 Aminoácidos más abundantes en el colágeno.

1.5.2 Fuentes de obtención

La principal fuente de extracción de colágeno ha sido hasta el momento de los residuos del beneficio de especies bovinas y de la piel, huesos y cartílagos de cerdo (Wang *et al.* 2008).

Con la búsqueda de nuevas fuentes de colágeno se han realizado diferentes estudios para evaluar las propiedades funcionales del colágeno de origen de pescado, analizando las pieles de pescados de agua dulce y agua salada (Woo *et al.* 2008), por ejemplo: bacalao común (Sadowska *et al.* 2003), perca común (Muyonga *et al.* 2004), carpa gris (Zhang *et al.* 2007), tiburón bambú (Kittiphattanabawon *et al.* 2010), carpa plateada (Zhang *et al.* 2009) y tilapia nilótica (Zeng *et al.* 2009). Estos artículos se han concentrado en analizar el colágeno obtenido y en proponer procesos de obtención de colágeno a partir de las pieles de estas especies, algunas de las cuales se presentan en el cuadro N°1.2.

Cuadro N° 1.2 Principales etapas del proceso de extracción y condiciones utilizadas por algunas autores en el proceso de extracción de colágeno a partir de pieles de pescado (Fuente: Serrano Jenifer, 2011).

Especie	Eliminación proteína - NaOH	Decoloración	Eliminación grasa	Solubilización - Ac.acético	Precipitación Salina
Carpa herbívora (<i>Ctenopharyngodon idella</i>)	al 0,1 M por 12 h 1:30 (p/v) ³	H ₂ O ₂ al 3 % por 48 h	Detergente al 0,5 % por 6 h	al 0,5 M por 24 h 1:30 (p/v) ⁴	NaCl 1,5 M
Carpa herbívora (<i>Ctenopharyngodon idella</i>)	al 0,1 M por 6 h 1:20 (p/v)	---	Dietileter por 24 h 1:20 (p/v)	al 0,54 M por 32 h 24,7 °C	NaCl 2,6 M
Carpa (<i>Cyprinus carpio</i>)	al 0,1 M por 3 h 1:8 (p/v)	---	Detergente al 1 % por 8 h 1:10 (p/v)	al 0,5 M por 72 h	NaCl 2,5 M
Tilapia del Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	al 0,1 M por 48 h 1:30 (p/v)	---	Butanol al 10 % por 24 h 1:30 (p/v)	al 0,5 M por 72 h 1:50 (p/v)	NaCl 2,3 M
Tilapia del Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	al 0,1 M por 4 h 1:20 (p/v)	---	---	al 0,5 M por 24 h 1:70 (p/v)	NaCl 0,9 M
Carpa dorada (<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>)	al 0,1 M por 6 h 1:8 (p/v)	---	Butanol al 10 % por 8 h 1:10 (p/v)	al 0,5 M por 72 h	NaCl 2,5 M

1.6 Metales pesados

Los metales pesados se introducen en los ciclos biogeoquímicos por procesos naturales como erupciones volcánicas y degradación de rocas mineralizadas por estos y lixiviación; la concentración de estos metales en aguas naturales son muy bajas del orden de los microgramos por litro (ug/L) lo que se denomina nivel traza Sin embargo el aumento de la concentraciones de los diferentes metales pesados son por actividades industriales y principalmente por la minería, estos metales pueden provocar importantes efectos tóxicos para el ecosistema acuático como para la especie humana. Los metales que tienen una densidad mayor que 4,5kg/dm³ son consideradas metales pesados, entre los de máxima prioridad debido a su toxicidad se encuentran mercurio(Hg), plomo(Pb), Cadmio(Cd), Cobalto(Co), níquel(Ni), manganeso(Mn), cobre(Cu), cinc(Zn), cromo(Cr)(Henry y Heinke, 1999; Poch, 2003). Diversos investigadores han construido mediante el estudio de procesos de oxidación-reducción de metales de interés particular en diversos ambientes, diagramas de especiación Eh vs pH; establece la forma de la especie del elemento que predomina según las condiciones redox y de acidez, existente en un ambiente dado. Estos diagramas son también conocidos como diagramas de Pourbaix.

Cuadro N°1.3 Porcentaje de especies de Zn^{2+} a diferentes pH de una concentración inicial de 0,76mM.

pH	Zn^{2+}	$Zn(NO_3)^+$	$Zn(OH)^+$	$Zn(OH)_2$	$[Zn_2(OH)_3]^+$
4	99,8	0,19	-	-	-
5	99,8	0,19	-	-	-
6	99,7	0,19	0,09	-	-
7	98,8	0,18	0,86	0,10	-
8	83,6	0,16	7,32	8,86	0,01

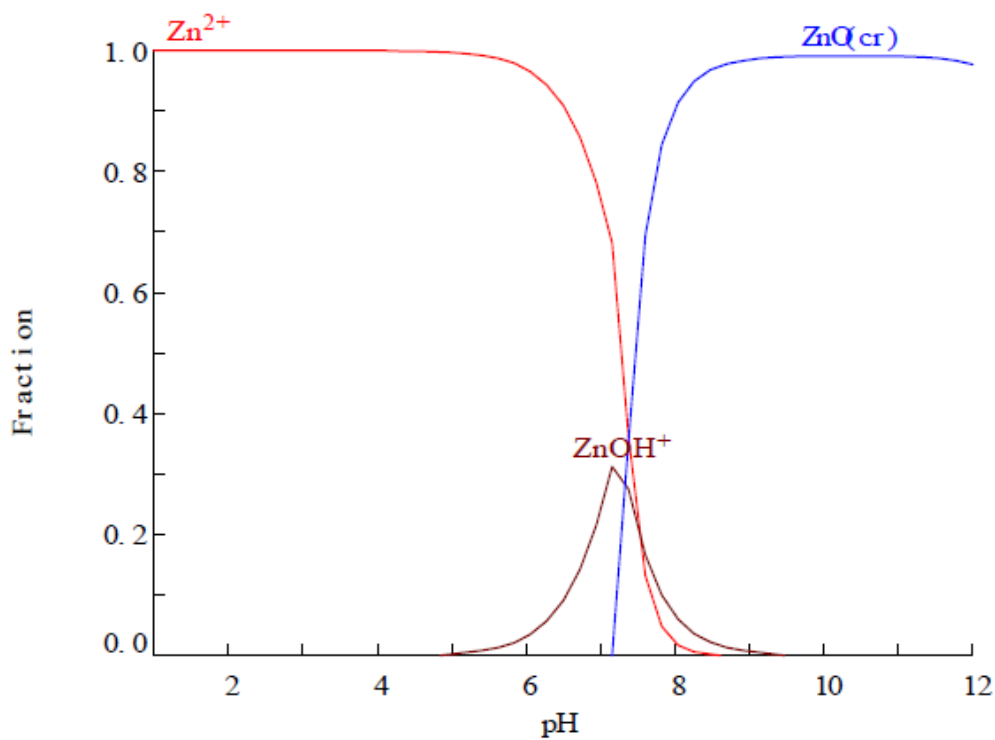


Figura N°1.6 Diagrama de especiación del Zn^{2+} con 0,76mM (Hidra-Hydrochemical database-Medusa-Chemical Diagramas).

1.6.1 Manganeso

El manganeso es un metal blanco grisáceo, funde alrededor de 1250°C. Se conocen 6 óxidos de manganeso de los cuales MnO y MnO₂ son fuentes de Mn²⁺; es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre y su presencia suele estar asociada al hierro. Su importancia industrial es en la fabricación de aleaciones de hierro y acero, aleaciones de acero inoxidable de bajo costo, baterías desechables estándar, aleación para latas de aluminio, teñido de vidrio y cerámicos, como oxidante para limpieza, el blanqueado y la desinfección en forma de permanganato potásico y como ingrediente de diversos productos.

Los iones de manganeso funcionan como cofactores de una serie de enzimas en los organismos superiores, donde son esenciales en la desintoxicación de los radicales libres de superóxido. El elemento es un mineral traza esencial para todos los seres vivos conocidos. En cantidades mayores, y al parecer con una actividad mucho mayor por la inhalación e ingestión con agua de consumo, el manganeso puede causar un síndrome de intoxicación en los mamíferos, con daños neurológicos que son irreversibles. La OMS recomienda que valores mayores a 0,4mg/L en el abastecimiento de agua potable representan riesgo para la salud. En la figura N° 1.7 se presentan el diagrama de Pourbaix de manganeso.

1.6.2 Níquel

El níquel es un metal blanco con ligero tamiz amarillo, es dúctil, maleable, muy tenaz y ligeramente ferromagnético. Se funde a 1454°C. Generalmente presenta el grado de oxidación (II) en compuestos cuyas sales solubles dan coloración verde por el ion Ni²⁺. El níquel no se oxida al aire húmedo por lo que se le emplea como recubriente en galvanoplastia, finamente dividido absorbe hidrógeno por lo cual se le usa como catalizador en procesos de hidrogenación; También se emplea en fabricación de utensilios de laboratorio (crisoles, pinzas, etc) de cirugía, de placas para acumuladores, de electrodo de tubos electrónicos, etc.

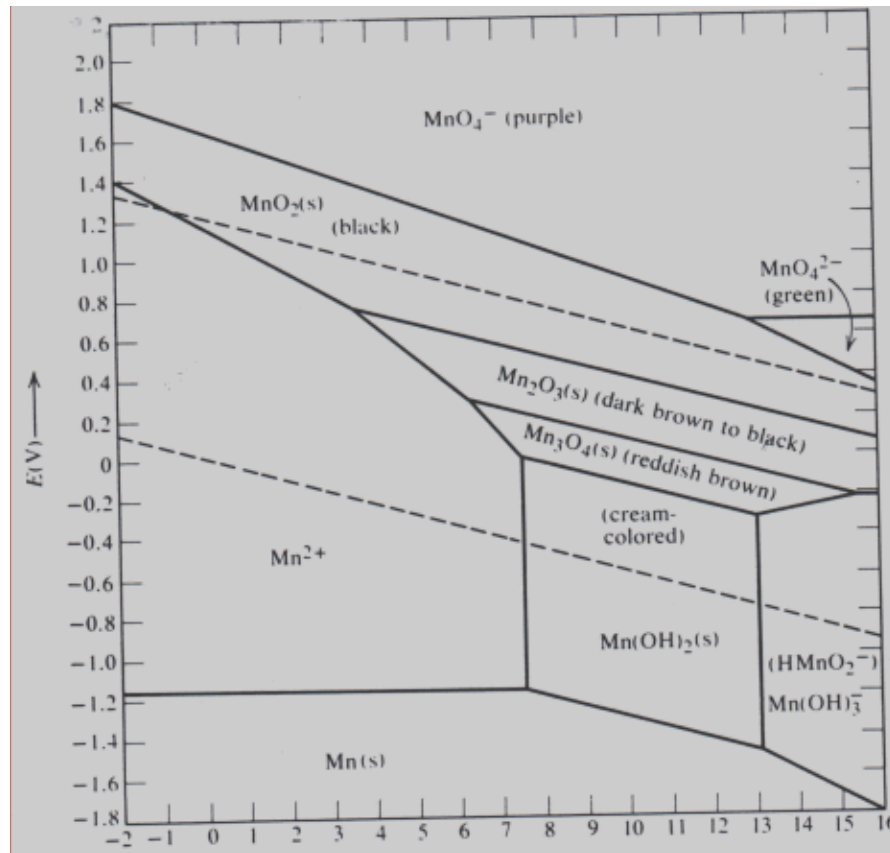


Figura N°1.7 Diagrama de Pourbaix de Manganeso-agua a 25°C.
(Fuente: Brookins, 1988)

El níquel entra al medio acuático a través de los vertidos de las actividades mineras e industrias de recubrimiento.

La principal fuente de ingesta de níquel es mediante agua de consumo que dependen del contexto y el lugar de consumo, produciendo gingivitis, estomatitis, sarna de níquel, dermatitis, carcinoma de senos nasales y pulmones después de una exposición crónica. La OMS recomienda que los tratamientos de agua de consumo deben considerar niveles por debajo de 0,02mg/L. En la figura N° 1.8 se presenta el diagrama de Pourbaix de níquel.

1.6.3 Plomo

El plomo es un metal de color azulado con brillo metálico. Expuesto al aire se torna gris por cubrirse con una capa de oxido. Es dúctil, maleable y denso (11,35g/mL). Se funde a 327°C y sus vapores son muy tóxicos. Presenta

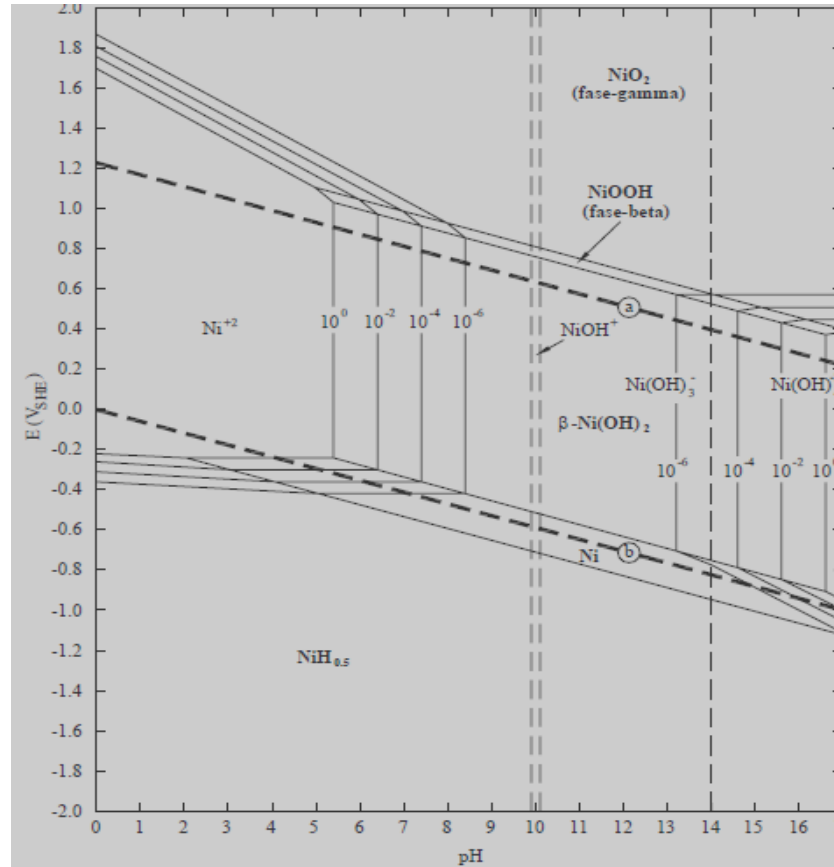


Figura N°1.8 Diagrama de Pourbaix para el sistema níquel-agua a 25°C. (Fuente: Brookins, 1988)

estados de oxidación (II) y (IV) en compuestos denominados plomosos y plúmbicos respectivamente.

Este metal se emplea en baterías, soldadura, 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, perdigones, aleaciones fusibles y plomo para proyectiles.

El plomo ingresa al medio acuático por medio de los vertidos de las actividades mineras e industriales que no fueron previamente tratados, contaminando así las fuentes de aguas naturales. El plomo no cumple ninguna función esencial en el cuerpo humano y es un veneno acumulativo que se incorpora al organismo conforme se inhala el aire o se ingiere con los alimentos y el agua; la mayor

1.6.4 Cinc.

El cinc es un metal blanco azulado, es bastante maleable y dúctil a 110°-150°C, funde a 410°C y hierve a 906°C. La principal aplicación del cinc (cerca del 50% del consumo anual) es el galvanizado del acero para protegerlo de la corrosión, protección efectiva incluso cuando se agrieta el recubrimiento ya que el cinc actúa como ánodo de sacrificio. Otras aplicaciones son: En baterías de Zn-AgO usadas en la industria aeroespacial para misiles y cápsulas espaciales por su óptimo rendimiento por unidad de peso; baterías cinc-aire para computadoras portátiles; en fabricación de pinturas al óleo, para fabricar el color blanco de cinc, utilizado para crear transparencias en la pintura, aleaciones como latón, cuproníquel-cinc, etc.

El cinc es un elemento químico esencial para los seres humanos y ciertos animales. El cuerpo humano contiene alrededor de 40 mg/kg de cinc y muchas enzimas intervienen en el metabolismo de proteínas y ácidos nucleicos, estimula la actividad de aproximadamente 100 enzimas, colabora en el buen funcionamiento del sistema inmunitario, es necesario para la cicatrización de las heridas, interviene en las percepciones del gusto, el olfato y en la síntesis del ADN. El metal se encuentra en la insulina, las proteínas y diversas enzimas como la superóxido dismutasa.

El exceso de cinc, denominado hipercincemia, se ha asociado con bajos niveles de cobre, alteraciones en la función del hierro, disminución de la función inmunológica, vómitos, diarrea, daños a los riñones y depresión mental.

La organización mundial de la salud (OMS, Guía 2003: Zinc in drinking-water) recomienda que el agua de consumo en concentraciones mayores a 3mg/L puede resultar inaceptable para los consumidores. En la figura N° 1.10 se presenta el diagrama de Pourbaix para el cinc.

1.6.5 Fuentes de contaminación por metales pesados.

La presencia de metales pesados en el suelo, al igual que en aguas subterráneas y superficiales, pueden ser resultado de procesos naturales y de actividades antropogénicas, siendo esta última la principal responsable tanto de

forma directa como indirecta del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente.

Procesos geoquímicos naturales que involucran a la erosión de rocas y, consecuentemente la disolución y reacción química entre sólidos, líquidos y

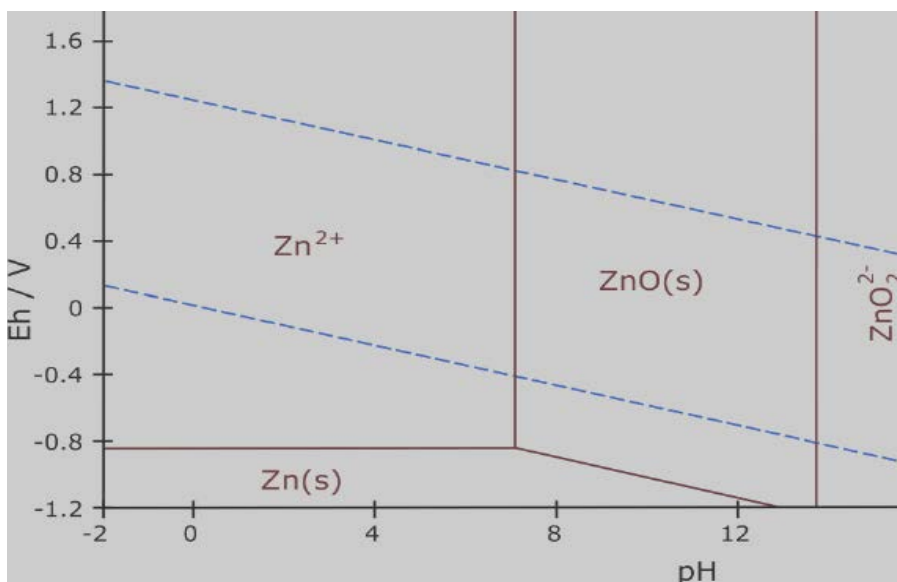


Figura N° 1.10 Diagrama de Pourbaix para Zn en medio acuoso (Fuente: Beverskog y Puigdomench, 1996).

gases a través de los estados del ciclo hidrológico, permiten que metales que forman parte de la corteza terrestre, tales como zinc (Zn), selenio (Se), Arsénico (As), níquel (Ni), molibdeno (Mo), plomo (Pb), mercurio (Hg), cobre (Cu), cobalto (Co), cromo (Cr), cadmio (Cd), Manganeseo (Mn) y Bario (Ba) y otros sean esparcidos en el suelo y en aguas superficiales después de periodos de lluvia.

Por su parte, la actividad antropogénica es responsable del incremento de estos elementos en aguas superficiales (por medio de la descarga de residuos líquidos), en el aire (por medio de procesos de combustión y reducción de tamaño de minerales valiosos) y en el suelo (a través de actividades agropecuarias).

Los efluentes industriales son considerados como uno de los principales responsables tanto directos como indirectos de la contaminación de aguas superficiales. Efluentes como los producidos por refinерías de petróleo, industrias de pulpa y papel, textiles, metalúrgicas, industrias productoras de químicos orgánicos e inorgánicos, plástico, curtiembres, mineras, galvanoplastía, entre otras, contienen una gran cantidad de metales pesados. En el cuadro N° 1.4 se pueden observar los distintos metales pesados que suelen estar presentes en los efluentes generados por estas industrias (Manzoor *et al.*, 2006; Mohan y Pittman, 2006; Sial *et al.*, 2006; Cavaco *et al.*, 2007).

Cuadro N° 1.4 Metales pesados presentes en residuos líquidos industriales.

Industria	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Al	Sn	Sb
Refinería de petróleo	x		x	x	x		x		x	x			
Pulpa y papel			x	x	x	x	x		x				
Textiles	x	x	x	x	x		x	x	x				
Metalurgia	x		x		x		x	x	x	x			x
Químicos orgánicos	x		x			x	x	x	x	x	x	x	
Químicos inorgánicos	x		x			x	x	x	x	x	x		
Plásticos	x												
Curtiembres									x				
Mineras		x		x		x	x	x		x			
Drenaje ácido de minas	x	x	x	x						x	x		
Galvanoplastia		x	x	x	x		x		x				

Entre los metales pesados que pueden estar presentes en la atmósfera se encuentran As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Sn y Zn, estos pueden ser generados mediante la combustión de carbón y combustibles fósiles, en centrales eléctricas, manufactureras de cobre, hierro y acero y la combustión de residuos sólidos (Figueiredo *et al.*, 2007; Quina *et al.*, 2007).

Entre las actividades agropecuarias que incrementan la concentración de metales pesados se encuentran la aplicación de elementos tales como Cu, Zn, Fe, Mn y B utilizados para incrementar el rendimiento de los cultivos; la aplicación de fungicidas, pesticidas, y herbicidas que contienen Cu, Zn, Fe, Mn

y As; la aplicación de fertilizantes que contienen Cd y Pb como impurezas, como por ejemplo el superfosfato triple o fosfato calcio/magnesio, que contienen una cantidad variable de cadmio, dependiendo de la roca fosfatada y la aplicación de biosólidos o compost (He *et al.*, 2005).

1.6.6 Normatividad ambiental en el Perú.

En el cuadro N°1.5 se presentan las normas actuales que se aplican en fiscalización para efluentes.

Cuadro N° 1.5 Normativa actual para el medio ambiente.

Documento normativo en Perú.	Título de la norma
Decreto Supremo N° 021-2009-Vivienda.	Valores máximos admisibles (VMA) de la descarga de agua residual no domestica en el sistema de alcantarillado sanitario
Decreto Supremo N° 010-2010 MINAM	Límites máximos permisibles (LMP) para descarga de efluente de actividad minero-metalúrgica.
Decreto Supremo N° 003-2010 MINAM	Límites máximos permisibles (LMP) para los efluente de plantas de tratamiento de aguas domesticas o municipales.
Decreto Supremo N° 031-2010 MINSA.	Calidad de agua para consumo humano.

1.7 Métodos aplicados para la eliminación.

Plantas de tratamiento de aguas residuales municipales no están diseñadas y equipadas para la manipulación de desechos tóxicos como metales pesados; y su toxicidad persisten incluso en los lodos y corrientes de subproductos de tratamiento de aguas residuales municipales plantas. Metales pesados necesitan ser eliminado en la fuente en la etapa de pre tratamiento especialmente diseñado. El tratamiento específico debe ser barato, ya que a menudo se ocupa de grandes volúmenes de efluentes.

Los enfoques convencionales para la eliminación de metales pesados están utilizando las tecnologías enumeradas en el cuadro N°1.6 pero bastaría con decir que a medida que las normas de emisión son más exigentes estas tecnologías se están convirtiendo cada vez más inadecuadas.

Por otro lado, mejores tecnologías son más costosas y a menudo simplemente no son factibles.

La búsqueda se centra en eficientes y remedios especialmente rentables, la bioadsorción promete cumplir con los requisitos con enfoque novedoso que es competitivo, eficaz y muy barato; actualmente para los nuevos procesos basados en bioadsorbentes se están acercando a la etapa de aplicación en el campo. (Volesky, B, 2001).

Cuadro N°1.6Tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados en Canadá.

METODO	DESVENTAJAS	VENTAJAS
Precipitación química y filtración	Para altas concentraciones Aumento de iones sulfato Generación de lodos No es efectivo	Simple Barato
Oxidación o reducción química	Requiere químicos y no genérico Sistemas biológicos para flujos pequeños Sensible al clima	Mineralización
Tratamientos electroquímicos	Para altas concentraciones Muy costoso	Recuperacion de metales
Osmosis Inversa	Altas presiones Muy costoso	Efectivo Recuperacion de metales
Intercambio iónico	Partículas sensibles Resinas costosas	Efectivo Recuperacion de metales

1.7.1 Tratamiento convencionales.

Precipitación química: Adición de productos químicos apropiados, seguido de la eliminación sólido-líquido convencional que podría ser por sedimentación, flotación, filtración, en casos extremos, por centrifugación siendo este último el más caro. Los metales no son tan fáciles de recuperarse de los lodos resultantes que a menudo representa un serio problema de eliminación.

Osmosis inversa: Es un proceso basado en membrana que es muy eficaz para la eliminación de especies iónicas de solución. Sin embargo, las membranas son relativamente caras tanto para adquirirlas como para su operación. El uso de presiones elevadas hace que esta técnica sea costosa y sensible a las condiciones de funcionamiento; de la solución de rechazo es posible la recuperación de los metales.

Intercambio de iónico: El intercambio iónico es un proceso por medio del cual un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. El intercambio iónico es uno de los métodos considerado como exitoso y conveniente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales. Un intercambiador iónico es un sólido capaz de intercambiar tanto cationes como aniones presentes en su estructura por los presentes en una solución que los rodea.

Usualmente son utilizados intercambiadores iónicos sintéticos o resinas de intercambio que utiliza principalmente hidrocarburos derivados de resinas poliméricas. La base de hidrocarburos de materiales de intercambio iónico sintéticas hace dependientes de los precios del petróleo crudo que a futuro serán no viables.

1.7.2 Bioadsorción.

Durante los años 1970 la concientización y la preocupación ambiental dirigió la búsqueda de nuevas técnicas capaces de ofrecer tratamiento de bajo costo de aguas residuales contaminadas con metales pesados. La búsqueda de nuevas tecnologías que permiten la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales ha dirigido la atención a la bioadsorción basada en las capacidades de

unión de diversos materiales biológicos. Hasta la fecha, la investigación en el ámbito de la bioadsorción sugiere que es una alternativa ideal para la descontaminación de aguas residuales con metales pesados y colorantes. El proceso de bioadsorción implica una fase sólida (adsorbente; material biológico) y una fase líquida (disolvente) que contiene una especie disueltos para ser adsorbidos (metal o colorantes). Debido a la mayor afinidad del adsorbente para la especie adsorbato, este último es atraído y obligado allí por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se establece el equilibrio entre la cantidad de especies de adsorbato sólido enlazados y su porción restante en la solución. El grado de afinidad adsorbente para el adsorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

Hay muchos tipos de adsorbentes, los bosques y las plantas de la tierra, el mar y de agua, algas, todos los seres vivos, incluidos los animales son todas biomásas adsorbentes.

El carácter renovable de la biomasa que crece, alimentado directamente o indirectamente por el sol, hace que sea una piscina inagotable de productos químicos de todo tipo.

La bioadsorción tiene ventajas en comparación con las técnicas convencionales (Volesky, 1999). Algunos de ellos se enumeran a continuación:

Económico: El costo de los bioadsorbentes es bajo ya que a menudo se hacen de abundante material o residuo industriales.

Selectividad: El rendimiento de adsorción del metal o colorantes por diferentes tipos de biomasa puede ser más o menos selectiva; esto depende de varios factores tales como el tipo de biomasa, naturaleza del agua residual, sistemas multicomponentes de metales, el tipo de preparación de la biomasa y el tratamiento físico-químico.

Regenerativa: Los bioadsorbentes son reutilizables, a su vez permite la recuperación de los metales adsorbidos con valor económico.

No hay generación de lodos: No hay problemas secundarios con lodos, no se producen con bioadsorción, como es el caso con muchas otras técnicas, por ejemplo, la precipitación.

Es posible la recuperación de metales: En el caso de los metales, que pueden ser recuperados después de haber sido adsorbido de la solución.

Desempeño Competitivo: La bioadsorción es capaz de ofrecer un rendimiento comparable a la técnica más similar como el tratamiento por intercambio catiónico de resinas sintéticas. El intercambio iónico es, como se mencionó anteriormente, bastante costoso, por lo que el bajo costo de bioadsorción es un factor importante para la selección de tecnología.

Los bioadsorbentes destinados para aplicaciones ambientales de bioremediación son residuos de biomasa de los cultivos, algas, hongos, bacterias, etc, que son la forma natural y abundante. La bioadsorción por microorganismos tiene varias desventajas con respecto a las condiciones de trabajo, transporte y almacenamiento; por lo tanto muchos adsorbentes de bajo costo (productos, subproductos industriales y desechos agrícolas) se utilizan cada vez más como bioadsorbentes.

CAPITULO II PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

Las actividades de producción e industriales en el Perú y en el mundo generan residuos y contaminantes que pueden ser transportados por distintas vías como la eólica y la fluvial. Las actividades mineras han generado pasivos ambientales los cuales han impactado al ambiente. Los principales contaminantes son aquellos derivados del drenaje ácido de mina (DAM) constituidos principalmente por metales pesados, como Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} que implican riesgo por su alto grado de toxicidad. Al encontrarse estos compuestos disponibles, pueden incorporarse a los vegetales a través del suelo, su toxicidad puede ser muy alta y está en función en la concentración y la especiación de estos compuestos determinado por las características fisicoquímicas propias del sitio donde se encuentran.

La posible utilización de las escamas de pescado tiene un impacto significativo en 2 ámbitos importantes como son el tecnológico, ambiental.

En tecnológico representa una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados. Actualmente en el Perú hay una gran inversión en la explotación minera y energética los cuales por su naturaleza de producción generan diferentes contaminantes tóxicos como metales pesados, estos son tratados convencionalmente mediante precipitación química principalmente que es un métodos eficaz y económico para efluente altamente concentrados y en grandes volúmenes. Sin embargo para concentraciones bajas los métodos convencionales son técnicamente inadecuadas ya requieren mayor consumo de productos químicos, energéticos y producen baja calidad de lodos; así mismo para la pequeña y microempresas que liberan también metales pesados dentro de la ciudad un tratamiento convencional implica costos de operación y disposición poco atractivos y estos son limitantes para un adecuado tratamiento y disposición de lodos.

También considerando las ultimas normas ambientales que son más estrictas respecto a la reducción de metales pesados en efluentes industriales en general manifiesta la necesidad de nuevas alternativas, la bioadsorción por su parte

representa un potencial para las limitaciones del tratamiento convencional siendo este como alternativa o complemento para la eliminación de metales pesados que en países como Canadá y Estados Unidos ya se aplican con éxito, las algas marinas, levaduras, hongos y bacterias como alternativas en un sin número de tipos de agua contaminados por metales pesados desde bajas concentraciones hasta medianas (Lixiviados en botaderos, Relaves del proceso, drenaje ácido de mina (DAM), pasivos mineros y Filtraciones de las presas de relave).

Respecto al ámbito económico se presenta como una alternativa de solución a la problemática que representa estos residuos sólidos sin ningún valor actual en el Perú que se botan en rellenos clandestinos. La conversión del residuo sólido de la industria pesquera a un subproducto como adsorbente de metales pesados para empresas y personas que se dedican a la extracción industrial o artesanal en la costa y selva principalmente será beneficiada.

También las escamas de pescado como adsorbente son de origen natural en abundancia y sostenible no depende de precios internacionales como si lo es para coagulantes químicos, floculantes y adsorbentes poliméricos sintéticos; del mismo modo para aguas de lagunas contaminadas por mercurio por la minería ilegal en la selva del Perú (puerto Maldonado, Mazuco, Iberia, Huapetue y otros) requiere un tratamiento económico y sostenible para remediar la contaminación de estas zonas afectadas, no obstante cabe señalar que en parte de la selva del Perú hay un incremento masivo en la producción de peces en cautiverio con fines de exportación a los mercados internacionales como Estados Unidos los cuales cada vez toman mayor importancia económica y del mismo modo generan grandes volúmenes de residuos sólidos los cuales pueden ser utilizados en las zonas afectadas por la explotación minera ilegal.

2.1 Hipótesis.

Las Escamas de pescado tienen la capacidad de adsorber metales pesados disueltos en aguas residuales, la cual puede ser una alternativa o complemento en el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.

2.2 Objetivos.

2.2.1 General

Evaluar la capacidad de adsorción de la mezcla iónica de metales pesados **Mn²⁺**, **Ni²⁺**, **Pb²⁺** y **Zn²⁺** en las escamas de pescado lisa bajo diferentes condiciones experimentales.

2.2.2 Específicos.

- Caracterización de las escamas de pescado lisa con la determinación de humedad removible, cenizas, dureza cálcica, dureza magnésica y contenido de nitrógeno.
- Determinar la capacidad de adsorción de la mezcla iónica **Mn²⁺**, **Ni²⁺**, **Pb²⁺** y **Zn²⁺** de soluciones preparadas en laboratorio en las escamas de pescado lisa por medio de experimentos en lotes en diferentes condiciones como dosis de escama, tiempos de residencia, pH, concentración y tamaño de tamiz.
- Determinar la capacidad de adsorción de **Mn²⁺** remanente en un efluente real minero productora de cobre en el sur Perú en las escamas de pescado lisa por medio de experimentos en lotes en diferentes condiciones como dosis de escama, tiempos de residencia y pH.

CAPITULO III

CARACTERIZACION DE LAS ESCAMAS DE PESCADO LISA

3.1 Métodos de análisis

3.1.1 Determinación de humedad.

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. La humedad se determina a 70°C, para un peso inicial de muestra conocido. 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.

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

3.1.2. Determinación de cenizas.

Se aplica el método AOAC 18.025 modificado, en el cual las muestras colocadas en 3 crisoles se calcinan en una mufla a 800°C durante 5 horas, luego se disuelven los residuos con agua destilada 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 800°C por 5 horas. Las cenizas resultan de color blancas.

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

3.1.3 Determinación de 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 multiplica por el factor de corrección y se expresa en mg/L. La solución EDTA

se prepara con 4 gramos de sal sólida disódica etilendiamintetracética en 1 litro de agua y 5 mL de solución de cloruro de magnesio 0,1 M. El cálculo del factor corrección de la solución EDTA considera un volumen de muestra a analizar de 50 mL y se determina para expresar los resultados en mg/L.

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 titula con EDTA hasta el viraje de color rosado a guinda.

La dureza cálcica se calcula multiplicando el valor del volumen gastado de EDTA por el factor de preparación (F), el resultado está en mg/L, que se convierte a porcentaje en peso.

$$\text{Dureza Cálcica} = V(\text{EDTA}) * F \quad \dots\dots\dots (3)$$

3.1.4 Determinación de magnesio.

La determinación de magnesio es por la diferencia de la dureza total y la dureza cálcica.

Para determinar la dureza total se toman 50mL de muestra en un matraz de erlenmeyer, 1mL de solución reguladora, se adiciona un pizca indicador de negro de eriocromo (NET) y se titula con EDTA hasta viraje al color azul pálido.

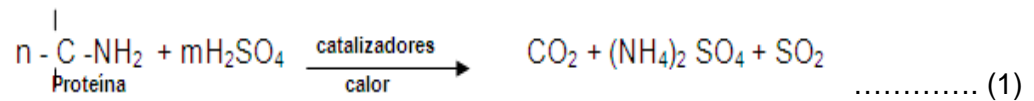
$$\text{Dureza Total} = V(\text{EDTA}) * F \quad \dots\dots\dots (4)$$

3.1.5. Determinación de nitrógeno.

La determinación de nitrógeno es por el método micro Kjeldahl, consiste en destruir la materia orgánica, calentando la muestra con 5mL de H₂SO₄ concentrado con la mezcla 0.5gramos de Na₂SO₄ y 0.05gramos de (CuSO₄) como catalizador. Todo el carbono se oxida a CO₂ y el nitrógeno se convierte en la sal (NH₄)₂SO₄. Después se alcaliniza con 10mL de hidróxido de sodio y se destila, recogiendo el NH₃ sobre 10mL con 0.0202N de ácido sulfúrico. La valoración con 0.0189N de hidróxido de sodio del ácido sulfúrico receptor

consumido por el NH_3 permite calcular el contenido de nitrógeno de la muestra.

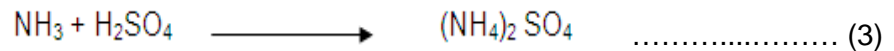
Reacción de digestión de proteínas.



Reacción de liberación de amoníaco.



Reacción en la recolección de amoníaco.



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:

$$\% \text{Nitrogeno} = \frac{(\text{Vac} * \text{Nac} - \text{Vba} * \text{Nba}) * \text{P}}{\text{Wm}} * 100 \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

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

N_{ba} = normalidad de la solución de NaOH (0,0198 N).

P = equivalente del nitrógeno (14).

W_m = gramos de muestra.

3.2 Caracterización de las escamas de pescado lisa.

Con las escamas secas y granuladas se procede a determinar el contenido de humedad, cenizas, calcio, magnesio y nitrógeno.

3.2.1 Humedad de escamas.

Las pruebas se realizan para muestras de aproximadamente dos gramos de escama entera y húmeda, se colocan varias muestras cuyos pesos se registran desde un tiempo inicial y cada 10 minutos aproximadamente hasta por cerca de cuatro horas. El cuadro N°3.1 muestra el resultado del ensayo realizado, mientras que las figuras N°3.2 y N°3.3 permite observar la zona asintótica de la pérdida de humedad.



Figura N° 3.1 Ensayo de pérdida de humedad para 2 muestras de 2 gramos, a temperatura de 70°C en la estufa.

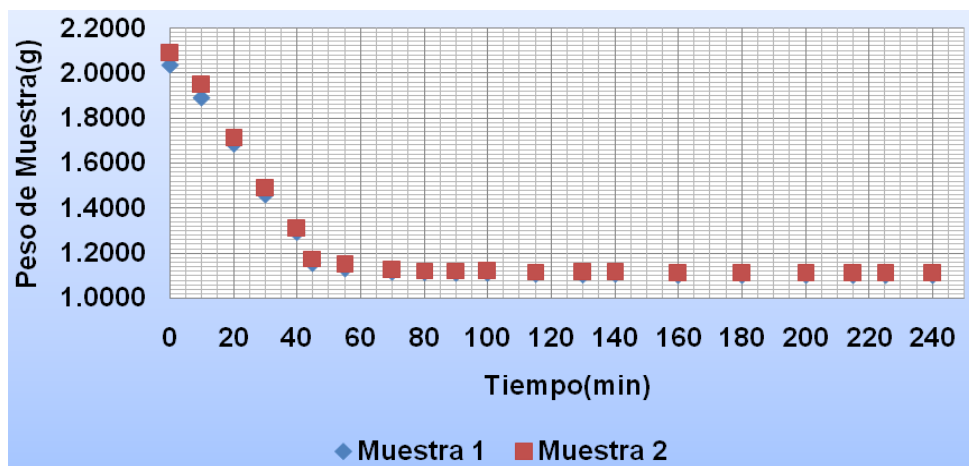


Figura N°3.2 Pérdida de humedad en función del tiempo.

Cuadro N°3.1 Pérdida de la humedad en un tiempo total de 240 minutos.

Tiempo (min)	Muestra1 (g)	Humedad removida (%)	Muestra2 (g)	Humedad removida (%)
0	2,0360	0,00	2,1178	0,00
10	1,8895	7,20	1,9473	6,77
20	1,6830	17,34	1,7100	18,13
30	1,4592	28,33	1,4871	28,81
40	1,2918	36,55	1,3072	37,42
45	1,1526	43,39	1,1755	43,72
55	1,1274	44,63	1,1490	44,99
70	1,1133	45,32	1,1237	46,20
80	1,1122	45,37	1,1218	46,29
90	1,1100	45,48	1,1206	46,35
100	1,1086	45,55	1,1186	46,45
115	1,1058	45,69	1,1160	46,57
130	1,1028	45,83	1,1147	46,63
140	1,1048	45,74	1,1134	46,70
160	1,0997	45,99	1,1096	46,88
180	1,0995	46,00	1,1094	46,89
200	1,0993	46,01	1,1090	46,91
215	1,0994	46,00	1,1090	46,91
225	1,0994	46,00	1,1090	46,91
240	1,0994	46,00	1,1090	46,91

3.2.2 Cenizas en las escamas.

La determinación de cenizas se realiza para muestras de 0,3003; 0,5044 y 0,8020 gramos de escamas seca, con tamaño de grano mayores a 2,36mm de diámetro, se aumenta lentamente la temperatura de la mufla a 300°C después se eleva 500°C, finalmente se deja en 800°C durante 5 horas para asegurar una calcinación completa y obtener un residuo de color blanco. Los resultados se muestran en el cuadro N°3.2. La figura N°3.4 muestra el estado final de la prueba de cenizas.

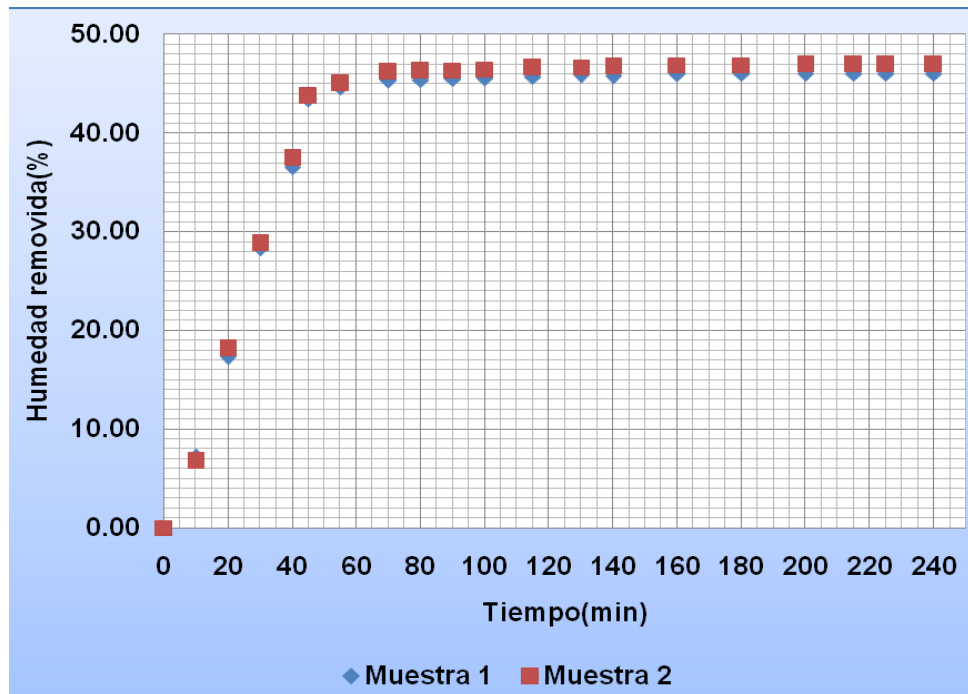


Figura N° 3.3 Porcentaje de humedad removida en el tiempo.



Figura N° 3.4 Cenizas blancas al término del ensayo.

Cuadro N° 3.2 Porcentaje de Cenizas.

N°	Peso de escama inicial(g)	Peso de escama final(g)	Cenizas %Peso
1	0,3003	0,1265	42,1245
2	0,5044	0,2122	42,0698
3	0,8020	0,3386	42,2195

3.2.3 Contenido de calcio.

Se determina la dureza cálcica para las mismas muestras usadas en la determinación de cenizas. Para este ensayo se disuelven las cenizas en solución de HCl 1M gota a gota, se lleva a sequedad y se repite este procedimiento dos veces más. Se disuelve el último residuo a 250mL de solución con agua destilada en una fiola aforada para este volumen.



0.

Figura N° 3.5 Determinación de dureza cálcica.

Cuadro N° 3.3 Porcentaje de calcio y magnesio en la escama.

Nº	Peso de escama inicial(g)	Peso de calcio (g)	Porcentaje de Ca (%)	Porcentaje de Mg (%)
1	0,3003	0,0394	13,13	11,36
2	0,5044	0,0640	12,68	11,41
3	0,8020	0,0981	12,23	11,17

3.2.4 Contenido de magnesio.

Para hallar el contenido de magnesio se determina la dureza total para las mismas muestras usadas en determinación de cenizas. En este ensayo la muestra en solución se torna de color ligeramente rojizo y al valorarla con solución de EDTA debe cambiar a un azul pálido cuyos resultados se muestran en el cuadro N°3.4 y el porcentaje de magnesio en las muestras consideradas se presentan en el cuadro N°3.3.

Cuadro N°3.4 Gasto de EDTA para determinar la dureza total.

Nº	Peso de escama inicial(g)	Volumen de EDTA(mL)	Dureza Total (mg/L)
1	0,3003	69	1471,0800
2	0,5044	114	2430,4800
3	0,8020	176	3752,3200

3.2.5 Contenido de nitrógeno.

Se pesan muestras de aproximadamente 0,01gramos de adsorbente, 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 en la titulación de dicha solución de ácido sulfúrico remanente presente viraje al color violeta.

La digestión de la muestra de escamas comienza con calentamiento suave y se aumenta gradualmente la temperatura hasta lograr la ebullición.



Figura N°3.6 Viraje de color para la determinación de la dureza total.

Se observa liberación de vapores blancos y presencia de sólidos negros, pero al término de la digestión la solución se aclara a verde amarillo tenue y una vez enfriada la solución se vuelve incolora. 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 arrastrado por el vapor de agua hace que la salida del condensador presente gotas condensadas de color violeta. La solución de H_2SO_4 de recepción del gas NH_3 no cambia su color amarillo. Los resultados obtenidos se presentan en el cuadro N°3.5.



Figura N°3.7 Equipo micro Kjeldahl, destilación y recolección de amoníaco.

Cuadro N°3.5 Porcentaje de nitrógeno en las escamas de pescado lisa.

Nº	Peso de escama (g)	Volumen de NaOH(0.0189N) en (mL)	Porcentaje de nitrógeno (%)
1	0,0126	5,50	10,89
2	0,0127	5,40	11,02
3	0,0124	5,65	10,75
4	0,0126	5,45	11,00

Cuadro N°3.6 Resumen de caracterización del adsorbente con valores promedios.

Porcentaje en peso (%)	
Humedad	46,45
Cenizas	42,14
Calcio	12,68
Magnesio	11,31
Nitrógeno	10,92

CAPITULO IV

EVALUACION DE ADSORCION DE METALES PESADOS

4.1 Preparación del adsorbente.

Las escamas fueron extraídas de 35Kg de pescado lisa fresco del terminal pesquero en Callao los cuales fueron realizados por los trabajadores del mismo mercado, las escamas recién extraídas fueron lavadas con agua potable 3 veces y secadas al sol a una temperatura promedio de 45°C durante 5 horas después del cual se almacena en un ambiente fresco hasta su molienda.

Las escamas de pescado lisa tienen un tamaño aproximado de 5mm a 10mm de largo por ancho ya que se extraen de todo el cuerpo del pescado.

Para el uso como adsorbente de iones metálicos disueltos en agua residual es necesaria la reducción de tamaño, lo cual se realiza en un molino manual de marca CORONA nuevo, cuyas dentaduras se ajustan para reducir de tamaño hasta los diámetros de interés.

Se evalúan el número pases de tres muestras de escamas de 50 gramos cada una por el molino y se tamizan con mallas de 75um, 500um, 1000um, 2360um de la serie ASTM; los resultados se muestran en el cuadro N°4.1.

Cuadro N° 4.1 Molienda para obtener diámetro de escamas requerido.

Gasto de energía por molienda para 50g de escama seca			
Diámetro de malla(um)	500	1000	2360
Nº de pases por molino	7	4	2
%Escama que pasa la malla	86,07	84,10	79,63

4.2 Métodos de análisis de los metales disueltos.

Los metales pesados en la muestras problema tratadas fueron entregados para su respectivo análisis a la empresa especializada y acreditada por indecopi CERTIMIN S.A. cuyos métodos de ensayo se muestra en el cuadro N°4.2.



Figura N°4.1 Secado de escamas de pescado lisa al sol a 45°C aproximadamente durante 5 horas.



Figura N°4.2 Molienda y tamizado de escamas de pescado lisa.

Cuadro N°4.2 Métodos de ensayo y códigos de servicio de CERTIMIN S.A.

Descripción			
Analito	Denominación	Cod. Servicio	(1) Norma o Referencia
CN Libre	Cianuro Libre	MA0031	SMEWW 22nd ED.2012.Part-4500-CN-JE. Pag.4-44,4-50 APHA-AWWA-WEF. Cyanide.Cyanogen Chloride.Colorimetric Method.
Turbidez	Turbidez	MA0183	SMEWW 22nd ED.2012.Part-2130 B.Pag2-12. APHA-AWWA-WEF. Turbidity. Nephelometric Method.
S	Sulfuro(s)	MA0179	SMEWW22nd Ed. 2012.Part-4500-S2-D. Pag 4-175. APHA-AWWA-WEF. Sulfide.Methylene Blue Method.
Varios	Varios	MA0121	Determination of metals and trace elements in wather and wastes by inductively Coupled Plasma. ICP-OES EPA 200.7/ICP-MS EPA200.8
(1) SMEWW: Standard Methods for the examination of Wather and Wastewater. APHA: American Public Health Association AWWA: American Wather Works Association. WEF: Wather Environment Federation EPA: Environment Protection Agency. ASTM: American Society for Testing and Materials.			

4.2.1 Determinación de Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ y Pb²⁺ antes y después del tratamiento de la muestra contaminada, por ICP-OES.

El principio de una fuente de Plasma de acoplamiento inductivo (PAI) consiste en una corriente de flujo de gas argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencias típicamente oscilante a 27,1MHz. Este campo esta acoplado inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada con agua que rodea a una lámpara de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un nebulizador y cámara de pulverización se genera un aerosol de la muestra que se lleva al plasma a través de un tubo inyector colocado dentro de la lámpara.

El aerosol de la muestra inyecta directamente en el PAI que somete a los átomos que lo componen a temperatura de aproximadamente 6000K-8000K provocando una disociación de las especies químicas presentes casi completa con una reducción significativa de interferencias químicas.

La excitación eficaz proporcionada por el PAI da lugar a bajos límites de detección para muchos elementos en el orden de ug/L, esto unido al extenso recorrido dinámico permite una determinación multi-elemental eficaz de metales (**Estándar methods comité, 1985**).

4.3 Evaluación de adsorción en proceso por lotes.

Las experiencias se realizaron con 2 tipos de muestras: La primera es agua residual preparada en el laboratorio disolviendo óxidos y sales de metales pesados como MnO_2 , $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ en medios adecuados. La segunda un efluente real proveniente de las operaciones de una unidad minera productora de Cobre en el sur del Perú.

Se realizan ensayos con 500mL de muestra problema filtrada para evitar sólidos suspendidos, para cada análisis en vasos precipitados de 600mL, con nivel de agitación 10 del agitador magnético HANNA, evaluando la concentración de los iones metálicos disueltos en el agua residual antes y después de la adsorción mediante la escamas considerando las variables como el dosaje, tiempo de residencia, pH, concentración y tamaño de malla.

La figura N°4.3 muestra el diagrama de flujo para la adsorción de Manganeso, níquel, plomo y Cinc como iones metálicos contaminantes de la muestra preparada y del efluente real.

4.4 Evaluación de adsorción de una mezcla de iones metálicos Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} como contaminantes en una agua residual.

4.4.1 Efecto Dosaje.

Se evalúan dosis de adsorbente de 5 ,10 y 15 gramos para un volumen de 500mL de muestra con 2,198; 15,374; 5,56; 9,81mg/L para Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente. La evaluación se realiza a pH de 5,7 considerando un tiempo de adsorción de 20 minutos. Los resultados se resumen en los cuadros

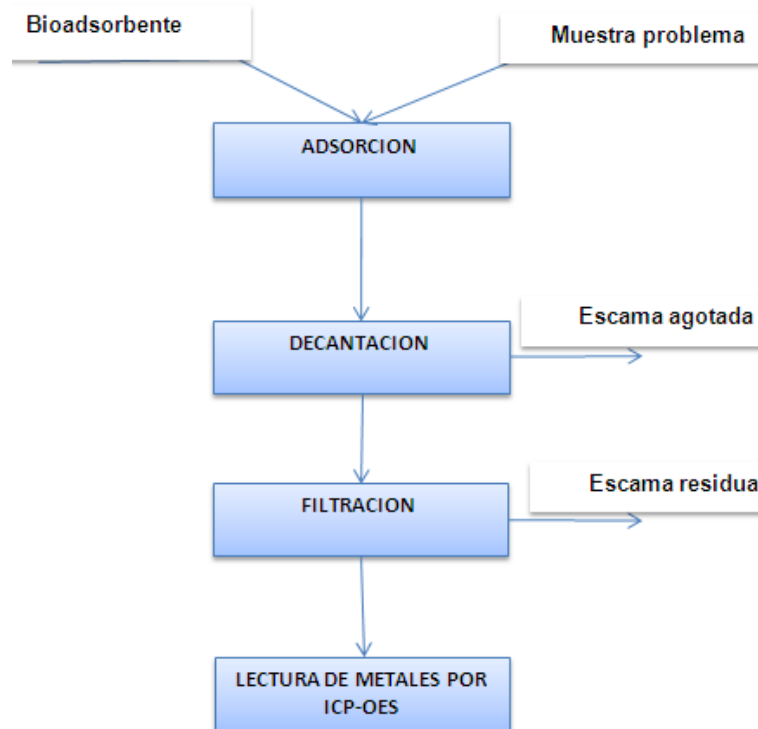


Figura N°4.3 Diagrama de flujo para la evaluación de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc.

N°4.3 y N°4.4 y el comportamiento se puede observar en las figuras N°4.4, N°4.5, N°4.6 y N°4.7.

De las dosis examinadas para 5 gramos de adsorbente se ha removido un alto porcentaje de Manganeso (94,54%); Níquel (69,38%); Cinc (96,47%), dosis mayores de 10 gramos o 15 gramos no generan un aumento significativo, Mientras que para plomo (23,74%) es baja la remoción con 5 gramos recién con 10 gramos de adsorbente se remueve la mayor parte de contaminante plomo (82,01%).

La superficie activa es proporcional al peso de adsorbente considerado; para 5 y 10 gramos de escama el porcentaje de remoción del plomo es muy diferenciado. Es razonable pensar que para el tratamiento de agua residual sin el contaminante plomo o en concentraciones muy bajas el consumo del adsorbente será poco respecto a otras aguas residuales con plomo disuelto.

Cuadro N°4.3 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente a pH 5,7 y tiempo de residencia de 20min.

Adsorbente Peso (g)	Concentración de metales pesados (mg/L)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
0	2,198	15,374	5,560	9,810
5	0,120	4,708	4,240	0,346
10	0,056	3,493	1,000	0,181
15	0,041	3,264	0,310	0,154

Cuadro N°4.4 Porcentaje de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis, a pH 5,7 y tiempo de residencia de 20min.

Adsorbente Peso (g)	Porcentaje adsorbido de metales pesados (%)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	94,54	69,38	23,74	96,47
10	97,45	77,28	82,01	98,15
15	98,13	78,13	94,42	98,43

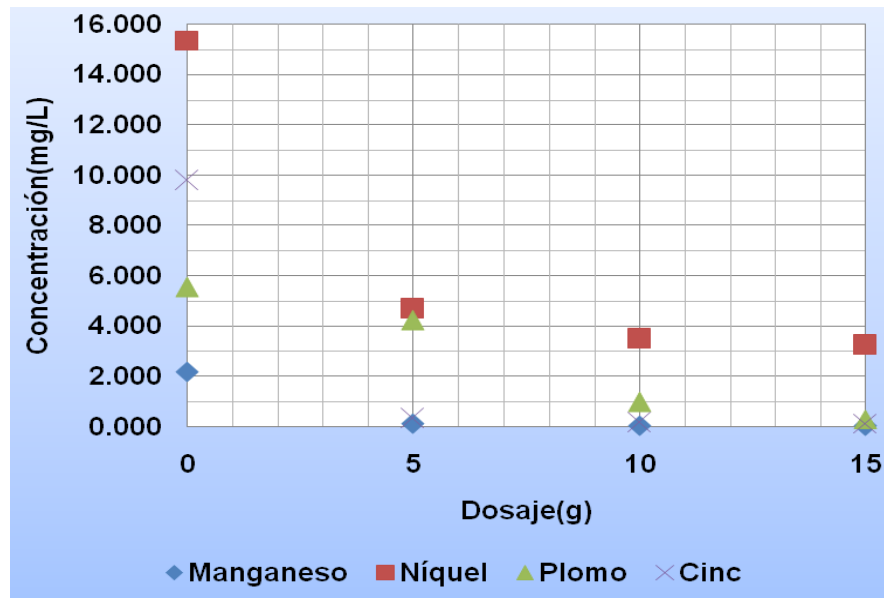


Figura N°4.4 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Zinc a diferentes dosis de adsorbente.

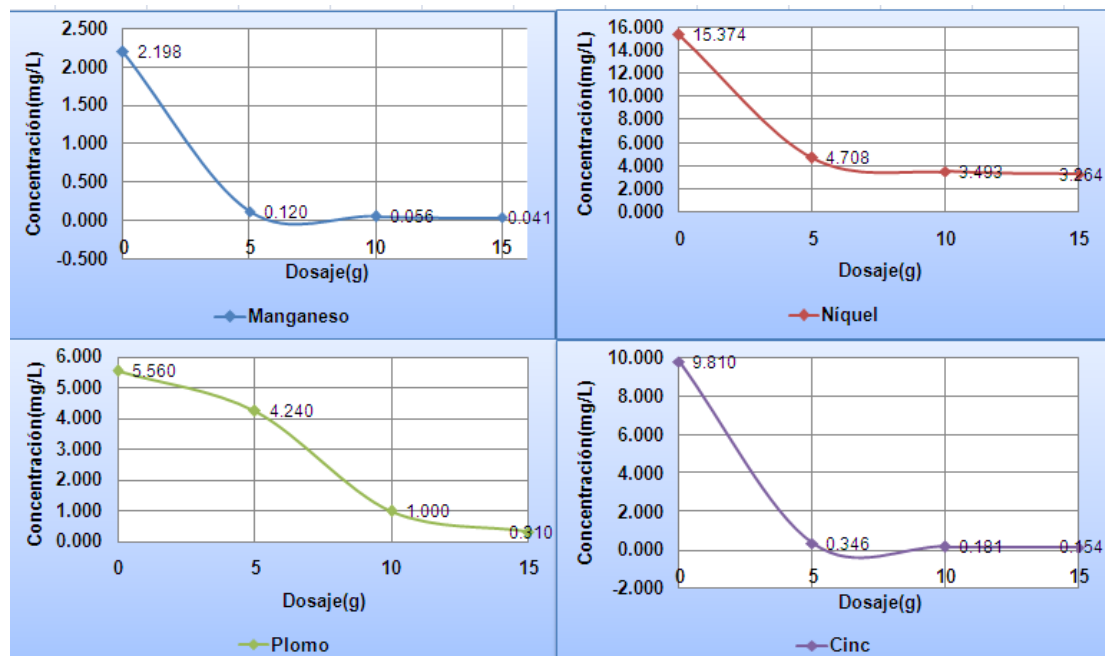


Figura N°4.5 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Zinc a diferentes dosis de adsorbente.

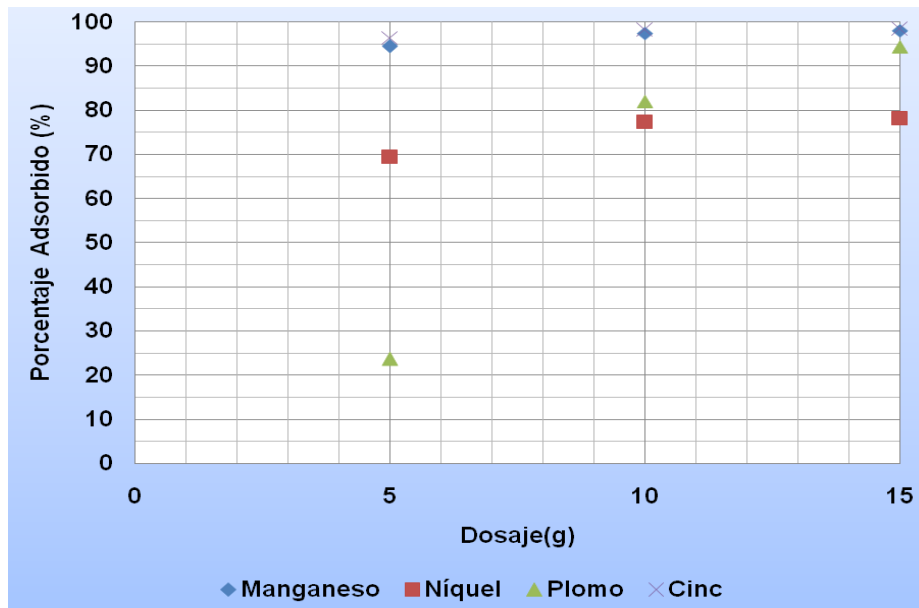


Figura N° 4.6 Porcentaje de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente

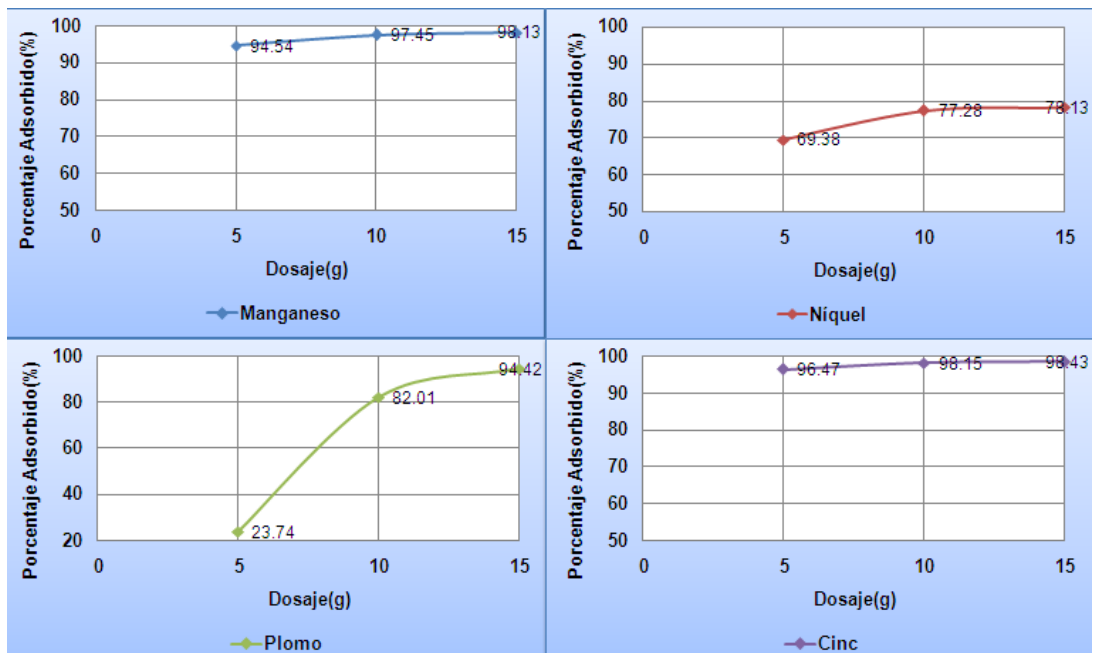


Figura N°4.7 Porcentaje de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes dosis de adsorbente.

4.4.2 Tiempo de Residencia.

Los tiempos a evaluar son de 5, 10, 15 minutos para un volumen de 500mL de muestra a pH 6,4 y con 12,655; 15,489; 6,79; 9,562 mg/L de Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente, se usan dosis de 10 gramos de adsorbente. Los cuadros N°4.5 y N°4.6 muestran los resultados de la adsorción.

La adsorción es relativamente rápida en los 5 primeros minutos que alcanzan una concentración de 0.464mg/L de Mn esto es 96,33%; 3,718mg/L de Ni esto es 76%; 0,8mg/L de Pb esto es 88,22%; 0,244mg/L de Zn lo cual es 97,45%.

En la figura N°4.10 y N°4.11 se observa que a los 10 minutos la capacidad de adsorción aumenta hasta 97,29% Mn; 78,58% Ni 95,43% Pb; 98,77% Zn, pasado este tiempo de adsorción no hay un incremento significativo del porcentaje adsorbido de los metales, esto indica que el fenómeno de adsorción para el sistema multicomponente ya está cerca de equilibrio.

Cuadro N°4.5 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos a pH 6,4 y con dosis de adsorbente de 10g.

Tiempo(min)	Concentración de metales pesados (mg/L)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
0	12,655	15,489	6,790	9,562
5	0,464	3,718	0,800	0,244
10	0,343	3,317	0,310	0,137
15	0,220	3,003	0,080	0,060

Cuadro N° 4.6 Porcentaje de adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos a pH 6,4 y con dosis de adsorbente de 10g.

Tiempo(min)	Porcentaje adsorbido de metales pesados (%)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	96,33	76,00	88,22	97,45
10	97,29	78,58	95,43	98,57
15	98,26	80,61	98,82	99,37

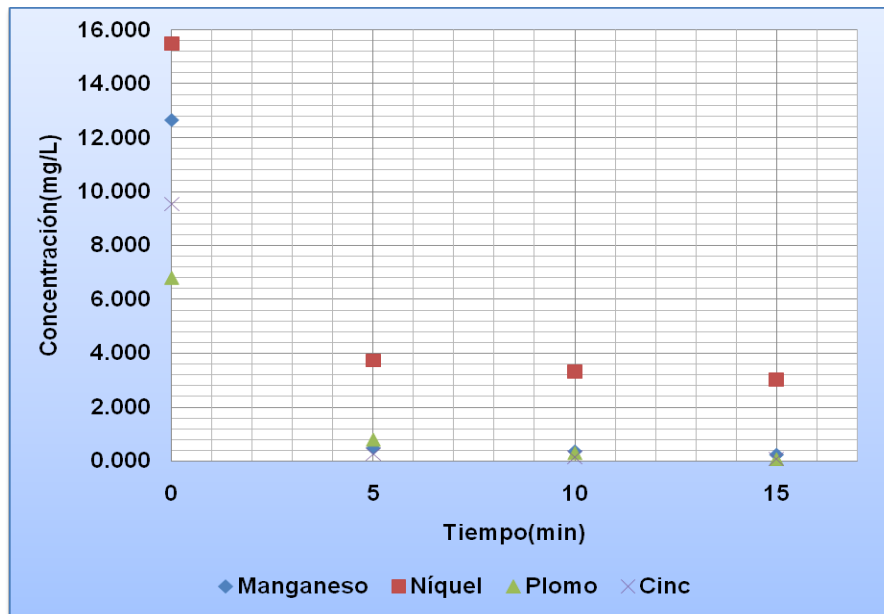


Figura N°4.8 Concentracion de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.

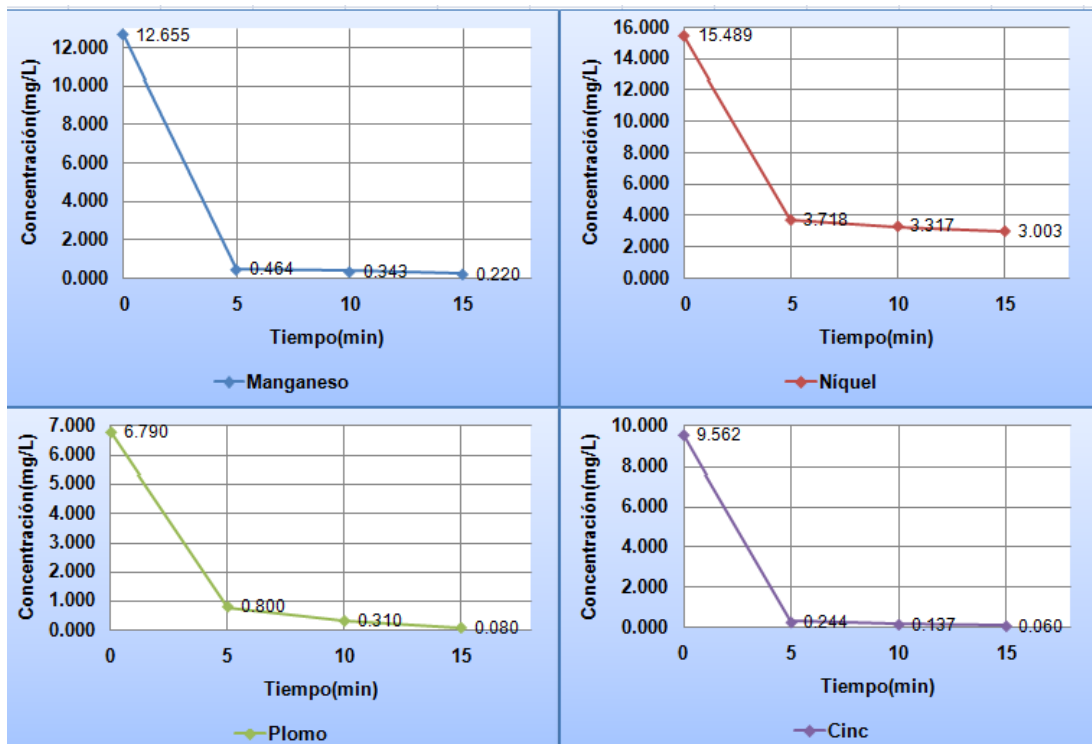


Figura N°4.9 Concentracion de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.

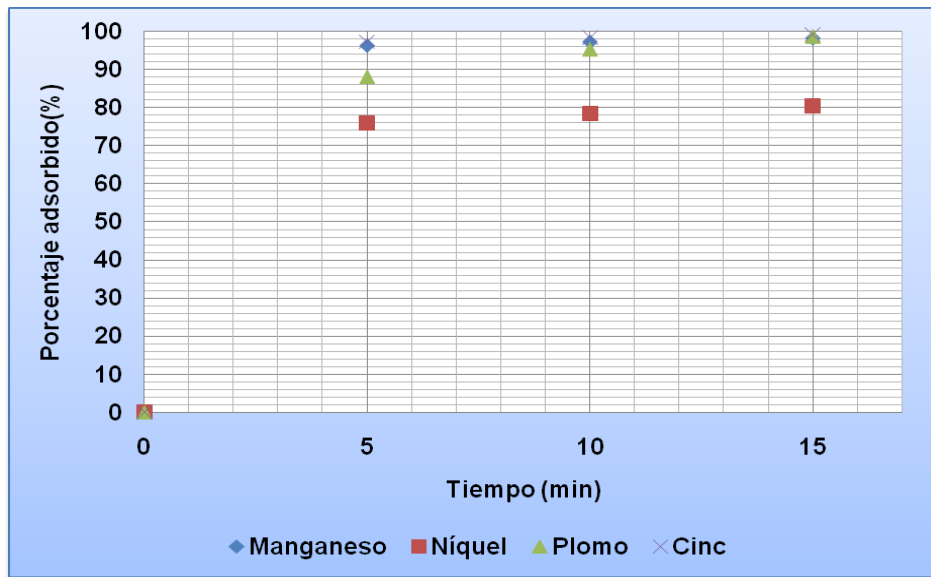


Figura N° 4.10 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.

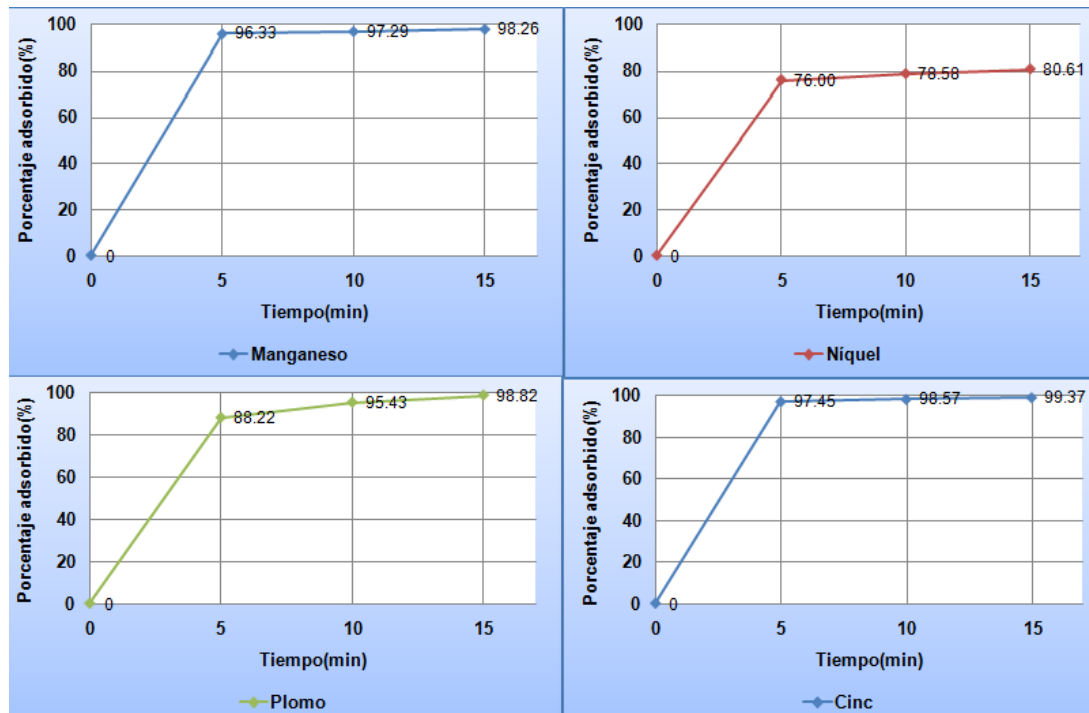


Figura N° 4.11 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes tiempos.

4.4.3 Efecto pH

Los ensayos se realizan a valores de pH de 3,6; 4,8; 5,6 y 6,7; con agua residual contaminada con 12,278mg/L de Mn^{2+} ; 15,936mg/L de Ni^{2+} ; 16,19mg/L de Pb^{2+} ; 9,861mg/L de Zn^{2+} ; el volumen de muestra a tratar es de 500mL usando 10 gramos de adsorbente, con un tiempo de residencia de 20min. Los resultados del ensayo se presentan en los cuadros N°4.7 y N°4.8.

En la figura N°4.14 se observa que en el rango de pH establecido 3,6 a 6,7 los porcentajes de remoción son altos para Mn^{2+} (96,612-97,231); Ni^{2+} (80,428-81,639); Zn^{2+} (96,856-97,84) con un ligero incremento promedio de 0,938% según aumenta el pH. Sin embargo el porcentaje de remoción de plomo es mayor a pH 3,6 de 65,164% y a pH mayor disminuye en un 6,5% en promedio, esto se puede atribuir a que se forman especies como $[Pb(OH)]^+$, $[Pb(NO_3)]^+$ que tienen menor preferencia por los sitios activos de adsorción con respecto a Pb^{2+} (Muñoz, 2007).

En la figura N°4.15 se observa que los 4 metales muestran una tendencia similar del porcentaje de adsorción para pH entre 4,8 y 5,6 en donde se manifiesta la propiedad de los aminoácidos residuos del colágeno que tienen punto isoeléctrico promedio dentro del rango mencionado en donde las fuerzas de repulsión o interacción con el medio es mínimo. A su vez también se observa que aun estando cerca del pH isoeléctrico de los aminoácidos el porcentaje de remoción sigue siendo alto para Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} .

Cuadro N°4.7 Adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH, dosis de adsorbente de 10g con tiempo de residencia de 20min.

pH	Concentración de metales pesados(mg/L)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
-	12,278	15,936	16,190	9,861
3,6	0,416	3,119	5,640	0,310
4,7	0,380	3,014	6,820	0,308
5,7	0,367	3,008	6,880	0,307
6.7	0.340	2.926	-	0.213

Cuadro N°4.8 Porcentaje adsorción de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH, dosis de adsorbente de 10g con tiempo de residencia de 20min.

pH	Porcentaje adsorbido de metales pesados (%)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
-	-	-	-	-
3,6	96,612	80,428	65,164	96,856
4,7	96,905	81,087	57,875	96,877
5,7	97,011	81,124	57,505	96,887
6,7	97,231	81,639	-	97,840

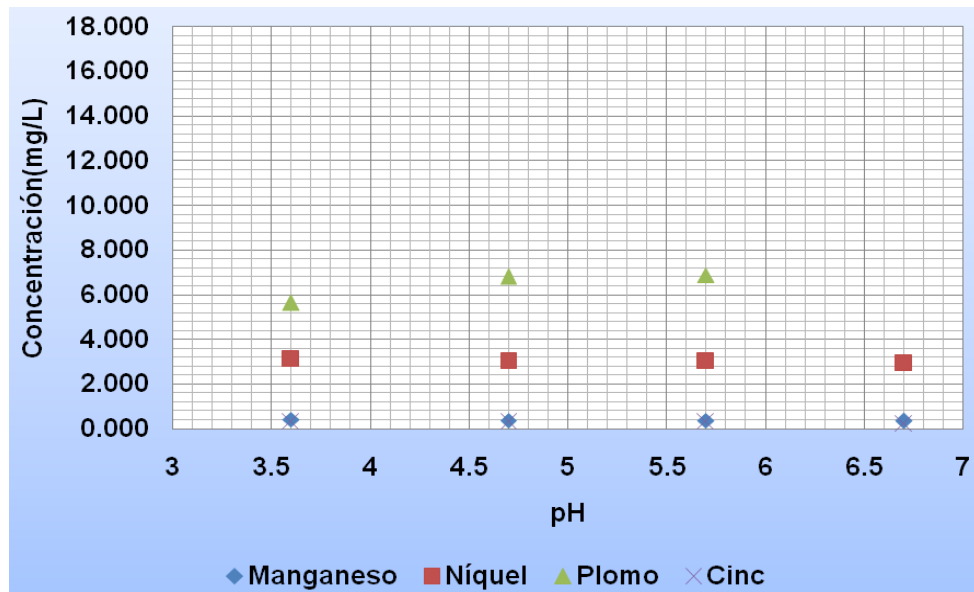


Figura N°4.12 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.

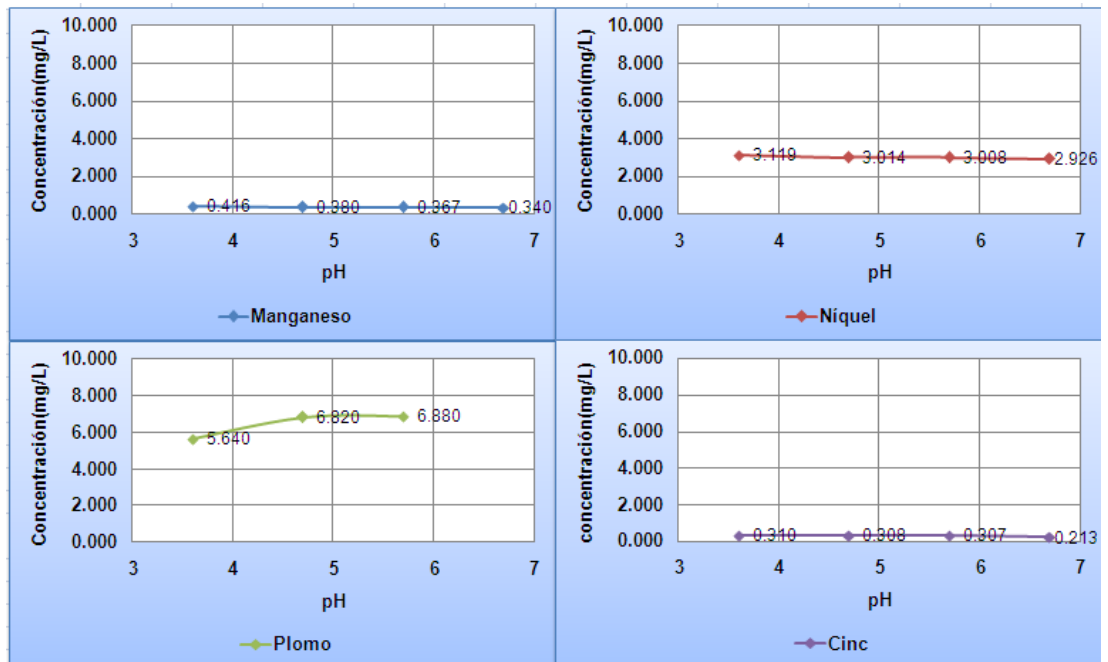


Figura N°4.13 Concentración de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.

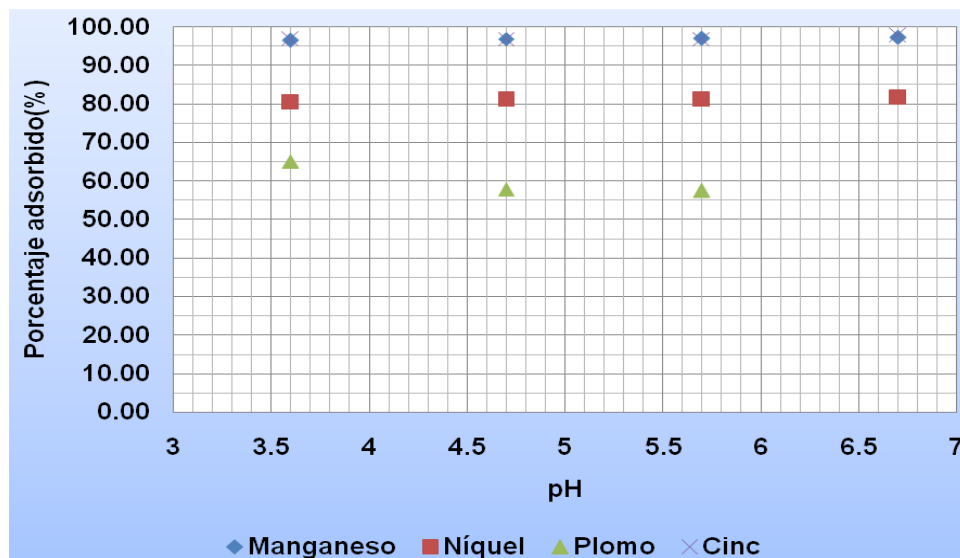


Figura N°4.14 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.

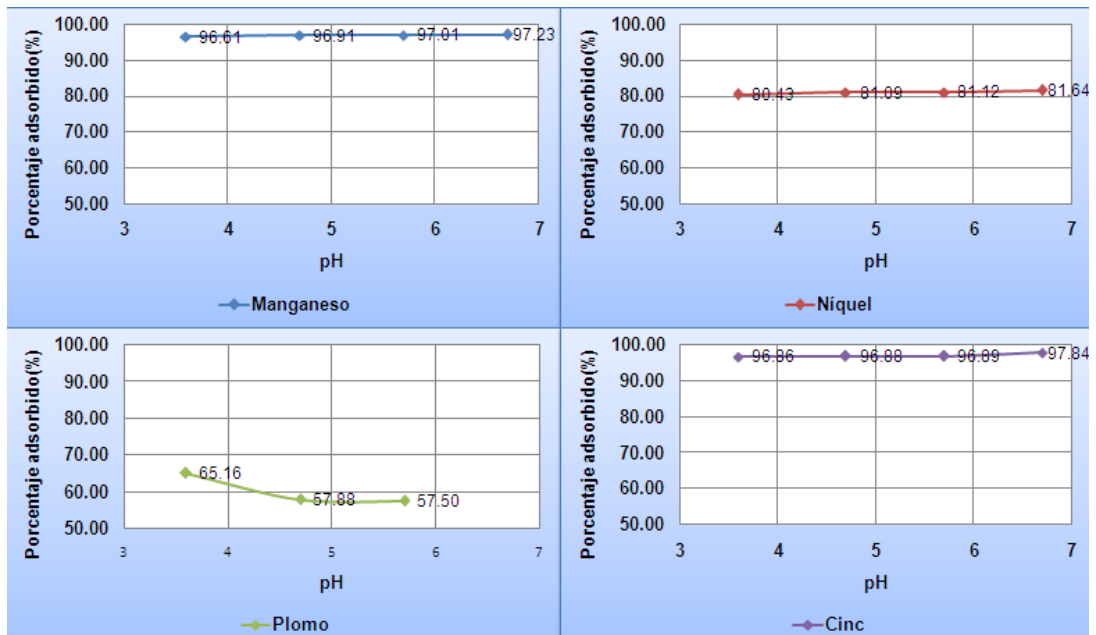


Figura N°4.15 Porcentaje adsorbido de Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc a diferentes pH.

4.4.4 Efecto Concentración

El ensayo del efecto concentración se realizan con agua residual contaminada con manganeso en concentraciones de 27,827; 14,783, 9,008mg/L; para níquel a 33,918, 17,911; 10,912mg/L; para plomo a 22,34, 11,35, 6,92mg/L; para Cinc a 20,836, 11.068, 6,713mg/L a pH promedio de 4.3. El volumen de muestra a tratar es 500mL con 10 gramos de adsorbente y tiempo de residencia de 15min. En los cuadros N°4.9 y N°4.10 se presentan los resultados del ensayo y el comportamiento se observa en las figuras N°4.16 y N°4.17.

En la figura N°4.16 se observa que los porcentajes adsorbidos son altos para Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} a pesar que la concentración de los metales pesados están en la relación doble y triple de la muestra con concentración más baja. Cabe señalar que los metales en la muestra más contaminada se encuentra en su máxima concentración sin precipitar como hidróxido metálicos.

La figura N°4.17 muestra una ligera disminución en el nivel de adsorción para Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} a medida que aumenta la concentración de los iones

metálicos en las muestras tratadas; mientras que para Pb^{2+} sí ocurre una disminución considerable en el nivel de adsorción cerca del 18% respecto a la adsorción en la muestra de concentración más baja que es de 76,01%.

Cuadro N°4.9 Adsorción de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales en 15min.

pH	Metales pesados	Concentración inicial(mg/L)	Concentración final(mg/L)
4,3	Mn(II)	27,827	1,846
	Ni(II)	33,918	8,946
	Pb(II)	22,340	9,910
	Zn(II)	20,836	0,711
4,3	Mn(II)	14,783	0,661
	Ni(II)	17,911	3,842
	Pb(II)	11,350	4,530
	Zn(II)	11,068	0,371
4,5	Mn(II)	9,008	0,299
	Ni(II)	10,912	2,296
	Pb(II)	6,920	1,660
	Zn(II)	6,713	0,211

Cuadro N°4.10 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales en 15min.

Concentración inicial				Porcentaje de adsorbido (%)			
Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
27,827	33,92	22,340	20,836	93,37	73,62	55,64	96,59
14,783	17,91	11,350	11,068	95,53	78,55	60,09	96,65
9,008	10,91	6,920	6,713	96,68	78,96	76,01	96,86

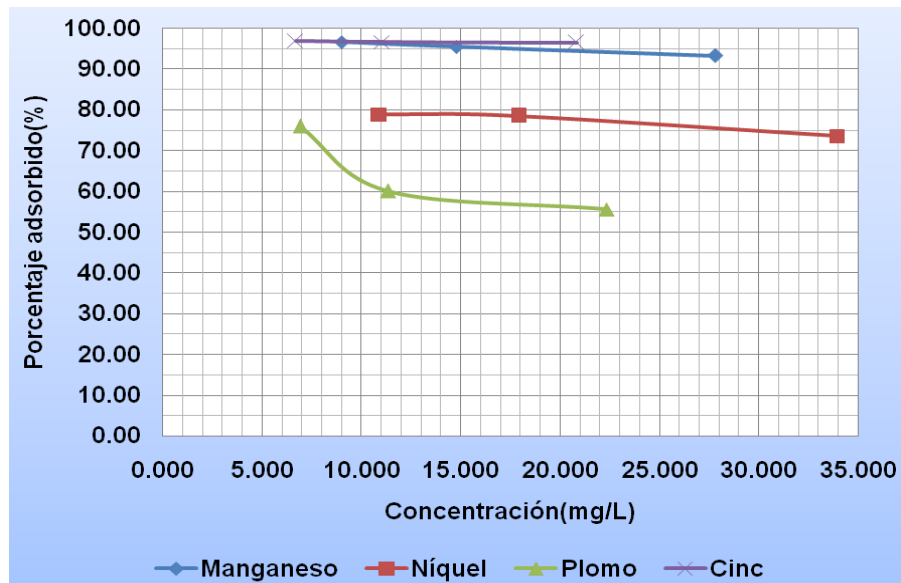


Figura N° 4.16 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales.

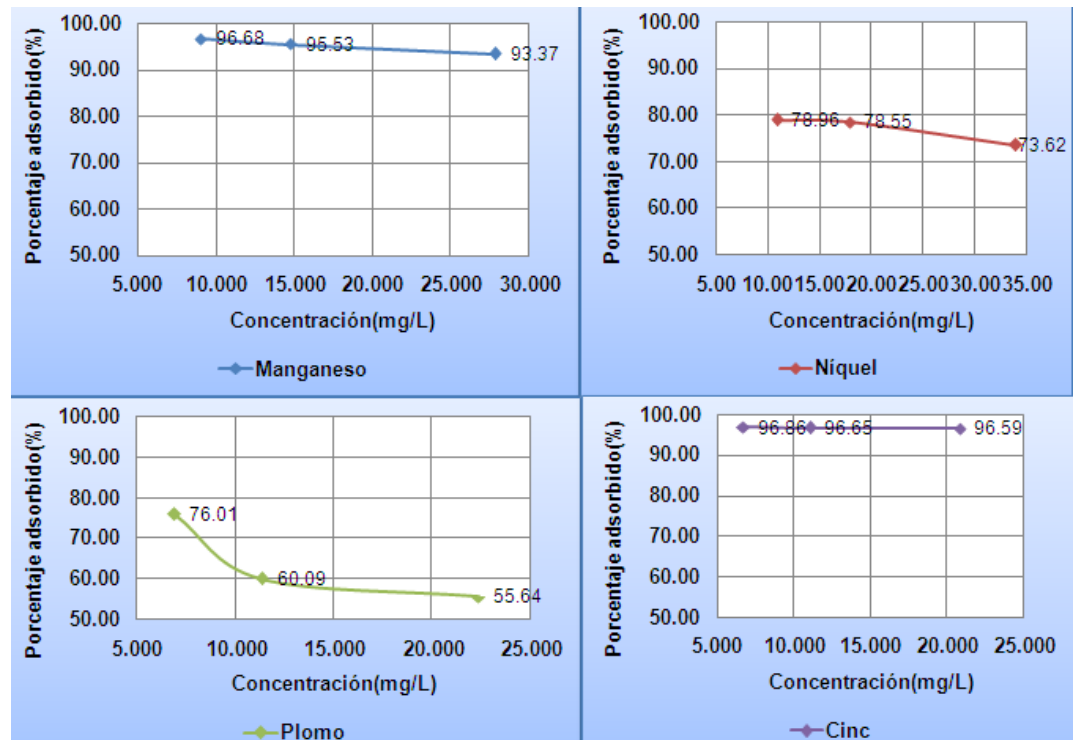


Figura N°4.17 Porcentaje adsorbido de metales pesados para diferentes concentraciones iniciales.

4.4.5 Efecto diámetro de malla

Para la evaluación del efecto diámetro de malla, se realizan moliendas de tres muestras de 50 gramos de escama entera cada una por separado y se utilizan mallas con diámetros 0,5mm; 1mm; 2,36mm de la serie ASTM para el tamizado de las escamas; se usan 10gramos de adsorbente tomadas por cuarteo para asegurar la distribución homogénea de las escamas obtenidas por cada tamiz.

El volumen de muestra a tratar es 500mL contaminadas por una mezcla iónica de metales pesados con 21,4570; 26,2010; 16,5700 y 15,4770 mg/L de Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente a pH 4,5 y con tiempo de adsorción de 15min. En los cuadros N°4.11 y N°4.12 se presentan los resultados del ensayo.

De las figuras N°4.19 y N°4.20 se observa que a mayor diámetro de corte el nivel de adsorción disminuye, sin embargo el grado de reducción en el porcentaje adsorbido es de 95,33% a 93,88% para Mn^{2+} , de 78,18% a 74,87% para Ni^{2+} , de 43,21% a 41,52% para Pb^{2+} y de 96,93% a 96,12% para Zn^{2+} entre el menor(0,5mm) y mayor(2,36mm) diámetro de corte, lo que es razonable pensar que no se requiere mayor reducción de tamaño que 1mm para el uso de escamas de pescado como adsorbente de estos metales pesados.

Cuadro N°4.11 Concentración de los iones metálicos en las muestra a diferentes mallas de corte.

Diámetro de malla(mm)	Concentración de metales pesados(mg/L)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
-	21,4570	26,2010	16,5700	15,4770
0,50	1,0030	5,7160	9,4100	0,4750
1,00	1,1850	5,9440	9,5900	0,5250
2,36	1,3130	6,5850	9,6900	0,6010

Cuadro N°4.12 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes mallas de corte.

Diámetro de malla(mm)	Porcentaje adsorbido de metales pesados (%)			
	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
0,50	95,33	78,18	43,21	96,93
1,00	94,48	77,31	42,12	96,61
2,36	93,88	74,87	41,52	96,12

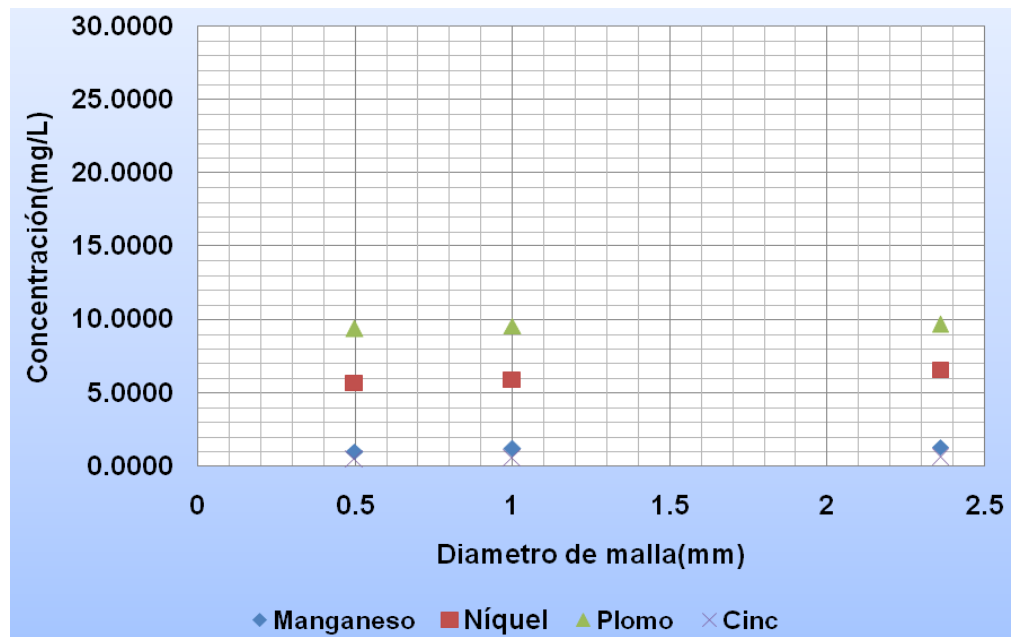


Figura N°4.18 Concentración remanente de iones metálicos para diferentes diámetros de malla.

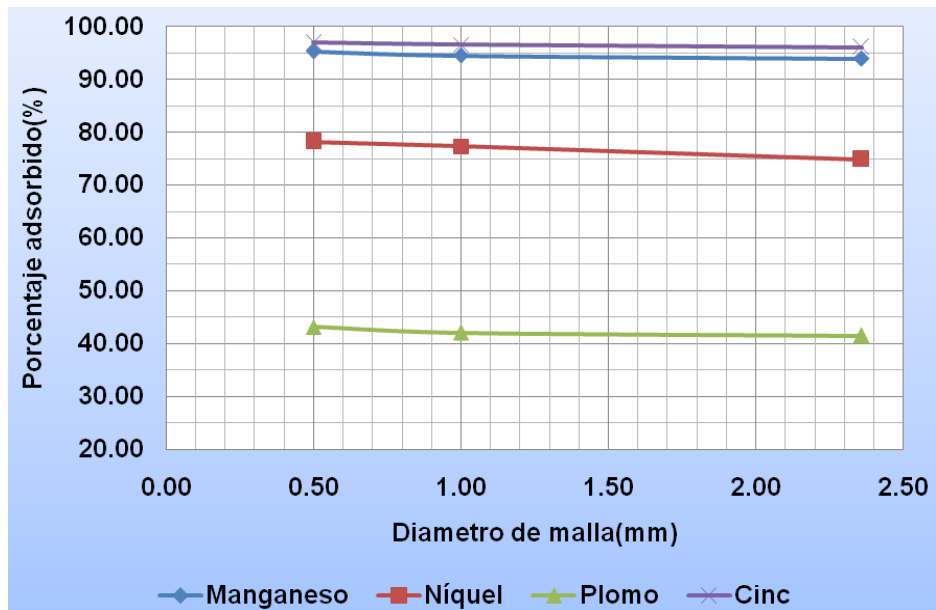


Figura N° 4.19 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes diámetros de malla.

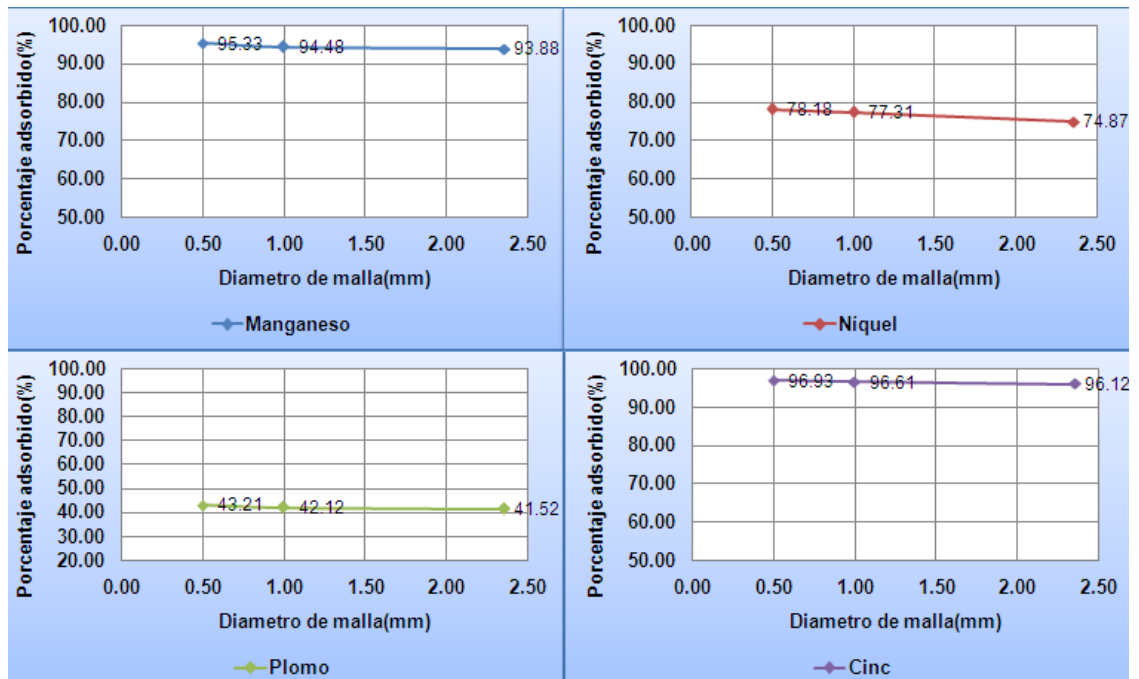


Figura N° 4.20 Porcentaje adsorbido de iones metálicos para diferentes diámetros de malla.

4.5 Evaluación de adsorción del ion Mn^{2+} residual en un efluente minero real.

Para esta evaluación se dispone de 2 bidones de 5 galones de efluente líquido de una unidad minera productora de cobre al sur del Perú, los cuales se trasladan del lugar de toma de muestra hacia el laboratorio N° 14 de la FIQT. Cada bidón de efluente fue tomado en fechas diferentes según se requirió durante la investigación cuyas propiedades de pH 7,7 para el primer bidón y pH 7,5 para el segundo medidos en el lugar de toma de muestra.

4.5.1 Efecto dosaje

Se evalúan dosis de adsorbente de 2; 5 y 8 gramos para un volumen de 500mL de efluente minero filtrado. La evaluación se realiza a pH de 7,5 con nivel de agitación 10 por un tiempo de adsorción de 20 minutos. Los resultados se presentan en el cuadro N°4.13 y el comportamiento se puede observar en las figuras N°4.21 y N°4.22.

En la figura 4.22 se observa que para las dosis evaluadas hay un aumento en la remoción del contaminante manganeso a medida que aumenta la dosis siendo la mayor adsorción para 5 gramos, para 8 gramos hay ligero aumento en la capacidad de adsorción.

Cuadro 4.13 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferentes dosis de adsorbente a pH 7.5.

Adsorbente Peso (g)	Concentración de Mn(II) en (mg/L)	Porcentaje adsorbido (%)
0	2,616	0,00
2	1,020	61,01
5	0,393	84,98
8	0,204	92,20

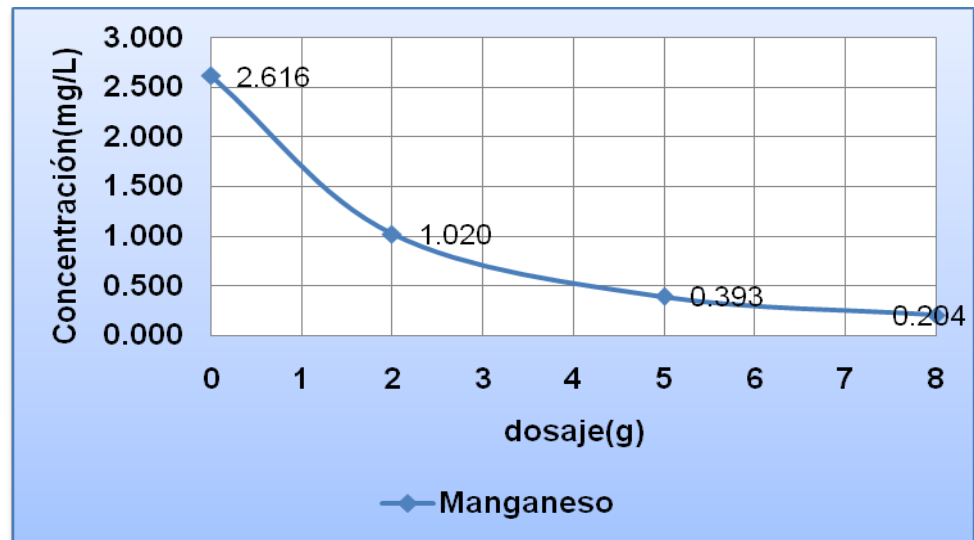


Figura N° 4.21 Concentración de manganeso a diferentes dosis para tiempo de residencia de 20min.

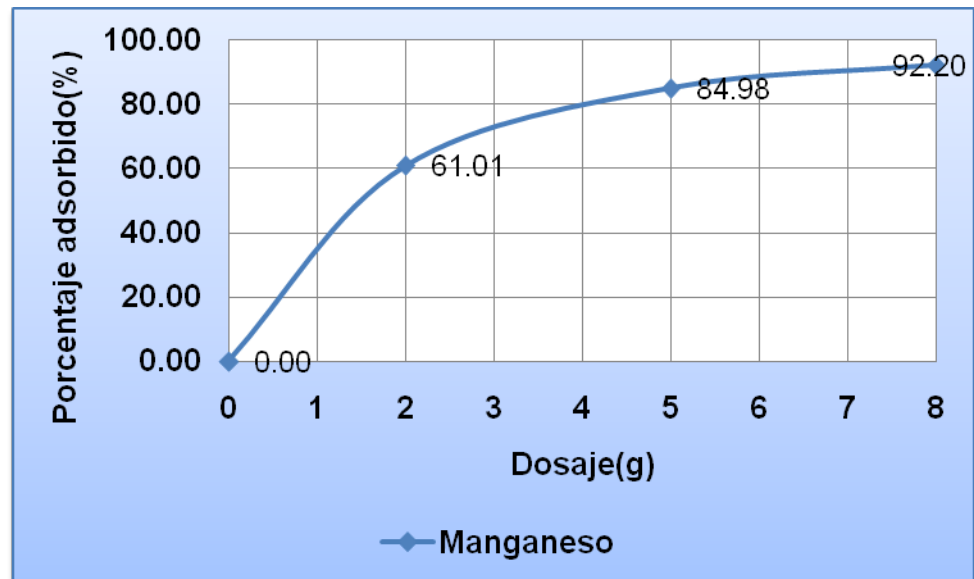


Figura N°4.22 Porcentaje adsorbido de Manganeso a diferentes dosis de adsorbente.

4.5.2 Tiempo de residencia.

Los tiempos a evaluar son de 5, 10, 15 y 20 minutos para un volumen de 500mL de muestra a pH 7,5 y con 2,616 mg/L del Mn^{2+} remanente, se usan dosis de 5 gramos de adsorbente. El cuadro N°4.14 muestra los resultados de la adsorción y las figuras N°4.23 y N°4.24 muestran el comportamiento.

La adsorción es relativamente lenta, en los 10 primeros minutos alcanza una concentración de 0.712 mg/L de Mn^{2+} esto es 72,78% y la mayor adsorción se alcanza en 20min a una concentración remanente de 0,548mg/L esto es 79,05%. De las figuras N°4.23 y N°4.24 se observa que no hay una clara muestra de haberse alcanzado el equilibrio; esto se puede deber a la gran cantidad de especies químicas disueltas en el efluente real minero, que generan una resistencia a la transferencia de masa de Mn^{2+} del efluente sobre el adsorbente sólido.

Cuadro N° 4.14 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferentes tiempos a pH 7.5.

Tiempo(min)	Concentración de Mn(II) en (mg/L)	Porcentaje adsorbido (%)
0	2,616	0,00
5	1,058	59,56
10	0,712	72,78
15	0,596	77,22
20	0,548	79,05

4.5.3 Efecto pH.

Los ensayos de adsorción se realizan para valores de pH de 3,8; 5,4 y 7,5 que se obtienen por adición de HNO_3 diluido gota a gota a 500mL de efluente minero con 2,616mg/L del ion Mn^{2+} , se usan 5 gramos de adsorbente con un tiempo de residencia de 20min. Los resultados de la adsorción se presentan en el cuadro N°4.15.

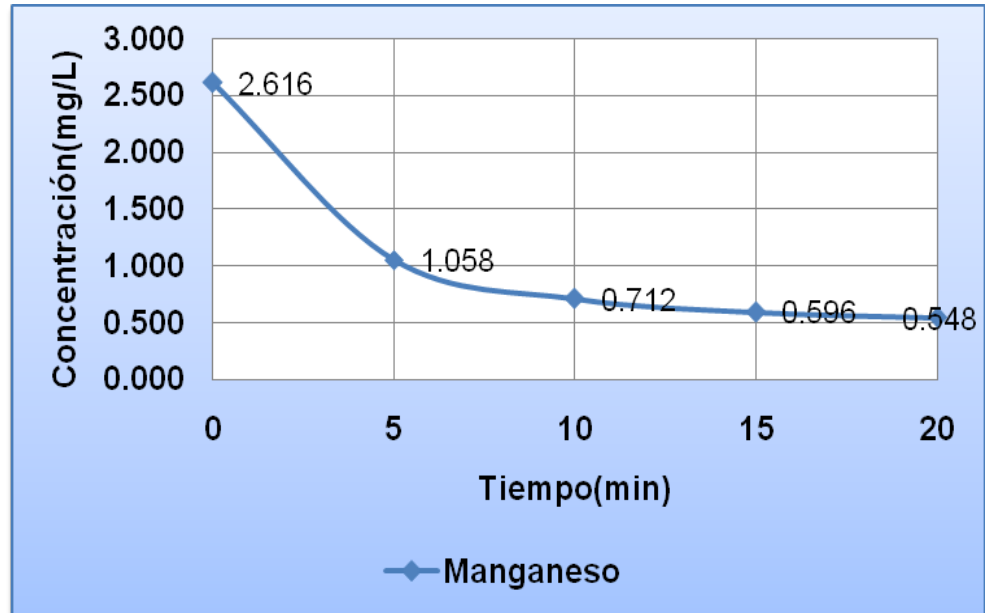


Figura N° 4.23 Concentración remanente de manganeso a diferente tiempos de adsorción.

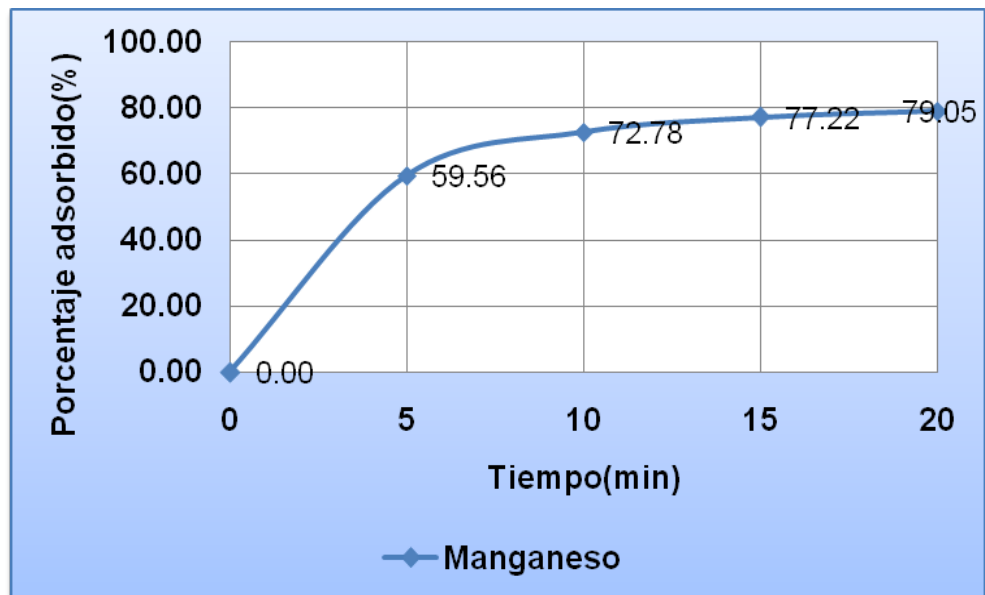


Figura N° 4.24 Porcentaje adsorbido de iones manganeso del efluente minero a diferentes tiempos de adsorción.

De la figura N°4.26 se observa que el porcentaje adsorbido del ion Mn^{2+} es mayor a pH 3,8 que es 82,03%, mientras que a pH mayores disminuye ligeramente hasta 79,05%, esto se debe a la formación de especies como $Mn(OH)^+$, $Mn(NO_3)^+$ cerca al punto de precipitación como $Mn(OH)_2$, los cuales tienen menor preferencia por los sitios activos de las escamas respecto a Mn^{2+} (Muñoz ,2007).

Cuadro N°4.15 Concentración remanente y porcentaje adsorbido de Mn^{2+} a diferente pH en 20min de adsorción.

pH	Concentración de Mn(II) en (mg/L)	Porcentaje adsorbido (%)
-	2,616	-
3,8	0,47	82,03
5,4	0,475	81,84
7,5	0,548	79,05

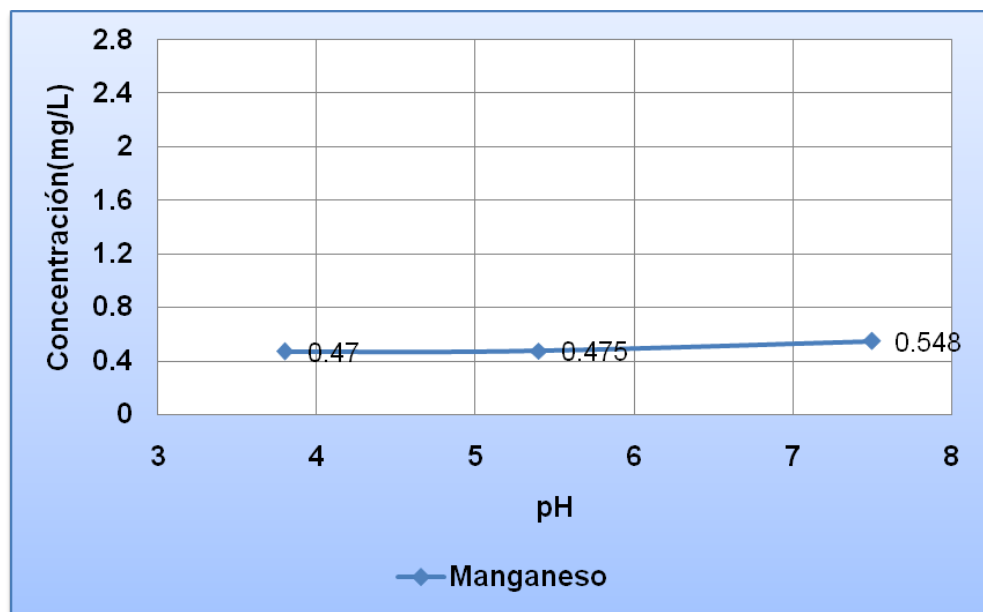


Figura N°4.25 Concentración remanente del ion manganeso en el efluente minero a diferente pH.

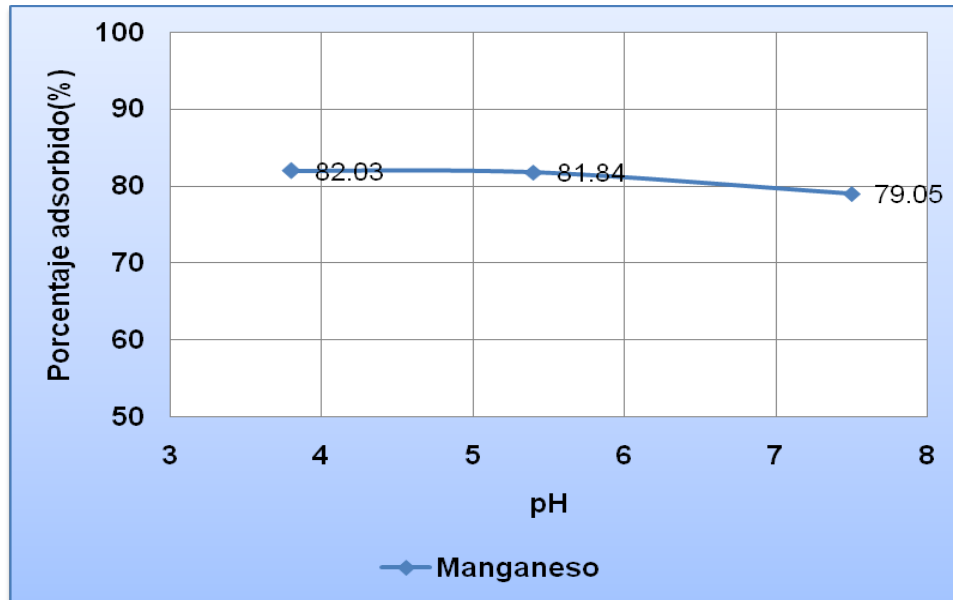


Figura N^o4.26 Porcentaje adsorbido del ion manganeso del efluente minero a diferente pH.

CAPITULO V

COSTOS DE PROCESAMIENTO

Para determinación de los costos de procesamiento es 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 N°5.1.

Para las operaciones de lavado, secado y molienda se hace el balance de masa para escamas de pescado. Dicho balance toma como base 1kilogramo de escama bruta. En el lavado se pierde 1% de masa mientras que en el secado la pérdida de humedad es de 46% finalmente en la molienda y tamizado se pierde 0,1% de masa.

Cuadro N°5.1 Balance de masa para un kilogramo de escama de pescado bruto.

Operación	ingreso(Kg)	Salida(Kg)
Lavado	1,000	0,990
Secado	0,990	0,545
Molienda	0,545	0,539

Con el balance de masa se determina la cantidad de agua potable y las horas de trabajo para el secado y la molienda necesaria para el procesamiento de 1 kilogramo de escama bruta; los resultados se presentan el cuadro N°5.2.

Cuadro N°5.2 Requerimientos de agua y tiempo de operación para un kilogramo de escamas de pescado lisa.

Operación	Cantidad
Lavado	
Agua potable	0.009m3
Secado	
Tiempo de secado	1.167horas
Molienda	
Tiempo de molienda	0.033horas

Para el cálculo de consumo de energía, se toma como referencia la potencia de la estufa del laboratorio N°14, la potencia de un molino semi industrial similar al

utilizado para la molienda de las escamas, así como los tiempos determinados para el proceso de un kilogramo de escama bruta los cual se presenta en el cuadro N°5.3.

Cuadro N°5.3 Consumo de energía para procesar un kilogramo de escama de pescado bruto.

Operación	Consumo (Kw-hora)
Secado	5.8800
Molienda	0.0124

Para la estimación de costos de procesamiento se toman los costos de agua potable, consumo de energía de secado y molienda. Se toman tarifas referenciales de agua y energía actual (SEDAPAL-EDELNOR). Los resultados se presentan en el cuadro N°5.4.

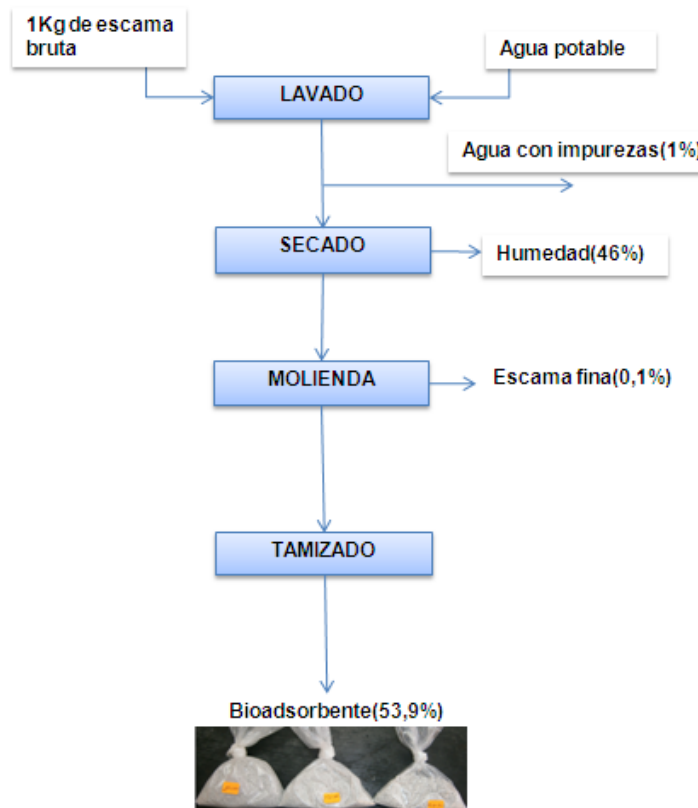


Figura N°5.1 Diagrama de flujo para la obtención de escamas de pescado lisa como adsorbente de metales pesados.

Cuadro N°5.4 Estimado de costo total para el procesamiento de un kilogramo de escama bruta.

Detalle	Cantidad	Costos	Sub-total(S/.)
Materia prima			
Escama de pescado	1 kg	S/. 0,00/Kg	0,00
Insumos			
Agua potable	0,009m ³	S/. 1,06/m ³	0.02
Variables			
Energía de secado	5,88Kw-hora	S/. 0,3145/Kw-hora	1,85
Energía de molienda	0,0069Kw-hora	S/. 0,3145/Kw-hora	0,00
Mano de obra		Despreciable	
Total			S/. 1,87

Del kilogramo de escama de pescado lisa en bruto se tiene que rinde 53,9% de bioadsorbente, el cual está listo para utilizarlo como adsorbente metales pesados disueltos en aguas residuales.

Cuadro N°5.5 Estimado de costo para el tratamiento de 1m³ de aguas residuales contaminadas por metales pesados disueltos.

Agua residual contaminado por Mn²⁺(14,783mg/L), Ni²⁺(17,911mg/L), Pb²⁺(11,35mg/L) y Zn²⁺(11,068mg/L)	
Volumen de efluente a tratar	1m ³
Peso de adsorbente	20kg
Costo de tratamiento:	S/. 69,4
Efluente filtrante de presa de relave contaminado por Mn²⁺ residual (2,616mg/L).	
Volumen de efluente a tratar	1m ³
Peso de adsorbente	10kg
Costo de tratamiento:	S/. 34,7

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

- La escama de pescado es un residuo sólido doméstico e industrial sin valor actual que tiene la capacidad de adsorber metales pesados tóxicos disueltos en aguas residuales y este recurso tiene potencial para su uso como nueva alternativa o complemento en el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados.
- La preparación del adsorbente a partir de escamas de pescado es bastante sencilla y económica ya que no requiere mano de obra calificada ni equipos sofisticados para su lavado, secado, molienda y tamizado.
- Los niveles de concentración de metales pesados disueltos después de la adsorción con escamas en el agua residual preparada en laboratorio y el efluente real minero tratado, depende del pH, tiempo de residencia, la dosis de adsorbente y de la concentración inicial de la solución tratada.
- Del efecto dosaje, el peso de adsorbente necesario para la adsorción de la mezcla de cuatro iones metálicos Mn^{2+} (97,45%), Ni^{2+} (77,28%), Pb^{2+} (82,01%) y Zn (98,15%) fue 10 gramos; dosis menores como 5 gramos de adsorbente remueve la mayor parte de Mn^{2+} (94,54%), Ni^{2+} (69,38%) y Zn^{2+} (96,47%) pero no de plomo(23,74%).
- Del efecto tiempo de residencia, para el agua residual preparada en el laboratorio el tiempo de adsorción es menor o igual que 5 min en los cuales se adsorbe la mayor parte de los metales contaminantes como Mn^{2+} (96,33%); Ni^{2+} (76%); Pb^{2+} (88,22%) y Zn^{2+} (97,45%) respecto a otros adsorbentes naturales estudiados hasta el momento, además estos resultados son compatibles a los estudios realizados para escamas por Viza y Cuadros (2007). Esto presenta potencial para el uso del adsorbente en lechos con flujo continuo.
- 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 3,7 y 6,7 permiten una mayor adsorción para Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , mientras que para el plomo requiere un nivel de pH entre 3 y 5.

- Niveles de pH mayores a 7, para las concentraciones de los metales consideradas se presenta la precipitación parcial de los metales como hidróxidos, lo cual no es adecuado para el presente estudio.
- Del efecto concentración, los porcentajes adsorbidos son altos para Mn^{2+} (mayor a 93,37%), Ni^{2+} (mayor a 73,62%) y Zn^{2+} (mayor a 96,59%) a pesar que la concentración de los metales pesados está en la relación doble y triple respecto de la concentración más baja. Hay ligera disminución del porcentaje de adsorción de Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} conforme aumenta la concentración inicial de cada metal; cabe señalar que los metales en la muestra más contaminada se encuentran en su máxima concentración sin precipitar como hidróxido; sin embargo para Pb^{2+} si hay una caída en el porcentaje de adsorción con el incremento de su concentración de 76,01% a 55,64%.
- Del efecto del diámetro de malla los resultados muestran que el aumento en el porcentaje de adsorción es poco significativo esto es 1,45%; 3,31%; 1,69%; 0,89% para Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente para diámetros de corte 2,36mm y 0,5mm, por tanto no se requiere mayor reducción de tamaño que 1mm para el uso como adsorbente; además esto representa un bajo consumo de energía para la molienda ya que el número de pasadas por el molino con discos ranurados de 3 a 4 serán suficientes.
- La dosis del adsorbente con diámetro de malla entre 75um y 1000um para efluente industrial minero es 5 gramos para remover la mayor parte del contaminante Mn^{2+} de 84,98%, dosis mayores como 8 gramos no generan un incremento considerable en el nivel de adsorción.
- Para el efluente industrial minero la adsorción es relativamente lenta donde la mayor parte de Mn^{2+} se adsorbe a los 10min (72,78%) esto se debe a la presencia de gran cantidad de especies presentes propias de un efluente industrial minero como interferentes de la adsorción de Mn^{2+} sobre las

escamas de pescado y es necesario considerar 20min como tiempo de residencia para alcanzar el mayor porcentaje de adsorción de Mn^{2+} (79,05%).

- Para el efluente industrial minero el porcentaje de remoción de Mn^{2+} es alto para el rango de pH considerado entre 3,8 y 7,5 que son mayores a 79%, ligeramente mayor para pH entre 3,4 y 5,3; este último se puede deber por la formación de especies como $Mn(OH)^+$, $Mn(NO_3)^+$ cerca al punto de precipitación como $Mn(OH)_2$, los cuales tienen menor preferencia por los sitios activos del adsorbente respecto a Mn^{2+} .

6.2 Recomendaciones

- Realizar ensayos orientados a la recuperación de los metales retenidos por las escamas de pescado gastada para su posterior reutilización tanto de los metales como de las escamas.
- Continuar el estudio de estas escamas de pescado lisa como bioadsorbente para conocer el modelo cinético para cada metal por separado y combinaciones de o más metales contaminantes para evidenciar el grado de interferencia de adsorción de los metales presentes.
- Realizar el estudio de escamas de pescado tilapia, pez de agua dulce cuya producción está aumentando considerablemente en los últimos años.

CAPITULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Abubakar M.G, Taylor A. & Ferns G.A. (2004); The Effects of Aluminium and Selenium Supplementation on Brain and Liver antioxidant status in the rat, African Journal of Biotechnology Volumen 3, 88-93.
2. Achircano Doris (2008), Biosorción de metales pesados de efluentes mineros de un drenaje ácido de roca con quitosano como adsorbente. Proyecto Metalurgia de la PUCP.
3. Agourborde Lina (2008); Remoción de Metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales, Tesis Maestría.
4. Amaya Teresa (2011); Regulaciones Sanitarias, Inocuidad y calidad en la fabricación de conservas de pescado, Servicio Nacional de Sanidad Pesquera.
5. Aqeel Muhammad, Mahmood Karamat & Wajid Abdul (2011); Study of low cost biosorbent for biosorption of heavy metals. International conference on food Engineering and Biotechnology-IPCBEV Volumen 9, 60-68.
6. Atehortua Elizabeth & Gartner Carmiña (2013); Estudios preliminares de la biomasa seca de eichhornia crassipes como adsorbente de plomo y cromo en aguas. Revista colombiana de materiales N°4,81-92.
7. Awwad A & Salem N. (2012); Biosorption of copper (II) and Lead(II) ions from aqueous solutions by modified loquod (*Eriobotrya japonica*). Leaves (MLL). Journal of chemical Engineering and material science Vol 3,7-17.
8. Campbell Mary & Farrell Shawn. (4^{ta} edición, 2004); Bioquímica; Internacional Thomson editors,S.A.62-113.
9. Chong K & Volesky B. (1996); Metal biosorption equilibria in a ternary system. Biotechnology and Bioengineering, Volumen: 49:629-638.
10. Crapper DR, Krishnan SS. & Dalton A.J. (1973); Brain Aluminium distribution in Alzheimer`s disease and experimental neurofibrillary degeneration.Sci 180 511-513.
11. Daniel P. (1985); Relationship of Aluminium to Alzheimer`s Disease, Environmental Health Perspectives 63 :149-153.

12. Davis T., Ali F., Giannitti E., Volesky B. & Mucci A. (2004); Cadmium biosorption by *S. fluitans*: Treatment, resilience and uptake relative to other sargassum spp. And brown algae. *Water Qual. Res. J. Canada*. Volumen 39,181-189.
13. Dearfield KL., Abernathy CO., Ottley S., Branter JH. & Hayes PF. (1964); Acrylamide: Its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity and carcinogenicity. *Mutation Res.*195 45-77.
14. De Carvalho R., Chong K. & Volesky B. (1995); Evaluation of the Cd, Cu and Zn Biosorption in two-metal systems using an algal biosorbent *Biotechnol. Prog.* 11,39-44.
15. Espinoza Tania & Espinoza Ligia (2005); Impacto de la minería en la calidad del agua en la micro cuenca del rio artiguas-enfasis en metales pesados. Tesis Profesional.
16. Fishbein L. (1987); Perspectives of carcinogenic and mutagenic metals in biological samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*28 21-69.
17. Galindo Liliana, Gomez Ana & Manrique Jorge(2009); Evaluación de la poli-n-Acetil Glucosamina (Quitina) en la remoción y recuperación de cromo de las aguas residuales del proceso de curticion, *Revista virtualpro bogota Colombia*.
18. Ho Yuh-Shan & Wang Chung-Chi(2007); Sorption equilibrium of mercury onto groun-up tree fern. *Journal of hazardous materials* Volumen156,398-404.
19. Ioannis S. Arvanitoyannis & Aikaterini Kassaveti (2008); Treatments, environmental impacts, current and potential uses, *International Journal of Food Science and Technology* 2008, 731-742.
20. Krasovskii GN., Vasukovich LY. & Chariev OG. (1979); Experimental Estudy of Biological Effects of Lead and Aluminium Following Oral Administration, *Environmental Health Perspectives* 30, 47-51.
21. Kuyucak Nural (2006); Selecting suitable methods for treating mining effluents.1-34.
22. Lahari S, King P & Prasad V. (2011); Biosorption of copper from aqueous solution by chaetomorfa antennina algae biomass. *J. Environ. Health.Sci Eng.*Volumen 8,353-362.

23. Maddox Robert & Hines Antony (Primera edición 1984); Transferencia de masa. Prentice-Hall Hispanoamericana S.A.481-520.
24. Magdalena Dora (2008), Remoción de metales pesados, cadmio y níquel en modelo de soluciones acuosas por la técnica de aglomeración esférica. Tesis Maestría.
25. Marandi R., Doulati F. & Amir H. (2010); Biosorption of lead(II) and Zn(II) ions by pre-treated biomass of phanerochaete chrysosporium. International Journal of Mining & Environmental Issues.vol 1, 6-16.
26. Mathews Christopher & Ahern Kevin; Bioquímica (Tercera Edición 2002), Person Educacion S.A.141-177.
27. Muñoz María (2007); Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita (oleocharis acicularis) muerta, Tesis maestría.
28. Neira Enrique, Viza Cristina & Cuadros Ivonne (2007), Evaluación de escamas de pescado como adsorbente de metales. Tesis profesional.
29. Ortega Natalia (2012), Asociación entre la fracción bioaccesible y la bioacumulación en algunas especies vegetales que crecen en el cauce del arroyo de san pedro.Tesis Maestria.
30. Osoreo F., Rojas J. & Manrique C. (2012); Minería informal e ilegal y contaminación con mercurio en madre de dios:"Un problema de salud pública". Acta medica peruana. Volumen 29,38-42.
31. Ozawa, M., Satake, K. & Suzuki, R. (2003); Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite. Journal of Materials Science Letters, 22, 513–514.
32. Pagnanelli F., Toro L., Beolchini F. & Veglio F. (2002); Dynamic simulation and experimental validation of single and multi-metallic solution in the biosorption of heavy metals in membrane reactors. The European journal of mineral processing and environmental protection. Volumen 2: 205-219.
33. Prabjeet Singh, Soottawat Benjakul , Sajid Maqsood & Hideki Kishimura (2010), Isolation and characterisation of collagen extracted from the skin of striped catfish (Pangasianodon hypophthalmus),98-104.

34. Ramalho R.S. (1993); Tratamiento de Aguas Residuales ; Editorial Reverté, S.A. Loreto 13-15 Barcelona - España, 94-186,586-611.
35. Ranjan Manas (2012); Removal of hexavalent chromium from contaminated water by using a novel adsorbent; cerium based polyaniline, Tesis Maestría.
36. Serrano Jenifer (2011); Estandarización de un proceso de extracción de colágeno a partir de los residuos de fileteado de tilapia (*Oreochromis sp*) y Cachama (*Piaractus Brachypomus*), Tesis Maestría.
37. Soto Eduardo, Lozano Tomas, Barbarin Juan, Alcalá Monica, (2004); Remoción de Metales Pesados en aguas residuales mediante agentes químicos, Revista mexicana. Volumen. VII, N° 23.
38. Stepnowski, P., Olafsson, G., Helgason, H. & Jastor, B. (2004). Recovery of astaxanthin from seafood wastewater utilizing fish scales waste. *Chemosphere*, 54, 413–417.
39. Sueiro Juan (2008); La actividad pesquera peruana, Características y retos para su sostenibilidad, Ediciones Nova print SAC.5-53.
40. Sulaymon A., Mohammed A. & Al-Musawi T. (2013); Column biosorption of lead, Cadmium, Copper and Arsenic ions onto algae. *J Bioprocess Biotech* Vol 3, 10-128.
41. Tenorio Germán (2006); Caracterización de la biosorción de Cromo con hueso de aceituna, Tesis Doctoral.
42. Treybal Robert (1964); Operaciones de Transferencia de masa, McGraw-Hill de México, S.A. 625-706.
43. Vogel Arthur (Sexta Edición, 1983); Química Analítica Cualitativa. Editorial Kapelusz 100-356.
44. Volesky B. & Holan Z. (1995); Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250.
45. Witharana A., Jayaweera M. & Manatunge J. (2010); Investigation of zinc Removal Capacities of different Sorbent Materials to be used in constructed Wetlands, Division of environmental Engineering-University Moratuwa 18-24.
46. Yesim Sag & Tülin Kutsal (2001); Recent trends in the biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 6:376-385.

CAPITULO VIII

ANEXOS

A. EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE METALES DISUELTOS Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} y Cu^{2+} EN UNA SOLUCIÓN A pH 7,5.

Para evaluar la adsorción de metales pasados disueltos a pH 7,5 que es el pH promedio del agua de consumo, se disuelven sales adicionales de sulfato de cobre, nitrato de cobalto y sulfato de cromo en la solución madre sobrante de los anteriores análisis para la adsorción de Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} logrando un volumen total de 1L al cual se adiciona lentamente hidróxido de sodio con agitación constante para llevar toda la solución a un pH de 7,5.

Durante la adición de hidróxido de sodio se forman precipitados insolubles los cuales se eliminan mediante filtración (2 veces, primero a pH 4,7 y la última a pH 7,5), hasta llegar al pH en estudio.

Del cuadro A.1 se observa que la concentración inicial de iones disueltos a pH 7,5 son altos para Mn^{2+} (10,043mg/L), Co^{2+} (7,866mg/L), Cr^{3+} (7,396mg/L) y bajos para Ni^{2+} (1,898mg/L), Pb^{2+} (0,06mg/L), Zn^{2+} (0,051mg/L) y Cu^{2+} (0,051mg/L); esto significa que una fuente de agua al ser contaminada con Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} mantendrá su estado iónico en concentraciones altas muy tóxicas para la salud si no se retiran mediante tratamientos específicos a pH promedio 7,5 ya que los tratamientos convencionales para suministro de agua potable están dirigidos a la reducción de turbidez y eliminación de contaminantes microbiológicos.

De la figura A.2 se observan que los porcentajes adsorbidos de los iones metálicos Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} a pH 7,6 son 96,46%; 66,33%; 83,33%; 90,03% y 60,32% respectivamente. Valores altos, para Zn^{2+} y Cu^{2+} no tiene importancia reducir más ya que las concentraciones iniciales no representan ningún riesgo a la salud, cabe señalar una contaminación por iones metálicos Cu^{2+} y Zn^{2+} se eliminaría fácilmente junto con los sólidos suspendidos en el proceso de coagulación y floculación de un tratamiento convencional de agua potable.

Cuadro A.1 Concentración de los iones metálicos disueltos antes y después de la adsorción a pH 7,5 en 15 min.

Metales pesados	Concentración de iones metálicos(mg/L)		
	Inicial	Final	Porcentaje de adsorción (%)
Mn(II)	10.043	0.356	96.46
Ni(II)	1.898	0.639	66.33
Pb(II)	0.06	<0.01	83.33
Zn(II)	0.051	0.037	27.45
Co(II)	7.866	0.784	90.03
Cr(III)	7.396	2.935	60.32
Cu(II)	0.051	0.043	15.69

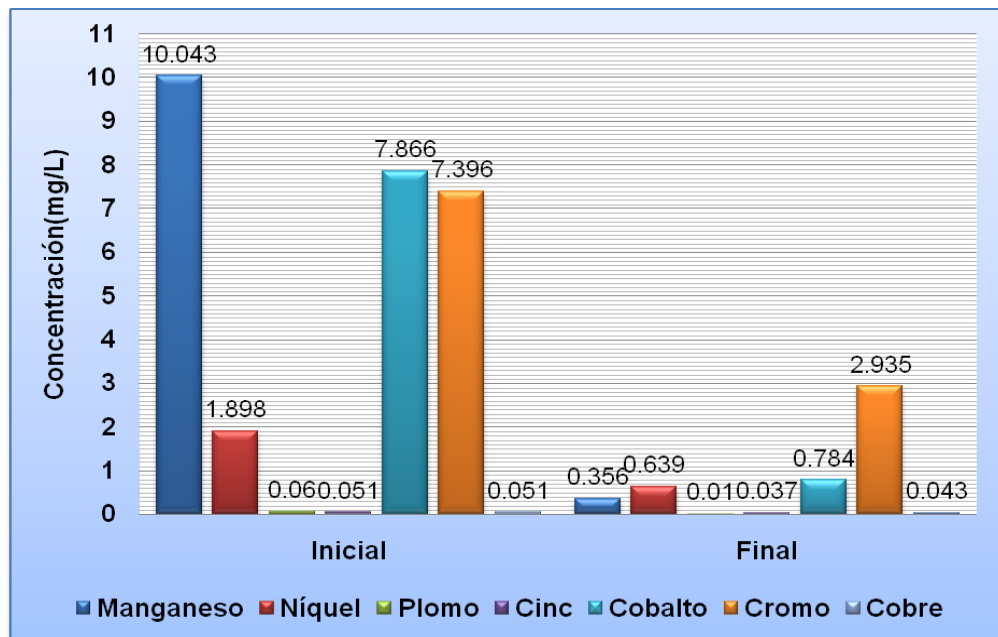


Figura A.1 Concentración de iones metálicos disueltos a pH 7,5 inicial y final;Tiempo de adsorción 15 min.

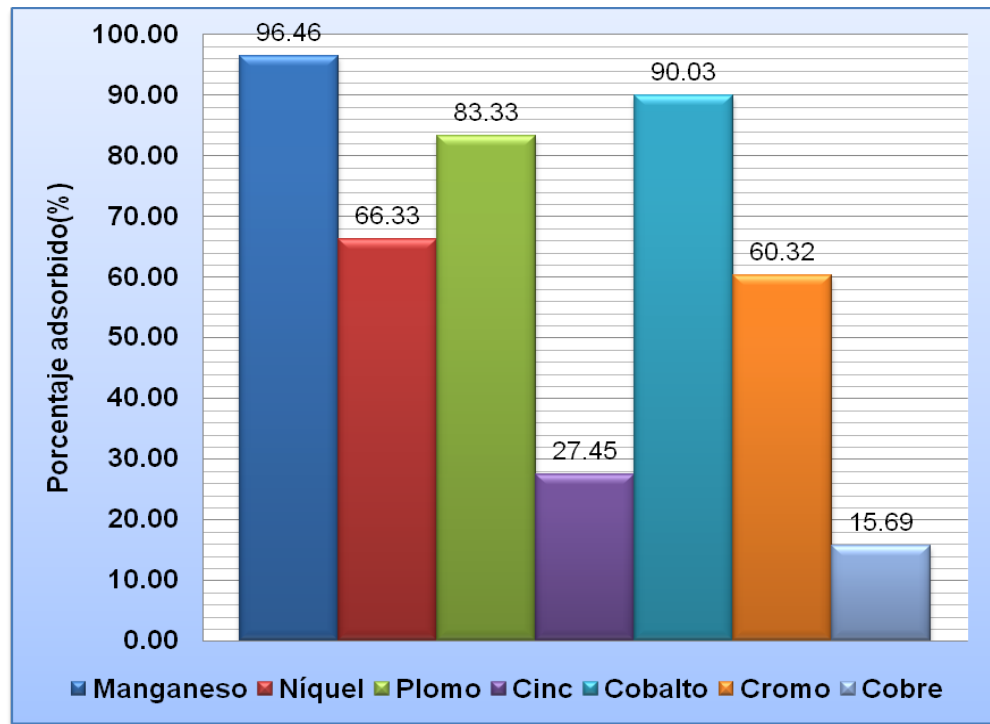


Figura A.2 Porcentaje de adsorción de los iones metálicos disueltos a pH 7,5.

B. RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE METALES TOTALES EN LAS MUESTRAS TRATADAS CON ESCAMAS DE PESCADO.

Cuadro B.1 Efecto dosaje en agua residual preparada.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)			
	0 g	5 g	10 g	15 g
Ag	0.0210	0.0040	0.0050	0.0060
Al	0.0200	0.0300	0.0300	0.0300
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.4100	0.0910	0.0610	0.0470
Be	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ca	1.5700	49.8900	52.3600	60.3800
Cd	0.0010	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0050	<0.002	<0.002	<0.002
Cr	<0,004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.0240	0.0100	0.0130	0.0180
Fe	0.0300	0.0300	0.0400	0.0500
K	0.6800	3.4800	6.3100	9.0400
Li	<0.004	0.0070	0.0120	0.0160
Mg	0.1800	4.4700	7.2500	9.2900
Mn	2.1980	0.1200	0.0560	0.0410
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Na	2376	2306	2392	2371
Ni	15.3740	4.7080	3.4930	3.2640
P	<0.06	15.2500	21.0600	24.8000
Pb	5.5600	1.0000	0.3100	<0.01
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	0.0230	0.0430	0.0880
Sr	0.0349	0.4428	0.6067	0.7113
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
TI	0.0600	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	9.8100	0.3460	0.1810	0.1540

Cuadro B.2 Tiempo de residencia en agua residual preparada.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)				
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Ag	0.0250	0.0050	0.0050	0.0040	0.0040
Al	0.0200	<0.02	0.0300	0.0300	0.0200
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.4140	0.0640	0.0590	0.0530	0.0480
Be	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Ca	3.2600	45.1900	46.3400	48.1300	47.5500
Cd	0.0090	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0070	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Cr	<0,004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.0120	0.0150	0.0140	0.0160	0.0140
Fe	0.0200	0.0300	0.0300	0.0400	0.0300
K	0.6400	4.9300	5.0100	4.9900	4.8900
Li	0.0060	0.0180	0.0190	0.0200	0.0210
Mg	0.3800	6.7300	7.1700	7.5200	7.7400
Mn	12.6550	0.4640	0.3430	0.2200	0.2340
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Na	2100	2088	2132	2126	2098
Ni	15.4890	3.7180	3.3170	3.0030	2.8100
P	<0.06	15.6700	16.1700	17.1800	16.7200
Pb	6.7900	0.8000	0.3100	0.0800	0.6800
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
Sr	0.0506	0.5097	0.5355	0.5612	0.5537
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	9.5620	0.2440	0.1370	0.0600	0.0810

Cuadro B.3 Efecto pH en agua residual preparada.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)				
	sin tratar	3,6	4,7	5,7	6,7
Ag	0.0290	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
Al	0.1800	0.0500	0.0400	0.0300	0.0300
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.4170	0.0580	0.0570	0.0560	0.0540
Be	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ca	3.2200	49.9500	49.8100	48.7100	47.2500
Cd	0.0090	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0070	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Cr	<0,004	<0,004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.0890	0.0290	0.0310	0.0280	0.0250
Fe	0.0800	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500
K	0.6200	4.6800	4.8400	4.8300	4.7700
Li	0.0040	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
Mg	0.3700	7.5700	7.6300	7.6300	7.4400
Mn	12.2780	0.4160	0.3800	0.3670	0.3400
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Na	2138	2150	2091	2139	2072
Ni	15.9360	3.1190	3.0140	3.0080	2.9260
P	0.0800	17.8600	18.2400	18.1500	17.5100
Pb	16.1900	5.6400	6.8200	8.8800	-
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	0.0550	0.0630	0.0520	0.0550
Sr	0.0506	0.5652	0.5657	0.5589	0.5435
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	0.1000	0.1000	0.1100	0.1200
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	9.8610	0.3100	0.3080	0.3070	0.2130

Cuadro B.4 Efecto concentración en agua residual preparada.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)					
	C-1	CC-1	C-2	CC-2	C-3	CC-3
Ag	0.0090	0.0020	0.0060	<0.002	<0.002	<0.002
Al	0.1800	0.0900	0.0900	0.0600	0.0600	0.0300
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	1.1210	0.2130	0.5860	0.0830	0.3570	0.0440
Be	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ca	8.7900	84.1500	5.6200	50.9600	3.9100	38.7700
Cd	0.0200	<0.001	0.0110	<0.001	0.0060	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0180	<0.002	0.0080	<0.002	0.0040	<0.002
Cr	<0,004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.1740	0.0460	0.0880	0.0290	0.0580	0.0230
Fe	0.0400	0.0800	0.0500	0.0900	0.0500	0.0500
K	1.0400	5.6500	0.5400	4.5700	0.3700	4.3300
Li	0.0240	0.0460	0.0140	0.0290	0.0110	0.0230
Mg	0.9700	10.1600	0.6200	7.6900	0.4200	6.5100
Mn	27.8270	1.8460	14.7830	0.6610	9.0080	0.2990
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Na	4260	4147	2188	2102	1361	1298
Ni	33.9180	8.9460	17.9110	3.8420	10.9120	2.2960
P	<0.06	17.3100	<0.06	16.5900	<0.06	16.5700
Pb	22.3400	9.9100	11.3500	5.7300	6.9200	1.6600
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	0.0780	<0.007	0.0580	<0.007	0.0550
Sr	0.1426	0.8678	0.0859	0.5642	0.0565	0.4422
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	0.2000	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	20.8360	0.7110	11.0680	0.4570	6.7130	0.2110

Nota: C-1, C-2 y C-3: Muestras iniciales.

CC-1, CC-2 y CC-3: Muestras después de la adsorción.

Cuadro B.5 Efecto dosaje para efluente industrial minero.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)			
	0 g	2 g	5 g	8 g
Ag	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Al	0.04	0.03	0.03	0.02
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.027	0.032	0.037	0.031
Be	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ca	319	313	291	270
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.004	0.002	<0.002	0.002
Cr	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.018	0.013	0.012	0.014
Fe	0.04	0.05	0.05	0.05
K	24.34	25.54	26.56	27.4
Li	0.053	0.056	0.059	0.061
Mg	11.53	14.22	17.37	20.04
Mn	2,616	1.02	0.393	0.204
Mo	0.065	0.066	0.064	0.057
Na	105	110	116	122
Ni	0.01	0.008	0.007	0.004
P	<0.06	2.99	5.29	6.55
Pb	0.03	0.01	0.01	<0.01
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
Sr	1.6542	1.8143	1.9351	1.9944
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	0.022	0.011	0.012	0.012

Cuadro B.6 Tiempo de residencia para efluente industrial minero.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)				
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Ag	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Al	0.0400	0.0300	0.0300	0.0400	0.0300
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.0290	0.0290	0.0270	0.0290	0.0280
Be	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Ca	321	321	309	307	305
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0040	0.0030	0.0020	0.0020	0.0030
Cr	<0,004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.0180	0.0170	0.0130	0.0140	0.0140
Fe	0.0400	0.0500	0.0400	0.0700	0.0500
K	24.3400	26.8300	26.1400	26.4700	26.4300
Li	0.0530	0.0560	0.0550	0.0560	0.0560
Mg	11.5300	16.2900	16.4800	17.0600	17.2000
Mn	2.6160	1.0580	0.7120	0.5960	0.5480
Mo	0.0650	0.0570	0.0550	0.0550	0.0580
Na	115	115	112	113	113
Ni	0.01	<0.002	<0.002	<0.002	0.005
P	<0.06	4.2400	4.5200	4.8200	4.6400
Pb	0.0300	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	<0.007	<0.007	0.0310	0.0190
Sr	1.6542	1.9293	1.9127	1.9443	1.9464
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	0.0220	0.0120	0.0100	0.0120	0.0130

Cuadro B.7 Efecto pH para efluente industrial minero.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)			
	Sin tratar	3,8	5,4	7,5
Ag	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Al	0.0400	0.0400	0.0300	0.0300
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.0270	0.0350	0.0340	0.0280
Be	<0.003	<0.003	<0.003	<0.0003
Ca	334	334	326	305
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0040	0.0030	0.0020	0.0030
Cr	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Cu	0.0180	0.0130	0.0130	0.0140
Fe	0.0400	0.0600	0.0500	0.0500
K	24.3400	27.3800	26.9100	26.4300
Li	0.0530	0.0580	0.0570	0.0560
Mg	11.5300	18.7300	18.4000	17.2000
Mn	2.6160	0.4700	0.4750	0.5480
Mo	0.0650	0.0530	0.0540	0.0580
Na	115	117	115	113
Ni	0.0100	0.0050	0.0030	0.0050
P	<0.06	8.37	7.77	4.64
Pb	0.0300	<0.01	<0.01	<0.01
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	0.0380	0.0180	0.0190
Sr	1.6542	2.1881	2.1304	1.9464
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	0.0220	0.0120	0.0110	0.0130

Cuadro B.8 Efecto diámetro (D) de malla en agua residual preparada.

ELEMENTOS CONTAMINANTES	Concentración de los metales contaminantes de las muestras(mg/L)			
	Sin tratar	D<0,5mm	D<1mm	D<2,36mm
Ag	0.0040	<0.002	<0.002	<0.002
Al	0.0700	0.0400	0.0400	0.0400
As	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Ba	0.8650	0.1330	0.1460	0.1530
Be	0.0011	<0.0003	<0.0003	<0.0003
Ca	7.7300	75.7600	72.0600	77.1700
Cd	0.0160	<0.001	<0.001	<0.001
Ce	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.0180	0.0100	0.0030	0.0030
Cr	0.0070	0.0160	<0.004	<0.004
Cu	0.1280	0.0350	0.0300	0.0430
Fe	0.0200	0.0500	0.0400	0.0400
K	0.7900	4.7800	3.7300	4.8000
Li	0.0170	0.0230	0.0230	0.0230
Mg	0.8500	10.1400	9.6600	9.9900
Mn	21.4570	1.0030	1.1850	1.3130
Mo	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Na	2908	2931	2816	2921
Ni	26.2010	5.7160	5.9440	6.5850
P	<0.06	17.8100	16.8900	18.3100
Pb	16.5700	9.4100	9.5900	9.6900
Se	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Sb	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Sn	<0.007	0.0390	0.0320	<0.007
Sr	0.1198	0.8114	0.0826	0.7806
Ti	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.05	0.0800	0.0900	0.1000
V	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Zn	15.4770	0.4750	0.5250	0.6010

Cuadro B.9 Efecto más de cuatro metales disueltos a pH 7,5 en agua residual preparada.

ELEMENTOS METALICOS	Concentración de iones metálicos(mg/L)	
	Antes	Después
Ag	0.0170	0.0020
Al	<0.02	<0.02
As	<0.008	<0.008
Ba	0.3330	0.0570
Be	<0.0003	<0.0003
Ca	31.0100	62.2500
Cd	0.008	<0.001
Ce	<0.02	<0.02
Co	7.8660	0.7840
Cr	7.3960	2.9350
Cu	0.0510	0.0430
Fe	0.0300	0.0500
K	1.2400	5.5600
Li	0.0360	0.0490
Mg	3.3700	10.1900
Mn	10.0430	0.3560
Mo	<0.004	<0.004
Na	2132	2189
Ni	1.8980	0.6390
P	<0.06	17.7300
Pb	0.0600	<0.01
Se	<0.02	<0.02
Sb	0.0540	0.0120
Sn	<0.007	0.0680
Sr	0.3050	0.6977
Ti	<0.01	<0.01
Tl	0.1000	0.1300
V	<0.003	<0.003
Zn	0.0510	0.0370

**C. DISPONIBILIDAD DEL PESCADO LISA EN LA COSTA PERUANA (IMARPE).
Cuadro C.1 Desembarque de recursos microbiológicos marítimos según se
especie 2001-2010(Toneladas métricas brutas).**

**Cuadro C.2 Desembarque de los principales recursos pesqueros (Kg)
Lambayeque, Noviembre 2012- Febrero 2013.**

ESPECIE	NOVIEMBRE	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO
Bagre	1818	342	1784	3004
Batea	1345	1165	1030	510
Bonito	300	600	524955	623486
Caballa	74175	20774	35456	42324
Cabinza	0	28	11	0
Cabrilla	3813	5805	4139	11240
Cachema	59740	9976	2785	3136
Cangrejo Violáceo	16708	6253	6786	3511
Chiri	4690	1150	925	0
Chita	3398	4013	3439	1447
Palometa	10512	580	26	608
Cruceta	550	3705	22670	6970
Jurel	13	7	1625	4500
Lisa	25320	16302	365579	181689
Lorna	42964	33485	5301	3931
Machete Común	1210	130	1410	290
Pámpano	175	0	0	0
Pulpo	0	0	0	250
Raya	11088	13179	13069	7610
Shumbo	0	11189	8332	1757
Suco	37899	73138	42556	27303
Tiburón Zorro	0	1000	380	8730
Tollo Común	12560	355	870	495
Otros	22445	34896	43606	23673
TOTAL	330723	238072	1086734	956464

D.NORMATIVIDAD EN MEDIO AMBIENTE Y CALIDAD DE AGUA EN EL PERU.

Cuadro D.1 Valores máximos admisibles para descarga al sistema de alcantarillado. (Fuente: DS-021-2009-Vivienda).

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA
Aluminio	mg/L	Al	10,0
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	4,0
Cadmio	mg/L	Cd	0,2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1,0
Cobre	mg/L	Cu	3,0
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0,5
Cromo total	mg/L	Cr	10,0
Manganeso	mg/L	Mn	4,0
Mercurio	mg/L	Hg	0,02
Níquel	mg/L	Ni	4,0
Plomo	mg/L	Pb	0,5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5,0
Zinc	mg/L	Zn	10,0
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ₄ ⁺	80
pH	unidad	pH	<6-9>
Sólidos Sedimentables	mL/L/h	SS	8,5
Temperatura	°C	T	<35

Cuadro D.2 Límites Máximos Permisibles para descarga de efluentes líquidos de actividades Minero- Metalúrgicas (Fuente: DS.010-2010-MINAM).

PARAMETRO	UNIDAD	LIMITE EN CUALQUIER MOMENTO	LIMITE PROMEDIO ANUAL
pH	Unidad	<6 - 9>	<6 - 9>
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50,0	25,0
Aceites y Grasas	mg/L	20,0	16,0
Cianuro Total	mg/L	1,0	0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05	0,04
Cromo hexavalente	mg/L	0,1	0,08
Cobre Total	mg/L	0,5	0,4
Hierro(Disuelto)	mg/L	2,0	1,6
Plomo Total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio Total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

Cuadro D.3 Límites Máximos Permisibles de plantas de tratamiento de aguas domesticas o municipales (Fuente: D.S-003-MINAM).

PARAMETRO	UNIDAD	LMP
Aceites y grasas	mg/L	20
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 mL	10000
DBO	mg/L	100
DQO	mg/L	200
pH	unidad	<6.5 - 8.5>
Sólidos Totales en Suspensión	mL/L	150
Temperatura	°C	<35

Cuadro D.4. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para agua;
Categoría 3: Riego de vegetales y bebida de animales. (Fuente: D.S- 002-
2008 ECA-MINAM).

PARAMETRO	UNIDAD	LMP
Aluminio	mg/L	5,0
Arsénico	mg/L	0,05
Bario Total	mg/L	0,7
Boro	mg/L	0,5 - 6
Cadmio	mg/L	0,005
Cianuro Wad	mg/L	0,1
Cobalto	mg/L	0,05
Cobre	mg/L	0,2
Cromo(6+)	mg/L	0,1
Hierro	mg/L	1,0
Litio	mg/L	2,5
Magnesio	mg/L	150
Manganeso	mg/L	0,2
Mercurio	mg/L	0,001
Níquel	mg/L	0,2
Plata	mg/L	0,05
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,05
Zinc	mg/L	2,0

Cuadro D.5 Límites Máximos Permisibles de parámetros de calidad organolépticas (Fuente: D.S-031-2010-MINSA).

PARAMETROS	UNIDAD	LMP
Olor	-	Aceptable
Sabor	-	Aceptable
Color	UCV escala Pt/Co	15
Turbiedad	UNT	5
pH	Unidad	<6.5 - 8.5>
Conductividad(25°C)	uS/cm	1500
Sólidos Totales disueltos	mg/L	1000
Cloruros	mgCl ⁻ /L	250
Sulfatos	mgSO ₄ ⁻² /L	250
Dureza Total	mgCaCO ₃ ⁻² /L	500
Amoniaco	mgN/L	1.5
Hierro	mg/L	0.3
Manganeso	mg/L	0.4
Aluminio	mg/L	0.2
Cobre	mg/L	2
Zinc	mg/L	3
Sodio	mg/L	200

UCV: Unidades de color verdadero.

UNT: Unidad Nefelométrica de Turbidez.

Cuadro D.6 Límites Máximos Permisibles de parámetros químicos inorgánicos (Fuente: D.S-031-2010-MINSA).

PARAMETROS	UNIDAD	LMP
Antimonio	mg/L	0,02
Arsénico	mg/L	0,01
Bario	mg/L	0,7
Boro	mg/L	1,5
Cadmio	mg/L	0,003
Cianuro	mg/L	0,07
Cloro	mg/L	5,0
Clorito	mg/L	0,7
Clorato	mg/L	0,7
Cromo Total	mg/L	0,05
Flúor	mg/L	1,0
Mercurio	mg/L	0,001
Níquel	mg/L	0,02
Nitratos	mg/L	50,0
Nitritos	mg/L	3 Exposición Corta 0.2 Exposición Larga
Plomo	mg/L	0,01
Selenio	mg/L	0,01
Molibdeno	mg/L	0,07
Uranio	mg/L	0,015

E. PREPARACION DE REACTIVOS PARA EVALUAR LA DUREZA CALCICA 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 50mL con solución de CaCl_2 . La solución de CaCl_2 tiene 0,001 gramos de CaCO_3 por cada mililitro, luego en 50mL se tienen 0,05 gramos de CaCO_3 .

Para 1mL de solución de EDTA se tiene $0,05 / \text{Volumen de valoración}$.

Ejemplo: 46,9mL. $01\text{mL EDTA} = 0,05 / 46,9$ gramos equivalentes de CaCO_3 .

Para una alícuota de 50mL 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 1g de CaCO_3 en gotas de solución de HCl diluido, se enfría y se diluye a un litro de solución.

c) Solución reguladora

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

d) Solución indicadora de negro de eriocromo

Solución indicadora de murexida

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