

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERÍA
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA, PETROQUÍMICA, AMBIENTAL Y ALIMENTOS**



Proyecto de grado Presentado por:

Enzo Paolo Pacheco Alave

PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL

Título del proyecto:

BIOADSORCIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE MINA MEDIANTE EL USO DE RESIDUOS
DE LEVADURAS CERVECERAS

Tutor:

Ing. Cristhian Carrasco Villanueva, *PhD.*

LA PAZ - BOLIVIA



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

DEDICATORIA

A mi Dios quien es mi Padre Celestial y a Mi Salvador Jesucristo

A mis padres, mi hermano y toda mi familia

En un futuro no muy lejano a mi propia familia

A todos mis amigos

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero dar gracias a Dios por su misericordia y amor que me dio a lo largo de mi vida, sus enseñanzas forjaron el ímpetu de seguir aprendiendo y utilizar este conocimiento para ayudar a las personas a mi alrededor y un día tener los medios para sostener mi propia familia.

Quiero agradecer a mi Papá Antonio Pacheco, por guiarme con amor y enseñarme a sobrellevar las dificultades con paciencia y buen humor y entender que todo se puede lograr en esta vida con sacrificio y trabajo.

Agradezco a mi Mamá Nady Alave, por el amor, guía y sustento que me dio a lo largo de mi vida y por darme el ejemplo de profesionalidad, y enseñarme la importancia de ser una persona de bien siguiendo principios correctos y esforzarme cada día para tener un mundo mejor.

Agradezco a mi hermano Marco Antonio Pacheco, ya que su ejemplo es una inspiración para crear, soñar y emprender para ayudar a las personas y enfrentar cualquier adversidad que se presente en la vida con determinación.

Agradezco a mi tutor, el Ing. Cristhian Carrasco Villanueva PhD., ya que sin su ayuda no hubiese concluido con mi proyecto de grado, su ejemplo de profesionalidad y liderazgo que aprendí en el desarrollo de mi proyecto de grado.

Agradezco a la Universidad Mayor de San Andrés y la Facultad de Ingeniería, y los docentes por el tiempo que me acompañaron y compartieron sus conocimientos y experiencias para ser mejor persona de lo que soy.

Agradezco a todas las personas que conocí a lo largo de mi formación académica en la Facultad de Ingeniería, como a mis amigos ya que sin su amistad y apoyo no hubiese alcanzado mis metas personales.

Y finalmente agradecer al instituto de IIDEPROQ por permitirme desarrollar mi proyecto de grado, y estar rodeado de personas cariñosas y valiosas cuya amistad influyo el terminar y alcanzar mis objetivos personales. También agradecer a la COOPERACIÓN SUECA ASDI

(bajo el convenio UMSA-ASDI 2012-2021) con el programa: “Biorefinery of agricultural and industrial based biomass to obtain bioenergy, refined derivatives and platform chemicals” convenio mediante el cual se financio el presente proyecto de grado.

RESUMEN

En los últimos años la contaminación por metales pesados fue incrementándose de manera exponencial, afectando: la salud de las personas, la calidad de los alimentos y creando desestabilidad en los distintos ecosistemas y como consecuencia se observa que la calidad de vida se deteriora.

La minería en Bolivia es una de las principales actividades que sustentan el desarrollo económico del país, ya sea mediante el mercado exterior, como también generando empleos para las personas en el país, pero a su vez debido a la mala gestión ambiental por parte de las distintas empresas mineras del lugar, los pasivos ambientales en Bolivia fueron incrementándose en distintas áreas del país. EPSAS, una empresa estatal, que se encarga de abastecer de agua potable a la población de La Paz, por lo cual mediante un tratamiento de aguas convencional (mediante el uso de cal), se encarga de separar los metales pesados presentes en los distintos cuerpos de aguas de la zona de Milluni para así abastecer de agua a la población. Este tratamiento de agua convencional a su vez genera distintos lodos con carga de metales pesados, por lo cual este tratamiento genera otros pasivos ambientales, tomando en cuenta que este mismo es un proceso costoso, por lo cual el presente proyecto de grado tuvo la finalidad de estudiar una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados, usando los principios de la biotecnología.

El proyecto de grado se sustenta en investigar que la levadura de cerveza como residuo cervecero (biomasa) puede adsorber los metales pesados en solución, los resultados obtenidos en el presente proyecto nos muestran claramente que la hipótesis planteada de que esta biomasa de acuerdo con las características que presenta tiene la capacidad de adsorber los distintos metales en las distintas soluciones. Otra de las ventajas de esta biomasa es que no presenta un costo económico elevado por lo cual su obtención es accesible para el respectivo proceso.

Los resultados del proyecto de grado muestran que la adsorción de metales pesados es un proceso rápido ya que en el análisis de la cinética de adsorción nos da como resultados un segundo orden de adsorción. El análisis de la curva de equilibrio de adsorción muestra como resultados una tendencia con el modelo de Freundlich sin embargo de acuerdo con el

coeficiente de correlación no se puede descartar el modelo de Langmuir, lo cual indica y nos da un indicio acerca de cómo es el comportamiento de la biomasa con los respectivos metales pesados en estudio (Fe, Cu y Zn). El estudio del diseño experimental demuestra que la biomasa tiene una afinidad con el catión Fe, debido a que el mismo se encuentra en mayor cantidad en el DAM de Milluni.

ABSTRACT

In recent years, heavy metal contamination has increased exponentially, affecting: people's health, the quality of food and creating instability in the different ecosystems and as a consequence, it is observed that the quality of life deteriorates.

Mining in Bolivia is one of the main activities that sustain the economic development of the country, either through the foreign market, as well as generating jobs for people in the country, but at the same time due to poor environmental management on the part of the different mining companies of the place, the environmental liabilities in Bolivia were increasing in different areas of the country. EPSAS, a state-owned company, which is in charge of supplying drinking water to the population of La Paz, for which by means of conventional water treatment (through the use of lime), it is in charge of separating the heavy metals present in the different bodies of water from the Milluni area in order to supply water to the population. This conventional water treatment in turn generates different sludge loaded with heavy metals, for which this treatment generates other environmental liabilities, taking into account that this is a costly process, for which the present degree project had the purpose of study an alternative for the treatment of water contaminated by heavy metals, using the principles of biotechnology.

The degree project is based on investigating that beer yeast as brewing residue (biomass) can adsorb heavy metals in solution, the results obtained in this project clearly show us that the hypothesis that this biomass according to the characteristics that it presents can adsorb the different metals in the different solutions. Another advantage of this biomass is that it does not have a high economic cost, therefore its obtaining is accessible for the respective process.

The results of the degree project show that the adsorption of heavy metals is a fast process since the analysis of the adsorption kinetics, gives us a second order of adsorption as a result. The analysis of the adsorption equilibrium curve shows as results a trend with the Freundlich model, however, according to the correlation coefficient, the Langmuir model cannot be ruled out, which indicates and gives us an indication about how the behavior of biomass with the respective heavy metals under study (Fe, Cu, and Zn). The study of the experimental design shows that biomass has an affinity with the cation of Fe, due to the fact that it is found in greater quantity in the Milluni's DAM.

INDICE

1 CONTENIDO

INDICE	8
Índice de figuras	13
índice de tablas	15
CAPÍTULO 1 “INTRODUCCIÓN”	19
1.1 ANTECEDENTES	20
1.2 OBJETIVOS.....	21
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	21
1.3.1 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA.....	21
1.3.2 JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA.....	22
1.3.3 JUSTIFICACIÓN SOCIAL.....	23
1.3.4 JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL.....	23
1.3.5 ALCANCE	24
2 CAPÍTULO 2 “MARCO TEÓRICO”	25
2.1 GENERALIDADES.....	25
2.2. BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA EN BOLIVIA.....	27
2.3. IMPACTOS AMBIENTALES CAUSADOS POR LA MINERÍA.....	28
2.3.1. IMPACTOS AMBIENTALES CAUSADOS POR LA MINERÍA EN LA PAZ.....	30
2.4. DRENAJE ACIDO DE MINA.....	31
2.5. REMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	33
2.5.1. TRATAMIENTO A LAS AGUAS CONTAMINADAS POR MILLUNI	33
2.6. BIORREMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	36
2.6.1. FITORREMEDIACIÓN.....	36
2.6.2. BIORREMEDIACIÓN ANIMAL.....	36
2.6.3. BIORREMEDIACIÓN POR MEDIO DE MICROORGANISMOS.....	36
2.7. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS POR MEDIO DE MICROORGANISMOS	37

2.7.1.	BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE EL USO DE LEVADURA DE CERVEZA COMO RESIDUO CERVECERO.	38
2.7.2.	VENTAJAS DE LA LEVADURA SACCHAROMYCES CEREVISIAE COMO BIOSORBENTE EN LA BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS.....	39
2.7.3.	FORMAS DE LA LEVADURA SACCHAROMYCES CEREVISIAE EN INVESTIGACIONES DE BIOADSORCIÓN.....	39
2.8.	FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS CON LEVADURA DE CERVEZA.	40
2.8.1.	pH.....	40
2.8.2.	TEMPERATURA.....	40
2.8.3.	TIEMPO DE CONTACTO.....	41
2.8.4.	COMPETENCIA DE CATIONES EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA.....	41
2.9.	PRETRATAMIENTO DE LA BIOMASA.....	41
2.10.	MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE BIOADSORCION Y MODELOS CINÉTICOS.....	42
2.10.1.	MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO.....	42
2.10.2.	CINÉTICA DE BIOADSORCION.....	43
2.11.	MECANISMO DE BIOSORCIÓN POR LA LEVADURA DE CERVEZA SACCHAROMYCES CEREVISIAE.....	44
2.11.1.	ACUMULACIÓN/PRECIPITACIÓN EXTRACELULAR.....	44
2.11.2.	ADSORCIÓN/PRECIPITACIÓN EN LA SUPERFICIE DE LA CÉLULA.....	45
2.11.3.	ACUMULACIÓN/PRECIPITACIÓN INTRACELULAR.....	45
2.12.	BIOADSORCIÓN TIPO BATCH.....	46
2.13.	DISPOSICIÓN FINAL DEL PRODUCTO.....	46
2.14.	MARCO LEGAL PARA ACTIVIDADES MINERAS DE BOLIVIA.....	47
2.14.1.	LEY DE MEDIO AMBIENTE.....	47
2.14.2.	LEY DE MINERÍA Y METALURGIA.....	48
2.14.3.	REGLAMENTO AMBIENTAL PARA ACTIVIDADES MINERAS.....	49
3	CAPÍTULO 3 “MATERIALES Y MÉTODOS”	51
3.1.	ÁREA DE ESTUDIO	51
3.1.1	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	51
3.1.2	UBICACIÓN GEOGRÁFICA.....	52

3.1.3	FLORA.....	52
3.1.4	FAUNA.....	53
3.1.5	BOFEDALES	53
3.1.6	CLIMATOLOGÍA	53
3.1.7	ECONOMÍA	54
3.1.8	RECURSOS HÍDRICOS.	54
3.2	DESCRIPCIÓN DE LAS LAGUNAS DE LA CUENCA MILLUNI.....	55
3.2.1	LAGUNA PATA KHOTA.....	55
3.2.2	LAGUNA JANKHO KHOTA.....	56
3.2.3	MILLUNI CHICO	57
3.2.4	MILLUNI GRANDE.....	58
3.2.5	LAGUNA VENTANANI.....	59
3.3	DIAGNÓSTICO DE CUERPOS DE AGUA QUE FORMAN LA CUENCA MILLUNI .	60
3.4	PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA.....	62
3.5.1	ACONDICIONAMIENTO DE LA LEVADURA.....	63
3.5.2	EXTRACTIVOS.....	66
3.5.3	LIGNINAS INSOLUBLES	68
3.5.4	LIGNINAS SOLUBLES.....	70
3.5.5	CARBOHIDRATOS SOLUBLES	70
3.5.6	PROTEÍNAS	71
3.6	SELECCIÓN DE LA MUESTRA.....	71
3.7	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL DAM	73
3.7.1	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS PH, CONDUCTIVIDAD Y TEMPERATURA. 74	
3.7.2	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)	75
3.7.3	METALES PESADOS FE, CU, Y ZN.....	75
3.8	DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	77
3.8.1	DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA EN SOLUCIONES SINTÉTICAS.....	78
3.8.2	DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA PARA UN DAM SINTÉTICO.....	80
3.9	CURVA DE EQUILIBRIO	81
3.10	BALANCE MÁSSICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN Y DISEÑO DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE DE ADSORCIÓN	82

3.11	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	84
4	CAPÍTULO 4 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”	87
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA DE CERVEZA.	87
4.1.1	ACONDICIONAMIENTO DE LA LEVADURA DE CERVEZA.	87
4.1.2	DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS CON AGUA	88
4.1.3	DETERMINACIÓN DE LIGNINA TOTAL.....	89
4.1.4	DETERMINACIÓN CARBOHIDRATOS ESTRUCTURALES.....	90
4.1.5	DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS.....	92
4.1.6	RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA	93
4.2	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL DAM DE MILLUNI.....	93
4.2.1	DETERMINACIÓN DE pH, TEMPERATURA Y CONDUCTIVIDAD.	94
4.2.2	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	95
4.2.3	DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS: HIERRO, COBRE Y ZINC	96
4.3	DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	97
4.3.1	DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA SOLUCIONES SINTÉTICAS.	97
4.3.2	DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA DAM SINTÉTICO. 104	
4.3.3	DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA UTILIZANDO DAM DE MILLUNI.....	108
4.4	CURVA DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	115
4.4.1	CURVA DE EQUILIBRIO HIERRO.....	115
4.4.2	CURVA DE EQUILIBRIO COBRE.....	117
4.4.3	CURVA DE EQUILIBRIO ZINC	119
4.5	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	123
4.6	BALANCE MÁSSICO DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN Y DISEÑO DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE.....	129
4.6.1	BALANCE MÁSSICO, DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA BIOMASA A EMPLEAR.....	129
4.6.2	DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE.....	130

4.6.3	DETERMINACIÓN DEL TIPO DE AGITADOR PARA CONTROLAR LA AGITACIÓN DEL TANQUE.....	132
4.6.4	DETERMINACIÓN DE NPSH REQUERIDO PARA LA SELECCIÓN DE LA BOMBA	134
4.6.5	DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MEZCLA CONSTANTE	136
4.6.6	DETERMINACIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE	136
4.7	DISPOSICIÓN FINAL.....	139
5	CAPITULO 5 “CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES”	140
6	BIBLIOGRAFÍA	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Distribución metalogénica y de yacimientos en regiones de Bolivia.....	28
Figura 2 Milluni	31
Figura 3 Lagunas de Milluni	51
Figura 4 Vegetación en Milluni.....	52
Figura 5 Variaciones de precipitación media en los últimos 5 años.....	54
Figura 6 Ubicación de las lagunas en Milluni	55
Figura 7 Laguna Pata Khota	56
Figura 8 Laguna Jankho Khota	57
Figura 9 laguna Milluni Chico, se aprecia la contaminación alrededor.	58
Figura 10 Laguna Milluni Chico.....	58
Figura 11 Laguna Milluni Grande.....	59
Figura 12 Laguna Ventanani.....	60
Figura 13 Levadura de Cerveza como Residuo Cerveceros	64
Figura 14 Preparación de la biomasa	64
Figura 15 Residuo de levadura de cerveza tratada.....	65
Figura 16 Residuo de Levadura de cerveza tratada 2.....	65
Figura 17 Almacenaje de la biomasa	66
Figura 18 Proceso de Extracción	67
Figura 19 Peso del cartucho después del proceso de extracción.....	68
Figura 20 Hidrolisis de la muestra y autoclave	69
Figura 21 Filtración de la muestra y peso del filtro de cerámica.....	69
Figura 22 Neutralización de la muestra y lectura en espectrofotómetro UV	70
Figura 23 Filtración de las muestras y lectura en HPLC.....	70
Figura 24 Toma de muestra de la mina Milluni.....	73
Figura 25 Bocamina de Milluni	74
Figura 26 ubicación del punto de la toma de muestra.	74
Figura 27 Preparación de la muestra para la digestión y también la titulación	75
Figura 28 Equipo de espectrofotometría de adsorción atómica.....	76
Figura 29 Preparación de material de vidrio para pruebas de cinética	78
Figura 30 Determinación de la curva cinética	79
Figura 31 Centrifugación de la muestra y preparación para análisis	80
Figura 32 Determinación de la curva cinética en un DAM sintético	80
Figura 33 Determinación de la curva de equilibrio	82

Figura 34 Preparación de muestras para lectura de metales pesados	82
Figura 35 Balance másico para una etapa.....	83
Figura 36 Resultados del Diseño Experimental.....	86
Figura 37 punto de recolección de la muestra (bocamina).....	94
Figura 38 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Fe	98
Figura 39 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Fe.	99
Figura 40 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Cu	100
Figura 41 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Cu.....	101
Figura 42 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Zn	102
Figura 43 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Zn.	103
Figura 44 Curva cinética de adsorción para un DAM sintético	105
Figura 45 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para un DAM sintético. ..	106
Figura 46 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el DAM de Milluni...	109
Figura 47 Curva cinética de adsorción para el DAM de Milluni.	110
Figura 48 Variación del porcentaje de remoción para el catión Fe.....	113
Figura 49 Variación del porcentaje de remoción para el catión Zn.....	114
Figura 50 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Fe.....	116
Figura 51 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Cu	118
Figura 52 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Zn.....	120
Figura 53 Grafica de superficie qe vs Biomasa y Agitación.....	125
Figura 54 Grafica de superficie qe vs Biomasa y Agitación. Zinc	127
Figura 55 Balance de masa en una sola etapa	129
Figura 56 Diseño del tanque agitado con velocidad variable.....	131
Figura 57 Diseño y dimensionamiento del Tanque agitado a velocidad variable.....	132
Figura 58 Diagrama del balance másico y el diseño del tanque agitado a velocidad variable	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Contaminación Mina Matilde Lago Titicaca	29
Tabla 2 Caracterización DAM Milluni	32
Tabla 3 Parámetros promedio fuera de los límites establecidos por normativa del agua cruda que ingresa a la Planta de Achachicalá.....	34
Tabla 4 Parámetros de agua tratada en la planta de Achachicala que superan la Norma NB512.....	34
Tabla 5 Prueba de toxicidad de lodos resultado de la neutralización con cal de aguas de Milluni.....	35
Tabla 6 análisis químico de aguas de la cuenca de Milluni	61
Tabla 7 Metodologías para caracterizar la levadura.....	63
Tabla 8 Caracterización del DAM en época seca y húmeda	72
Tabla 9 Tabla de variables independientes.....	85
Tabla 10 Resultados de humedad y solidos totales del residuo de la levadura de cerveza...	87
Tabla 11 cálculos estadísticos de la humedad de la biomasa	88
Tabla 12 resultados de extractivos en las muestras por triplicado.....	88
Tabla 13 cálculos estadísticos de la prueba de extractivos.....	89
Tabla 14 resultados de % de ligninas	89
Tabla 15 cálculos estadísticos de lignina en la biomasa	90
Tabla 16 lectura de concentración equipo HPLC	91
Tabla 17 resultados estadísticos en el equipo HPLC	91
Tabla 18 % Carbohidratos	92
Tabla 19 Nitrógeno Total	92
Tabla 20 resumen de caracterización de la levadura	93
Tabla 21 resultados caracterización in situ DAM.....	94
Tabla 22 resultados del análisis de DQO	95
Tabla 23 resultados estadísticos del análisis de DQO	95
Tabla 24 resultados metales pesados Laboratorio Calidad Ambiental	96
Tabla 25 Resumen Caracterización DAM Milluni	96
Tabla 26 resultados de la lectura de espectrofotometría de adsorción atómica y cálculos de la variable q y % η	98
Tabla 27 parámetros de cinética de adsorción de Fe.....	99
Tabla 28 tabla de resultados de la lectura para la curva cinética de adsorción del cobre....	100

Tabla 29 Parámetros de cinética de adsorción Cu.....	101
Tabla 30 tabla de resultados y cálculos de la lectura para la curva cinética de adsorción del Zn	102
Tabla 31 Parámetros de cinética de adsorción Zn	103
Tabla 32 resultados del espectrofotómetro de adsorción atómica para el DAM sintético Promedio	104
Tabla 33 resultados del análisis cinético en una solución DAM sintético.....	105
Tabla 34 Parámetros de cinética de adsorción para el Fe en un DAM sintético.....	107
Tabla 35 Parámetros de cinética de adsorción para el Zn en un DAM sintético.....	107
Tabla 36 Resultados para la curva cinética del DAM de Milluni para el catión Fe.	108
Tabla 37 Resultados para la curva cinética del DAM de Milluni para el catión Zn.	108
Tabla 38 Resultados de la variable q para los cationes Fe y Zn del DAM de Milluni.	109
Tabla 39 Resultados de la curva cinética de adsorción para el catión Fe del DAM de Milluni	111
Tabla 40 Resumen de los resultados del análisis de la curva cinética de adsorción.	111
Tabla 41 Resumen final de las soluciones al final del proceso.....	112
Tabla 42 Resultado de análisis de la curva de equilibrio para el Fe	115
Tabla 43 Resultados del análisis de la curva de equilibrio para el catión Fe	116
Tabla 44 Resultados del análisis de la curva de equilibrio de adsorción Cu.....	117
Tabla 45 Resultados del análisis de la curva de equilibrio para el Cu	118
Tabla 46 Resultados de análisis de la curva de equilibrio de adsorción zinc.....	119
Tabla 47 Resultados de análisis de la curva de equilibrio para el zinc.....	120
Tabla 48 Factor de Separación	121
Tabla 49 Resumen de resultados de la curva de equilibrio para cada catión	122
Tabla 50 Matriz de variables independientes para el diseño experimental.....	123
Tabla 51 Pruebas de diseño experimental para el Fe	124
Tabla 52 ANOVA diseño experimental para el Fe.....	124
Tabla 53 Optimización empírica de respuesta qe de Fe	125
Tabla 54 Pruebas de diseño experimental para el Zn	126
Tabla 55 ANOVA Diseño experimental para el Zn	127
Tabla 56 Optimización empírica de respuesta qe para el Zn.....	128
Tabla 57 Relación m/V para cada catión.....	130
Tabla 58 Dimensiones del tanque agitado a escala laboratorio	130
Tabla 59 Dimensiones del Tanque agitado a escala mayor	131

Tabla 60 Características del motor del agitador	134
Tabla 61 Rango de pH de adsorción.....	135
Tabla 62 Determinación del tiempo de máxima sorción a escala mayor	136
Tabla 63 Material del tanque agitado a velocidad variable	137
Tabla 64 Resumen de valores del tanque agitado a velocidad variable a escala mayor	137
Tabla 65 Comparación resultados cal vs Levadura.....	138

Anexo A. Caracterización De La Levadura De Cerveza Como Residuo.....	146
Anexo B. Para La Determinación De Proteínas En La Biomasa Se Empleó La NB 076, En Cuya Norma Se Indica El Siguiete Procedimiento:	152
Anexo C. Norma Para Determinar Dqo En El Dam De Milluni.....	154
Anexo D. Norma Para La Determinacion De Metales Pesados En La Muestra.....	158
Anexo E. Determinación De Metales Pesados En La Muestra De Milluni DAM, Mediante El Laboratorio Lca.....	161
Anexo F. Calculas Y Resultados Para La Curva Cinética De Adsorción	162
Anexo G. Cálculos Y Resultados Para La Curva De Equilibrio De Adsorción.	180
Anexo H. Cálculos Y Resultados Diseño Experimental.....	187
Anexo I. Anexo Fotográfico.....	204

CAPÍTULO 1 “INTRODUCCIÓN”

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de metales pesados se convirtió en uno de los problemas más serios el día de hoy. Los metales libres en el ambiente contaminan la atmósfera, suelos y ecosistemas acuáticos. La bioadsorción utilizando biomateriales como: bacterias, hongos, levadura y algas, es considerada como un proceso biotecnológico rentable para el tratamiento de volúmenes altos y bajas concentraciones para aguas residuales complejas que contienen metales pesados. La *Saccharomyces cerevisiae*, como biomasa es un biosorbente ideal para la investigación de mecanismos, así como para la aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

La levadura, *Saccharomyces cerevisiae*, es ampliamente usado en empresas de comida y bebidas, con un fácil crecimiento en medio de cultivos económicos. A su vez como subproducto puede ser obtenido en grandes cantidades como residuo de fermentación industrial, y es fácil de manipular a nivel molecular. La levadura en su condición de residuo de la producción de etanol en empresas de fermentación industrial, tiene la capacidad de remover metales pesados en aguas residuales, en la actualidad existen muchos estudios donde se direcciona la bioadsorción de metales pesados con el uso de *Saccharomyces cerevisiae* como residuo fermentado. Existen factores que influyen en el proceso de bioadsorción, como ser el pH, la concentración de biomasa, la temperatura, la concentración inicial de los cationes, etc.

Realizando los estudios respectivos de la curva cinética y las curvas isotermas de equilibrio del metal con en el proceso de bioadsorción, se establece la base de entendimiento del comportamiento de la biomasa con los cationes metálicos, lo cual es un prerrequisito para el diseño efectivo y la estrategia eficiente de remediación y las facilidades de tratamiento biotecnológico.

El presente proyecto de grado seleccionó 3 cationes en estudio (Fe, Cu y Zn) mayoritarios en Drenajes Ácidos y *Saccharomyces cerevisiae* como biomasa cuya fuente de obtención es la empresa Cervecería Boliviana Nacional, para la con el propósito de realizar el análisis de la curva cinética de adsorción, como también realizar la investigación de las curvas

isotérmicas de equilibrio, para la investigación de la cinética de adsorción, determinar las curvas isotérmicas, basado en el estudio de la influencia con el tiempo de contacto (Wang C. C., 2010).

1.1 ANTECEDENTES

La actividad minera en Milluni data hace más de 90 años. Desde 1929, la empresa minera “Fabulosa Minería Limitada” se estableció en la región para la explotación y producción de estaño, en 1974 la Compañía Minera del Sur S.A. (COMSUR S.A.) dio continuidad a la actividad minera hasta 1985, donde la baja de los precios del estaño en el mercado obligó a reducir los volúmenes de producción hasta parar completamente las operaciones en 1986.

Después del cierre de la explotación subterránea de la mina, los niveles freáticos en el interior comenzaron a ascender; para finalmente, alcanzar la cota del socavón Milluni, que, al encontrarse por debajo del nivel freático natural de las aguas subterráneas, produce la descarga continua de aguas subterráneas ácidas químicamente inestables al medio ambiente, llamadas Drenaje Ácido de Mina, DAM (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015). Lastimosamente el DAM que sale de las bocaminas es conducido por un canal abierto donde por infiltración y escorrentía, el agua ácida cambia las condiciones naturales del agua superficial acumulada en las lagunas, contribuyendo con el proceso de disolución de metales contenidos (Hierro, Níquel, Manganeso, Zinc, Aluminio, Arsénico y Plomo entre otros; de los cuales el Hierro se constituye en el mayor componente en comparación a los demás) y tomando el oxígeno del medio ambiente para cambiar el pH del agua que luego será transportada hasta la ciudad de La Paz para someterla a un proceso de potabilización.

Un estudio realizado por el Ministerio de Servicios y Obras Públicas hace más de 10 años, afirmó que el ingenio minero llegó a procesar hasta 9 mil toneladas de concentrados al mes y generó pasivos que alcanzaban un volumen que superaba el millón de m³ producto de las colas y desmontes derivados de la explotación del Estaño donde aproximadamente, un 24% es mineral bruto y un 76% rocas diversas. Con estudios realizados en estos últimos años, se evidencia que los porcentajes contenidos de metales en los DAM de Milluni exceden considerablemente los límites permisibles para descargas líquidas establecidos en el Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica de la Ley de Medio Ambiente 1333.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la efectividad del proceso de bioadsorción de metales pesados existentes en los drenajes ácidos de mina.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Caracterizar fisicoquímicamente los efluentes ácidos de mina (DAM) y los residuos cerveceros de levadura.
- Determinar la cinética de bioadsorción de metales pesados utilizando residuos de levadura.
- Determinar las curvas isotermas de adsorción para cada metal con la levadura como residuo cervecero.
- Determinar las dimensiones correspondientes para el diseño de un tanque agitado a velocidad variable.
- Determinar las mejores condiciones de remoción de metales en un reactor por lotes con base a un diseño experimental estadístico.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

1.3.1 JUSTIFICACIÓN TÉCNICA.

Tecnologías tradicionales aplicadas para el tratamiento de metales pesados en aguas contaminadas como: precipitación, intercambio iónico, métodos de membrana (ósmosis inversa, electrodiálisis, ultra filtración) y adsorción con carbón activo, usualmente son limitados por sus muchas desventajas. Como, por ejemplo, son ineficientes, costosos cuando son usados para tratamientos de bajas concentraciones de metales pesados y la creación de una gran cantidad de lodos. (Can Chen, 2007).

Técnicas convencionales generan impactos negativos al medio ambiente, por lo cual en el presente proyecto de grado se propone como medida de mitigación el proceso de bioadsorción de metales pesados con levadura de cerveza como residuo cervecero, como

alternativa para la remediación de aguas contaminadas, con el propósito de reducir la concentración de metales en el agua.

La biomasa como residuo cervecero puede ser obtenida de distintos alimentos y empresas de bebida. La levadura, *Saccharomyces cerevisiae*, es fácil de obtener de distintas empresas de fermentación, en comparación con otros tipos de biomasa residual (Wang C. , 2006).

1.3.2 JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA.

Métodos convencionales para la remoción de iones metálicos en soluciones acuosas han sido estudiados hace mucho tiempo atrás, tales como precipitación química, intercambio iónico, tratamientos electroquímicos, tecnologías de membrana y adsorción con carbón activo, etc., la mayoría de estos procesos son extremadamente costosos, especialmente cuando son tratados grandes cantidades de agua con bajas concentraciones de metales pesados. En estas condiciones económicamente estos procesos son costosos e ineficientes. Un ejemplo claro es el tratamiento fisicoquímico que realiza la empresa EPSAS para tratar el agua contaminada proveniente de la empresa en abandono de Milluni, la empresa EPSAS utiliza cal con el propósito de precipitar los distintos metales pesados presentes en los cuerpos de agua y de esa manera distribuirlo a la ciudad de El Alto (Echenique, 2015).

Un proceso alternativo es la bioadsorción, el cual es el propósito de la investigación, la cual utiliza una variedad de material natural o de origen biológico, incluyendo bacterias, hongos, levaduras, algas, entre los más importantes. Estos biosorbentes poseen propiedades para retener metales pesados y tienen la capacidad de reducir la concentración de metales pesados en soluciones líquidas, por lo cual un proceso de bioadsorción, económicamente, son de bajo costo a diferencia de tecnologías convencionales (Wang C. , 2006).

La levadura de cerveza como residuo cervecero no presenta un valor en el mercado, por lo cual su obtención no presenta mucha dificultad en el momento de adquirirlo, por lo cual es un biomaterial fácil de obtener lo cual facilito la investigación del proceso de bioadsorción.

1.3.3 JUSTIFICACIÓN SOCIAL.

Milluni hace un tiempo atrás fue una fuente de recursos metalúrgicos como ser zinc y el estaño, empresas como La Fabulosa Mines y luego COMSUR, debido a una mala gestión, afectaron de manera negativa el ecosistema en Milluni generando una considerable cantidad de pasivos ambientales.

De acuerdo con estudios de investigación realizados en el lugar de Milluni, (Echenique, 2015), y las denuncias realizadas por pobladores aledaños del lugar, se llegó a la conclusión que estos pasivos ambientales son perjudiciales tanto para el medio ambiente como la sociedad en general. Los resultados de estos pasivos ambientales generan una degradación en el medio ambiente, degradando la calidad del agua que es de abastecimiento para la población local como también para la distribución de agua potable para la ciudad de El Alto y la ciudad de La Paz, estos pasivos ambientales a su vez afectan de manera directa la actividad agrícola y ganadera local, uno de sus impactos negativos de mayor relevancia es la salud de la población, debido a que estos residuos mineros llegan a afectar la salud de las personas y reduciendo su tiempo de vida , (Echenique, 2015).

Conociendo los impactos negativos que causan los desechos generados por empresas mineras a la sociedad, el presente proyecto tiene el propósito de proponer una alternativa para la mitigación de estos pasivos ambientales generados, para que la sociedad pueda desenvolverse en un medio sano.

1.3.4 JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL.

Las aguas provenientes de los nevados de la cordillera Real, son fuente de abastecimiento de este recurso de vital importancia para las poblaciones acentuadas cerca de la cuenca Milluni. Esta agua llega a las ciudades de El Alto y La Paz sin un tratamiento previo y, sabiendo que ésta arrastra una cantidad de contaminantes provenientes de pasivos ambientales pone en riesgo a la población ya que los niveles que se tienen registrados de metales pesados de distintos estudios que se realizaron en la región, sobrepasan los valores permisibles por el Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica de la Ley de Medio Ambiente 1333 produciendo una acumulación de metales en cuerpos de agua lo que pone en riesgo la salud de los pobladores, de la fauna y flora nativa del altiplano.

La actividad minera en Milluni se reactivó en estos últimos años, lastimosamente los Organismos Sociales Competentes encargados de las actividades mineras no cuentan con los Instrumentos de Alcance Particular que deberían tener para poder hacer cumplir la Ley de Medio Ambiente 1333. De esta manera se pretende dar a conocer la situación de impacto ambiental que está sufriendo Milluni al tener la explotación minera irregular.

En este proyecto de investigación se pretende dar solución a un problema real. La levadura como residuo cervecero es rica en proteína y nutrientes por lo cual, a base de muchos trabajos de investigación en el mundo, por medio del mecanismo de intercambio iónico es capaz de retener metales en su pared celular.

1.3.5 ALCANCE

Debido a la dificultad que se tiene en aplicar el proceso de bioadsorción a gran escala, el análisis se realizó a escala laboratorio ya que, de acuerdo a los distintos artículos científicos que son la base del desarrollo del proyecto de grado (Can Chen, 2007) demuestran que a medida que la cantidad de metales pesados en la solución se incrementan la capacidad de adsorción de la biomasa disminuye. El proyecto de investigación tomó lugar en el laboratorio de Instituto de investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ), y los análisis de metales pesados por el método de espectrofotometría de adsorción atómica en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Fármaco Bioquímicas (IIFB) ambos de la UMSA. A su vez el proyecto de grado fue financiado por la COOPERACIÓN SUECA ASDI (bajo el convenio UMSA-ASDI 2012-2021) Proyecto de Investigación: “Biorefinery of agricultural- and industrial-based biomass to obtain bioenergy, refined derivatives and platform chemicals”.

2 CAPÍTULO 2 “MARCO TEÓRICO”

La hipótesis planteada acerca de que si la biomasa (levadura de cerveza como residuo cervecero) tiene la capacidad de adsorber metales pesados en distintos tipos de soluciones se explica a lo largo del capítulo 2, explicando claramente qué son y cuáles son las consecuencias de los metales pesados en general, como también se hace énfasis a la historia de la minería en Bolivia y su mala gestión ambiental, se resalta como la biotecnología es una alternativa para la remediación de aguas contaminadas explicando el tipo de análisis que se realizó en el proyecto: como la cinética de adsorción, el análisis de la curva isoterma de adsorción y el diseño experimental, con el propósito de comprender mejor los beneficios que ofrece esta biomasa en estudio para descontaminar los distintos cuerpos de agua por metales pesados.

2.1 GENERALIDADES.

Los metales pesados son elementos que presentan una densidad por encima de los 5 g/L, un peso atómico por encima de 44.95 g/mol, y el valor del número atómico por encima de 20, excepto los elementos de grupo alcalino, alcalinotérreo, lantánidos y actínidos. Los metales pesados se pueden clasificar en esenciales (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, V, etc.) los cuales cumplen alguna función biológica a concentraciones traza y en no esenciales (Cr, Cd, Hg, Pb, As, Sb, etc.), cuando no cumplen ninguna función biológica.

Los iones metálicos hacen parte de la geosfera, por lo tanto, se encuentran presentes de forma natural en la corteza terrestre (yacimientos) y son extraídos por el hombre para su fundición y posterior uso industrial. Las principales causas de acumulación natural en los ecosistemas son: la erosión, la actividad volcánica y los incendios forestales, que de la misma manera cumplen ciclos de acumulación y remediación, sin presentarse un efecto tóxico y/o nocivo para los ecosistemas (Sandoval G. M., 2006).

El proceso de transformación de los metales pesados abarca desde su extracción de los yacimientos, hasta la fundición y el refinado de estos, para obtener los metales de interés y convertirlos en bienes de consumo, que una vez utilizados es desechado. En cada una de estas etapas se liberan metales al ambiente; así, la minería expone las rocas metálicas a meteorización acelerada, lixiviación y escorrentía; la fundición y el refinado, liberan importantes

cantidades como productos secundarios. Las descargas de las industrias de aplicación, transformación, residuos sólidos urbanos y lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, contienen una importante carga de diferentes iones metálicos (Sandoval G. M., 2006).

Por lo tanto, las actividades humanas son las principales causantes de la contaminación producida por la acumulación de estos elementos. Debido a sus características especiales, los metales pesados se convierten en potentes contaminantes ambientales; algunas de estas características son: su estabilidad, lo cual los hace persistentes y residuales en los ecosistemas, afinidad por grupos Tiólicos (-SH-), presentes en la mayoría de las enzimas de cualquier organismo vivo, son biodisponibles en medio acuoso y tienen la capacidad de bioconcentrarse en los organismos acuáticos (peces, crustáceos, algas, etc.) y terrestres (plantas), afectando toda la cadena alimenticia de los ecosistemas (Sandoval G. M., 2006).

Los metales pesados en los ecosistemas pueden ser detectados en su estado natural o acompañado con sales. En las aguas superficiales pueden existir en forma de coloides y/o partículas, apareciendo como hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfuros o adsorbidos en minerales del grupo de arcilla, sílice y materia orgánica. También se pueden encontrar en fase disuelta (debido a la baja solubilidad de estos elementos, las concentraciones presentadas son muy bajas en forma iónica o complejos organometálicos), la cual es dependiente del pH, del tipo de sorbente en los que se encuentran adsorbidos, y por último el estado de oxidación de las fases minerales y el ambiente REDOX del sistema (Sandoval G. M., 2006).

Los metales pesados están involucrados directa o indirectamente en gran parte de las actividades humanas, especialmente en los sectores: industrial, agrícola, minero y urbano. Actualmente dichas actividades se están acrecentando aceleradamente, aumentando al mismo tiempo sus residuos sólidos y líquidos, multiplicándose la concentración de iones metálicos en los sistemas bióticos terrestres, acuáticos y aéreos. Esto es uno de los principales problemas ambientales a nivel nacional y mundial, debido a que su acumulación y biomagnificación a través del tiempo en los sistemas bióticos y abióticos, afecta a toda la cadena trófica en un ecosistema (superando las concentraciones permitidas para ecosistemas sensibles) (Sandoval G. M., 2006).

2.2. BREVE HISTORIA DE LA MINERÍA EN BOLIVIA.

El desarrollo socioeconómico de Bolivia ha estado íntimamente ligado a la explotación de minerales y por consiguiente las demandas y precios en los mercados internacionales han marcado el ritmo de la vida del país y han sido definitivos para el curso que ha tomado su historia.

Incluso antes de su creación como república, el territorio Altooperuano fue conocido mundialmente por sus ricos yacimientos, principalmente la plata, los cuales, en lugar de haber dejado riquezas y prosperidad al país, se convirtieron en la causa de explotación de sus habitantes y de degradación paulatina de sus recursos hídricos, suelo y vegetación.

La actividad minera en Bolivia comenzó en 1545, con la explotación del Cerro Rico de Potosí. No existe mucha información sobre las formas de extracción de minerales en las épocas prehispánicas, pero se sabe que eran similares a las de los españoles cuando recién llegaron a América consistiendo en minas a cielo abierto siguiendo el filón del mineral (Taucer, 2014). En tiempo de la colonia, se contó con la tecnología de punta de esa época para la explotación del mineral, pero no se consideraron los impactos negativos que causan al medio ambiente.

El año 1952 el estado boliviano tomó el control de la producción minera, se produjo la nacionalización de las minas y se creó la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL). En la década de los años 80 se produjo la crisis del estaño (Sn), por la bajada del precio en el mercado internacional, lo cual hizo insostenible la producción minera en el país llegando a pérdidas de 799 millones de dólares entre 1981 a 1985, como consecuencia se cerraron minas relocalizando a los trabajadores mineros, quienes tuvieron que reubicarse en diferentes actividades económicas, desde comerciales, agrícolas principalmente en las nuevas áreas de producción de coca en el Chapare y conformación de cooperativas mineras (Espinoza, 2010). Si bien existe una gran dependencia de los precios de los minerales en el mercado internacional, el sector minero en Bolivia sigue siendo importante por la generación de regalías y fuentes de trabajo.

En los últimos 10 años, Bolivia es considerada como el tercer mayor productor mundial de Antimonio, cuarto lugar en Estaño y Zinc, y el sexto lugar en Wólffram (Arce & Goldfarb, 2009). La Figura 1 muestra la distribución metalogénica y principales yacimientos del país, se observa

que en distintas regiones se tiene distintas características metalogénicas, pero la región que corresponde al Altiplano y la Cordillera Occidental, se compone principalmente de depósitos de Ag-Au-Pb-Zn-Cu.

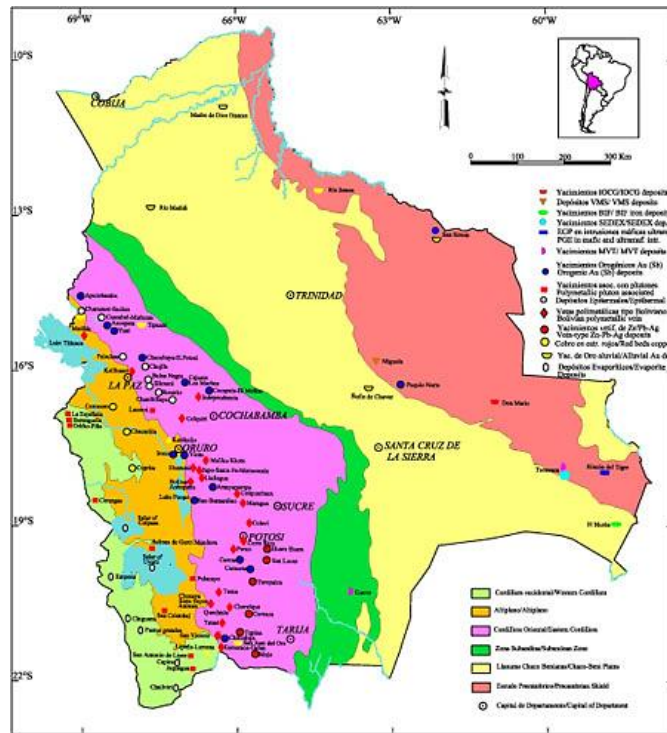


Figura 1 Distribución metalogénica y de yacimientos en regiones de Bolivia.

Fuente: Arce & Goldfar, 2009

2.3. IMPACTOS AMBIENTALES CAUSADOS POR LA MINERÍA.

Desde la perspectiva ambiental, la actividad minera ocasiona diferentes impactos con distintos niveles de intensidad, entre ellos podemos mencionar la contaminación de grandes extensiones de suelos y cuerpos de agua, así como la transformación del paisaje a través de la destrucción de cerros, la construcción de diques y la acumulación de colas minerales. También tiene un importante impacto sobre la biodiversidad, ya que utiliza madera para el apuntalamiento de socavones y para alimentar las fundiciones provocando una fuerte presión sobre los bosques y dejando los suelos expuestos a los procesos de erosión. Por otra parte, las emisiones de gases tóxicos, así como el vertimiento de residuos líquidos y sólidos amenazan constantemente todas las formas de vida que se desarrollan a su entorno (Cmpanini, 2014).

Desde la búsqueda y la prospección, pasando por la fase de explotación y concluyendo con la de procesamiento, todos los procesos de explotación de metales provocan impactos, ya sea a través de toma de muestras, remoción de suelos, construcción de carreteras e infraestructuras, dragado de los lechos de ríos, descargas de agua de mina o emisión de polvo sobre cuerpos de agua y suelos, así como de gases tóxicos entre otros (Cmpanini, 2014).

La generación de lixiviados, produce los más altos impactos ambientales de la minería y es un proceso que ocurre cuando el agua, generalmente de lluvia, entra en contacto con los desmontes o colas acumulados, cuyos contenidos elevados en pirita acidifican el medio y favorece a la movilización de metales pesados que al fluir contaminan todo a su paso. El alto grado de toxicidad de los metales pesados se debe en parte a su baja degradación y alta capacidad de fijación en la cadena trófica: flora y fauna terrestre y acuática. Los lixiviados son producidos tanto en la minería tradicional como por la moderna, así como por minas e ingenios que ya no están en funcionamiento (Cmpanini, 2014).

Investigaciones realizadas dan ejemplos alarmantes del nivel de contaminación de nuestros recursos, describen como el lago Poopó está agotado y contaminado hasta el límite de desaparición sin que se haya establecido responsabilidades. Con relación al lago Titicaca, como se muestra en la Tabla 1, advierten sobre la catástrofe ecológica que sucederá de persistir la continua contaminación que le ocasiona la mina Matilde, mediante el aporte de aguas y sedimentos que contienen niveles relativamente altos de zinc, plomo y manganeso (Cmpanini, 2014).

Tabla 1 Contaminación Mina Matilde Lago Titicaca

Estación	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)	Cr (µg/L)	Cd (µg/L)	Ni (µg/L)	As (µg/L)	Cu (µg/L)	Hg (µg/L)
Mina Matilde Aguas Arriba	7,86	3,65	2,30	2,27	19,9	<3,69	4,00	<0,05
Mina Matilde Aguas Abajo	99,76	4649,00	3,66	39,17	319,9	<3,69	5,50	<0,05
RMCH Anexo A-2	300,00	1500,00	500,00	150,00	500,00	500,00	500,00	1,00

Banco Mundial (SRL, 2009)

También está el caso del río Pilcomayo que, a través de sus afluentes, provenientes de las zonas mineras de Potosí, recibe la contaminación de toneladas de lodos y lamas saturadas

por reactivos que contaminan sus aguas y afectan a miles de hectáreas de cultivo (Cmpanini, 2014).

2.3.1. IMPACTOS AMBIENTALES CAUSADOS POR LA MINERÍA EN LA PAZ.

Parecería que en Bolivia nadie está libre de la contaminación producida por la minería, también en la ciudad de La Paz de acuerdo a investigaciones realizadas, las aguas ácidas provenientes de la mina Milluni, actualmente abandonada, afectan la red de agua potable que abastece un cuarto de sus habitantes (Echenique, 2015).

La mina Milluni inició operaciones en 1920 con la empresa “Fabulosa Mina Consolidada”, llegando a lo largo de los años a convertirse en una de las más importantes minas de estaño de Bolivia alrededor de 500 mineros y un centro poblado de más de 2000 habitantes; desde 1976 hasta la culminación de sus operaciones, en 1986 estuvo a cargo de COMSUR de propiedad del expresidente Gonzalo Sánchez de Lozada. Su ingenio minero llegó a procesar mensualmente 9000 toneladas de mineral bruto cuyos desechos consistentes en un pasivo supera el millón de m³ de relaves y desmontes. Aun al día de hoy generan drenaje ácido de roca (DAR) mientras que las bocaminas abandonadas generan drenaje ácido de mina (DAM). Estas aguas ácidas son vertidas al embalse de Milluni Chico que a su vez se vierte sus rebalses a Milluni Grande; el nivel de contaminación de ambos cuerpos de agua es preocupante; sedimentos de casiterita, siderita, pirita, blenda, cuarzo, arsenopirita, marcasita, pyrrotita, galena, wolframita, etanita, etc., presencia de cadmio, zinc, arsénico, cobre, níquel, plomo y estaño; con pH de 2.8-2.4 en el caso de Milluni Chico y de 3-2.7 en el caso de Milluni Grande (Echenique, 2015).

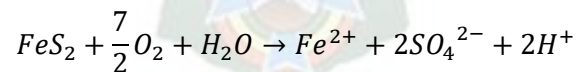


Figura 2 Milluni
Fotografía propia

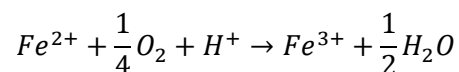
Según estudios realizados en la Universidad Técnica de Oruro, el drenaje de ácido de mina (DAM) supera los límites permisibles establecidos por la ley ambiental, en el caso de: arsénico, cadmio, cobre, hierro y zinc; alcanzando la descarga anual cantidades impresionantes de metales pesados que se acumulan en la presa. Es en temporada de lluvias cuando los índices de contaminación crecen por el mayor arrastre de sedimentos que existe. (Echenique, 2015)

2.4. DRENAJE ACIDO DE MINA.

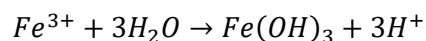
El drenaje ácido de mina se caracteriza por su elevada acidez, presencia de metales pesados disueltos y su concentración variable de sulfato. La reacción general que controla el proceso de formación de drenaje ácido es la siguiente:



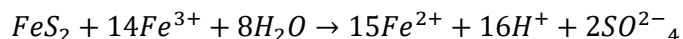
Posteriormente, el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico:



Y dependiendo del pH en el ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede luego precipitarse en la forma de hidróxido a niveles de pH por encima de 3,5 y de acuerdo a la reacción siguiente:



A medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, el hierro férrico, a su vez, sirve como oxidante y puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos. En el caso de la pirita, la reacción que ocurre es la siguiente:



Como se puede observar, estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros, esta reacción ocurre a un pH menor de 3,2.

De acuerdo con los resultados realizados en la mina Milluni (Echenique, 2015), la tabla 2 presenta la caracterización del DAM:

Tabla 2 Caracterización DAM Milluni

Parámetro	Unidad	DAM (época húmeda)	DAM (época seca)	RMCH Anexo A-2
Temperatura	°C	10,40	12,50	(+/-)5
pH		3,50	2,50	6,90
Sólidos Disueltos	ppm	1,91	4,20	60,00
Conductividad	µS	2,86	2,62	
As	mg/L	<0,002	1,67	1,00
Cd	mg/L	0,91	0,05	0,30
Cu	mg/L	2,54	0,85	1,00
Ca	mg/L		54,50	200,00
Mn	mg/L		32,70	0,50
Fe Total	mg/L	296,63	576,10	1,00
Sb	mg/L		<0,40	1,00
Pb	mg/L	<0,03	0,41	0,60
Zn	mg/L	190,88	154,20	3,00

Fuente: (Echenique, 2015)

Como se observa, los resultados obtenidos por el estudio del caso de la Mina Milluni, muestran que los resultados se encuentran por encima de la norma ambiental (RMCH, anexo A2). Por lo cual se observa que el DAM de Milluni es altamente contaminante para el medio ambiente.

2.5. REMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.

Métodos convencionales para remover metales pesados de soluciones acuosas ya han sido estudiados y aplicados, tales como: precipitación química, intercambio iónico, tratamiento electroquímico, tecnología de membrana, adsorción con carbón activo, etc., sin embargo, el método de precipitación química y tratamiento electroquímico, es inefectivo, especialmente cuando la concentración del ion metálico es de 1 a 100 mg/L. Cabe mencionar que estos métodos producen grandes cantidades de lodos contaminados, que luego son difíciles de tratar.

Los métodos de intercambio iónico, tecnologías de membrana y adsorción por carbón activo, son extremadamente costosos, especialmente cuando son tratados grandes cantidades de agua y que estos contienen bajas concentraciones de metales pesados (Wang C. , 2006).

2.5.1. TRATAMIENTO A LAS AGUAS CONTAMINADAS POR MILLUNI

En la actualidad la empresa estatal EPSAS se encarga de pretratar las aguas ácidas de Milluni por neutralización y precipitación con cal en la estación. El uso de cal permite la precipitación de metales pesados disueltos y posteriormente se realiza un tratamiento de regular de potabilización en la planta de Achachicala.

Este pretratamiento junto con la mezcla de aguas de Janqo Khota y del río Choqueyapu, si bien nivela varios parámetros físico-químicos y de sustancias inorgánicas a niveles establecidos por normativa, no es suficiente para disminuir lo esperado en referencia con hierro, zinc y manganeso del agua cruda que recibe la planta de Achachicala.

La siguiente tabla 3 presenta el grado de contaminación que la planta de Achachicala debe resolver. Y si bien con un alto costo en insumos y en pérdidas de agua se logra resolver en gran medida estos problemas de contaminación, no se logra disminuir lo suficiente en algunos parámetros.

Tabla 3 Parámetros promedio fuera de los límites establecidos por normativa del agua cruda que ingresa a la Planta de Achachicalá.

Parámetro	Unidades SI	Valor medio 2007	Valor promedio 2008	Valor promedio 2009	Valor promedio 2011	Límite máximo por norma
Sólidos suspendidos totales	(mg/L)	562,75	243,71	471,11	658,33	60,00
Coliformes fecales	NMP/100 mL	101000	615575	171138	491667	1000
pH		5,62	5,62	6,28	5,25	6-9
Zinc	(mg/L)	12,74	39,70	14,34	23,30	3,00
Hierro total	(mg/mL)	21,62	31,51	48,21	32,20	1,00

Fuente: (Aguilar, 2014)

Tabla 4 Parámetros de agua tratada en la planta de Achachicala que superan la Norma NB512

Parámetro	2007	2008	2009	2011	Límite máximo permitido según norma NB 512	Límite valor modificado transitorio
Sulfatos (mg/L)	318,13	314,57	350,96	413,25	400	
Aluminio (mg/L)	0,03	0,04	0,034	0,12	0,10	0,20
Arsénico (µg/L)	2,00	3,30	8,02	15,94	10	100

Fuente: (Aguilar, 2014)

Como se puede observar, según el diagnóstico realizado por el Plan Metropolitano con datos EPSAS, el 2011 la cantidad de sulfatos, aluminio y arsénico en el agua tratada por la planta de Achachicala supera los límites máximos establecidos por la norma NB 512. Se argumenta que para el caso de los sulfatos estos provienen de la contaminación de Milluni y que no existe tratamiento específico; mientras que el aluminio es el resultado del abundante uso de sulfato

de aluminio para el tratamiento de agua; y finalmente para el caso del arsénico se identifica que la contaminación del agua del río Choqueyapu es la principal fuente.

El tratamiento con cal de las aguas de Milluni, si bien disminuye considerablemente el grado de contaminación de estas aguas, genera alrededor de 134 t/día de lodos inestables con una alta concentración de metales. Lodos que en su disposición final son vertidos al río Kantutani y al río Choqueyapu (Echenique, 2015) convirtiéndose así en una fuente importantísima de contaminación de la cuenca en su conjunto y de la fuente complementaria del sistema de Achachicala. En la siguiente tabla se muestra el grado de inestabilidad por la generación de estos lodos:

Tabla 5 Prueba de toxicidad de lodos resultado de la neutralización con cal de aguas de Milluni

Elemento	Muestra de lodos (mg/L)	Norma (mg/L) RMCH Anexo A-2
Arsénico	0,14	5,0
Cadmio	184,2	1,0
Cobre	156,4	25,0
Plomo	3,4	5,0
Zinc	1698,0	250,0

Fuente: (Zamora Echenique, Zamora Mercado & Gorrity P.2015)

El tratamiento insuficiente que realiza EPSAS respecto a las aguas contaminadas de Milluni se traduce en la generación de lodos con un alto nivel de contaminación que son vertidos al río Choqueyapu, aportando en la degradación de este cuerpo de agua. El río Choqueyapu además de recibir la contaminación proveniente de las aguas residuales domésticas e industriales de toda la ciudad de La Paz, recibe también la contaminación de los pasivos mineros de Milluni. Este río además de ser en su parte inicial una fuente de agua para la ciudad de La Paz, es aguas abajo la principal fuente de provisión de agua para riego de la producción agropecuaria del municipio de Mecacapa, una importante zona de provisión de alimentos a las ciudades de La Paz, El Alto y otros centros poblados de Bolivia. Por tanto, la minería no solo afecta el agua del que se abastece la ciudad de La Paz sino una parte de sus alimentos (Cmpañini, 2014).

2.6. BIORREMEDIACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.

Como los metales pesados no pueden degradarse, solo transformarse y/o retirarse del medio, la biorremediación como una alternativa a la tecnología convencional, es utilizada comúnmente para disminuir y/o retirar los metales pesados presentes en el medio presente. Las técnicas de biorremediación se enmarcan en cuatro categorías: tratamiento in situ, compostaje, landfarming y biorreactores. Los tres procesos de biorremediación más importantes son:

2.6.1. FITORREMEDIACIÓN.

Consiste en el uso de plantas verdes para contener, remover o neutralizar compuestos orgánicos, metales pesados o radionucleidos encontrados en la rizosfera.

2.6.2. BIORREMEDIACIÓN ANIMAL.

Existen animales como los crustáceos, que actúan como agentes descontaminantes, ya que pueden desarrollarse en medios con fuerte toxicidad y poseen en su interior microorganismos capaces de retener los metales pesados (Wang C. , 2006).

2.6.3. BIORREMEDIACIÓN POR MEDIO DE MICROORGANISMOS.

Los microorganismos pueden inmovilizar iones metálicos por vía activa, como las bacterias que usan sulfatos como aceptor terminal de electrones y activamente producen y excretan un ion sulfito, el cual forma un complejo insoluble con iones metálicos presentes en la solución, causando la precipitación de estos. En contraste la bioadsorción es un proceso pasivo, que se puede dar tanto en biomasa viva como en biomasa muerta. En la práctica existen tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos que contienen metales pesados:

- La bioadsorción.
- La precipitación extracelular.
- La captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas.

2.7. BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS POR MEDIO DE MICROORGANISMOS

El concepto de biosorción de metales pesados, se refiere a la captación de iones metálicos por medio de una biomasa viva o muerta (la diferencia es el poder tóxico de los metales, que puede afectar cuando se trabaja con biomasa viva), a través de mecanismos físicos o químicos, como la adsorción y el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los diferentes procesos metabólicos indispensables para el desarrollo de cualquier organismo vivo pueden contribuir en el proceso.

La biosorción involucra una fase sólida (biosorbente, como las membranas o paredes celulares) y una fase líquida (solvente, generalmente es agua) en el cual están presentes las especies metálicas a ser bioadsorbidas (sorbato). Debido a la gran afinidad del biosorbente por el sorbato, este último es atraído hacia el sólido siendo atrapado por diversos mecanismos, como las interacciones con los diferentes grupos funcionales que se encuentran en las superficies celulares de los microorganismos.

El proceso de biosorción es continuo, hasta que se establece el equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato bioadsorbido por la biomasa. El tipo y la calidad del biosorbente (biomasa viva o muerta) están dadas por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en un instante determinado. En un proceso biotecnológico de recuperación y descontaminación de un medio acuoso contaminado con metales pesados, los microorganismos que actúan como biosorbente son puestos en contacto con el medio acuoso contaminado y una vez que esta biomasa ha removido metales los iones metálicos del medio acuoso, se tiene la opción de recuperar la biomasa viva e introducirla en un nuevo ciclo de biorrecuperación o biorremediación.

Los sistemas que utilizan células vivas pueden emplear mezclas de macroorganismos y de plantas superiores, como por ejemplo la mezcla de algas y bacterias en un proceso de biorremediación de efluentes mineros, obteniéndose un porcentaje de biorremediación mayor al 99 % en Cu, Cd, Zn, Hg y Fe.

Los microorganismos que presentan pared celular son muy eficientes en los procesos de biosorción, debido a que esta pared es una estructura muy compleja, conformada por péptidos y carbohidratos, que a su vez forman una red de polímeros orgánicos llamados peptidoglucanos. En detalle el peptidoglucano está conformado por unidades repetidas de dos

derivados de azúcares N-acetilglucosamina y N-acetilmurámico, y de oligopéptidos conformados por L-alanina, D-alanina, D-glutámico y lisina. El peptidoglucano está conformado por una alta densidad de grupos funcionales ionizables, los cuales al desprotonarse a un pH determinado tienen la capacidad de unir los metales pesados (cationes). Además, algunas bacterias tienen la capacidad de segregar exopolisacáridos y proteínas, denominadas en conjunto glucocálix, acumulándose en el exterior de la pared celular, teniendo grupos funcionales ionizables, potenciales para la unión de iones metálicos.

2.7.1. BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE EL USO DE LEVADURA DE CERVEZA COMO RESIDUO CERVECERO.

Como se puede observar, existen muchas investigaciones alrededor del mundo usando biomaterial para la remoción de metales pesados en medios acuosos. De estas investigaciones podemos ver que la biosorción de metales pesados está enfocado en tres campos:

Primero los biosorbentes, es necesario que se continúe investigando y seleccionando los más prometedores tipos de biomasa de un grupo extremadamente grande de biomateriales fácilmente disponibles y económicos.

Segundo, el mecanismo de biosorción, para entender el mecanismo de biosorción de la biomasa con los metales pesados, hasta la fecha comprende de una limitada información respecto al tema. Por tal razón es necesario identificar el mecanismo de adsorción de metales por el biosorbente y entender la interacción microbio e interacción con el metal.

Tercero, el alcance de la investigación. El alcance del proceso de biosorción es a escala laboratorio, presenta grandes dificultades en el momento de poner en práctica en procesos a gran escala.

Alrededor del mundo existen muchas fuentes de biomateriales, con el potencial de ser estudiados para la investigación de la remoción de metales pesados. *Saccharomyces cerevisiae*, básicamente es ampliamente usado en la alimentación y en industrias de bebida, y también como residuo sólido. Además, *Saccharomyces cerevisiae* es un biosorbente comprometedor, debido a las características que presenta en comparación con otros biomateriales para la remoción de metales pesados.

2.7.2. VENTAJAS DE LA LEVADURA *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* COMO BIOSORBENTE EN LA BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS.

Según varios estudios científicos, se puede observar varias ventajas acerca de usar *Saccharomyces cerevisiae* como biomasa para retener metales pesados.

Primero: *Saccharomyces cerevisiae* es fácil de cultivar a gran escala. La levadura puede crecer fácilmente usando métodos sencillos de fermentación y medios de crecimiento poco costosos (Wang C. , 2006).

Segundo: la biomasa, *Saccharomyces cerevisiae*, puede ser obtenida de diferentes industrias de bebidas y alimentos. La levadura *Saccharomyces cerevisiae* como residuo es fácil de conseguir de diferentes empresas de bebida en comparación con otros tipos de biomasa. Para el presente estudio realizado la fuente de esta levadura como residuo es la Cervecería Boliviana Nacional CBN.

Tercero: *Saccharomyces cerevisiae* es considerado seguro. Por lo tanto, biosorbentes hechos de levadura *Saccharomyces cerevisiae*, pueden ser aceptados por la población cuando sean aplicados prácticamente.

Cuarto: *Saccharomyces cerevisiae* es un organismo modelo para identificar el mecanismo de biosorción en la remoción de metales pesados, especialmente para investigar la interacción del metal con la biomasa a nivel molecular (Wang C. , 2006).

2.7.3. FORMAS DE LA LEVADURA *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* EN INVESTIGACIONES DE BIOADSORCIÓN.

A lo largo del tiempo se hizo muchos estudios acerca del uso de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* para estudios de investigación de bioadsorción. Esta biomasa fue usada en distintas formas, por ejemplo: células vivas y células muertas (Viraraghavan, 1995), células intactas, células desactivadas, células inmovilizadas, células libres (F. veglio, 1997), materia prima, células pretratadas por procesos fisicoquímicos (Marques PA, 1999).

De acuerdo a los estudios realizados, y comparando los distintos resultados que se presentaron en el proceso de bioadsorción, se puede observar que no existe un método exacto

que pueda determinar cuál es el mejor tipo de preparación para la biomasa *Saccharomyces cerevisiae*, cada uno de estos tipos de biomasa presentan ventajas sobre distintos cationes a diferencia de otros, acerca del uso de la biomasa viva o muerta como se usó en el proyecto de grado, sigue siendo un tema de discusión, debido a que aún no se comprende en su totalidad el mecanismo de adsorción presente en el proceso (Wang C. , 2006).

2.8. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS CON LEVADURA DE CERVEZA.

La capacidad de bioadsorción de metales pesados es influenciada por muchos factores, incluido el estado de la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, propiedades de los iones metálicos en soluciones acuosas, las condiciones de bioadsorción como ser pH, temperatura, tiempo de contacto, competencia de iones en soluciones acuosas, concentración inicial de los metales pesados y también de la biomasa, etc. El conocer cómo influyen cada uno de estos factores en la bioadsorción, nos ayudará a determinar que parámetros tomaremos como variables independientes, ya que nuestra variable dependiente será la concentración de metales pesados en solución.

2.8.1. pH

Para la bioadsorción de metales pesados, el pH es uno de los factores ambientales más importantes. El valor del pH de la solución influye fuertemente no únicamente en los sitios de disociación de la superficie de la biomasa, sino también en la química de los metales pesados en las soluciones: hidrólisis, formación de complejos orgánicos o/e inorgánicos, reacciones REDOX, precipitación. La capacidad de bioadsorción de los metales se incrementa a medida que el pH del sistema de adsorción aumenta, pero en relación lineal.

2.8.2. TEMPERATURA.

La temperatura tiene también una influencia sobre el proceso de bioadsorción de metales pesados, pero en un limitado rango de temperatura. Los procesos de bioadsorción usualmente son operados a temperaturas elevadas, porque eso influiría en el costo operacional.

Algunas investigaciones ya hechas, se puede observar que la temperatura tiene un efecto menor de influencia en el proceso de bioadsorción en metales como: cobre, cobalto, o cadmio mediante la levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

Las reacciones de adsorción normalmente son exotérmicas, para lo cual se puede observar mediante estudios ya hechos que la bioadsorción disminuye a medida que la temperatura decrece.

2.8.3. TIEMPO DE CONTACTO.

El proceso de bioadsorción de metales pesados con levadura *Saccharomyces cerevisiae* usualmente es rápido. Ciertos estudios observan que metales como: cobre, zinc, plomo y uranio en un proceso de bioadsorción con levadura es proceso prácticamente rápido y alcanza el equilibrio en pocas horas.

La variación del tiempo de adsorción varía de acuerdo al tipo de biomasa preparado, ya que un estudio realizado con células inmovilizadas de levadura alcanzó el equilibrio en un tiempo de 60 min.

2.8.4. COMPETENCIA DE CATIONES EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA.

Los efluentes industriales, en nuestro caso de investigación los drenajes ácidos de mina, contienen varios metales en su forma catiónica, por lo cual algunos estudios indican que la bioadsorción de cierto metal en específico, decrece a medida que se encuentra con otros metales en la solución.

2.9. PRETRATAMIENTO DE LA BIOMASA.

Las células de levadura muertas ya sean por condiciones extremas químicas o físicas muestran diferentes propiedades para la acumulación de metales, comparado con la levadura original. (Lu YM, 1996).

En la actualidad varios métodos de pretratamiento son reportados para acondicionar las células de levadura de cerveza. Métodos físicos incluyen el vacío y liofilización, ebullición y calor, esterilización en autoclave e interrupción mecánica.

Métodos químicos incluyen tratamientos con varios agentes orgánicos o inorgánicos, tales como ácidos o básicos, metanol, formaldehído, etc., estos métodos se centran para mejorar la bioadsorción de metales pesados hasta cierto punto, el tratamiento alcalino en hongos como biomasa incrementa la capacidad de retención de metales pesados significativamente, mientras que los tratamientos ácidos sobre la biomasa casi no tienen cierta influencia sobre la bioadsorción de metales pesados (Jianlong W. , 2002a).

Debido a la importancia y el rol que ejerce la pared celular en el proceso de bioadsorción de metales pesados; este puede mejorar por esterilización calorífica o química, como también por destrucción aplastamiento. Por lo tanto, las células degradadas ofrecerían un área de superficie disponible más grande y expondrían los componentes intracelulares y más sitios de unión a la superficie debido a la destrucción de las membranas celulares. (Errasquin EL, 2003)

2.10. MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO DE BIOADSORCION Y MODELOS CINÉTICOS.

La evaluación de un sistema de adsorción líquido – sólido, usualmente está basado en dos tipos de investigaciones: reactor por lotes y flujo continuo de adsorción (Lu YM, 1996).

2.10.1. MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILIBRIO.

Los modelos de las isotermas de equilibrio usualmente están clasificados dentro de las ecuaciones empíricas y el modelo del mecanismo, basado en el mecanismo de adsorción del ion metálico. Estos modelos pueden ser usados no únicamente para la representación del proceso de bioadsorción, también estos modelos pueden ayudar a explicar y predecir el comportamiento del proceso de bioadsorción (Can Chen, 2007).

Los modelos empíricos para un sistema de soluto usados para describir el equilibrio de bioadsorción son Langmuir, Freundlich y Brunauer-Emmett-Teller (BET). El modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich son usados comúnmente para observar el comportamiento de adsorción y también explicar y predecir. Estos modelos pueden proporcionar información acerca de la acumulación de metales en la superficie de la biomasa y diferencias de acumulación de metales entre varios metales (Wang C. , 2006).

Sin embargo, esos modelos empíricos difícilmente pueden explicar el comportamiento de la biosorción con una interpretación física significativa, y no se pueden sacar conclusiones predictivas para sistemas que funcionan en diferentes condiciones.

Se deben evitar las conclusiones acerca del mecanismo de adsorción sobre el buen ajuste de los modelos solos. Además, la isoterma de biosorción exhibe un patrón irregular debido a la naturaleza compleja de los biomateriales y sus variados sitios activos múltiples, así como a la química de soluciones complejas de algunos compuestos metálicos.

Por lo tanto, muchos modelos fueron propuestos no únicamente para representar el comportamiento experimental de adsorción, sino también de explicar y predecir el comportamiento de biosorción basado en la comprensión de biosorción en los respectivos procesos. Dos tipos de modelos de mecanismo de adsorción son el intercambio iónico y la formación de complejos en la superficie.

Para el proceso de biosorción de metales usando levadura de cerveza como residuo, los modelos de adsorción usados experimentalmente en distintas investigaciones son Langmuir y Freundlich, usados para describir el proceso de biosorción de un solo metal con la biomasa, ambos modelos se ajustan muy bien en el proceso de adsorción con un coeficiente de correlación de 0,99 (Wang J. , Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review , 2006).

2.10.2. CINÉTICA DE BIOADSORCION.

Los modelos cinéticos pueden ayudarnos a entender mejor los mecanismos de bioadsorción de los metales y evaluar la función y comportamiento de los distintos biosorbentes para la remoción de los metales pesados.

Numerosos sistemas de adsorción fueron investigados en los pasados 15 años, la mayoría de ellos fueron reportados como procesos cinéticos de adsorción de primer orden. En ciertos casos se presenta el segundo orden de adsorción en los distintos sistemas de adsorción. El que presente un primer orden o segundo orden de adsorción da a entender que el proceso es rápido. Para el caso de la levadura como biosorbente, muchas investigaciones realizadas dan conclusiones que para la mayoría de los metales en contacto con levadura de cerveza es de

segundo orden de adsorción, dando a entender que el proceso es rápido y se llega al equilibrio en poco tiempo. (Wang C. , 2006)

2.11. MECANISMO DE BIOSORCIÓN POR LA LEVADURA DE CERVEZA *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*.

El mecanismo de bioadsorción del metal es complicado y no muy fácil de entender. El estado de la biomasa (ya sea células vivas o muertas), los distintos tipos de biomateriales, propiedades químicas de la solución con el metal, condiciones del medio como pH, todos estos factores influyen en el mecanismo de bioadsorción de metales pesados (Wang J. , Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review , 2006).

En los últimos años, alrededor del mundo, las investigaciones se enfocaron en los distintos modos de mecanismos de bioadsorción, como ser: físico-químico, desintoxicación de metal, mecanismo de transferencia y biología molecular. Dos tipos de secuestro de metal son el modo pasivo por células muertas o inactivas de levadura y el modo activo por células vivas.

El modo pasivo es independiente de la energía que se le pueda suministrar al sistema de bioadsorción, este mecanismo de bioadsorción está basado en la interacción de los metales con la biomasa, específicamente en la pared celular.

El modo activo es un mecanismo de bioadsorción dependiente del metabolismo de la célula y relacionado con el transporte y depósito de los metales. En muchas investigaciones el tema de discusión común que existe es como y donde se realiza este mecanismo de bioadsorción, ya sea por: acumulación/precipitación extracelular, adsorción/precipitación en la pared celular, y acumulación intracelular. (Veglio, 1997).

2.11.1. ACUMULACIÓN/PRECIPITACIÓN EXTRACELULAR.

Algunas procariontas y eucariontas pueden producir o excretar sustancias poliméricas extracelulares (SPE), como polisacáridos, glucoproteínas y lipopolisacáridos, péptidos solubles etc. Estas sustancias poseen una cantidad importante de grupos aniónicos funcionales, los cuales pueden adsorber los metales pesados.

El rol de las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) en la remoción de metales pesados en sistemas de bioadsorción usualmente son negados o ignorados, especialmente en el caso de los hongos y levaduras. De acuerdo con el limitado estudio de la remoción de metales pesados por SPE, muchos de estos estudios están relacionados con SPE extraídos de células orgánicas intactas. Además, estas capas extracelulares están asociadas con células bacteriales, de todos modos, el SPE de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* no es claro. En un estudio de investigación, donde se utilizó *Saccharomyces cerevisiae* para la remoción de metales pesados, se observó la no formación de SPE. (Suh JH, 1998).

El mecanismo de floculación está relacionado con la proteína de la pared celular de la levadura en específico la lectina, las proteínas sobre la superficie de la levadura pueden ser extraídas con EDTA.

2.11.2. ADSORCIÓN/PRECIPITACIÓN EN LA SUPERFICIE DE LA CÉLULA.

La pared celular tiende a ser la primera estructura celular en estar en contacto con los iones metálicos, excluyendo la posibilidad de una capa externa alrededor de la pared celular, pueden presentarse dos tipos de mecanismos de bioadsorción en la pared celular: interacción estequiométrica entre grupos funcionales de la pared celular, incluido los fosfatos, carboxilos, etc., y precipitación inorgánica. En investigaciones recientes estos mecanismos de adsorción como la formación de complejos e intercambio iónico fueron los más relevantes en los últimos años (Wang C. , 2006).

2.11.3. ACUMULACIÓN/PRECIPITACIÓN INTRACELULAR.

Cuando la concentración extracelular de iones metálicos es mayor, estos iones metálicos penetran la pared celular y la membrana de la biomasa por difusión libre. Estos iones metálicos también pueden entrar dentro de la célula si la pared celular fue destruida por fuerza natural o fuerza artificial. Sin embargo, este proceso intracelular está directamente relacionado con células vivas y es un proceso impulsado por energía y dependiente de un metabolismo activo. Estos iones metálicos transportados a través de la membrana celular, son transformados en otras especies o precipitados dentro de la célula.

2.12. BIOADSORCIÓN TIPO BATCH

El proceso de bioadsorción se puede llevar a efecto tanto en un reactor tipo Batch o por lotes como en una columna de adsorción, para ambos métodos existen sus ventajas como sus desventajas, pero de acuerdo con la referencia base del proyecto (Sandoval M. , 2006), para el análisis de la levadura de cerveza como residuo cervecero para un proceso de bioadsorción como se lleva a cabo en el presente proyecto, emular un reactor tipo batch nos beneficiara en cuanto al análisis de la curva cinética de adsorción, como en el análisis de la curva de equilibrio de adsorción.

2.13. DISPOSICIÓN FINAL DEL PRODUCTO

Al terminar el proceso de bioadsorción se tiene una biomasa cargada con metales pesados. Y la pregunta que uno se plantearía es si existe la posibilidad de reusar nuevamente este biomaterial para futuros usos. De acuerdo con los estudios de (A. Hammaini, 2007), existe la posibilidad de reusar el biomaterial utilizado para la remoción de metales pesados y es por medio de la desorción.

La desorción es el proceso inverso de la adsorción mediante el cual se puede separar el compuesto deseado de una superficie sólida mediante el uso de agentes orgánicos e inorgánicos.

Es necesario comprender que en el proceso de bioadsorción existe una desorción natural y esto debido a ciertos factores como el pH en el que se encuentra, ya que a un pH debajo de 2 presenta esta desorción natural. Segundo es debido al tiempo de contacto del mismo, cuando está en periodos más largos de tiempo existe una liberación de cationes al medio que los contiene. Por otro lado, mediante el uso de agentes orgánicos e inorgánicos se puede remover estos metales pesados adheridos a la superficie de la pared celular de la biomasa (A. Hammaini, 2007).

De acuerdo con (A. Hammaini, 2007), se puede utilizar HCl como también EDTA, para la remoción de metales pesados en la biomasa, pero es necesario entender que el uso de ambas difiere para posteriores usos del biomaterial. Utilizando HCl se puede remover los metales pesados, pero imposibilitaría el reusó del biomaterial para futuros usos, mientras que mediante

el uso de EDTA permite que la biomasa se pueda reutilizar hasta 3 ciclos, pero con el inconveniente de la reducción de la capacidad de adsorción de esta.

Por tanto, para la disposición final de la biomasa de levadura de cerveza, mediante el uso de EDTA se tiene la posibilidad de reutilizar el biomaterial hasta 3 ciclos, una vez perdido la capacidad de adsorción del biomaterial se procede a la compactación del mismo y su almacenaje tal como se hace para los lodos generados por tecnologías convencionales.

2.14. MARCO LEGAL PARA ACTIVIDADES MINERAS DE BOLIVIA.

El marco legal ambiental para el sector minero comprende la Ley 1333 de Medio Ambiente, promulgada el 27 de abril de 1992, contiene seis reglamentos aprobados mediante Decreto Supremo 24176 del 8 de diciembre de 1995, los cuales son:

- Reglamento General de Gestión Ambiental
- Reglamento de Prevención y Control Ambiental
- Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica
- Reglamento en Materia de Contaminación Atmosférica
- Reglamento para Manejo de Sustancias Peligrosas
- Reglamento de Gestión de Residuos Sólidos

Los 6 reglamentos de la Ley, establecen los actores en los diferentes niveles para la gestión ambiental, los procedimientos técnico-administrativos para la obtención de la licencia ambiental de actividades, obras y proyectos nuevos y de actividades en curso. También establece límites permisibles para contaminantes atmosféricos y para el agua.

2.14.1. LEY DE MEDIO AMBIENTE

En el capítulo XI de los Recursos Minerales establece:

Artículo 70. “La explotación de los recursos minerales debe desarrollarse considerando el aprovechamiento integral de las materias primas, el tratamiento de materiales de desecho, la disposición segura de colas, relaves y desmontes, el uso eficiente de energía y el aprovechamiento racional de los yacimientos.

Artículo 71. Las operaciones extractivas mineras durante, y una vez concluida su actividad, deberán contemplar la recuperación de las áreas aprovechadas con el fin de reducir y controlar la erosión, estabilizar los terrenos y protegerlas aguas corrientes y termales.

Artículo 72. El Ministerio de Minería y Metalurgia, en coordinación con la Secretaría Nacional de Medio Ambiente, establecerá las normas técnicas correspondientes, que determinarán los límites permisibles para las diferentes acciones y efectos de las actividades mineras”.

2.14.2. LEY DE MINERÍA Y METALURGIA.

La nueva Ley de Minería y Metalurgia N° 535, promulgada el 28 de mayo de 2014, contiene aspectos que ya se encontraban en el Código de Minería Ley N° 1777, del 17 de marzo de 1997, y que posteriormente fueron normados en el Reglamento Ambiental para Actividades Mineras.

Los temas nuevos abordados en la Ley N° 535 en relación al anterior Código de Minería son:

- Solicitud a la autoridad competente de autorización de uso de aguas cuando esta no existe o no es suficiente en su área de derecho minero.
- Prohibición de realizar actividades mineras en cabeceras de cuenca, lagos, ríos, vertientes y embalses, cuyas restricciones estarán sujetas a estudios ambientales con enfoque multisectorial.
- Habilita el uso de residuos minero metalúrgico existente en la concesión
- Posibilidad de realizar actividades mineras en áreas forestales previo cumplimiento de la normativa ambiental correspondiente
- Previsión contable para cubrir el costo de cierre de las operaciones mineras
- No prescripción de delitos ambientales
- Seguridad jurídica por parte del Estado Plurinacional a todo emprendimiento o inversión minera pudiendo incluso usarse de ser necesario la fuerza pública

Un tema preocupante es el Artículo 12 donde se establece que el Estado incentivará y promoverá la exploración y explotación de los yacimientos minerales detríticos, lo cual podría constituirse en un riesgo para a la disponibilidad de agua a futuro considerando además la pérdida de glaciares por el cambio climático, que tendrá efectos negativos en cuanto al abastecimiento de agua para las poblaciones y sus usos, la situación crítica de los glaciares

está conduciendo, en otros países, a que estos sean considerados ecosistemas frágiles que deben ser protegidos.

La nueva Ley otorga apoyos al sector cooperativista creando fondos de apoyo financiero para la reactivación de la actividad minera, pero no da obligaciones específicas en cuanto a materia ambiental se refiere. No establece el fomento de este sector al cumplimiento de la normativa ambiental, siendo las cooperativas las que menos cumplen con aspectos de mitigación ambiental. (Taucer, 2014)

2.14.3. REGLAMENTO AMBIENTAL PARA ACTIVIDADES MINERAS.

El RAAM es uno de los reglamentos sectoriales elaborado bajo el marco de la Ley 1333 de Medio ambiente, fue aprobado mediante Decreto Supremo N° 24782, del 31 de julio de 1997. Reglamenta los aspectos referidos a la gestión ambiental del sector minero considerando las características propias del sector, considerando todas sus fases correspondientes a prospección, exploración, operación y cierre.

El Artículo 17 del RAAM considera que son daños ambientales originados en actividades mineras sólo aquellos que pudieran producirse en el período comprendido entre el inicio y la conclusión de las actividades mineras. Por otro lado, también determina que los concesionarios u operadores mineros están exentos de responsabilidad de reparar daños ambientales anteriores a la obtención de la concesión o aquellos ocurridos antes de la entrada en vigencia de la legislación ambiental general. Estos daños se determinan a través de una Auditoría de Línea Base Ambiental (ALBA) a cargo del concesionario. Si éste no realiza la auditoría ambiental asume la responsabilidad de mitigar todos los daños ambientales ya existentes en sus concesiones y actividades mineras.

En el Reglamento diferencia a las actividades mineras pequeñas de las grandes, a las que tienen una capacidad de producción de 300 t/mes se las considera dentro de la categoría de Actividades Mineras Menores de Impactos Ambientales Conocidos No Significativos (AMIAC) y establece un mecanismo simplificado para la obtención de la Licencia Ambiental, siempre y cuando no se encuentren en áreas protegidas.

Para el manejo de los residuos generados en las distintas actividades mineras, el RAAM establece su manejo de acuerdo al volumen generado (mayores a 50.000,00 m³, menores

iguales a 50.000,00 m³) en cuanto a escombros, mientras que para el manejo de sustancias peligrosas el RAAM presenta una lista de distintas sustancias con el propósito de gestionar su uso, mediante la regulación de suministro, establece su manejo, el modo de transporte, almacenamiento, uso y terminando con el confinamiento para posteriormente llevarlo a su disposición final.



3 CAPÍTULO 3 “MATERIALES Y MÉTODOS”

En este capítulo se da una breve explicación en cuanto el área de estudio de donde se tomaron las muestras a analizar, como también se dan a conocer los distintos procedimientos que se utilizaron para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo 1. A lo largo del capítulo se presentan las distintas metodologías empleadas para conocer las características de la biomasa empleada (levadura de cerveza como residuo cervecero), como el procedimiento para conocer las características específicas del DAM de Milluni, el procedimiento para analizar la curva cinética de adsorción y la curva de equilibrio de adsorción, y se presenta las condiciones establecidas por las cuales se desarrolló el diseño experimental.

3.1. ÁREA DE ESTUDIO

3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.

Se conoce como Milluni a un valle glaciar de la Cordillera Real dentro de un complejo fluviolacustre perteneciente a la provincia Murillo del departamento de La Paz, caracterizado por una serie de lagunas ubicadas en las faldas del nevado Huayna Potosí. Como se puede observar en la figura 3. (Miranda, 2010).

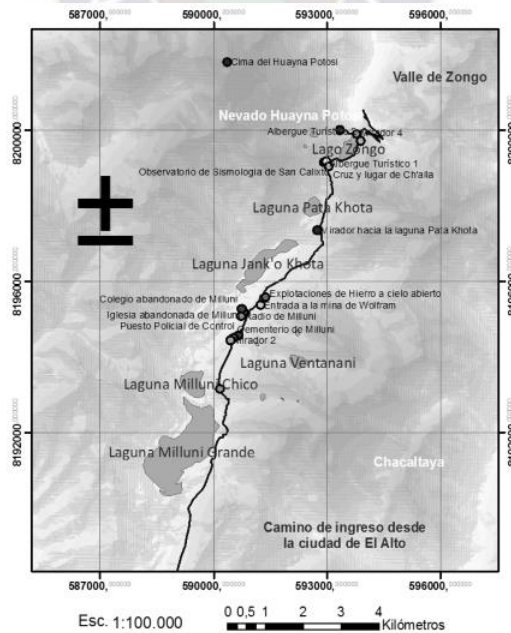


Figura 3 Lagunas de Milluni
Fuente (Miranda, 2010)

3.1.2 UBICACIÓN GEOGRÁFICA.

La región de Milluni se encuentra ubicada a 30 km de la ciudad de La Paz, pertenece al distrito 13 del municipio de El Alto, en la cartografía del instituto geográfico militar se encuentra desde los 16°08` a 16°10` latitud sur y de 68°17` a 68° 21` longitud oeste, situada entre 4.500,00 a 4.700,00 metros sobre el nivel del mar.

La región de Milluni es el paso obligatorio en el trayecto de la ciudad de La Paz a Zongo. Por la ubicación y por la altitud, esta zona se localiza dentro de la eco región alto andina semi húmeda.

3.1.3 FLORA.

La vegetación alto andina está conformada principalmente por gramíneas y dicotiledóneas herbáceas que crecen en pampas y laderas ubicadas entre los 3500 y 4800 msnm. A esa altitud, solamente crecen algunas especies herbáceas, los arbustos y árboles tienden a desaparecer, debido a la gran amplitud térmica, a la fuerte radiación sobre la zona y a las frecuentes heladas. En las zonas con permanente humedad por la existencia de manantiales o aguas de deshielo crece una variedad de especies muy importantes para el pastoreo. Entre las especies representativas están: *Distichia muscoides* y *Oxychloe andina*; mientras que entre los géneros destacan *Calamagrostis*, *Poa*, *Juncus* y *Carex*. (Miranda, 2010).



Figura 4 Vegetación en Milluni
Fuente Propia

3.1.4 FAUNA

Entre los mamíferos presentes destacan los roedores como *Akodon boliviensis* (ratón), *Lagidium viscacia* (vizcacha). Entre las aves acuáticas de la zona destacan los anadifos (anas) o patos, mientras que entre las aves terrestres las más típicas son las perdices, y palomas. Entre las especies nativas de interés económico están las llamas y alpacas, también encontramos especies introducidas bien adaptadas de bovinos, ovinos, gatos y perros. En las lagunas pueden encontrarse truchas introducidas *Oncorhynchus spp.* Para promover la pesca turística en la altura (Miranda, 2010).

3.1.5 BOFEDALES

Los bofedales de la zona, son ecosistemas naturales importantes que tiene un gran valor como fuente de almacenamiento de agua, sirve de aprovisionamiento a la fauna del lugar agua de deshielo y precipitaciones. Las comunidades de la zona dependen de estos acuíferos para proveer de agua a ganado camélido y ganado ovino. (Miranda, 2010)

3.1.6 CLIMATOLOGÍA

Al tratarse de una región de origen glaciar, de gran altura y la latitud a la que se encuentra, tiene un clima de alta montaña donde la mayor parte del año presenta nieve y hielo; las precipitaciones son una característica del lugar. Tiene un clima frío y durante el día la temperatura oscila entre los - 4 y 8 °C.

En la región de estudio se tienen dos estaciones meteorológicas que actualmente no están funcionando por falta de personal capacitado, pero se tiene información de una estación cercana ubicada a 16° 20' 50" latitud sud y 68° 05' 05" Longitud Oeste, llamada Alto Achachicala. La figura 5 muestra la variación de precipitación media en la región andina de los últimos 5 años con datos obtenidos del SENHAMI. Puede observarse claramente que existe mayor precipitación durante los meses de enero, febrero y marzo (época de lluvia). Ocurre lo contrario en los meses de junio y julio donde se tiene niveles bajos de precipitación (época seca).

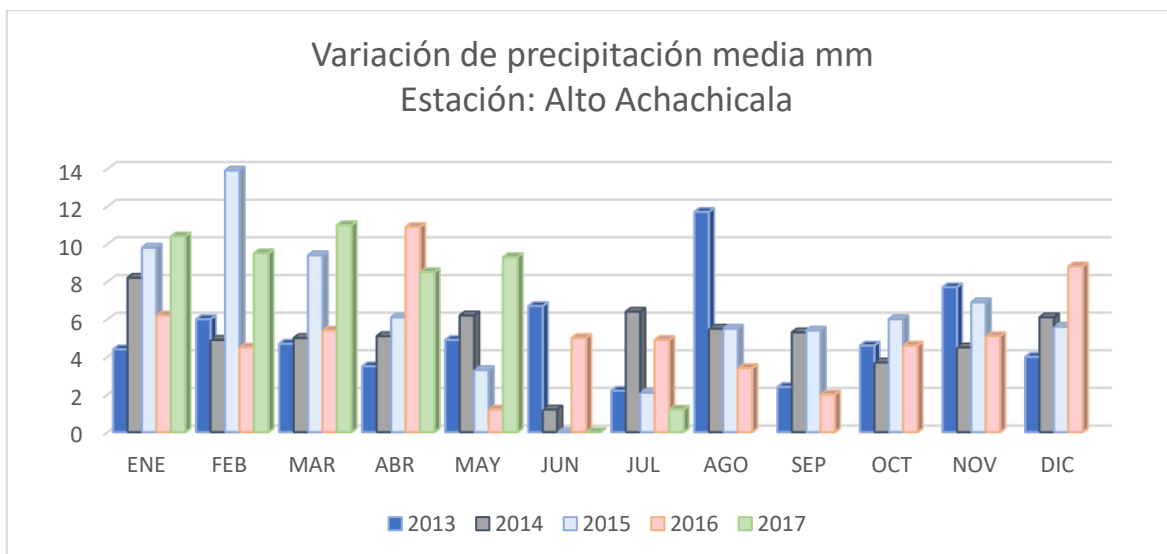


Figura 5 Variaciones de precipitación media en los últimos 5 años
Fuente: (Portillo, 2017)

3.1.7 ECONOMÍA

Las principales actividades económicas de la zona, en el pasado estaban relacionadas con las actividades mineras donde su exportación era de relevancia para el departamento y el país. Sin embargo, en la actualidad los beneficios económicos generados en la zona son algunas actividades agrícolas, siendo una zona muy abandonada, aun se sigue explotando algunos minerales remanentes con extracción muy artesanal de alto impacto ambiental (Miranda, 2010).

3.1.8 RECURSOS HÍDRICOS.

La cuenca de Milluni es la fuente de abastecimiento de agua potable más antigua de la ciudad de La Paz. La planta de Achachicala está en operación desde el año 1935, fue ampliada y remodelada a una capacidad de 100 l/s mediante obras ejecutadas en 1971 y en 1979 se incrementó su capacidad de 40 L/s a 1000 L/s. El abastecimiento de agua cruda de la planta de Achachicala de la ciudad de La Paz, se realiza a través del embalse de Milluni y representa el 80 % total a procesar. (Miranda, 2010).

3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS LAGUNAS DE LA CUENCA MILLUNI

La cuenca se conforma por cuatro lagunas ubicadas en forma de cadena y una laguna más alejada como se puede ver en la siguiente figura 6.



Figura 6 Ubicación de las lagunas en Milluni
Fuente Google Earth

3.2.1 LAGUNA PATA KHOTA

Se encuentra a 4.665,00 metros sobre el nivel del mar, en las coordenadas 16°17'53"S y 68°08'00"O, presenta una forma circular, con una superficie de 17,7 hectáreas y una profundidad máxima de 11 metros. Sus principales fuentes de agua provienen del glaciar Huayna Potosí situado al noreste. El agua de la laguna es cristalina y tiene un pH dentro de la neutralidad, no está afectada por la contaminación, su temperatura fluctúa entre 12,6 y 3.2 °C.



Figura 7 Laguna Pata Khota
Fuente Google Earth

3.2.2 LAGUNA JANKHO KHOTA

Se encuentra debajo de la laguna Pata Khota a una altitud de 4.573,00 msnm, en las coordenadas 16°18'42''S y 68°08'48''O, tiene una forma alargada, con una superficie de 56,7 hectáreas y profundidad máxima de 9 m. Las fuentes de agua de esta laguna son variables, los cursos de agua que la alimentan varían frecuentemente según la estación del año y las condiciones climáticas, recibe afluentes de la laguna Pata Khota y presenta una similar temperatura, el pH varía entre 7,4 y 6,6.

Esta laguna se encuentra parcialmente contaminada debido a un afluente de mina que desemboca en la parte sur donde existe un canal lateral denominado "by pass", que fue construido por la ex-empresa SAMAPA, con el objeto de transportar agua sin contaminación hacia la salida del sistema de Milluni donde llega a mezclarse con las aguas de la laguna Milluni Grande.



Figura 8 Laguna Jankho Khota
Fuente: Google Earth

3.2.3 MILLUNI CHICO

Se encuentra debajo de la laguna Jankho Khota a una altitud de 4.558,00 msnm, en las coordenadas 16°20'34"S y 68°09'41"O, tiene una forma circular, con una superficie mayor a 2,69 hectáreas, acumula una enorme cantidad de desechos de la mina Milluni, convirtiéndose en un sedimentador artificial, con una baja capacidad de embalse de agua. Entre los sedimentos se encuentran minerales como: casiterita, siderita, pirita, blenda, cuarzo, arsenopirita, marcasita, pyrrotita, galena, wolframita, etanita, hematina, apatita, calcopirita, esfalerita, debido a esta contaminación existen drenajes ácidos con un pH entre 2,8 a 2,4. Sus principales fuentes de agua son las lagunas Jankho Khota y Ventanani; en épocas de lluvia se encuentra totalmente cubierta de agua formando una pequeña laguna, en épocas secas deja de ser laguna para constituirse en un desecho de colas de desmonte.



Figura 9 laguna Milluni Chico, se aprecia la contaminación alrededor.
Fuente Google Earth



Figura 10 Laguna Milluni Chico
Fuente Propia

3.2.4 MILLUNI GRANDE

Se encuentra a la salida del valle de Milluni a una altitud de 4.542,5 msnm, en las coordenadas 16°21'32 S y 68°10'02 O, con una superficie de 143,86 hectáreas y una profundidad máxima de 8,6 m. La laguna recibe los desechos sedimentarios de la laguna Milluni chico, sus otras fuentes de agua provienen de la ribera izquierda del valle, los cursos de agua se encuentran en contacto con muchas actividades mineras pequeñas que explotan artesanalmente la

casiterita, esta laguna se alimenta por un curso de agua permanente que nace en la laguna Churuimani, las otras fuentes de agua permanente son de origen subterráneo. El pH del agua oscila entre 3 y 2,7 y su temperatura entre 10,2 y 4,9 °C, el agua es de color rojo-anaranjado. Por la parte norte acumula desechos provenientes de la mina Milluni.



Figura 11 Laguna Milluni Grande
Fuente Google Earth

3.2.5 LAGUNA VENTANANI

Se encuentra a 4.768,00 msnm, es una pequeña laguna de forma circular, con una superficie menor a 17 hectáreas, con una profundidad mayor a 17 m, las fuentes de agua que alimentan esta laguna provienen del glaciar Chaquini. A diferencia de las lagunas Pata Khota y Jankho Khota, esta laguna no presenta vegetación, tiene un pH estable durante todo el año de 4,9, no presenta contaminación por la actividad minera. Su temperatura fluctúa entre 13 y 10,7 °C.



Figura 12 Laguna Ventanani
Fuente: Google Earth

3.3 DIAGNÓSTICO DE CUERPOS DE AGUA QUE FORMAN LA CUENCA MILLUNI

En la cuenca Milluni, las concentraciones altas de los metales pesados en el agua exceden los valores normales para el consumo humano de acuerdo al Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica RMCH anexo A-1. En las lagunas Milluni chico y grande existen condiciones ácidas resultado de la oxidación de sulfuros de metales pesados, se puede observar en orden de concentración los siguientes metales $Cd > Zn > As > Cu > Ni > Pb > Sn$, las condiciones hidrológicas tiene una alta influencia en el comportamiento de estos metales pesados, sobre la influencia de esta contaminación minera, revelaron una importante alteración de la biota y la calidad del agua en la región.

En la tabla 6 se muestra parámetros fisicoquímicos obtenidos de distintos estudios de aguas de Milluni (bocamina) donde debido a la alta carga metálica de DAM vertido directamente sobre cuerpos superficiales de agua con condiciones de pH ácido, se evidencia que estos parámetros sobrepasan la normativa ambiental.

Tabla 6 análisis químico de aguas de la cuenca de Milluni

Parámetro	Unidades	MRM1	MRM2	MEM3	MRM4	MRM5	MRM6	MRM7	MRM8	MRM9
Temperatura	°C	7,1	10,3	8,6	6,2	10,2	10	12	11,7	11,9
pH		7,52	2,12	7,33	2,8	2,49	2,56	7,3	2,71	6,45
Color Verdadero	UCV	2	196	11	32	114	142	45	83	14
Conductividad	mS/cm	39,7	6500	82	1540	3130	2650	115,5	1531	133,8
Solidos Disueltos	mg/L	29	5576	78	1586	4316	2217	85	1388	93
Sulfatos	mg/L	4,3	4257,1	23,2	577,9	2475,7	2390,9	38,2	819,4	50,3
Ca	mg/L	6	23,4	1,8	9,8	1	5,7	10	8,8	11,3
Cd	mg/L	0,006	0,526	0,005	0,598	0,207	0,314	0,005	0,118	0,007
Cu	mg/L	<0,003	1,28	0,01	3,37	3,86	1,34	0,01	0,51	0,02
Fe	mg/L	0,262	428,6	1,23	74,6	389,8	311,2	121,2	71,35	2,29
Mn	mg/L	0,014	47,2	0,144	13,7	24	40,9	0,3	12,3	0,7
Mg	mg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Ni	mg/L	<0,01	0,574	0,014	0,194	0,296	0,471	0,022	0,162	0,017
Pb	mg/L	0,02	0,3	0,01	0,15	0,13	0,11	0,02	0,04	0,03
Zn	mg/L	0,157	6,76	1,03	6,86	5,27	6,73	1,01	5,84	1,59

MRM1 = Ingreso Janko Khota; MRM2 = Salida boca mina nivel -36; MRM3 = Ingreso canal by pass Jankho Khota, MRM4 = Salida boca mina entrada principal; MRM5 = Salida canal by pass nivel -36; MRM6 = Salida vertedero Milluni Chico; MRM7 = Salida canal by pass Jankho Khota; MRM8 = Salida represa Milluni Grande; MRM9 = Salida canal COBEE: Mezclas Milluni y Jankho Khota.

Fuente (Miranda, 2010)

3.4 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo del proyecto y a base de la información recopilada acerca del proceso de bioadsorción de metales pesados por medio de la levadura de cerveza, se optó por usar la levadura como biomasa muerta para la adsorción de los metales presentes en la solución DAM de Milluni. Una vez determinado el biomaterial de adsorción que se usó, se prosiguió con realizar la caracterización de la levadura de cerveza, con el objetivo de conocer sus propiedades fisicoquímicas y comprender cómo sería el mecanismo de adsorción en el proceso. Se realizó la caracterización del DAM de Milluni, para conocer el grado de contaminación por las actividades mineras, como también conocer las condiciones de la muestra para observar su influencia en el proceso de bioadsorción una vez en contacto con la levadura acondicionada. Ya conocida las propiedades químicas y fisicoquímicas de la biomasa y el DAM de Milluni, se procedió con el análisis de la curva cinética de adsorción, análisis de la curva isotérmica de adsorción y el diseño experimental. El análisis de adsorción se realizó en un sistema tipo batch, por lo cual facilitó el análisis de la curva cinética, y las curvas de equilibrio, las variables dependientes del sistema y para el análisis del diseño experimental fueron: la concentración de biomasa y la agitación, de acuerdo a estos parámetros se observó los resultados sobre la variable independiente que es la concentración residual del metal en la solución.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA.

La levadura de cerveza se caracterizó por los métodos estandarizados de la National Renewable Energy Laboratory – US (NREL), donde se han utilizado distintos rangos de tamaño de partícula y humedades específicas. Los métodos de NREL (ver. Tabla 4.1) son adecuados para una variedad de materiales derivados de la biomasa. Cabe mencionar que dicha biomasa, la muestra fue tomada en el mes de julio de 2018, tomando en cuenta que es una biomasa de tercera generación. La materia prima se sometió a diversos análisis cuantitativos de acuerdo a metodologías estandarizadas de la NREL para conocer su composición, los métodos son los se presentan en la Tabla 7:

Tabla 7 Metodologías para caracterizar la levadura

Análisis	Especificación	Según
Preparación de muestras	Preparation of simples for compositional analysis	Metodo de NREL/TP-510-42620
Extractivos	Determination of extractives in biomass	Metodo NREL/TP-510-42619
Lignina soluble e insoluble	Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass – laboratory analytical procedure (LAP)	Metodo NREL/TP-510-42618
Cenizas	Determination of ash in biomass – laboratory analytical procedure (LAP)	Metodo NREL/TP-510-42622
Carbohidratos	Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass – laboratory analytical procedure (LAP)	Metodo NREL/TP-510-42618
Humedad	Ash determination	Balanza de humedad kg agua/kg biomasa Moisture analyzer

Fuente propia

3.5.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA LEVADURA.

El lugar donde se tomó la muestra del residuo cervecero de levadura fue la empresa “Cervecería Boliviana Nacional”, la muestra se obtuvo en solución líquida como se puede apreciar en la imagen. La misma que se conservó a una temperatura de 4 ° C para su posterior utilización.



Figura 13 Levadura de Cerveza como Residuo Cervecero
Fuente propia

El acondicionamiento de la levadura para su posterior uso, se realizó mediante la norma NREL/TP-510-42620 (Hames, 2008), como se observa en la imagen la levadura fue almacenada en frascos shot a una temperatura de 4 ° C. La muestra al contener CO₂ se procedió a autoclavar a una temperatura de 95 ° C durante un tiempo de 15 min.



Figura 14 Preparación de la biomasa
Fuente propia

Una vez removido el CO₂ de la muestra se procedió a colocar la levadura en cajas Petri para su posterior secado a una temperatura de 45 ° C y en un tiempo de 48 h.



Figura 15 Residuo de levadura de cerveza tratada
Fuente propia

Una vez transcurrido el tiempo de 48 h, se colocó la muestra en un desecador para la eliminación de humedad, se registró el peso de la muestra tal como lo indica la norma, luego nuevamente se colocó la muestra en un horno secador a una temperatura de 45° C en un lapso de tiempo de 4 h, luego nuevamente se puso la muestra en el desecador para luego pesar la muestra, si el peso de la muestra variaba con el peso anterior, nuevamente se colocaría la muestra al horno secador por el lapso de una hora, hasta que el peso de la muestra no varié de manera significativa, tal como lo indica la norma NREL/TP-510-42620.

Con el peso de la biomasa constante, se procedió a la molienda de la muestra y su posterior tamizado hasta alcanzar el tamaño de partícula de 12 mm.



Figura 16 Residuo de Levadura de cerveza tratada 2
Fuente propia

extracción se debe realizar en un tiempo de 8 h, la temperatura se debe regularizar a medida que el proceso tenga entre 4 a 5 ciclos en una hora.



Figura 18 Proceso de Extracción
Fuente propia

Una vez terminada las 8 h de extracción con agua desionizada, se realiza la extracción con etanol a un volumen de 190 mL, en un tiempo de 6 h, y de la misma manera se regula la temperatura de la extracción para que el proceso dure entre 4 a 5 ciclos en una hora.

Una vez terminadas ambas extracciones se procede a quitar el cartucho del interior del equipo Soxhlet y se lo lleva a secar por un tiempo de 12 h, una vez terminado el tiempo se coloca la muestra en el desecador para luego pesar la muestra.



Figura 19 Peso del cartucho después del proceso de extracción
Fuente propia

3.5.3 LIGNINAS INSOLUBLES.

Para la determinación de ligninas solubles e insolubles se utilizó el método de la norma NREL/TP-510-42618 (A. Sluiter B. H., 2012), para el cual su procedimiento es:

- Una vez concluido el proceso de extractivos, se determina la humedad de la muestra resultante, ya que para la determinación de ligninas la muestra no debe superar una humedad de 25 %.
- La cantidad usada de muestra es 300 ± 10 mg, la cual en este caso se colocó en el interior de tubos de ensayo de un material resistente, al cual se le añadió ácido sulfúrico en una cantidad de $3 \pm 0,01$ mL al 72 % p/p, con una varilla de vidrio se homogenizó la mezcla, la muestra se colocó en baño María a 30° C por el tiempo de 60 min, por el cual cada 5 min se agitaba nuevamente la muestra, sin retirarlo del baño maría, para que la hidrólisis sea constante y uniforme.
- Una vez concluido la hidrólisis en el lapso de tiempo de 60 min, se retiran los tubos de ensayo y cada muestra se lo diluye en otro frasco de material resistente, con agua desionizada con un volumen de 84 mL, luego se procede a autoclavar las muestras a una temperatura de 121° C en el tiempo de una hora.



Figura 20 Hidrolisis de la muestra y autoclave
Fuente propia

Para la determinación de lignina insoluble en ácidos, se filtró el líquido auto clavado mediante un filtro de cerámica, la lignina insoluble vendría a ser el sólido retenido en el filtro y por diferencia de pesos se obtiene se obtiene la cantidad de lignina insoluble en la muestra.



Figura 21 Filtración de la muestra y peso del filtro de cerámica
Fuente propia

3.5.4 LIGNINAS SOLUBLES

Una vez terminado la determinación de ligninas insolubles, el líquido residual de la filtración se usó para la determinación de ligninas solubles mediante el método de la norma NREL/TP-5510-42618 (A. Sluiter B. H., 2012).

El procedimiento es el siguiente: de ese líquido residual se toma 20 mL en un frasco al cual se le agrega carbonato de calcio hasta que el pH resultante sea de 5 a 6. Una vez neutralizado el líquido se lo centrifuga y se filtra para su lectura en el espectrofotómetro UV.



Figura 22 Neutralización de la muestra y lectura en espectrofotómetro UV
Fuente propia

3.5.5 CARBOHIDRATOS SOLUBLES

Para el análisis de carbohidratos solubles, la muestra centrifugada paso por un filtro de 0,2 μm de permeabilidad, para luego ser cuantificado mediante el equipo HPLC, para la determinación de carbohidratos estructurales.



Figura 23 Filtración de las muestras y lectura en HPLC
Fuente Propia

3.5.6 PROTEÍNAS

El método por el cual se determinó el nitrógeno total en la levadura de cerveza como residuo cervecero es el método Kjeldahl, el procedimiento a seguir es el siguiente: pesar 0,1 g de la muestra en un matraz Kjeldahl y agregar 1 gramo de catalizador, (0,6 g de Sulfato de cobre CuSO_4 20 g de sulfato de potasio y 0,2 g de piedra pómez), luego añadir 2,5 mL de ácido sulfúrico, digerir a 400°C durante un tiempo de 2 h, hasta que vire a verde titular con ácido sulfúrico 0,3 N, añadir 5 mL de agua destilada y homogenizar, agregar 2 mL de tiosulfato de sodio y 10 mL de hidróxido de sodio (45%), destilar el contenido y colocar en un matraz Erlenmeyer con 10 mL de ácido bórico al 4% y 3 gotas de tashiro durante 3 a 5 minutos y dejar enfriar a temperatura ambiente.

Debido a que el laboratorio de IIDEPROQ no cuenta con los equipos para determinar el nitrógeno total en muestras, se tomó los servicios del Laboratorio de Calidad Ambiental (UMSA) para la determinación del parámetro en investigación (**ver Anexo B**).

3.6 SELECCIÓN DE LA MUESTRA

Para la selección de la muestra y el tipo de muestreo es necesario definir la población de donde se tomará la muestra para cumplir con la hipótesis planteada. El presente proyecto tiene como unidad de muestreo y análisis la contaminación de cuerpos de agua por las distintas actividades mineras por concentraciones elevadas de metales pesados. Para ser más específicos se considerará el estudio de 3 metales pesados que son el Fe, Cu y Zn.

La elección de estos 3 metales pesados es debido al alcance que se tiene para analizar en el laboratorio de IIDEPROQ y IIFB, ya que no se cuenta con las suficientes lámparas para la lectura en el espectrofotómetro de adsorción atómica.

Ya definida la unidad de muestreo/análisis que es la contaminación de cuerpos de agua/concentración de Fe, Cu y Zn. Es necesario definir la población de donde se tomará la muestra y la época o tiempo. Por lo cual el lugar que se escogió para tomar la muestra es el complejo minero en etapa de abandono de Milluni, por lo cual la población de donde se tomó la muestra es el Drenaje Ácido de Mina (DAM) del lugar.

Como ya se mencionó anteriormente y de acuerdo a distintos estudios realizados en el complejo minero de Milluni, estos drenajes se caracterizan por contener una variedad de metales pesados los cuales son totalmente perjudiciales para la salud de la población como su entorno ambiental afectando la cadena trófica, ya se mencionó el por qué se escogió al Fe, Cu y Zn como estudio de la muestra y es debido a los límites del alcance para realizar el correspondiente estudio, además que el Fe es el que se encuentra en mayor cantidad. Pero es necesario recalcar que en este DAM se encuentran otros metales pesados de igual o mayor incidencia en cuanto su capacidad de deteriorar la salud de la población, un ejemplo claro es el manganeso Mn, el cual al igual que otros metales pesados en el DAM de Milluni no fueron considerados debido a los límites ya mencionados para realizar lecturas en el espectrofotómetro de adsorción atómica.

Es necesario determinar la época en la que se tomara la muestra, de acuerdo a (Gerardo, 2015) en la siguiente tabla se muestra resultados del DAM de Milluni para época seca como época húmeda, en la Tabla 8 se presenta los resultados del análisis de Fe, Cu y Zn:

Tabla 8 Caracterización del DAM en época seca y húmeda

Elemento	DAM (época húmeda) mg/L	DAM (época seca) mg/L
Fe	296,63	576,1
Cu	2,54	0,852
Zn	190,88	154,2

Fuente: (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015)

Como se observa la concentración de metales pesados varía de acuerdo a época y considerando los estudios del mismo artículo científico, la toma de muestras se dificulta en época húmeda debido a que constantemente existe variación en cuanto a resultados de un día a otro. Por lo cual tomando en cuenta estas consideraciones para la toma de muestra del presente proyecto del complejo minero se realizó en época seca, en invierno.

La siguiente imagen describe el tipo de muestreo que se determinó para la toma de muestra de la población del DAM de Milluni:

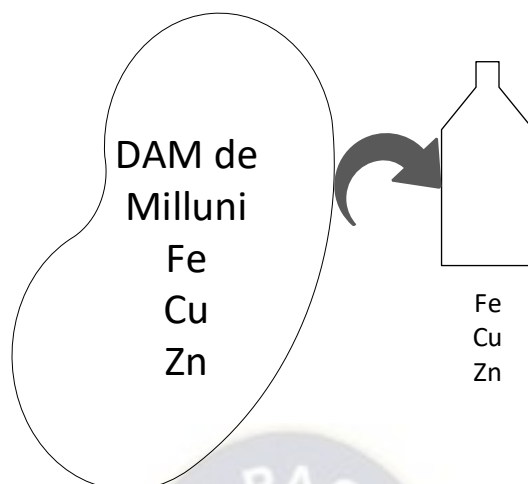


Figura 24 Toma de muestra de la mina Milluni
Fuente: propia

Acorde con la figura 24 la población es el DAM de Milluni, por lo cual en el momento de tomar la muestra se espera que las características fisicoquímicas se mantengan tal cual es en la población del DAM de Milluni, por lo cual corresponde a un tipo de muestreo probabilístico (Sampieri, 2014), ya que todas las variables y componentes de la población del DAM de Milluni tienen la capacidad de ser escogidos, pero para nuestro interés es que se mantengan sus características.

Resumiendo, el presente proyecto de grado realizó las tomas de muestra para estudiar las aguas contaminadas por las actividades mineras debido a elevadas concentraciones de Fe, Cu y Zn en el complejo minero de Milluni en época seca (invierno) mediante un muestreo probabilístico.

3.7 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL DAM

La caracterización del DAM de Milluni se realizó en dos partes: la primera en in situ, la segunda en laboratorio. Los parámetros medidos in situ son pH, conductividad y temperatura. Los parámetros medidos en laboratorio son DQO y metales pesados: Fe, Cu y Zn. La toma de muestras de la bocamina de Milluni se realizó siguiendo el protocolo de (E.W. Rice, 2017)(ver Anexo D). Las muestras fueron tomadas en el complejo minero de Milluni en la época de junio de 2019 en la estación de invierno, ya que en estas épocas no existe una variación significativa a comparación con la referencia bibliográfica de la concentración de metales pesados en los cuerpos de agua respectivos (figura 25).



Figura 25 Bocamina de Milluni
Fuente propia

La ubicación de la toma de muestras se realizó en la bocamina de ubicación $16^{\circ} 19' 9,36''$ Sur y $68^{\circ} 09' 53,64''$ Oeste, tal como se muestra en la figura 26, donde se puede apreciar que la bocamina se encuentra cerca de la laguna Jankho Khota:



Figura 26 ubicación del punto de la toma de muestra.
Fuente (Google Earth)

3.7.1 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS PH, CONDUCTIVIDAD Y TEMPERATURA.

Las mediciones que se realizaron in situ se determinaron utilizando un equipo multiparamétrico portátil PSCTestr35 determinando a los valores a la salida de la bocamina.

3.7.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)

La determinación de la DQO en el DAM de Milluni, se realizó mediante la norma boliviana NB 64009 (ver Anexo C), para el cual el procedimiento es el siguiente, contar con material de vidrio limpio y seco, la prueba se realiza por triplicado, se toma 1 mL de la muestra y se lo afora en un matraz aforado de 10 mL, una vez diluido se toma una alícuota de 2,5 mL se añade 3,5 mL de Sulfato de Plata AgSO_4 y también 1,5 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ luego se lleva a digerir por el tiempo de 2 horas y para concluir se titula con solución FAS. Conociendo que la DQO nos muestra la cantidad de oxígeno que existe en el medio para oxidarse, nos da una idea de cómo son las reacciones de Drenaje Ácido de Mina en el lugar, y esta es la razón por la cual se descartó analizar la DBO.

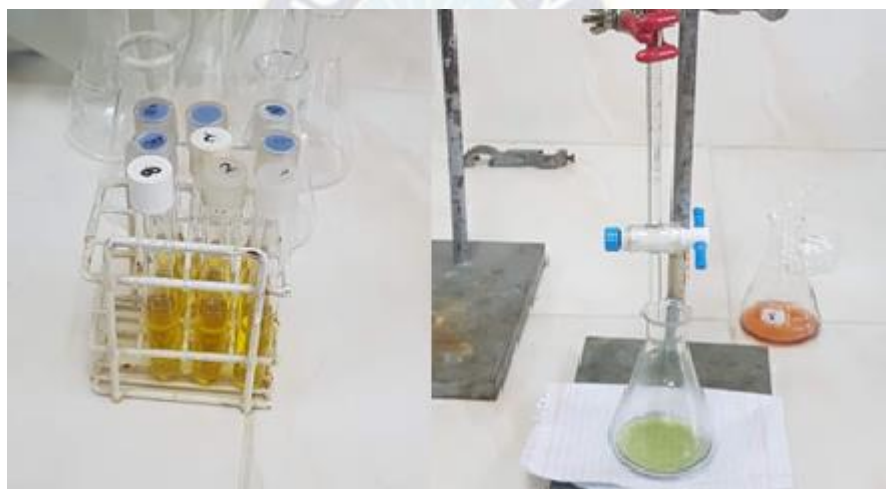


Figura 27 Preparación de la muestra para la digestión y también la titulación
Fuente propia

3.7.3 METALES PESADOS FE, CU, Y ZN

De acuerdo al punto 3.6 “Selección de Muestra”, para el análisis del DAM de Milluni se consideró el estudio de 3 cationes los cuales son Fe, Cu y Zn, debido a la disponibilidad de las lámparas para la lectura en el espectrofotómetro de adsorción atómica en el laboratorio de IIFB. La no consideración de otros cationes presentes en el DAM de Milluni es debido a esta situación, no se niega la presencia del Mn en el DAM, ya que este mismo es perjudicial para la salud humana debido a su toxicidad (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015), pero el no tener los medios con que realizar las lecturas correspondientes se descartó el estudio del mismo, pero a su vez se recalca más la presencia del Fe, ya que este se encuentra en mayor cantidad en la muestra (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015).

La determinación de metales pesados en la muestra (DAM, Milluni) se realizó mediante los servicios prestados del Laboratorio de Calidad Ambiental (ver Anexo E). De la misma manera se determinó la concentración de los metales pesados a estudio en el laboratorio del Instituto de Investigaciones Fármaco Bioquímicas (IIFB). El procedimiento para el análisis de metales pesados es el siguiente. Primero es necesario contar con el material de vidrio limpio, por lo cual todo material de vidrio a utilizarse se lo lava con detergente, se lo enjuaga totalmente y luego se lo deja reposando en una solución de ácido nítrico HNO_3 al 1 % en un tiempo de 24 h, luego se lo enjuaga dos veces con agua destilada y finalmente con agua desionizada, y se lo deja secando al ambiente.

Una vez contando con el material de vidrio para la determinación de metales pesados, se prosigue con la preparación de la muestra. Para una mejor lectura del equipo de espectrofotometría de adsorción atómica con muestras con concentraciones altas como el DAM de Milluni, un paso importante para evitar errores es el diluir las muestras preparadas en concentraciones de: 1:50 y 1:100 para apreciar su lectura.

Las muestras para la lectura se preparan añadiendo la cantidad necesaria de la muestra, ácido nítrico y agua desionizada de acuerdo a la norma (E.W. Rice, 2017)(ver Anexo D).



Figura 28 Equipo de espectrofotometría de adsorción atómica
Fuente propia

3.8 DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

La determinación de la curva cinética de adsorción, se realizó mediante los estudios previos de (Jianlong C. C., 2010). Teniendo en cuenta el sistema batch para el análisis de bioadsorción, es necesario aclarar que las unidades de los resultados del espectrofotómetro de adsorción atómica son mg/L, y de acuerdo con la referencia bibliográfica de base (Can Chen, 2007), para realizar un mejor análisis, se trabajará con la variable “q”, que es la cantidad de metal adsorbido por el peso de la biomasa, como se muestra a continuación.

Ecuación 1

$$q(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

Donde t es el tiempo de contacto; Co es la concentración inicial del ion a tiempo cero; Ct es la concentración residual del metal a tiempo t; V es el volumen de la solución; W es el peso de la levadura.

La eficiencia de adsorción se determinó utilizando la siguiente ecuación:

Ecuación 2

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Para analizar la adsorción de metales pesados mediante el uso de residuo de levadura de cerveza, se usará la ecuación de primer orden y también de segundo orden. La ecuación de primer orden en la forma de:

Ecuación 3

$$\frac{d q_t}{d t} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde “qe” es la cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio; “k₁” es la constante de cinética de primer orden.

Ecuación 4

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Para la curva cinética de segundo orden se utilizó la siguiente ecuación:

Ecuación 5

$$\frac{d q_t}{d t} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Donde “k₂” es la constante cinética de adsorción de segundo orden.

Ecuación 6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 7

$$v_2 = k_2 q_e^2$$

3.8.1 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA EN SOLUCIONES SINTÉTICAS.

El primer paso a seguir es el de contar con el material necesario para simular un reactor Batch, para lo cual se usó: vasos de precipitados de 100 mL, un agitador magnético, matraces aforados de 100 y 250 mL, vidrio reloj, varilla de vidrio, espátula, gradillas, tubos de vidrio, 1 probeta, 1 gradilla, Ependorfs, en cuanto equipos: un micro centrifugador, pipetas graduadas, 1 espectrofotómetro de adsorción atómica. Una vez contando con todos los materiales, es necesario que el material de vidrio se encuentre limpio y seco, por lo cual todo material de vidrio se lavó con detergente, se lo enjuago con agua de grifo, luego se lo dejo reposando en agua con ácido nítrico al 1% en un lapso de tiempo de 24 h, luego se enjuago 2 veces con agua destilada y al final con agua desionizada, y se dejó secando al ambiente.



Figura 29 Preparación de material de vidrio para pruebas de cinética
Fuente propia

Contando con el material de vidrio, se procedió a preparar las soluciones sintéticas de metales pesados para Fe, Cu y Zn para lo cual se usó reactivos con grado PA para evitar un error de mayor tamaño. Para la preparación de estas muestras se usó Sulfato Ferroso heptahidratado, Sulfato de cobre pentahidratado, sulfato de zinc heptahidratado con una concentración de 1mmol/litro diluido con agua desionizada (Wang C. C., 2010). El siguiente paso fue el de preparar la cantidad de biomasa a utilizarse, según bibliografía la concentración de biomasa

es 2 g/L (Jianlong C. C., 2010). Luego de poner en contacto las soluciones sintéticas con la biomasa, se tomaron alícuotas en determinados tiempos, 0, 3 min, 6 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 24 h, y estas alícuotas se prepararon para el análisis en espectrofotómetro de adsorción atómica.



Figura 30 Determinación de la curva cinética
Fuente propia

Debido a que el catión hierro presenta inestabilidad en la solución y presenta precipitados cuando se encuentra fuera del rango apropiado, las alícuotas tomadas fueron preparadas para la lectura de espectrofotómetro de adsorción atómica, previamente centrifugada, de acuerdo a los siguientes volúmenes:

Para muestras de Hierro y Cobre:

$$V_{1:20} = 150 \mu L_{Muestra} + 46,15 \mu L_{HNO_3} + 2804 \mu L_{H_2O}$$

Para muestras con el catión de Zinc:

$$V_{1:20} = 150 \mu L_{Muestra} + 81,3 \mu L_{HCl} + 2769 \mu L_{H_2O}$$

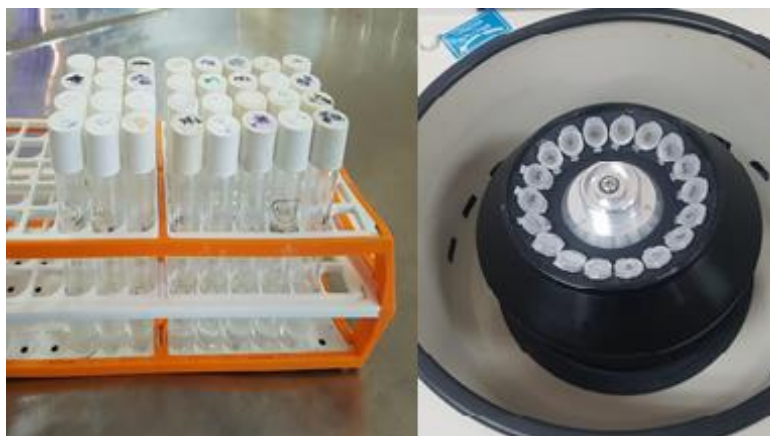


Figura 31 Centrifugación de la muestra y preparación para análisis
Fuente propia

3.8.2 DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA PARA UN DAM SINTÉTICO

Es el mismo procedimiento que para las soluciones sintéticas, la diferencia radica en que se preparó una solución que contenía los cationes de Hierro, Cobre y Zinc en concentraciones iguales a la caracterización del DAM de Milluni. De la misma manera se utilizó reactivos de grado PA, se los aforo en un matraz aforado de 250 mL con agua desionizada, para luego determinar su curva cinética de adsorción. La concentración de la levadura es la misma a base de la información de 2 g/L, y se tomó alícuotas en estos tiempos: 0, 3 min, 6 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 24 h. Cada alícuota se centrifugo a 100 rpm por 10 min, de la misma manera que con el análisis de soluciones sintéticas, se preparó las muestras para el análisis con el espectrofotómetro de adsorción atómica con sus respectivos volúmenes (Jianlong C. C., 2010).



Figura 32 Determinación de la curva cinética en un DAM sintético
Fuente propia

3.9 CURVA DE EQUILIBRIO

La información base para el análisis de las curvas isotérmicas de equilibrio del proceso de bioadsorción, es de acuerdo al artículo científico “Biosorption of heavy metals” (Jianlong C. C., 2010). Para la determinación de las curvas de equilibrio de adsorción, se usó los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, cuyas ecuaciones son las siguientes respectivamente:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{MAX}} + \frac{1}{(q_{MAX}b)C_e}$$

Langmuir

Ecuación 8

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Freundlich

Ecuación 9

Donde “ q_{max} ” es la máxima adsorción correspondiente a la levadura, C_e es la concentración en equilibrio, b es la constante de equilibrio relacionado con la energía de adsorción, “ K_f ” y n son constantes de relacionadas con la capacidad de adsorción e intensidad del sorbente respectivamente.

Como se indica en el artículo científico “Biosorption of heavy metals”, el procedimiento el cual se siguió es el siguiente: tener el material de vidrio listo y limpio para emplearse en el procedimiento, preparar soluciones sintéticas para cada catión, hierro, cobre y zinc, con concentraciones de 8, 6, 4, 3, 2, 1,6, 1, 0,6 mmol/L, preparar la concentración de biomasa de levadura el cual será 2 g/L. El tiempo de contacto es de 3 h de acuerdo con referencia bibliográfica, debido a que se alcanza el equilibrio en dicho tiempo. Se toma muestras alícuotas para ser analizadas en el espectrofotómetro de adsorción atómica con los respectivos volúmenes mencionados en el análisis de la curva cinética.



Figura 33 Determinación de la curva de equilibrio
Fuente propia



Figura 34 Preparación de muestras para lectura de metales pesados
Fuente propia

3.10 BALANCE MÁSSICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN Y DISEÑO DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE DE ADSORCIÓN

El balance mássico se realiza a partir de los resultados obtenidos en el análisis de la curva de equilibrio para el Fe, Cu y Zn, tomando en cuenta el mejor ajuste de curva para el proceso ya sea la curva de Langmuir o la curva de Freundlich. Para este análisis se considerará el balance mássico para una etapa como se muestra en la Figura 35:

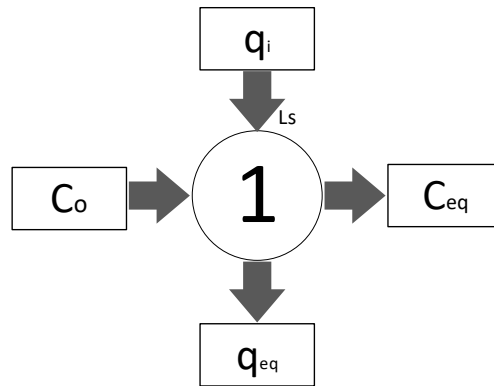


Figura 35 Balance másico para una etapa
Fuente propia

Para el balance masico se igualo la cantidad de ion removido del efluente líquido a la cantidad adsorbida por la levadura para cada caso:

Ecuación 10

$$V(C_o - C_{eq}) = m(q_{eq} - q_o)$$

Donde q_o es igual a cero debido que al inicio no se remueve el metal a estudio por la biomasa, la ecuación resultante es:

Ecuación 11

$$V(C_o - C_{eq}) = m q_{eq}$$

Para lo cual esta ecuación se combinará con la curva de equilibrio que mejor se ajusta al proceso de bioadsorción, con el objetivo de determinar la relación entre volumen y cantidad de biomasa utilizada (m/V), lo cual nos ayudará a diseñar el tanque agitado a velocidad variable, y datos mediante el cual se podrá realizar el dimensionamiento correspondiente.

Para el dimensionamiento o escalamiento del diseño del biorreactor se considerará el trabajo y análisis realizado en laboratorio, por lo cual para cada análisis se utilizó un vaso de precipitados de 100,00 mL para simular un reactor tipo batch o por lotes, tomando un volumen de 50,00 mL de solución con una agitación de 150 rpm. Estos datos serán de importancia para el escalamiento del diseño para calcular la relación H/D para determinar las dimensiones del reactor como también la agitación a una escala mayor.

3.11 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para lograr un porcentaje alto de remoción de metales pesados es necesario comprender que existen variables que tienen la capacidad de cambiar los resultados previstos en el proceso, ya sea para mejorar y obtener un mayor porcentaje de remoción, como también afectar de manera negativa al proceso.

Ya se cuenta con estudios realizados el análisis de distintas variables que pueden llegar a afectar el proceso de bioadsorción, entre ellas tenemos: el pH, la agitación, la temperatura, la concentración de biomasa, la concentración inicial de la solución, la variedad de cationes en una misma solución, entre otros. Cada una de estas variables tiene una incidencia en el proceso ya que variando una de ellas se obtienen resultados distintos (Jianlong C. C., 2010).

Ya teniendo definido la muestra y sus parámetros que se tomaran en cuenta para el proceso de bioadsorción, en esta parte se definirá las variables dependientes y las variables independientes en el proceso.

El resultado que se quiere alcanzar mediante el estudio de la levadura como biomasa es para reducir la concentración de metales pesados en el medio que los contiene, por tanto, la variable dependiente para el diseño experimental es la capacidad de adsorción “q” para el Fe, Cu y Zn, ya que mediante estos resultados se observa como las variables independientes llegan a afectar el resultado final.

Como ya se mencionó existen una variedad de variables que tienen la capacidad de afectar al resultado final del proceso de bioadsorción, para esto solo se tomara 2 variables para el estudio del diseño experimental. Las variables independientes son la concentración de biomasa y la agitación.

El criterio por el cual se tomó estas variables (concentración de biomasa, agitación) es para conocer su influencia en el proceso de bioadsorción y ver qué cambios ocurrirían al modificar los mismos, ya que en el análisis de la curva cinética de adsorción y la curva de equilibrio estas variables son constantes, por tal razón en el diseño experimental se realizará para analizar las mismas.

El por qué no se tomó en cuenta otras variables como el pH, la temperatura, etc., es debido a que ya se cuenta con estudios realizados en los cuales se muestra su influencia en el proceso de bioadsorción, y existen pocos estudios en los cuales se analiza la concentración de biomasa y la agitación (Jianlong C. C., 2010).

El diseño experimental está planteado con 2 factores y 2 niveles 2^2 , con dos puntos al centro para evaluar la capacidad de adsorción del Fe, Cu y Zn en contacto con la levadura de cerveza como residuo cervecero. En cuanto a los 2 niveles para el diseño experimental para la biomasa se consideró la concentración de 2 g/L y 8 g/L, mientras que para la agitación se consideró para 100 rpm y 200 rpm. A continuación, se muestra el diagrama de Yates tomando en cuenta las variables independientes en sus distintos niveles:

Tabla 9 Tabla de variables independientes

A Concentración biomasa g/L	B Agitación RPM	A	B
2	100	-1	-1
8	100	1	-1
2	200	-1	1
8	200	1	1
5	150	0	0
5	150	0	0

Fuente propia

Conociendo los niveles altos y bajos para el diseño experimental se procedió continuar con las pruebas por duplicado, el material de vidrio que se uso fue lavado y secado de la misma manera que en los otros procesos, para la agitación se usó el equipo Shaker para regular la agitación y mantener la temperatura constante de 18 °C y emular lo que sería un proceso en un reactor tipo batch, para lo cual los volúmenes que se emplearon son de acuerdo a referencia bibliográfica, considerando la concentración de la biomasa como base empleada (Can Chen, 2007).

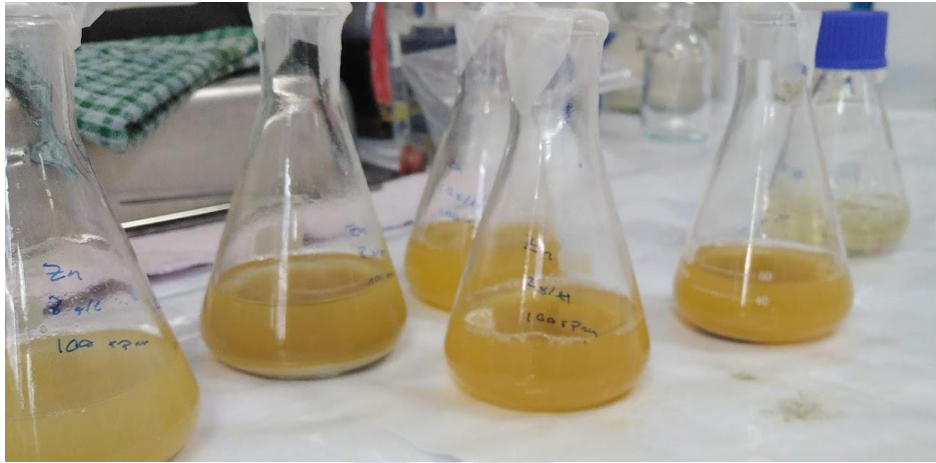


Figura 36 Resultados del Diseño Experimental
Fuente propia



4 CAPÍTULO 4 “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

En este capítulo se detallan los resultados de la caracterización de la levadura como material de biosorción, la caracterización fisicoquímica del DAM, la determinación del orden de adsorción mediante el análisis de la curva cinética de adsorción utilizando soluciones sintéticas de concentraciones similares a las del DAM, el análisis de la curva de equilibrio de adsorción mediante los modelos de Freundlich y Langmuir, como también los resultados del análisis del Diseño Experimental, dicho de paso todos estos análisis realizados en un sistema tipo batch o por lotes, y por último el balance masico del proceso para determinar la concentración teórica de la biomasa para alcanzar los parámetros establecidos en la norma ambiental.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA DE CERVEZA.

4.1.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA LEVADURA DE CERVEZA.

Los resultados del acondicionamiento de la levadura de cerveza como residuo cervecero, siguiendo el procedimiento de la norma (Hames, 2008), se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 10 Resultados de humedad y solidos totales del residuo de la levadura de cerveza

Masa (g)	Humedad (%)	Solidos Totales (%)
0,14	7,51	92,49
0,15	7,46	92,54
0,11	7,60	92,40
0,14	6,36	93,64
0,12	6,02	93,98
0,14	7,05	92,95

Fuente propia

Para el análisis de resultados se tomó 6 muestras significativas de la levadura, los resultados presentan que la humedad de la levadura se encuentra por debajo del 10 %, secando la biomasa a una temperatura de 45 °C, tal como se indica en la norma (Hames, 2008). En la siguiente tabla se muestra los resultados para determinar el valor promedio, como la desviación estándar, la varianza, el error absoluto y el error relativo de la muestra:

Tabla 11 cálculos estadísticos de la humedad de la biomasa

Promedio	7,00
S desviación estándar	0,66
V varianza	0,44
Error absoluto	0,70
Error relativo	9,96 %

Fuente propia

$$\% \text{ humedad} = 7,00 \pm 0,70$$

4.1.2 DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS CON AGUA

En la determinación de extractivos, se realizó mediante el protocolo de la norma de (A. Sluiter R. R., 2008), el cual conlleva realizarlo en dos partes, mediante agua desionizada y etanol. Ya contando con la biomasa con la humedad necesaria, se procedió al análisis de extractivos, primero con agua desionizada y posteriormente con etanol. Pero al realizar la prueba con etanol, se observó que la diferencia de peso en el balón de extracción fue aproximada 0, no interfirió sobremanera la prueba con etanol, por lo cual solo se consideró los resultados con el agua desionizada.

Tabla 12 resultados de extractivos en las muestras por triplicado

Muestra	Extractivos con Agua desionizada (%)
1	38,84
2	42,49
3	37,34

Fuente propia

En la tabla 12 podemos observar la cantidad de compuestos no deseados como material inorgánico o azúcares no estructurales en la biomasa, la prueba se realizó por triplicado y la muestra 3 se observa un valor bajo debido al número de ciclos en el proceso de extracción el cual fue menor al requerido debido a la poca disponibilidad de contar con los equipos. En la tabla 13 podemos observar los resultados estadísticos de las pruebas:

Tabla 13 cálculos estadísticos de la prueba de extractivos.

Promedio	39,56 %
Desviación Estándar S	2,65 %
Error Absoluto	1,96 %

Fuente propia

$$\text{Extractivos (\%)} = 39,56 \pm 1,96$$

4.1.3 DETERMINACIÓN DE LIGNINA TOTAL

Los resultados de la determinación de lignina soluble e insoluble se encuentran en la siguiente tabla junto con los datos obtenidos en laboratorio, el procedimiento se realizó tal como lo indica la norma (A. Sluiter B. H., 2012)(ver Anexo A), del cual se tomó por triplicado cada una de las muestras resultantes de la prueba de extractivos descartando aquellas que sus resultados no fueron acordes a la norma.

Tabla 14 resultados de % de ligninas

	Muestra extractivo 1			Muestra extractivo 2			Muestra extractivo 3		
Peso (g)	0,30	0,30	0,19	0,30	0,30	0,18	0,31	0,30	0,30
Humedad (%)	15,92	15,92	15,92	13,06	13,06	13,06	10,13	10,13	10,13
Sólidos Totales (%)	84,08	84,08	84,08	86,94	86,94	86,94	89,87	89,87	89,87
Filtros de cerámica (g)	29,27	29,85	29,64	29,65	26,49	29,74	29,39	29,48	27,54
F. cerámica 2 (g)	29,28	29,86	29,65	29,67	26,50	29,75	29,41	29,49	27,55
Cenizas (g)	29,43	29,82	29,62	29,63	26,45	29,71	29,35	29,43	27,49
Absorbancia	0,51	0,52	0,24	0,45	0,43	0,40	0,81	0,76	0,44
Resultados									
ODW (g)	0,25	0,25	0,16	0,26	0,26	0,16	0,28	0,27	0,27
ASL (%)	7,01	7,17	5,17	5,99	5,73	8,85	10,22	9,79	5,74
AIL (%)	4,19	4,70	7,95	7,23	4,66	7,48	6,39	5,62	5,52
Lignina Total (%)	11,20	11,87	13,12	13,23	10,39	16,34	16,61	15,42	11,26

Fuente propia

Los resultados en la tabla 14 se muestran que el porcentaje de lignina soluble e insoluble se encuentran por debajo del 10 %. En la siguiente tabla se muestran los resultados estadísticos de la prueba:

Tabla 15 cálculos estadísticos de lignina en la biomasa

	ASL (%)	AIL (%)	Lignina Total (%)
Promedio	7,30	5,97	13,27
STDV	0,02	0,01	0,02
Varianza	0,0004	0,0002	0,0005
Error Abs.	0,02	0,01	0,02

Fuente propia

La cantidad de lignina soluble en la muestra es:

$$ASL (\%) = 7,30 \pm 0,02$$

La cantidad de lignina insoluble en la muestra es:

$$AIL (\%) = 5,97 \pm 0,01$$

La cantidad de lignina total en la muestra es:

$$Lignina Total (\%) = 13,27 \pm 0,02$$

El hecho de que se trabaje con levadura, se entiende que no está presente la lignina, debido a que la misma es un componente lignocelulósico, pero al entender que este es un residuo cervecero, se entiende que el mismo proviene de una tercera generación de uso además de estar presente el lúpulo y otros aditivos, por lo tanto, la presencia de lignina en este residuo cervecero se debería a estos compuestos, (Sirpa, 2015). Por lo cual este resultado nos da a entender que la biomasa empleada contiene tanto lignina soluble como insoluble.

4.1.4 DETERMINACIÓN CARBOHIDRATOS ESTRUCTURALES.

Los resultados del análisis de carbohidratos estructurales se encuentran en la tabla 16, siguiendo el procedimiento indicado en la norma (A. Sluiter B. H., 2012)(ver Anexo A), en la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos por el equipo HPLC:

Tabla 16 lectura de concentración equipo HPLC

Muestra	Área		Concentración (g/L)	
	Glucosa	Xilosa	Glucosa	Xilosa
1	160.121,00	127.741,00	0,83	0,53
2	195.625,00	158.446,00	1,01	0,65
3	179.058,00	141.263,00	0,92	0,58
4	176.297,00	143.289,00	0,91	0,59
5	205.082,00	185.967,00	1,05	0,76
6	178.183,00	149.176,00	0,92	0,61

Fuente propia

La determinación de la concentración de las muestras analizadas se realizó mediante un ajuste de curvas previo para cada compuesto (**ver Anexo A**), por lo cual los resultados de concentración se obtuvieron mediante los valores de área analizados en el HPLC y usando el ajuste de curva correspondiente. Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 16:

Tabla 17 resultados estadísticos en el equipo HPLC

	Glucosa (g/L)	Xilosa (g/L)
Promedio	0,94	0,78
Desviación Estándar	0,08	0,10
Varianza	0,01	0,01
Error Absoluto	0,08	0,10
Error relativo	8,83	13,42

Fuente propia

$$\text{Glucosa (g/L)} = 0,94 \pm 0,08$$

$$\text{Xilosa (g/L)} = 0,78 \pm 0,10$$

Convirtiendo los valores a % de acuerdo con la norma (A. Sluiter B. H., 2012), se tiene los siguientes resultados:

Tabla 18 % Carbohidratos

Glucosa (%)	Xilosa (%)
5,97	3,70
7,25	6,97
6,65	6,56
6,55	6,61
7,59	7,64
6,62	6,75

Fuente Propia

Con los ajustes estadísticos respectivos se tiene:

$$Glucosa (\%) = 6,77 \pm 0,57$$

$$Xilosa (\%) = 6,37 \pm 1,37$$

4.1.5 DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS.

El resultado de nitrógeno total, realizado por el Laboratorio de Calidad Ambiental, se encuentra en el "Anexo B", por lo cual la siguiente tabla muestra el resultado obtenido:

Tabla 19 Nitrógeno Total

Parámetro	Método	Unidad	Determinación	M – g
Nitrógeno total	ASPT-88	%	0,0000	9,0

Fuente propia

Para convertir el nitrógeno total en proteínas se utiliza el factor de conversión de 6.25, el cual da como resultado de:

$$Proteinas (\%) = 56,25$$

4.1.6 RESUMEN GENERAL DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA

La tabla 20 presenta un resumen de los parámetros analizados en la caracterización de la levadura como residuo cervecero comparándolo con los resultados de (Blanco, 2015):

Tabla 20 resumen de caracterización de la levadura

Parámetro	Resultados	Proyecto de grado (Blanco, 2015)
Humedad (%)	7,00 ± 0,70	19,03 ± 1,47
Extractivos (%)	39,56 ± 1,96	31,75 ± 4,96
Lignina Total (%)	13,27 ± 0,02	17,92 ± 7,89
Glucosa (%)	6,77 ± 0,57	19,53 %
Xilosa (%)	6,37 ± 1,37	21,00 %
Proteínas (%)	56,25	47,91 ± 6,50
Total (%)	122,22 ± 3,92	138,11 ± 19,35

Fuente propia

Comparando los resultados con los de (Blanco, 2015), se observa diferencias respecto de la humedad, el porcentaje de Glucosa y Xilosa, mientras que los demás resultados: extractivos, lignina y proteínas no presentan una significativa variación. Cabe resaltar como ya se mencionó que la levadura de cerveza no presenta lignina en su composición, pero de acuerdo a la biomasa empleada se entiende que este residuo cervecero presenta aditivos, como el lúpulo, por lo cual está justificada la presencia de lignina.

La suma de los resultados supera el 100 % en ambos casos, debido a que la determinación de la lignina ya que esta debería ser nula al considerarse el estudio de la levadura, pero como este residuo contiene lúpulo y otros aditivos es la razón por la cual en ambos casos los resultados superan el 100 %.

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL DAM DE MILLUNI

La caracterización del DAM de Milluni, se realizó en dos lugares: *in situ*, y en laboratorio. Los parámetros analizados *in situ* fueron: pH, temperatura y conductividad. Los parámetros

analizados en laboratorio fueron: DQO y concentración de metales pesados (Fe, Cu y Zn), con base a los criterios mencionados previamente en el punto “3.7. Caracterización Fisicoquímica del DAM” del presente proyecto.

La bocamina donde se realizó la toma de muestras del DAM de Milluni, en esta época del año (invierno 2019) presenta un caudal aproximado de 0.010 m³/s (Portillo, 2017) a diferencia de épocas de humedad donde el caudal aumenta. La descarga de agua es de color transparente, en el fondo presenta sedimentos de color rojizo y la formación de algas a lo largo del vertedero, como se muestra en la figura.



Figura 37 punto de recolección de la muestra (bocamina)
Fuente propia

4.2.1 DETERMINACIÓN DE pH, TEMPERATURA Y CONDUCTIVIDAD.

Los resultados de la caracterización del DAM de Milluni en la fecha del 5 de octubre de 2018 a horas 8:45, se encuentran en la siguiente tabla, considerando los criterios tomados en el punto 3.6.1.:

Tabla 21 resultados caracterización in situ DAM

Parámetro	Resultado
pH	3
Temperatura (°C)	4
Conductividad (mS)	1,68

Fuente propia

A base de los resultados obtenidos del análisis *in situ* del DAM de Milluni, se observa que la descarga del centro minero es acida, y los sedimentos de color rojo en el lugar son el resultado de la precipitación del hierro presente. De acuerdo con el Reglamento de Contaminación Hídrica de La Ley Ambiental 1333 el anexo A-2, las descargas en este punto de análisis se encuentran fuera del rango permisible.

4.2.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)

La caracterización en laboratorio para el análisis del parámetro de DQO, se desarrolló de acuerdo al procedimiento descrito en el punto “3.6.2. Demanda Química de Oxígeno” (ver Anexo C). La siguiente tabla presenta los resultados obtenidos:

Tabla 22 resultados del análisis de DQO

Muestra	DQO (mg/L)
1	2,31
2	2,10

Fuente propia

La siguiente tabla presenta los resultados estadísticos de la caracterización del DAM de Milluni:

Tabla 23 resultados estadísticos del análisis de DQO

Promedio	2,21
Desviación Estándar	0,15
Varianza	0,02
Error Absoluto	0,66
Error relativo	30,07

Fuente propia

$$DQO \left(\frac{mg}{L} \right) = 2,21 \pm 0,66$$

Observando los resultados del análisis de DQO, podemos observar que en cuanto a este parámetro no sobrepasa los límites permisibles del Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica, del anexo A-2 para descargas líquidas.

4.2.3 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS: HIERRO, COBRE Y ZINC

En la fecha de 2 de junio de 2019, se recoleto muestras para el análisis, se contó con el servicio del laboratorio de Calidad Ambiental para la determinación de metales pesados (**ver Anexo E**). Los resultados del análisis se encuentran en la tabla 24:

Tabla 24 resultados metales pesados Laboratorio Calidad Ambiental

Metal	Concentración mg/L
Hierro	297,00
Cobre	2,00
Zinc	129,00

Fuente propia

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que la concentración de estos metales pesados (Fe, Cu y Zn) sobrepasan los límites permisibles establecidos en la norma ambiental RMCH anexo A-2, en la siguiente tabla se aprecia un resumen de los parámetros analizados para la caracterización del DAM de Milluni.

Tabla 25 Resumen Caracterización DAM Milluni

Parámetro	Resultados Julio 2017 (Portillo, 2017)	Resultados julio 2013 (Vargas, 2014)	Resultados junio 2019	RMCH Anexo A-2
pH	2,37	2,7	3,00	6-9
Conductividad (mS)	1,66	18,09	4,00	
Temperatura (°C)			1,68	
DQO (mg/L)		35.437,00	2,21	300,00
Hierro (mg/L)	485,00	381,40	297,00	1,00
Cobre (mg/L)	2,00	4,32	2,00	1,00
Zinc (mg/L)	105,00	136,9	129,00	3,00

Fuente propia

Se observa diferencias entre los resultados obtenidos con los de (Portillo, 2017) y (Vargas, 2014), y esto es debido a que los parámetros in situ como ser pH y la conductividad no se realizó en el lugar designado sino fue hasta llegar al laboratorio de IIDEPROQ, por lo cual

presenta esta variedad de resultados. También se observa que ambos resultados se encuentran fuera de los límites permisibles de la norma boliviana RMCH Anexo A-2. Los resultados fueron tomados en fechas similares, pero cabe resaltar que las muestras tomadas en (Vargas, 2014) fueron realizadas en época de lluvia a diferencia de (Portillo, 2017) y el presente proyecto de grado, por lo cual existe una variación en cuanto a los resultados obtenidos, considerando la variable climatológica.

4.3 DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

De acuerdo con el procedimiento indicado en el punto 4.4, se realizó el análisis y determinación de la curva cinética de adsorción para soluciones sintéticas de Hierro, Cobre y Zinc, también para el análisis de DAM sintético, y la muestra del DAM de Milluni. El análisis de este proceso de adsorción se desarrolló en el laboratorio de IIDEPROQ, mientras que el análisis cuantitativo de los metales se analizó en el laboratorio IIFB de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas.

4.3.1 DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA SOLUCIONES SINTÉTICAS.

A. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE UNA SOLUCIÓN SINTÉTICA DE HIERRO

Los resultados obtenidos para el análisis de la curva cinética de adsorción para una solución sintética de Fe y sus respectivos cálculos se encuentran en el “Anexo F”. La tabla 26 presenta un resumen de los resultados en su respectivo tiempo de toma de muestra, como también se presenta los valores de: la cantidad de metal adsorbido respecto de la biomasa utilizada definida como “q”, y el porcentaje de remoción del metal definida como “ η ”.

Tabla 26 resultados de la lectura de espectrofotometría de adsorción atómica y cálculos de la variable q y $\% \eta$

tiempo (min)	Concentración (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
0	52,00	0,00	0,00
3	40,00	6,00	23,11
6	31,00	10,50	40,37
10	24,00	14,00	53,93
20	17,00	17,50	67,33
30	13,00	19,50	74,89
60	13,00	19,50	74,89
180	13,00	19,50	74,89

Fuente propia

La figura 38 se observa el comportamiento del porcentaje de remoción del catión respecto del tiempo, mismas pruebas que se realizaron en duplicado:

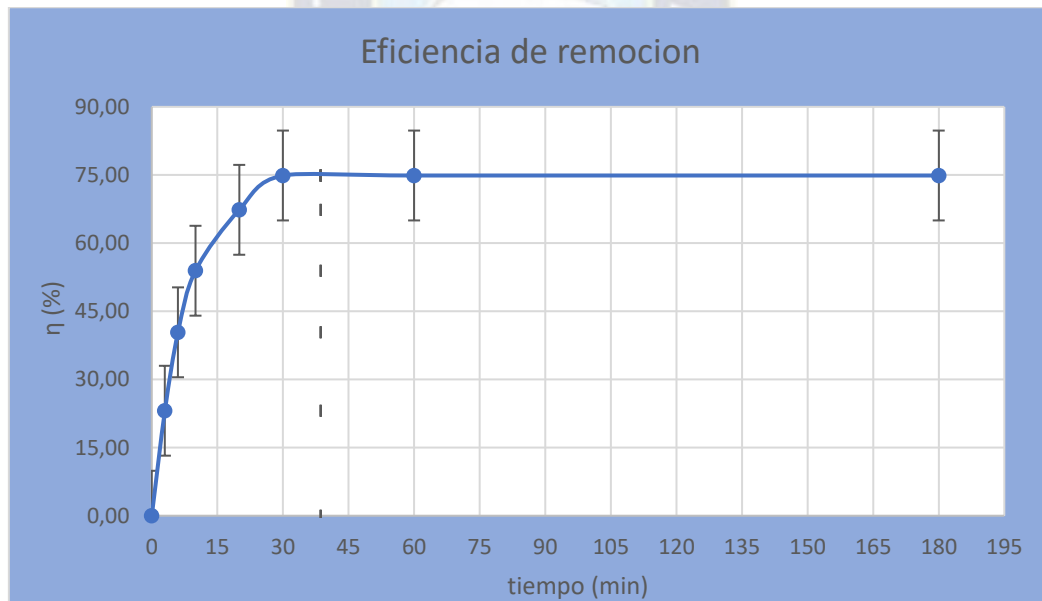


Figura 38 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Fe
Fuente propia

En la figura 39 se observa el comportamiento de la variable “ q ” (catión adsorbido respecto de la biomasa utilizada), con el tiempo. Se observa también el momento en el que alcanza el equilibrio.

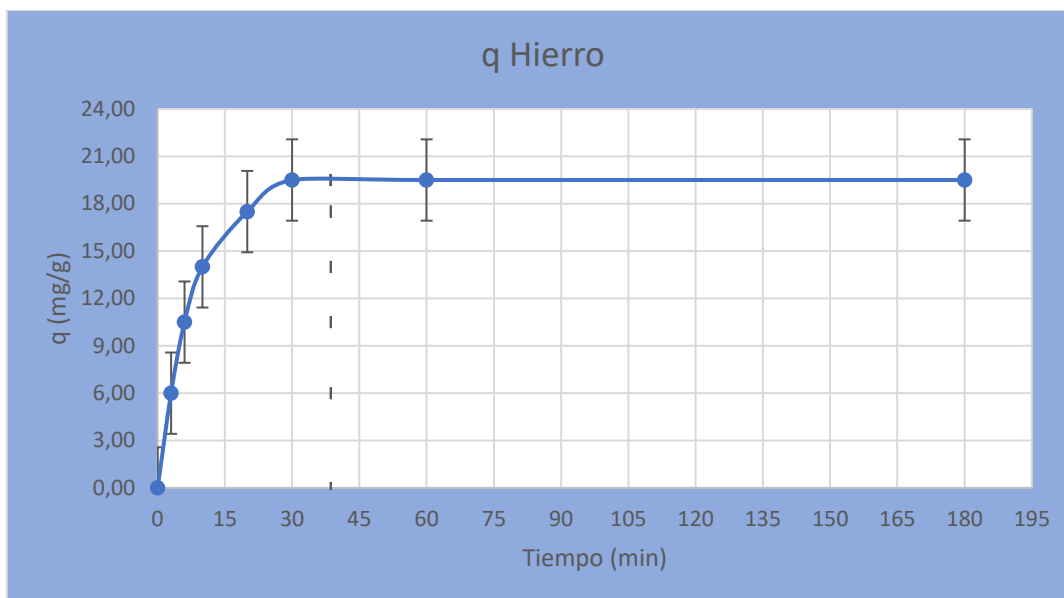


Figura 39 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Fe.
Fuente propia

Los distintos cálculos realizados, como el ajuste de curva correspondiente, para la determinación del orden de cinética se encuentra en el “Anexo F”. Los resultados de los ajustes de curva correspondiente son:

- Ecuación de primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = 1,283 - 0,0386 t$$

- Ecuación de segundo orden:

$$\frac{1}{q_t} = 0,3851 \frac{1}{t} + 0,0357$$

La tabla 27 presenta un resumen en cuanto los valores determinados en el ajuste de la curva correspondiente para el análisis del orden de adsorción:

Tabla 27 parámetros de cinética de adsorción de Fe

Cación	Primer orden			Segundo orden		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
Fe	19,187	0,089	0,983	28,011	0,0033	0,995

Fuente propia

El orden de cinética de adsorción para una solución de Fe sintético es de segundo orden, corroborando mediante el R estadístico, demostrando que para el segundo orden el R es más próximo a la unidad.

B. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE UNA SOLUCIÓN SINTÉTICA DE COBRE

Para el análisis de la curva cinética de adsorción del catión cobre (Cu), los resultados y cálculos para determinar la cantidad de metal adsorbido respecto de la biomasa utilizada, y también el porcentaje de remoción, se encuentran en el “Anexo F”. Los resultados de la lectura en espectrofotómetro y cálculos correspondientes se presentan en la tabla 28. Los resultados se obtuvieron a temperatura ambiente (18° C).

Tabla 28 tabla de resultados de la lectura para la curva cinética de adsorción del cobre

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
0	73,00	0,00	0,00
3	61,00	6,00	16,40
6	57,00	8,00	21,92
10	54,00	9,50	26,01
20	52,00	10,50	28,75
30	52,00	10,50	28,75
60	52,00	10,50	28,75
180	52,00	10,50	28,75

Fuente propia

En la gráfica 40 se observa el porcentaje de remoción del Cu en función del tiempo.

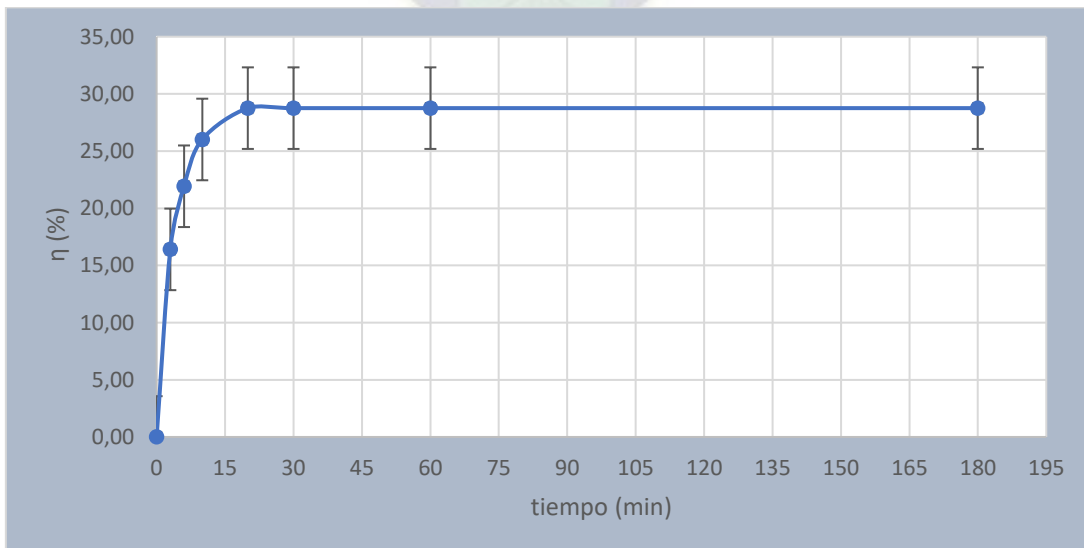


Figura 40 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Cu

Fuente propia

En la figura 41 se observa el comportamiento del proceso de adsorción, la cantidad de cobre adsorbido con el tiempo.

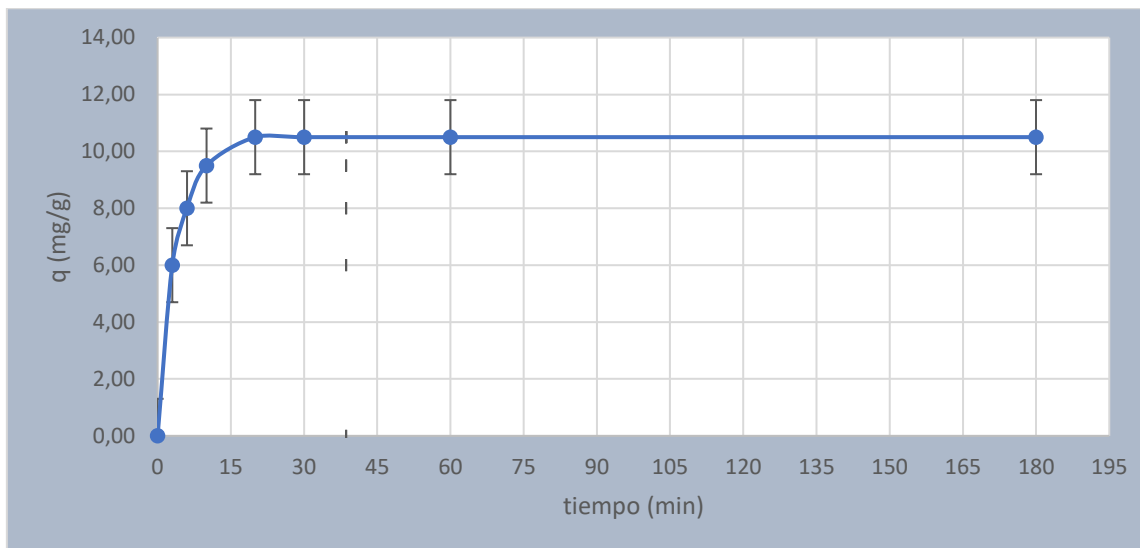


Figura 41 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Cu.
Fuente propia

Los cálculos del ajuste de curva para la determinación del orden de la curva cinética de adsorción se encuentran en el “Anexo F”. Por lo cual el ajuste de curva de primer orden está representado mediante la ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = 0,9949 - 0,1004 t$$

Por lo cual para el análisis del segundo orden de la curva cinética de adsorción del catión cobre, el ajuste de curva está representada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = 0,2557 \frac{1}{t} + 0,0815$$

En la tabla 29 se presenta un resumen en cuanto a los valores obtenidos en el análisis para la determinación del orden de la cinética de adsorción respectivamente:

Tabla 29 Parámetros de cinética de adsorción Cu

Catión	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e	R ²	K ₁	q _e	R ²
Cobre	0,231	9,883	0,995	0,026	12,270	0,998

Fuente propia

El orden de adsorción para el análisis de la curva cinética de adsorción de una solución de cobre sintético es de segundo orden, debido a que el coeficiente de correlación que se obtiene es más próximo a la unidad.

C. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE UNA SOLUCIÓN SINTÉTICA DE ZINC

Para la determinación de la curva cinética de adsorción del catión zinc, los resultados obtenidos mediante el equipo de espectrofotometría de adsorción atómica, y los cálculos correspondientes para determinar las variables “q”, y el porcentaje de remoción “% η ”, se encuentran en el “Anexo F”. La tabla 30 presenta los valores obtenidos y calculados:

Tabla 30 tabla de resultados y cálculos de la lectura para la curva cinética de adsorción del Zn

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
0	63,00	0,00	0,00
3	53,00	5,00	15,91
6	53,00	5,00	15,76
10	51,00	6,00	18,94
20	51,00	6,00	18,79
30	52,00	5,50	17,27
60	52,00	5,50	17,27
180	52,00	5,50	17,27

Fuente propia

En la figura 42 se presenta el porcentaje de remoción con respecto del tiempo:

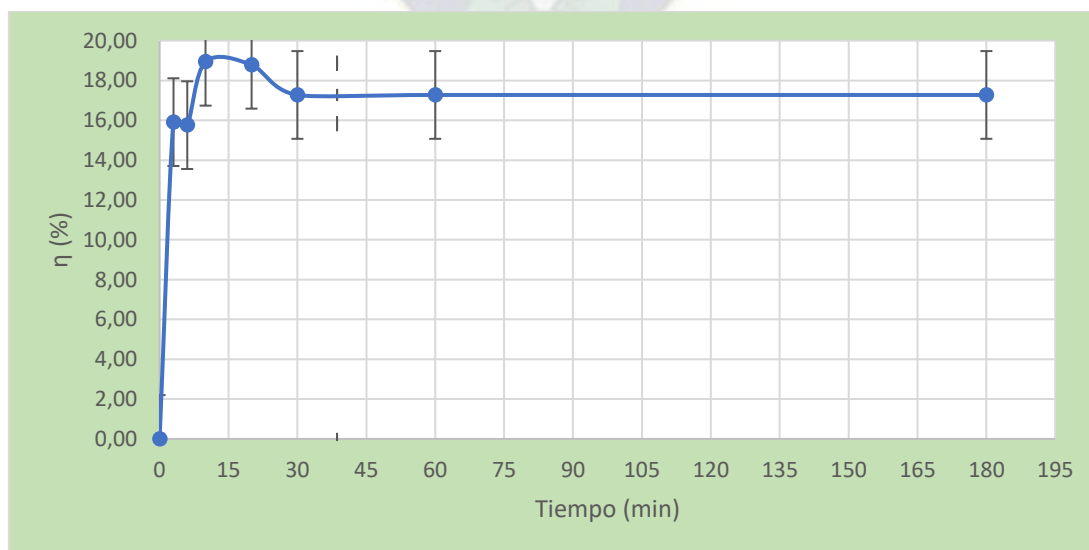


Figura 42 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el Zn
Fuente propia

En la figura 43 se aprecia la cantidad del metal Zn adsorbido por medio de la levadura en sus respectivos tiempos:

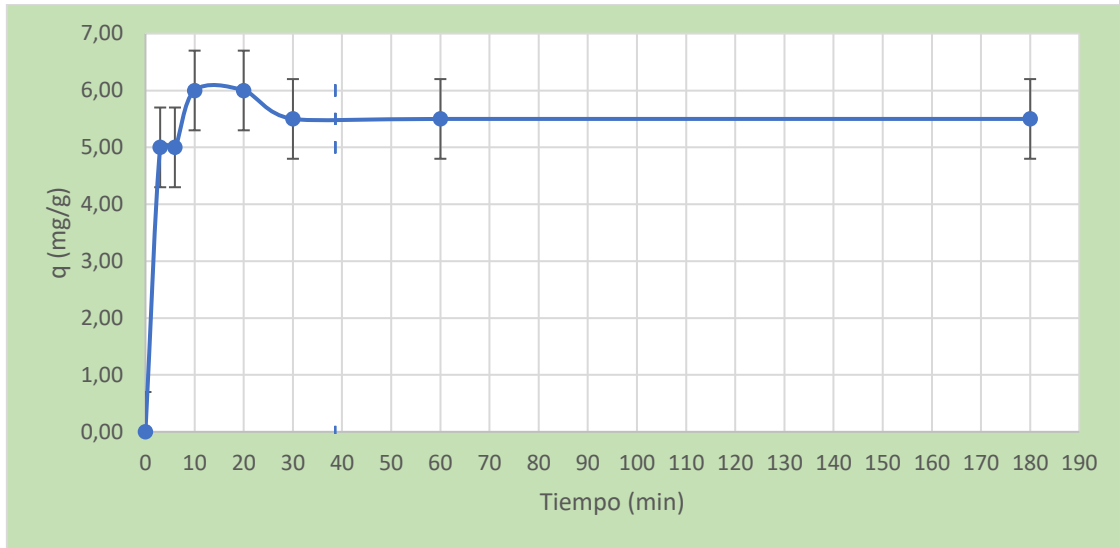


Figura 43 Curva cinética de adsorción para una solución sintética de Zn.
Fuente propia

Los cálculos para la determinación del orden de la curva cinética de adsorción del catión Zn, se encuentra en el “Anexo F”. Por lo cual la curva cinética de primer orden está representada mediante la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = 0,6841 - 0,0761 t$$

El ajuste de curva para la curva cinética de adsorción de segundo orden está representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = 0,1926 \frac{1}{t} + 0,1616$$

Los resultados de la cinética de adsorción son los siguientes:

Tabla 31 Parámetros de cinética de adsorción Zn

Cation	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e (mg/g)	R	K ₂	q _e (mg/g)	R
Zinc	0,175	4,832	0,866	0,136	6,188	0,857

Fuente propia

El orden de adsorción para la curva cinética de adsorción del catión Zn es de primer orden, debido a que su coeficiente de correlación se encuentra más próximo a la unidad.

4.3.2 DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA DAM SINTÉTICO.

Utilizando el mismo sistema de especies químicas individuales, se llevó a cabo la mezcla de los mismos en un medio denominado DAM sintético. Los resultados obtenidos mediante la lectura del espectrofotómetro de adsorción atómica del laboratorio IIFB, como también los cálculos de la cantidad de metal adsorbido respecto de la biomasa, para cada catión, y el porcentaje de remoción del DAM sintético, se encuentra en el “**Anexo F**”. Para el análisis de la curva cinética los resultados se obtuvieron para cada catión (Fe, Cu y Zn), con el objetivo de observar el comportamiento de los metales en un DAM sintético. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente 18 °C. En la tabla 32 se presentan los resultados obtenidos mediante el espectrofotómetro de adsorción atómica para cada catión en su respectivo tiempo.

Tabla 32 resultados del espectrofotómetro de adsorción atómica para el DAM sintético Promedio

Tiempo (min)	Hierro (mg/L)	Cobre (mg/L)	Zinc (mg/L)
0	719,00	19,50	179,50
3	631,00	17,50	176,00
6	624,00	15,50	175,00
10	598,50	15,50	173,00
30	532,00	15,50	169,50
60	529,50	15,50	169,50
180	530,50	15,50	169,50

Fuente propia

En la tabla 33 se presentan los cálculos realizados para la determinación de las variables “q” y “η” para cada catión, los cálculos correspondientes se encuentran en el “**Anexo F**”.

Tabla 33 resultados del análisis cinético en una solución DAM sintético

tiempo (min)	hierro		Cobre		Zinc	
	η (%)	q (mg/g)	η (%)	q (mg/g)	η (%)	q (mg/g)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,00	12,24	44,00	10,26	1,00	1,95	1,75
6,00	13,21	47,50	20,51	2,00	2,51	2,25
10,00	16,76	60,25	20,51	2,00	3,34	3,00
30,00	26,01	93,50	20,51	2,00	5,57	5,00
60,00	26,36	94,75	20,51	2,00	5,57	5,00
180,00	26,22	94,25	20,51	2,00	5,57	5,00

Fuente propia

En la figura 44 se observa el comportamiento de la variable “q” de los 3 cationes (hierro, cobre y zinc) respecto del tiempo, y también se observa el punto cuando se alcanza el equilibrio en el proceso de adsorción:

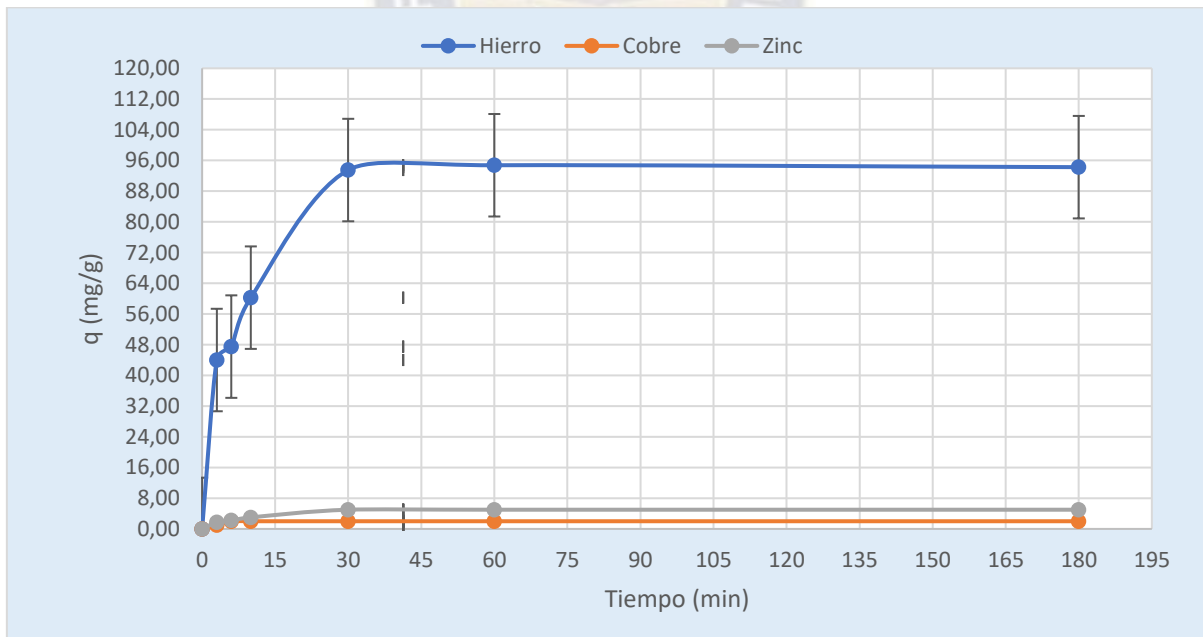


Figura 44 Curva cinética de adsorción para un DAM sintético

Fuente propia

En la figura 45 representa el comportamiento del porcentaje de remoción de cada catión con respecto del tiempo. La imagen a continuación nos muestra la selectividad de la biomasa con los respectivos cationes.

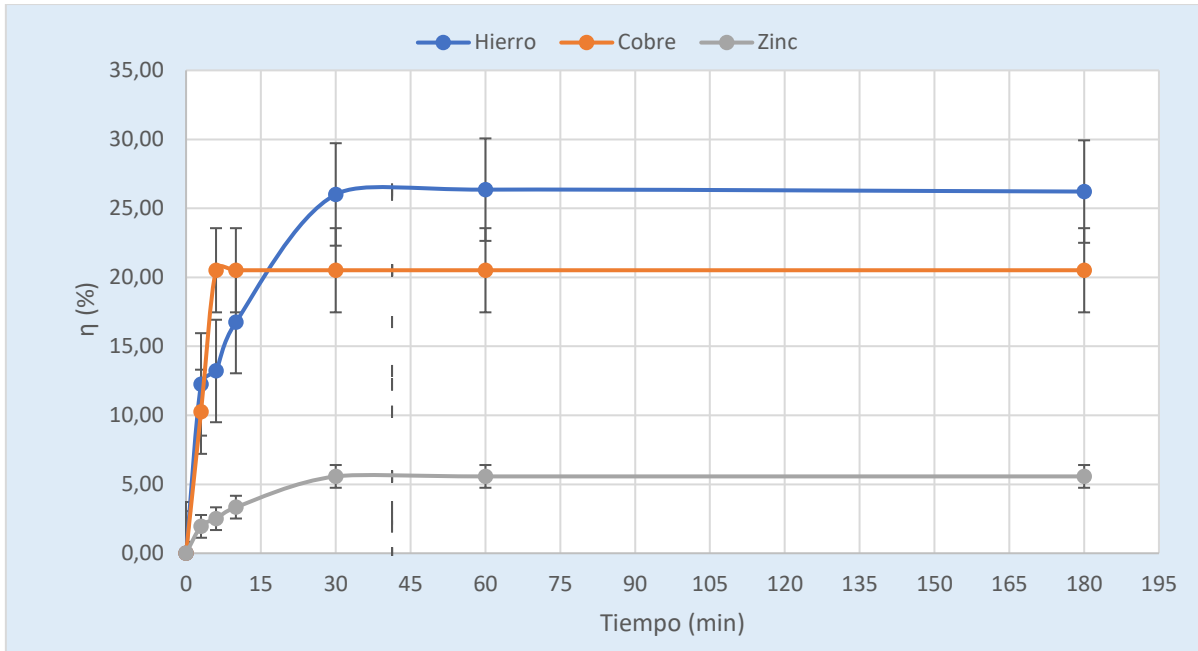


Figura 45 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para un DAM sintético.
Fuente propia

De acuerdo a los resultados obtenidos, las figuras de adsorción con respecto del tiempo representan el comportamiento y la afinidad de cada catión con respecto la biomasa (levadura de cerveza). De acuerdo con la figura 45 se observa una mayor afinidad con el catión Fe y esto debido a que el porcentaje de remoción es mayor con respecto de los otros cationes (Cu y Zn), se entiende de acuerdo a referencia bibliográfica (Can Chen, 2007) que esta afinidad por parte de la biomasa se debe al pH de la solución, ya que el pH óptimo de adsorción del Fe se encuentra entre 2 a 3, y en este mismo rango de pH los cationes Cu y Zn se encuentra fuera de su pH de adsorción óptimo el cual es entre 4 a 5 (Jianlong C. C., 2010).

A. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL HIERRO EN UN DAM SINTÉTICO:

Mediante el ajuste de curva correspondiente, y los respectivos cálculos como se muestra en el “Anexo F”, la curva cinética de adsorción de primer orden para el catión Fe en una solución DAM sintético, es representada mediante la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = 2,0067 - 0,0621 t$$

Mientras que la curva cinética de adsorción de segundo orden para el mismo catión está representada mediante la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = 0,0405 \frac{1}{t} + 0,0111$$

La tabla 34 presenta los valores obtenidos mediante el análisis de la curva cinética de adsorción de primer orden como de segundo orden.

Tabla 34 Parámetros de cinética de adsorción para el Fe en un DAM sintético.

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e (mg/g)	R ²	K ₂	q _e (mg/g)	R ²
Hierro	0,143	101,414	0,982	0,003	90,090	0,841

Fuente propia

El orden de adsorción para la curva cinética de adsorción del catión Fe en DAM sintético es de primer orden lo cual indica que es un proceso rápido (Jianlong C. C., 2010).

B. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL ZINC EN UN DAM SINTETICO:

De acuerdo con el ajuste de curva correspondiente para el catión Zn, y los respectivos cálculos como se presenta en el “**Anexo F**”, la curva cinética de adsorción de primer orden en una solución DAM sintético, está representada mediante la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = 0,6688 - 0,0381 t$$

La curva cinética de adsorción de segundo orden, para el catión Zn en un DAM sintético, es representada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = 1,1918 \frac{1}{t} + 0,1986$$

Los resultados de la prueba cinética con el DAM sintético para el Zn son:

Tabla 35 Parámetros de cinética de adsorción para el Zn en un DAM sintético.

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e (mg/g)	R ²	K ₂	q _e (mg/g)	R ²
Zinc	0,088	4,664	0,965	0,033	5,035	0,940

Fuente propia

De acuerdo con los resultados obtenidos para el análisis de la curva cinética para el Zn en una DAM sintético, el orden de adsorción es de primer orden.

C. DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL COBRE EN UN DAM SINTÉTICO:

De acuerdo a los resultados obtenidos de la curva cinética de adsorción del Cu, no se realizó los respectivos cálculos debido a la baja concentración del cobre en la solución, ya que el

propósito de trabajar con un DAM sintético era el de establecer las mismas concentraciones originales del DAM de Milluni, por lo cual al tener una baja concentración no se realizó el análisis correspondiente.

4.3.3 DETERMINACIÓN CURVA CINÉTICA UTILIZANDO DAM DE MILLUNI.

Los resultados obtenidos de la lectura del espectrofotómetro de adsorción atómica, del proceso de bioadsorción del DAM de Milluni con el residuo de levadura de cerveza, y los cálculos correspondientes en cuanto a la cantidad de metal adsorbido respecto de la biomasa y el porcentaje de remoción, se encuentra en el “Anexo F”. En las tablas 36 y 37 se presentan los resultados en cuanto al Fe y el Zn, el Cu se encuentra ausente, debido a la cantidad mínima que presenta la muestra.

Tabla 36 Resultados para la curva cinética del DAM de Milluni para el catión Fe.

Tiempo (min)	Concentración Fe en DAM Milluni (mg/L)	η (%)
0	410,00	0,00
3	385,00	6,10
6	360,00	12,20
10	345,00	15,85
15	340,00	17,07
30	340,00	17,07
60	340,00	17,07
180	340,00	17,07

Fuente propia

Tabla 37 Resultados para la curva cinética del DAM de Milluni para el catión Zn.

Tiempo min	Concentración Zn en DAM Milluni (mg/L)	η Remoción (%)
0	129,00	0,00
3	125,00	3,10
6	115,00	10,85
10	115,00	10,85
15	115,00	10,85

Tiempo min	Concentración Zn en DAM Milluni (mg/L)	η Remoción (%)
30	115,00	10,85
60	115,00	10,85
180	115,00	10,85

Fuente propia

En la figura 46 se observa la variación de la variable η en función del tiempo en el proceso de bioadsorción.

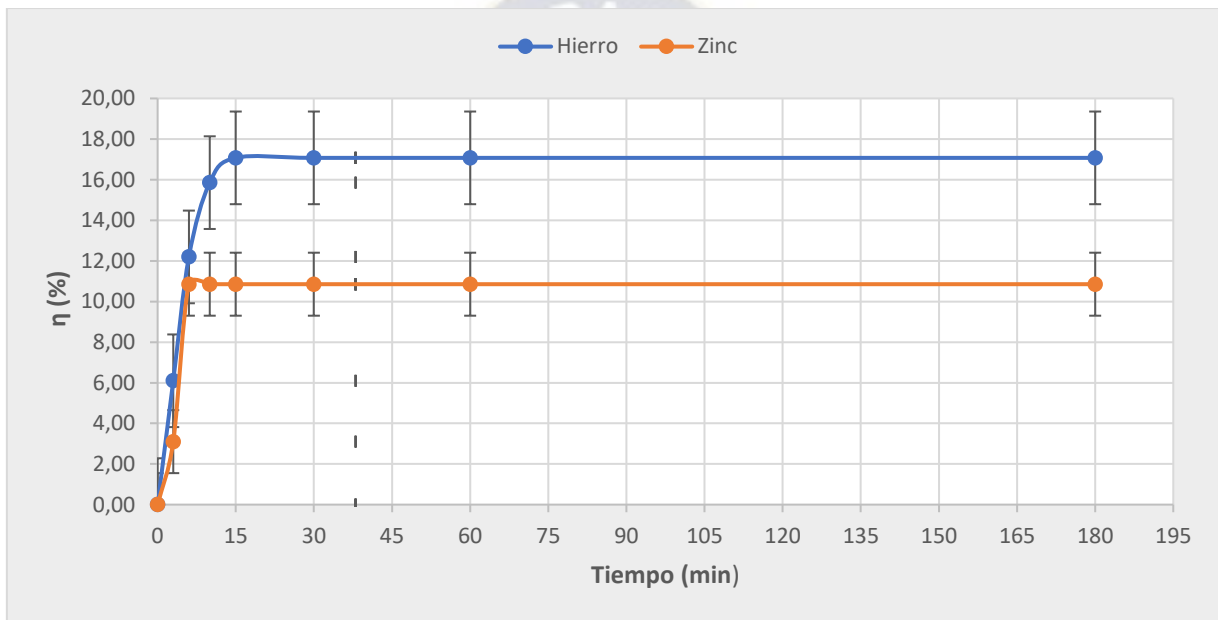


Figura 46 Curva de adsorción en función del tiempo de contacto para el DAM de Milluni.
Fuente propia

En la tabla 38 se presentan los resultados de la determinación de la variable “q” para cada catión en el proceso de bioadsorción (ver Anexo F).

Tabla 38 Resultados de la variable q para los cationes Fe y Zn del DAM de Milluni.

Tiempo	q_{Fe} (mg/g)	q_{Zn} (mg/g)
0	0,00	0,00
3	12,50	2,00
6	25,00	7,00
10	32,50	7,00
15	35,00	7,00

Tiempo	q _{Fe} (mg/g)	q _{Zn} (mg/g)
30	35,00	7,00
60	35,00	7,00
180	35,00	7,00

Fuente propia

A continuación, en la figura 47, observamos la variación de la variable q en función del tiempo de contacto del catión (Fe y Zn) con la biomasa, en la figura se observa el comportamiento de la adsorción para cada catión, además es importante resaltar que se observa que la adsorción de los metales Fe y Zn es un proceso rápido debido a que alcanza el equilibrio antes de los 15 minutos (Jianlong C. C., 2010).

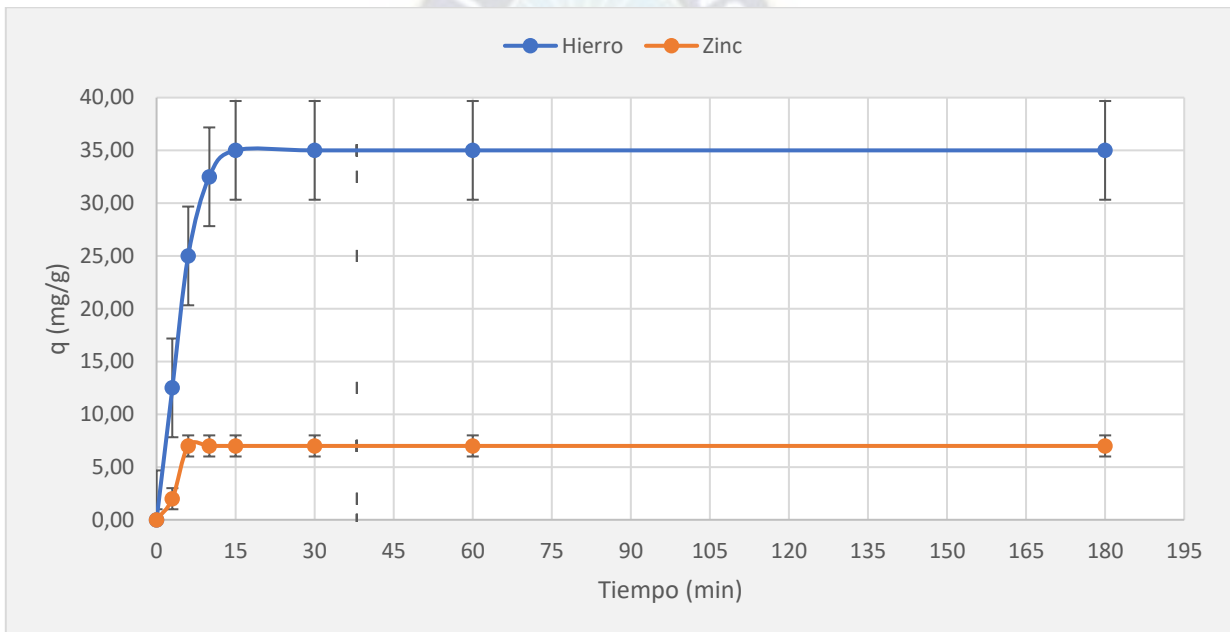


Figura 47 Curva cinética de adsorción para el DAM de Milluni.

Fuente propia

Tal como se muestra en la figura 47, el proceso de adsorción es un proceso rápido, pero a su vez nos indica que la biomasa tiene una mayor afinidad con el catión Fe debido a que como se mostró en la caracterización del DAM de Milluni, este se encuentra en mayor cantidad que los demás cationes. Debido a que el Fe predomina en el DAM de Milluni, los cálculos realizados para el Zn no nos permiten apreciar el comportamiento correcto para el análisis de la curva cinética de adsorción y esto debido a la competencia de cationes (Can Chen, 2007) y en especial por la interferencia del catión Fe.

Tomando en cuenta estas observaciones, la curva cinética de adsorción de primer orden para el catión Fe para el DAM de Milluni, está representada mediante la ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = 1,6255 - 0,1162 t$$

La curva cinética de adsorción de segundo orden para el catión Fe para el DAM de Milluni, está representada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = 0,1995 \frac{1}{t} + 0,0116$$

Los resultados de la prueba cinética son los siguientes:

Tabla 39 Resultados de la curva cinética de adsorción para el catión Fe del DAM de Milluni

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	“q _e ” (mg/g)	R ²	K ₂	“q _e ” (mg/g)	R ²
Hierro	0,268	42,218	0,971	0,001	86,207	0,976

Fuente propia

De acuerdo con los resultados obtenidos y mediante el criterio del coeficiente de correlación, este proceso de adsorción se ajusta mejor al modelo de segundo orden, confirmando a su vez que es un proceso rápido (Can Chen, 2007) y a comparación que con las soluciones sintéticas se observa una disminución en cuanto el porcentaje de remoción en comparación que cuando la solución presenta un solo catión.

En tabla 40 se presenta un resumen de todas las pruebas cinéticas: para soluciones sintéticas, DAM sintético y el DAM de Milluni, también se agregaron los resultados de la curva cinética de adsorción para el Cu y Zn de la referencia bibliográfica (Jianlong C. C., 2010).

Tabla 40 Resumen de los resultados del análisis de la curva cinética de adsorción.

Cación	Primer orden			Segundo orden		
	K ₁	“q _e ” (mg/g)	R ²	K ₂	“q _e ” (mg/g)	R ²
Hierro	0,089	19,187	0,983	0,003	28,011	0,995
Cobre	0,231	9,883	0,995	0,026	12,270	0,998
Zinc	0,175	4,832	0,866	0,136	6,188	0,857
DAM Sintético						
Hierro	0,143	101,414	0,982	0,003	90,090	0,841
Zinc	0,088	4,664	0,965	0,033	5,035	0,940

Cación	Primer orden			Segundo orden		
	K ₁	“q _e ” (mg/g)	R ²	K ₂	“q _e ” (mg/g)	R ²
DAM Milluni						
Hierro	0,268	42,218	0,971	0,001	86,207	0,976
Resultados (Jianlong C. C., 2010)						
Cobre	15,676	6,790	0,938	-29,052	9,150	0,998
Zinc	22,677	6,865	0,978	189,76	6,996	0,999

Fuente propia

Los resultados muestran que el proceso de adsorción es un proceso rápido, ya sean soluciones sintéticas, DAM sintético o DAM de Milluni. Debido a que se alcanza el equilibrio antes de alcanzar la hora. En la mayoría de los procesos se ajusta mejor a un segundo orden de adsorción, solamente en el caso del DAM sintético el proceso se ajusta a un primer orden de adsorción, pero en todas las pruebas se concluye que es un proceso rápido.

Comparando los resultados con los de (Jianlong C. C., 2010), se observa y se comprueba que el proceso de bioadsorción es un proceso rápido, la diferencia se tiene en los valores de K ya que depende del medio de donde se realiza las pruebas (Wang C. , 2006).

Comparando los resultados de las soluciones sintéticas con los de (Jianlong C. C., 2010), se observa que hay diferencias entre los resultados de “q_e” y es debido a la manipulación de la variable pH, ya que para las pruebas cinéticas no se tomó en cuenta su influencia en el proceso, ya que es importante recalcar que para cada catión tiene un pH óptimo de adsorción (Viraraghavan, 1995). El pH óptimo de adsorción para el Fe es entre 2 a 3, mientras que para el Cu y Zn se encuentra entre 4 a 5 (Viraraghavan, 1995).

En la tabla 41 se observa la variación en cuanto el porcentaje de remoción para cada catión, ya sea una solución sintética, DAM sintético y el DAM proveniente de Milluni.

Tabla 41 Resumen final de las soluciones al final del proceso

Cación	Co (mg/L)	C _t (mg/L)	“q _t ” (mg/g)	η (%)
Hierro	52,00	13,00	19,50	74,89
Cobre	73,00	52,00	10,50	28,75
Zinc	63,00	52,00	5,50	17,27

Catión	Co (mg/L)	C _t (mg/L)	"q _t " (mg/g)	η (%)
DAM Sintético				
Hierro	719,00	530,50	94,25	26,22
Zinc	179,50	169,50	5,00	5,57
DAM Milluni				
Hierro	410,00	340,00	35,00	17,07
Zinc	129,00	115,00	7,00	10,85
Resultados (Jianlong C. C., 2010)				
Cobre	63,55		9,15	29,00
Zinc	65,38		6,99	21,00

Fuente propia

En las siguientes figuras se aprecia como el porcentaje de remoción disminuye a medida que aumenta la cantidad de cationes en la solución, en la figura 48 se aprecia la disminución del porcentaje de remoción para el catión Fe, mientras que la figura 49 muestra la disminución para el catión Zn.

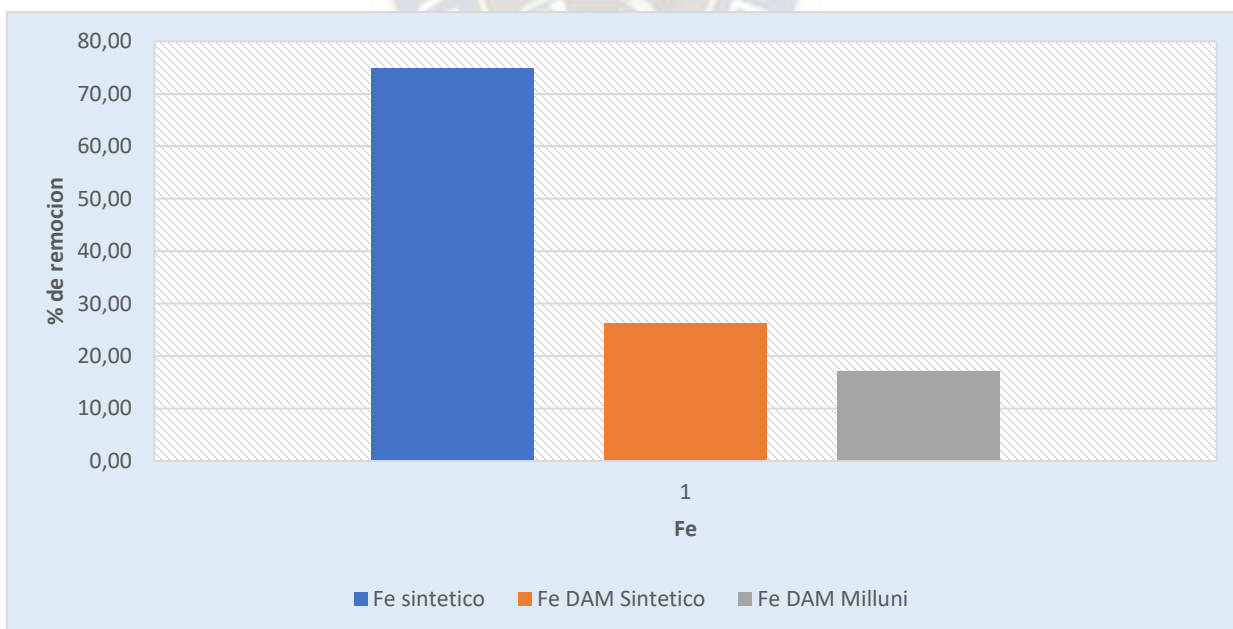


Figura 48 Variación del porcentaje de remoción para el catión Fe
Fuente propia

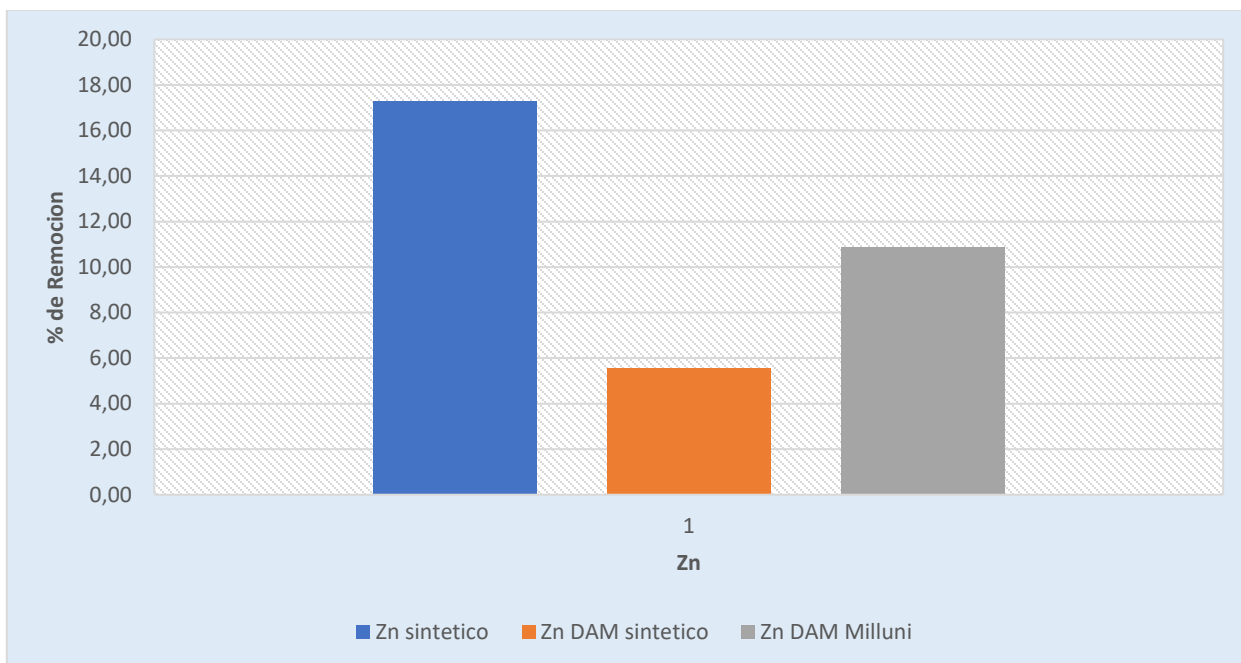


Figura 49 Variación del porcentaje de remoción para el catión Zn
Fuente propia

En la figura 48 se observa como el porcentaje de remoción del catión Fe disminuye a medida que la cantidad de cationes aumenta en la solución, mientras que en la figura 49 se observa un menor porcentaje de remoción para el DAM sintético que el DAM de Milluni, es necesario recordar que para el análisis del DAM de Milluni solo se consideró los resultados del Fe, debido al error en las lecturas en el espectrofotómetro de adsorción atómica y la interferencia del Fe en el proceso debido a su inestabilidad.

4.4 CURVA DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

El procedimiento para determinar la curva de equilibrio se encuentra detallado en el punto 3.8, el análisis se realizó en el laboratorio de IIDEPROQ, y los respectivos análisis para determinar la concentración del metal en el espectrofotómetro de adsorción atómica se realizó en el laboratorio de IIFB de la carrera de Farmacias Bioquímicas.

4.4.1 CURVA DE EQUILIBRIO HIERRO

El análisis se realizó por duplicado, por lo cual las concentraciones de equilibrio fueron analizadas en un tiempo de adsorción de 3 horas, la tabla 42 nos muestra la lectura de la concentración de la solución en equilibrio como los cálculos de la capacidad de adsorción “q” para cada replica.

Tabla 42 Resultado de análisis de la curva de equilibrio para el Fe

Concentración inicial Co (mg /L)	Concentración en equilibrio Ce ₁ (mg / L)	Concentración en equilibrio Ce ₂ (mg/L)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)
17,87	0,00	0,00	8,94	8,94
55,85	7,26	5,00	24,29	25,43
89,36	19,66	25,00	34,85	32,18
111,70	33,51	30,00	39,10	40,85
167,55	63,67	55,00	51,94	56,28
223,40	102,76	95,00	60,32	64,20
335,10	170,90	160,00	82,10	87,55
446,80	254,68	240,00	96,06	103,40

Fuente propia

La figura 50 nos muestra la curva isoterma de equilibrio para el catión Fe, el cual es la variación de la capacidad de adsorción en el equilibrio “q_e” en función de la concentración en el equilibrio C_e, mediante la curva isoterma de adsorción se puede explicar el comportamiento del proceso de bioadsorción del Fe.

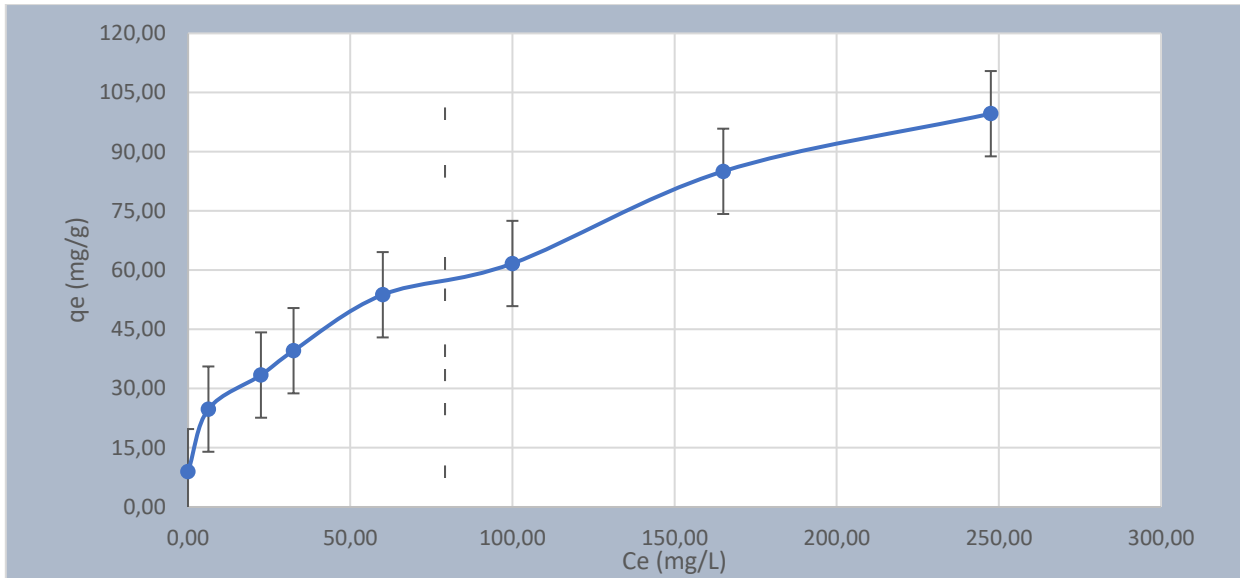


Figura 50 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Fe
Fuente propia

En el “Anexo G” se encuentra los cálculos para el ajuste de curva de equilibrio del catión Fe, por lo cual el modelo matemático de Langmuir está representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0097 + 0,47 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9746$$

La curva de equilibrio de adsorción de Freundlich está representada mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = 2,4033 + 0,3887 \ln C_e$$

$$R^2 = 0,9777$$

Los resultados del análisis de la curva de equilibrio de adsorción para el Fe se encuentran en la tabla 43 con sus respectivas constantes para cada modelo:

Tabla 43 Resultados del análisis de la curva de equilibrio para el catión Fe

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	b	R ²	K _f	n	R ²
Fe	103,093	0,021	0,975	11,06	2,573	0,978

Fuente propia

De acuerdo con el análisis del coeficiente de correlación, se observa que el modelo de Freundlich se ajusta mejor al proceso de adsorción del Fe. Mediante la figura 50 y los resultados del ajuste de curva se entiende que este es un proceso homogéneo (Jianlong W. , 2002a).

Comparando los resultados con los de (Wang C. C., 2010), existe una diferencia con los resultados obtenidos ya que para (Wang C. C., 2010) el modelo de Langmuir se ajusta mejor al proceso. Observando los coeficientes de correlación se observa que no hay una diferencia muy grande por lo cual no se descarta los resultados del ajuste de curva del modelo de Langmuir.

4.4.2 CURVA DE EQUILIBRIO COBRE

Para la determinación de la curva de equilibrio del Cu, se ajustó el pH de las soluciones en un rango de 4 a 5, en la tabla 44 se presentan los resultados de la lectura de espectrofotómetro de adsorción atómica y el cálculo de la capacidad de adsorción “ q_e ” (metal adsorbido/biomasa utilizada).

Tabla 44 Resultados del análisis de la curva de equilibrio de adsorción Cu

Concentración inicial C_0 (mg/L)	Concentración en equilibrio C_{e1} (mg/L)	Concentración en equilibrio C_{e2} (mg/L)	q_1 (mg/g)	q_2 (mg/g)
20,34	0,0	0,0	10,17	10,17
63,55	14,6	15,0	24,47	24,28
101,68	27,5	20,0	37,11	40,84
127,10	38,1	40,0	44,49	43,55
190,65	64,8	65,0	62,91	62,83
254,20	104,2	100,0	74,99	77,10
381,30	171,6	165,0	104,86	108,15
508,40	249,1	240,0	129,64	134,20

Fuente propia

La figura 51 presenta el comportamiento de la variable q en función de las concentraciones de equilibrio, de acuerdo a la referencia bibliográfica (Wang C. , 2006).

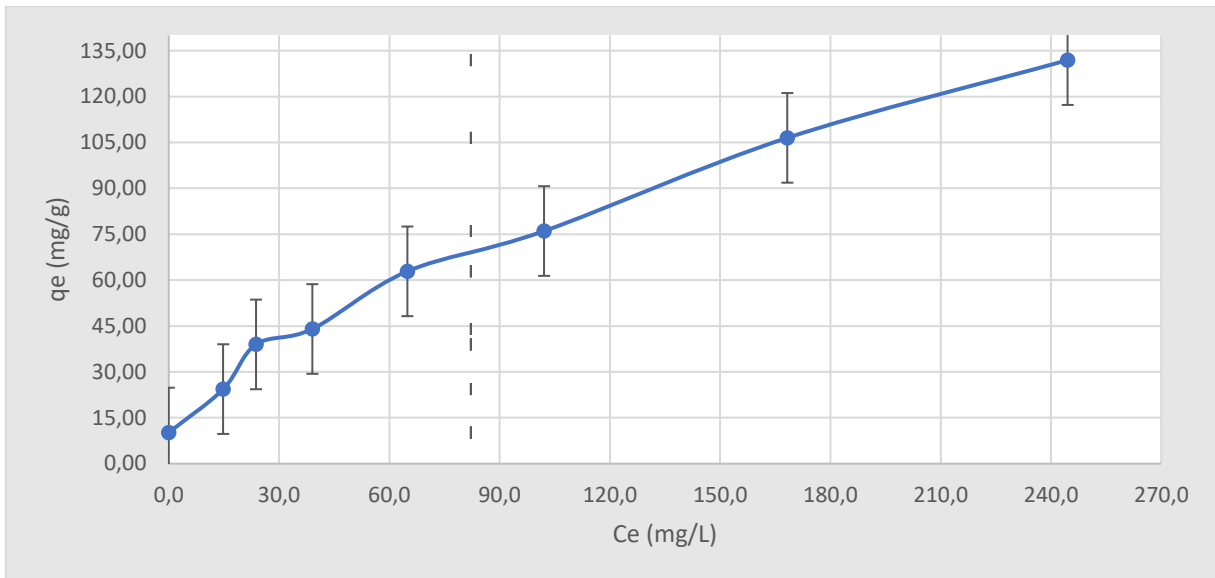


Figura 51 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Cu
Fuente propia

En el “Anexo G” se encuentran los cálculos correspondientes al ajuste de curva para la determinación de las curvas de equilibrio, que son Langmuir y Freundlich. El ajuste de curva para el modelo matemático de Langmuir, para el catión Cu, está representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0073 + 0,4949 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9757$$

El ajuste de curva para el modelo matemático de Freundlich es representado mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = 1,7235 + 0,5734 \ln C_e$$

$$R^2 = 0,9879$$

En la tabla 45 se muestran los resultados obtenidos por el análisis de la curva de equilibrio, tanto para Langmuir como Freundlich:

Tabla 45 Resultados del análisis de la curva de equilibrio para el Cu

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
Cu	136,986	0,015	0,976	5,604	1,744	0,988

Fuente propia

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que el comportamiento de la curva de equilibrio de adsorción para el catión Cu se ajusta mejor con el modelo matemático de Freundlich. De la misma manera que para el catión Fe no se descarta la curva de Langmuir

debido a que ambos modelos representan un proceso homogéneo (Jianlong W. , 2002a) y se observa que el coeficiente de correlación no dista de manera significativa uno del otro.

4.4.3 CURVA DE EQUILIBRIO ZINC

En el “**Anexo G**” se encuentran los resultados de la lectura del espectrofotómetro de adsorción atómica, como los cálculos necesarios para la determinación de la variable q (metal adsorbido/biomasa utilizada) para el catión Zn. En la tabla 46 se presentan los resultados de la concentración inicial de las muestras, como también, las concentraciones de equilibrio del proceso de bioadsorción en un tiempo de 3 h, por duplicado, y la determinación de la variable q (metal adsorbido/biomasa utilizada) para cada replica.

Tabla 46 Resultados de análisis de la curva de equilibrio de adsorción zinc

Concentración inicial C_0 (mg/L)	Concentración en equilibrio C_{e1} (mg/L)	Concentración en equilibrio C_{e2} (mg/L)	“ q_1 ” (mg/g)	“ q_2 ” (mg/g)
20,90	0,10	0,00	9,73	10,46
65,40	1,00	0,90	22,88	23,69
104,60	2,00	2,00	32,17	32,30
130,80	3,10	3,10	34,78	34,38
196,10	4,90	5,00	48,84	48,07
261,50	6,90	7,10	61,46	59,76
392,30	11,80	12,00	78,46	76,14
523,00	16,50	17,00	96,76	91,52

Fuente propia

La figura 52 se observa el comportamiento entre la variable q (metal adsorbido/biomasa utilizada) respecto de la concentración de equilibrio, por lo cual se observa un comportamiento exponencial.

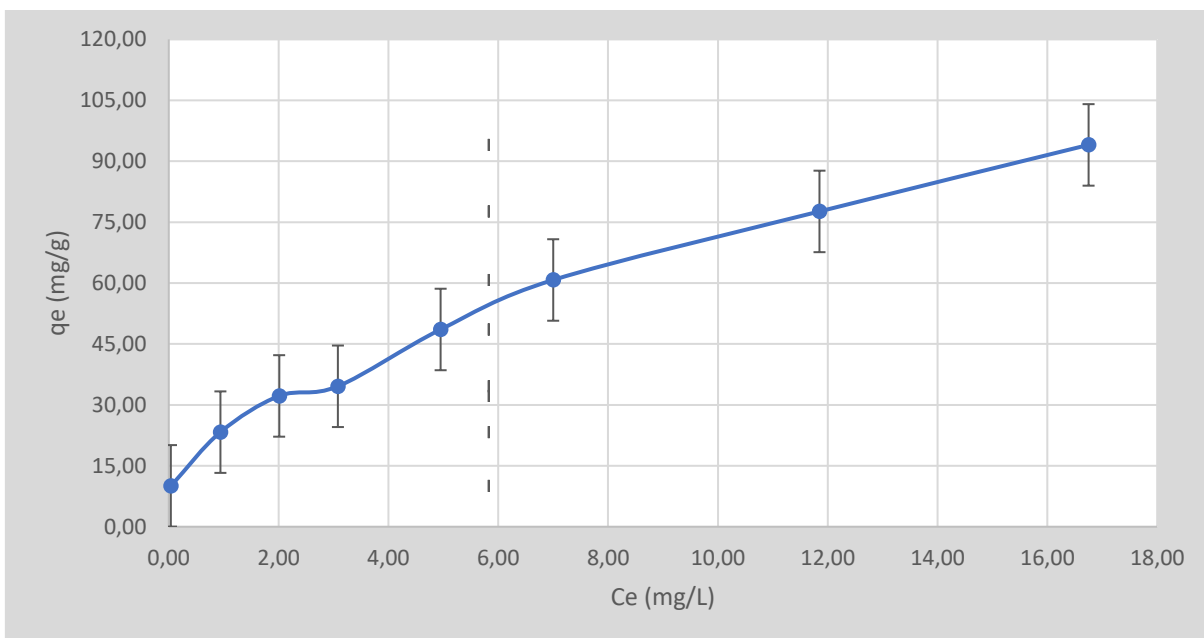


Figura 52 Curva de equilibrio de adsorción para el catión Zn
Fuente propia

En el “Anexo G” se encuentran los cálculos correspondientes en cuanto el ajuste de curva, para la determinación de la curva de equilibrio del catión Zn. El ajuste de curva para el modelo matemático de Langmuir, para el catión Zn, es representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0129 + 0,031 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9027$$

El ajuste de curva para el modelo matemático de Freundlich, para el catión Zn, está representado mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = 3,1132 + 0,4951 \ln C_e$$

$$R^2 = 0,9847$$

En la tabla 47 se presenta un resumen de los valores determinados al analizar ambas curvas de equilibrio:

Tabla 47 Resultados de análisis de la curva de equilibrio para el zinc

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q _{máx.} (mg/g)	b	R ²	K _f	n	R ²
Zn	77,519	0,416	0,9027	22,493	2,02	0,985

Fuente propia

El modelo matemático de Freundlich se ajusta mejor a la curva de equilibrio del catión Zn de acuerdo con el coeficiente de correlación, ya que este se aproxima más a la unidad. De la misma manera que para los otros cationes el modelo de Freundlich representa un proceso

homogéneo (Jianlong W. , 2002a), pero en particular para el catión Zn los resultados del coeficiente de correlación ya sea para Langmuir y Freundlich presentan una variación significativa y esto debido a que como se mencionó en el análisis de la curva cinética de adsorción para cada catión existe un pH óptimo de adsorción (Wang C. C., 2010), por lo cual los resultados obtenidos para el catión Zn en la curva equilibrio de adsorción en el proceso se encontró fuera de ese rango de pH óptimo, y este error es debido al estar diluyendo la solución madre del cual se trabajó lo cual produjo una variación de pH en el proceso.

A base de la información que nos da la curva de equilibrio de Langmuir para cada catión (Fe, Cu y Zn), la característica esencial de esta curva se puede representar mediante un factor de separación RL. Expresión que viene dada mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Por lo cual los resultados son los siguientes y reemplazando los valores de la curva de Langmuir se obtiene:

Tabla 48 Factor de Separación

Metal	RL
Hierro	0.727-0.096
Cobre	0.766-0.116
Zinc	0.103-0.005

Fuente Propia

De acuerdo con los resultados los rangos de RL se encuentran dentro de los valores permitidos $0 < RL < 1$, y de acuerdo con la tabla la levadura como biomasa presenta mayor afinidad con el Zinc tomando en cuenta los criterios de (Jianlong C. C., 2010).

En la tabla 49 se presenta los resultados del análisis de la curva de equilibrio de adsorción, y también presenta la comparación con la referencia bibliográfica base (Jianlong C. C., 2010).

Tabla 49 Resumen de resultados de la curva de equilibrio para cada catión

Metal	Langmuir			Freundlich		
	q_{Max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
Zn	77,519	0,416	0,903	22,493	2,020	0,985
Fe	103,093	0,021	0,975	11,060	2,573	0,978
Cu	136,986	0,015	0,976	5,604	1,744	0,988
Resultados (Jianlong C. C., 2010)						
Zn	9,676	0,113	0,956	0,115	4,149	0,728
Cu	10,224	0,081	0,976	0,115	3,733	0,894

Fuente propia

Los resultados en el análisis de la curva de equilibrio de adsorción muestran una tendencia con la curva de Freundlich, mientras que comparando los resultados de (Jianlong C. C., 2010), se observa que los cationes muestran una tendencia con la curva de Langmuir. Basándonos en el coeficiente de correlación de las curvas observamos que la diferencia no es muy distante una de otra en excepción con el catión Zn como ya se mencionó, aunque es necesario recalcar las condiciones en la que se desarrolló la prueba, como ya se indicó anteriormente la variable pH toma parte fundamental en un proceso de bioadsorción ya que, para que el proceso sea eficiente el catión debe encontrarse en el rango de pH óptimo de adsorción, fuera de este rango la eficiencia disminuye y llega a afectar a los resultados obtenidos.

4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

De acuerdo con el procedimiento descrito en el punto 3.9, se realizó el análisis de diseño experimental para conocer y determinar cuáles son los factores que afectan y favorecen al proceso de adsorción de los metales con la levadura de cerveza como residuo cervecero, como variable dependiente se tomó a la cantidad de metal adsorbido por biomasa utilizada, y como variables independientes se tomaron en cuenta la agitación y la concentración de biomasa. El diseño experimental planteado es de 2 niveles y 2 factoriales y de 4 réplicas para cada catión 4×2^2 y se consideró tomar 2 puntos al centro para un mejor análisis. En la tabla 50 se observa las variables la relación entre las variables independientes para realizar las pruebas.

Tabla 50 Matriz de variables independientes para el diseño experimental

A Concentración biomasa (g/L)	B Agitación (rpm)	A	B
2,0	100	-1	-1
8,0	100	1	-1
2,0	200	-1	1
8,0	200	1	1
5,0	150	0	0
5,0	150	0	0

Fuente propia

Tomando en cuenta que las pruebas se realizaron con DAM de Milluni, el diseño experimental no se realizó con el catión de Cu, debido que en su caracterización, como se muestra en el punto 4.2.3, la cantidad de Cu presente es mínima, por lo cual en el momento de realizar las pruebas y en poner en contacto la biomasa (levadura de cerveza como residuo cervecero) ya sea para un nivel máximo o mínimo existe una adsorción completa del catión, por lo cual se decidió realizar las pruebas para los cationes de Fe y Zn.

El análisis de ANOVA se realizó mediante un software, MINITAB, el cual es recomendado por bibliografía, y sus resultados se encuentran en el “Anexo H”.

DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL HIERRO:

Tabla 51 Pruebas de diseño experimental para el Fe

Y Notación de Yates	q (metal adsorbido/biomasa utilizada) (mg/g)			
-1	83,50	81,00	93,50	91,00
a	37,13	37,13	37,13	37,13
b	128,50	121,00	108,50	101,00
ab	37,13	37,13	37,13	37,13
0	59,40	59,40	59,40	59,40
0	57,40	57,40	57,40	57,40

Fuente propia

Mediante el uso del software MINITAB, se tiene los siguientes resultados en cuanto el análisis ANOVA para el catión Hierro.

Tabla 52 ANOVA diseño experimental para el Fe

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
A: Biomasa	1	16320,1	16320,1	375,84	0,000
B: Agitación	1	756,3	756,3	17,42	0,001
AB	1	756,3	756,3	17,42	0,001
Error	13	564,5	43,4		
Total	17	18599,2			

Fuente propia

El modelo de regresión del diseño experimental es:

$$q_e = 101,670 - 10,646 \text{ Biomasa} + 0,138 \text{ Agitacion} - 10,660 \text{ punto central}$$

Los valores de los coeficientes de determinación y coeficientes de determinación ajustados son:

$$R^2 = 96,96 \%$$

$$R_{Ajust}^2 = 96,03 \%$$

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el software MINITAB, se observa que, en el análisis de ANOVA, el factor que más influye en el proceso es la concentración de biomasa residual, presentando un valor por encima de los demás, a base de estos resultados la agitación presenta una influencia en los resultados, pero a comparación con la concentración de biomasa su influencia es mínima.

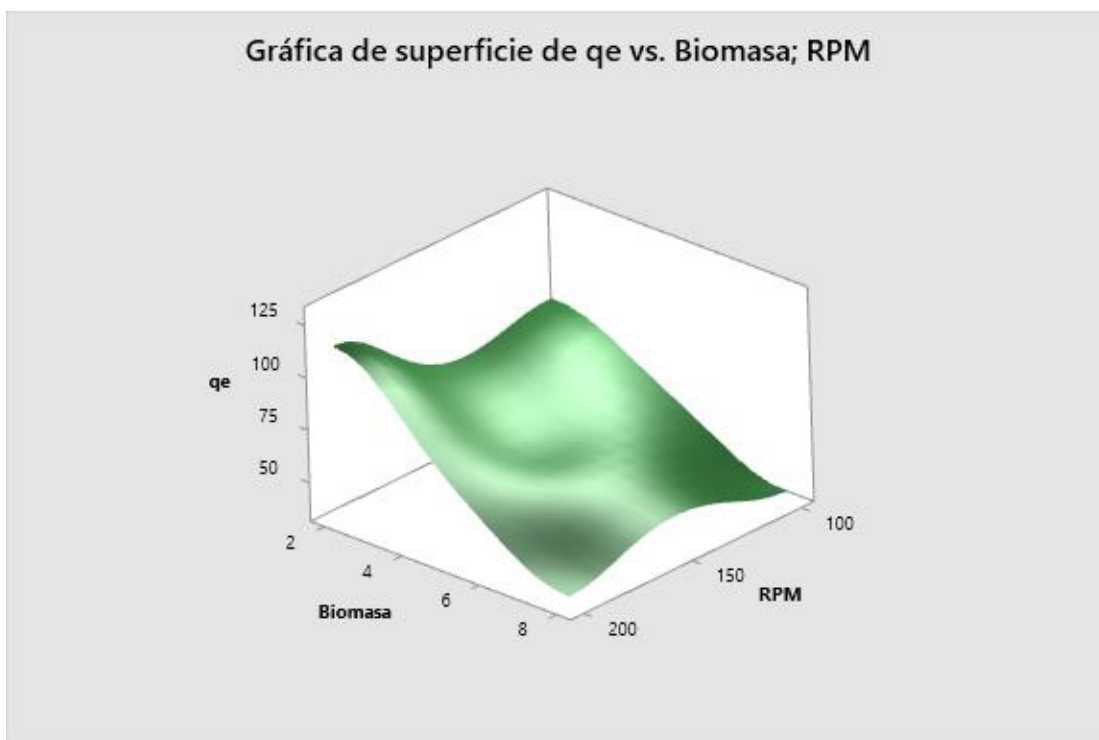


Figura 53 Grafica de superficie qe vs Biomasa y Agitación.

Fuente propia

En la figura 53 se observa el comportamiento de las variables independientes (agitación y concentración de biomasa) con la variable dependiente (metal adsorbido/biomasa utilizada). Mediante el uso del software MINITAB se calculó las condiciones máximas del proceso, como se muestra a continuación:

Tabla 53 Optimización empírica de respuesta qe de Fe

Solución	Biomasa (mg/L)	Agitación (rpm)	qe Ajuste mg/g	Deseabilidad compuesta
1	2	200	114,75	0,849521

Fuente propia

Con los resultados del diseño experimental para el catión Fe, llegamos a las siguientes conclusiones y observaciones para un proceso tipo batch: de acuerdo con los resultados obtenidos con el software MINITAB los valores óptimos para las variables independientes de la concentración de la biomasa y la agitación son: 2 g/L y 200 rpm para lo cual el programa nos da un resultado de 114,75 mg/g para la variable q_e . es necesario entender como en los demás análisis que el catión Fe es inestable y que a un pH mayor a 3 este tiende a precipitar, por lo cual al trabajar en el diseño experimental se mantuvo un pH en el rango de 2 a 3 y a su vez recordar que el DAM de Milluni contiene más cationes y por lo cual esta competencia de cationes llega a afectar los resultados finales disminuyendo su capacidad de adsorción (Jianlong C. C., 2010). En algunas pruebas el porcentaje de remoción llego al 100 %, pero se entiende que no es debido a la capacidad de adsorción de la biomasa, sino se debe a la variación del pH ocurrido en el proceso el cual hizo que el catión Fe precipitara. Al igual que en las pruebas cinéticas se observa que la biomasa tiene mayor afinidad con el catión Fe debido a las condiciones en la que se encontraba la muestra en particular por la variable pH.

DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL ZINC

Tabla 54 Pruebas de diseño experimental para el Zn

Y Notación de Yates	q (metal adsorbido/biomasa utilizada) (mg/g)			
-1	9,50	7,50	13,75	12,50
a	2,38	1,81	6,00	9,13
b	26,25	32,00	32,00	17,00
ab	1,88	2,00	1,75	2,13
0	5,40	5,40	5,40	5,40
0	4,80	4,90	4,80	4,90

Fuente propia

De la misma manera que para el análisis del Fe, el análisis de ANOVA se realizó mediante el software MINITAB para el Zn, la siguiente tabla muestra los resultados del análisis.

Tabla 55 ANOVA Diseño experimental para el Zn

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
A: Biomasa	1	952,30	952,30	59,06	0,000
B: Agitación	1	171,86	171,86	10,66	0,006
AB	1	356,86	356,86	22,13	0,000
Error	13	209,63	16,13		
Total	17	1760,03			

Fuente propia

El modelo de regresión del diseño experimental es:

$$q_e = -9,49 + 2.15 \text{ Biomasa} + 0,2230 \text{ Agitacion} - 0,03148 \text{ Biomasa} \times \text{Agitacion} - 6,25 \text{ Punto central}$$

Los valores de: coeficiente de determinación y coeficiente de determinación ajustado son:

$$R^2 = 88,09 \%$$

$$R_{Ajust}^2 = 84,42 \%$$

A base de la información obtenida, los resultados dan a conocer que el factor de la concentración de biomasa residual tiene un efecto mayor que la agitación en el proceso. La figura 54 presenta el comportamiento entre las variables independientes con la variable dependiente.

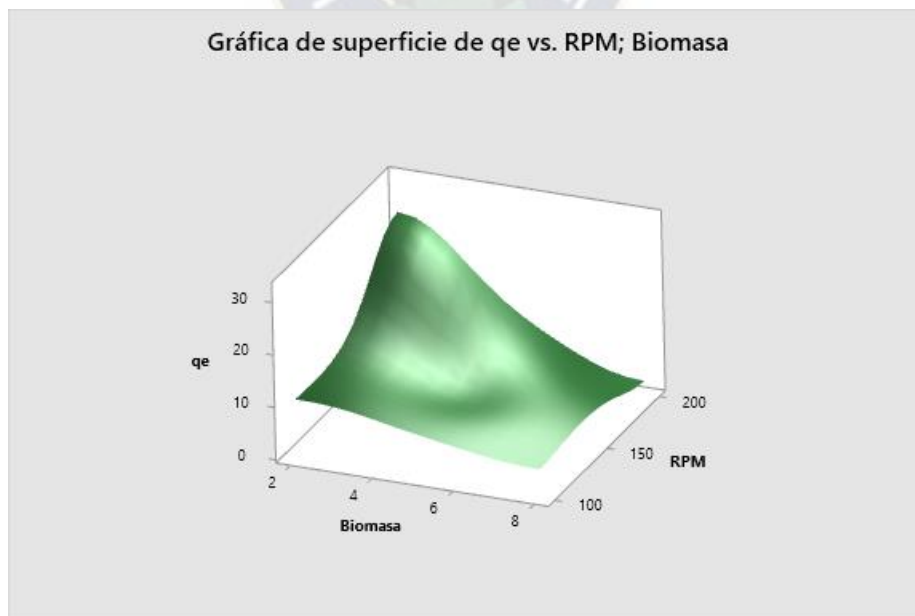


Figura 54 Grafica de superficie q_e vs Biomasa y Agitación. Zinc
Fuente propia

En la tabla 56 y mediante el software MINITAB el valor máximo de q_e calculado en el diseño experimental para el Zn es:

Tabla 56 Optimización empírica de respuesta q_e para el Zn

Solución	Biomasa	RPM	q_e Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	2	200	26,8125	0,828512

Fuente propia

Los resultados del diseño experimental para el catión Zn mediante el software MINITAB son: 2 g/L y 200 rpm para las variables independientes y este programa da un resultado de 26,81 mg/g para la variable dependiente q_e . Para este catión es necesario resaltar que debido a que su pH óptimo de adsorción se encuentra entre 4 a 5 (Wang C. , 2006), el catión Fe se presenta como interferencia para el análisis del Zn, debido a la inestabilidad del Fe este precipito debido al pH en el que se encontraba la muestra y llego a afectar el porcentaje de remoción del proceso para el Zn. Como recomendación para realizar el diseño experimental para los demás cationes de la muestra DAM, es necesario precipitar y filtrar el Fe, para que este mismo se encuentre en una cantidad mínima en la muestra y que de esta manera no llegue a afectar el análisis de los demás cationes.

4.6 BALANCE MÁSSICO DEL PROCESO DE BIOADSORCIÓN Y DISEÑO DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE

Para calcular las dimensiones del tanque agitado a velocidad variable, primero se calculará la concentración de biomasa a utilizar considerando los resultados del análisis de la curva de equilibrio efectuando un balance mássico, segundo las dimensiones del tanque agitado se realizaran con los resultados del diseño experimental considerando las dimensiones a escala laboratorio, tercero se determinara el tipo de agitador como de bombas peristálticas para el control de agitación y el ajuste de pH, por último se determinara el material por el cual se construirá el tanque agitado a velocidad variable.

4.6.1 BALANCE MÁSSICO, DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA BIOMASA A EMPLEAR

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de la curva de equilibrio de adsorción, la curva de Freundlich es el que se ajusta mejor al proceso, por lo cual será este modelo el que se utilizará para la determinación de la relación de m/V del balance mássico.

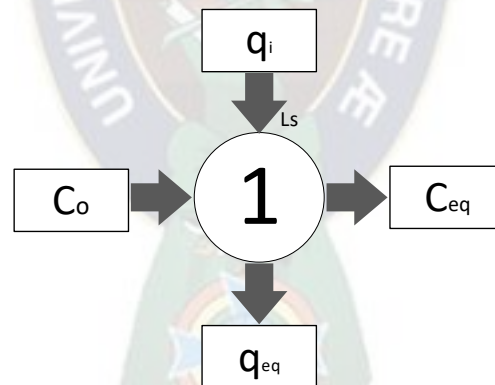


Figura 55 Balance de masa en una sola etapa
Fuente propia

La combinación de la ecuación del balance mássico con la ecuación de la curva de Freundlich es:

$$\frac{m_K}{V_L} = \frac{C_0 - C_{eq}}{K_F \times C_{eq}^{1/n}}$$

En la siguiente tabla se presenta la relación de m/V para los cationes en estudio de Fe, Cu y Zn. Por lo cual a base de esos datos se determinará el volumen del biorreactor tipo Batch o por lotes:

Tabla 57 Relación m/V para cada catión

Cación	Concentración DAM al inicio (mg/L)	Concentración RMCH Anexo A-2 (mg/L) C_{eq}	Freundlich		Concentración de biomasa (mg/L)
			K_F	n	
Zn	129,00	3,00	22,49	2,02	3,77
Fe	297,00	1,00	11,06	2,57	68,86
Cu	2,00	1,00	5,60	1,74	0,31

Fuente propia

Como se puede observar la cantidad requerida de biomasa para adsorber el Fe, Cu y Zn es menor al usado por la empresa EPSAS que requiere 1,2 g/L de cal reducir la cantidad de metales pesados en el DAM de Milluni.

4.6.2 DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE

De acuerdo con (Gerardo, 2015), la empresa EPSAS utiliza 1,2 g/L de cal para reducir la concentración de metales pesados de las aguas provenientes de la mina de Milluni. Para la cual se trata 10000,00 L/h en la etapa de dosificación, por lo cual antes de realizar un diseño a escala industrial se realizará a una escala mayor en laboratorio.

Primero se determinará la relación H/D mediante los cálculos realizados en laboratorio, ya que se utilizó un vaso de precipitados de 100 mL para emular un reactor tipo batch o por lotes, en la siguiente tabla se tienen los valores a escala laboratorio y la relación H/D con base a la similitud geométrica (Vargas, 2014).

Tabla 58 Dimensiones del tanque agitado a escala laboratorio

Volumen ocupado (mL)	50
Diámetro (mm)	50
Altura (mm)	70
H/D	1,4

Fuente propia

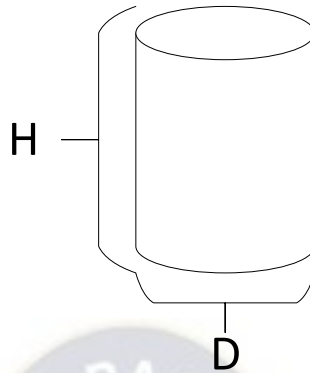


Figura 56 Diseño del tanque agitado con velocidad variable
Fuente propia

Mediante la relación de H/D se podrá determinar las dimensiones para un volumen de 6 L utilizando las siguientes ecuaciones:

$$H = 1,4 D$$

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 H$$

Combinando las ecuaciones en función del diámetro D, se obtiene la siguiente relación:

$$V = 1.1D^3$$

Considerando una tolerancia del 20 % el volumen total es:

$$V_{total} (m^3) = 0,006 \times 1,2 = 0,0072$$

Por lo cual, reemplazando el valor de un volumen de 0,0072 m³ en la ecuación de volumen se obtiene:

Tabla 59 Dimensiones del Tanque agitado a escala mayor

H (m)	0,262
D (m)	0,187
V total (m³)	0,0072

Fuente propia

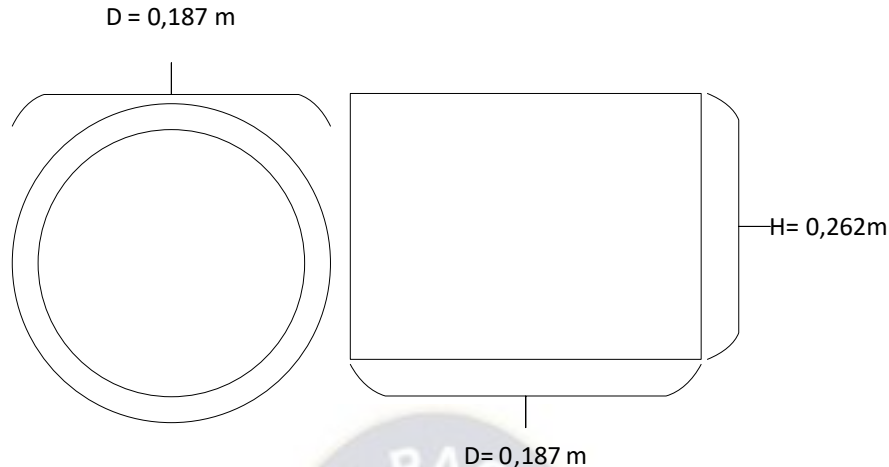


Figura 57 Diseño y dimensionamiento del Tanque agitado a velocidad variable
Fuente propia

4.6.3 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE AGITADOR PARA CONTROLAR LA AGITACIÓN DEL TANQUE

Para el cálculo de la agitación a una escala mayor se utilizará la siguiente ecuación (Liu, 2020):

$$\omega_{Large}^3 D_{Large}^2 = \omega_{Small}^3 D_{Small}^2$$

$$\omega_{Large} = \omega_{Small} \left(\frac{D_{Small}}{D_{Large}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Tomando en cuenta que la agitación a escala laboratorio es de 200 rpm por parte del diseño experimental y tiene un diámetro de 50 mm, se calculara la agitación a una escala mayor.

$$\omega_{Large} (rpm) = 83,01$$

Es necesario definir las características del agitador para el tanque agitado, de acuerdo con (Liu, 2020) el diámetro que ocupa un agitador es del 30-40% del diámetro del biorreactor, por lo cual el diámetro del agitador será:

$$D_{\omega} = D \times 0,40$$

$$D_{\omega} = 0,075m$$

Para evitar cavitaciones se añadirá 4 deflectores en el interior del tanque agitado, por lo cual la dimensión de cada deflector es de acuerdo con (Panda, 2011):

$$W_b = \frac{1}{12} D$$

$$W_b = 0,016 m$$

El tipo de agitador que se considerara para la simulación del tanque agitado con velocidad variable es uno con 4 placas deflectoras con un impulsador de flujo de turbina de 6 palas planas con un tiempo de trabajo de 8 h (Panda, 2011) .

Para determinar las características del motor y la potencia es importante calcular el número de Reynolds, por lo cual se emplearán las siguientes ecuaciones (Liu, 2020):

$$Re = \rho \times N \times \frac{D_i^2}{\mu}$$

La densidad de la solución del DAM de Milluni con la biomasa es de 1001,00 kg/m³ con una viscosidad de 0,00105 kg/ms, y se trabajara con el diámetro del agitador que es de 0,187 m y una agitación de 83,01 rpm considerando la agitación en el diseño experimental. Por lo cual el valor del número de Reynolds es:

$$Re = 46162,09$$

Siendo el valor del número de Reynolds mayor a 10000 se considera que es un flujo turbulento por lo cual se empleara la siguiente ecuación para la determinación de la potencia (Panda, 2011):

$$P = K_T \times N^3 \times D^5 \times \rho$$

Considerando el dato de que es un agitador con un impulsor flujo turbina de 6 palas planas y considerando un flujo turbulento, el valor de la constante K_T es de 6,30, por lo cual el valor de la potencia es el siguiente:

$$P = 3,83 \text{ w}$$

Convirtiendo las unidades a hp se tiene:

$$P = 0,005 \text{ HP}$$

Conociendo la potencia de cálculo, el siguiente paso es calcular la potencia de entrada, por lo cual se utilizará la siguiente ecuación (Panda, 2011):

$$Ne = \frac{P}{r}$$

Donde r es el rendimiento del reductor que de acuerdo a bibliografía (Liu, 2020) es de un 98,5 %, por lo cual la potencia de entrada tendrá un valor de:

$$Ne = 0,0051 \text{ HP}$$

Es necesario calcular la relación de transmisión utilizando la siguiente ecuación:

$$i = \frac{ne}{ns}$$

Donde ne es la agitación de entrada para el cual tiene un valor de 1405 rpm de acuerdo con bibliografía (Panda, 2011), mientras que ns es la agitación del sistema el cual es de 83,01 rpm, por lo tanto, el valor de i es el siguiente:

$$i = 16,93$$

Conociendo la relación de transmisión y la potencia de entrada se puede conocer el tipo de motor que se empleara, de acuerdo con el material de fabrica (Liu, 2020) se conoce que el tipo de motor es F00T2 Latex con una potencia máxima de 0,75.

Para calcular la potencia de mano se utilizará el factor de fábrica de 1,15 (Panda, 2011), por lo cual su valor es de:

$$Nm = Ne \times Fs$$

$$Nm = 0,0058 \text{ HP}$$

De acuerdo con el tipo de motor que se empleara de acuerdo con la potencia de mando el tipo de agitador que se empleara para el tanque agitado con velocidad variable se encuentra en la tabla 60:

Tabla 60 Características del motor del agitador

Agitador por turbina de 6 palas planas con 4 deflectores planos	F00T2-0,75-83,01-V1
--	---------------------

Fuente propia

Donde F00T2 es el modelo de la caja reductora, 0,75 la potencia máxima, 83,01 la velocidad de salida y V1 el tipo de montaje.

4.6.4 DETERMINACIÓN DE NPSH REQUERIDO PARA LA SELECCIÓN DE LA BOMBA

Como ya se analizó en puntos anteriores, el pH cumple una función muy importante en el proceso, ya que para alcanzar un porcentaje de remoción alto es necesario ajustar el pH a las condiciones óptimas de cada metal, en la tabla 61 se presenta un rango de pH óptimo de adsorción para el Fe, Cu y Zn.

Tabla 61 Rango de pH de adsorción

Metal	Rango de pH de Adsorción
Fe	2-3
Cu	4-5
Zn	4-5

Fuente (Jianlong C. C., 2010)

Conociendo la relevancia del pH es necesario controlar este parámetro en la construcción del tanque agitado a velocidad variable en estos específicos rango de pH, por lo cual se utilizará 2 bombas peristálticas una para una solución acida y el otro para una solución básica. El criterio de selección de una bomba peristáltica es debido al tipo de sustancia que se usara, como en este caso se emplearan una solución acida y básica para ajustar el pH del tanque agitado, es recomendable usar este tipo de bomba para evitar corrosión.

Para determinar el tipo de bomba que se necesita para evitar cavitaciones se determinara el NPSH disponible de acuerdo a los valores de las soluciones a utilizar, por tanto, se utilizara la siguiente ecuación para determinar el NPSH (Cengel, 2006):

$$NPSH_d = 10^5 \frac{P_L - P_V}{\rho \times g}$$

Donde P_L es la presión del líquido, P_V es la presión de vapor a temperatura ambiente de 18 ° C, ρ es la densidad del líquido y g es la gravedad. Por tanto, una solución acida como básica no varía tanto en sus valores fisicoquímicos, por lo cual el valor de P_L en la ciudad de La Paz es a una altura de 3600 msnm se determinará mediante la siguiente ecuación (Cengel, 2006):

$$P_L = 10,33 - \frac{\text{altitud (m)}}{900}$$

$$P_L = 6,33 \text{ m columna de agua}$$

$$P_L = 0,633 \text{ Bar}$$

La tensión de vapor a 18 ° C es de 0,207 Bar y tiene una densidad de 998,68 kg/m³, por lo cual se determinará el valor de NPSH disponible:

$$NPSH_d = 4,35 \text{ m}$$

El valor de NPSH requerido es un dato de fabrica el cual debe ser (Cengel, 2006):

$$NPSH_R < NPSH_d - 0,5$$

$$NPSH_R < 3,85 \text{ m}$$

Por lo cual al momento de seleccionar la bomba peristáltica debe presentar un valor menor a 3,85 m en su valor de NPSH.

4.6.5 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MEZCLA CONSTANTE

De acuerdo con el análisis de la cinética de adsorción se determinó el tiempo en equilibrio de máxima adsorción para el Fe, Cu y Zn sustancias sintéticas. Por lo cual, para dimensionar a una escala mayor el tiempo variará por lo cual se determinará el tiempo para un tanque agitado a velocidad variable a un volumen de 6 L utilizando la siguiente ecuación (Panda, 2011):

$$\frac{t_L}{t_S} = \left(\frac{N_S}{N_L}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{D_L}{D_S}\right)^{\frac{1}{6}}$$

Donde los índices L y S son referentes a una escala mayor y menor respectivamente, t es el tiempo de residencia, N la agitación del sistema y D es el diámetro. Reemplazando los valores del tiempo de equilibrio se tiene los siguientes valores:

Tabla 62 Determinación del tiempo de máxima sorción a escala mayor

Catión	Agitación a escala menor N_S (rpm)	Agitación a escala mayor N_L (rpm)	Diámetro del tanque a escala menor D_S (m)	Diámetro del tanque a escala mayor D_L (m)	Tiempo en equilibrio t_S (min)	Tiempo de sorción máximo a escala mayor t_L (min)
Fe	200	83,01	0,05	0,187	30	67,17
Cu	200	83,01	0,05	0,187	20	44,78
Zn	200	83,01	0.05	0,187	10	22,39

Fuente propia

De acuerdo con los resultados en cuanto al tiempo de máxima sorción se observa que para que el Fe alcance el equilibrio en un tanque de 6 L debe ser mayor a 67,17 min, mientras que para el Cu debe ser mayor a 44,78 min y para el Zn debe ser mayor a 22,39 min. Se sigue observando que es un proceso rápido de la misma manera que a escala laboratorio.

4.6.6 DETERMINACIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN DEL TANQUE AGITADO A VELOCIDAD VARIABLE

El material del cual se elaborará el tanque agitado a velocidad variable de acuerdo con (Panda, 2011) es el siguiente:

Tabla 63 Material del tanque agitado a velocidad variable

Material	Acero inoxidable
Categoría	Metales Ferrosos
Ventajas/Desventajas	Ventajas: Mejor resistencia en contacto con ácidos. Desventajas: equipo costoso, obligada a soldar decaimiento,
Accesorios	Mayor cantidad de construcción para el biorreactor, como agitador, dosificador, chaqueta de temperatura.

Fuente propia

Ya que se emplea con biomasa muerta, la temperatura será temperatura ambiente ya que esta variable tiene poca influencia en este tipo de proceso.

Resumiendo, los resultados del dimensionamiento del tanque agitado a velocidad variable se tienen los siguientes valores para su diseño a temperatura ambiente en la tabla 64 y la figura 58 representa el balance masico como las características del diseño del reactor:

Tabla 64 Resumen de valores del tanque agitado a velocidad variable a escala mayor

V total del biorreactor (m³)	0,0072
Altura H (m)	0,262
Diámetro D (m)	0,187
Diámetro de agitador D_ω (m)	0,075
Ancho de deflector (m)	0,016
Potencia del agitador (HP)	0,0051
Tipo de agitador	F00T2-0,75-83,01-V1
Tipo de bomba NPSH requerido	< 3,85 m
Material	Acero inoxidable
Tiempo de máxima adsorción	Fe > 67,17 min Cu > 44,78 min Zn > 22,39 min
m/V Hierro mg/L	68,86
m/V Cobre mg/L	0,31
m/V Zinc mg/L	3,77
ω_{Large} (rpm)	83,01

Fuente propia

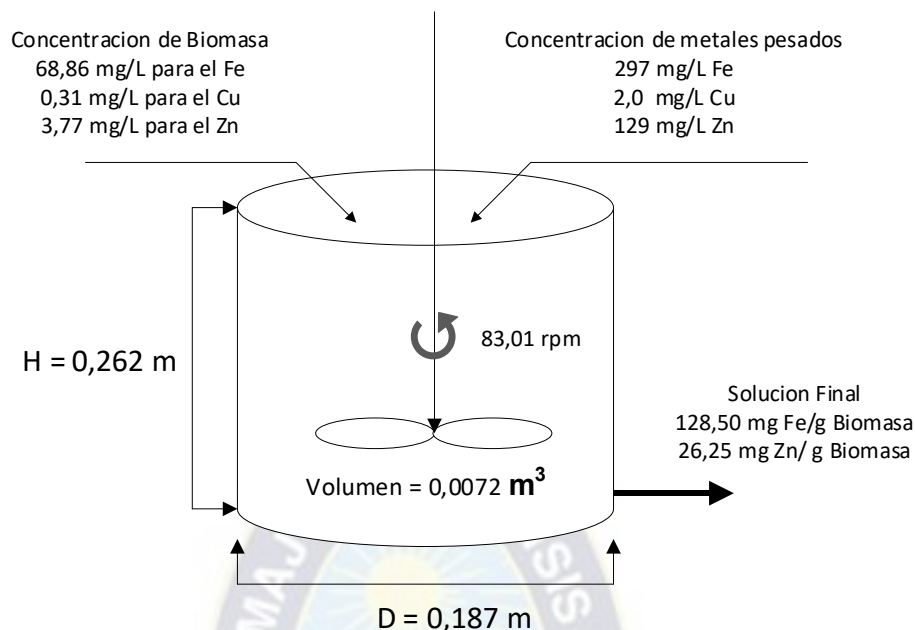


Figura 58 Diagrama del balance másico y el diseño del tanque agitado a velocidad variable
Fuente propia

La tabla 64 muestra los resultados de las dimensiones del tanque agitado a una escala mayor considerando datos de la empresa EPSAS para su cálculo como el caudal. De acuerdo con la relación m/V y comparándolo con la relación de cal utilizada para disminuir la concentración de metales pesados en la planta de tratamiento de agua de EPSAS, que es de un valor de 2 g/L, se observa para que la biomasa alcance la máxima sorción para cada uno de los cationes en estudio, requiere una cantidad menor que la del uso de cal. En la figura 58 se observa el dimensionamiento del biorreactor junto con el balance másico del proceso tomando en cuenta los resultados del análisis de la curva de equilibrio de adsorción como también del diseño experimental.

En la tabla 65 se presenta una comparación en cuanto al uso de cal y la efectividad de la levadura como biomasa de adsorción:

Tabla 65 Comparación resultados cal vs Levadura

Catión	Resultados con tratamiento con cal EPSAS (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015)	Resultados de adsorción utilizando levadura de cerveza como biomasa	Concentración de metales pesados en descargas líquidas RMCH-A2
Hierro (mg/L)	0,004	340,00	1,0

Cación	Resultados con tratamiento con cal EPSAS (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015)	Resultados de adsorción utilizando levadura de cerveza como biomasa	Concentración de metales pesados en descargas líquidas RMCH-A2
Cobre (mg/L)	<0,05	0,00	1,0
Zinc (mg/L)	0,09	115,00	3,0

Fuente: (Zamora, Zamora, & Gorrity, 2015)

Comparando los resultados del proceso de bioadsorción con el uso de cal, se observa que el uso de cal es más efectiva que el uso de la levadura de cerveza, y esto debido a que durante el proceso de bioadsorción el no ajustar el pH al punto de adsorción favorable para el Fe, Cu y Zn, la capacidad de adsorción disminuye, mientras que en el proceso de dosificación de la planta de tratamiento de agua de la empresa EPSAS antes de poner en contacto con cal, adicionan otras sustancias para modificar el pH y así aumentar su capacidad de adsorción. Además, es necesario comprender que, al usar cal para precipitar los metales pesados en la solución, este mismo genera lodos altamente cargados con metales pesados, y podemos observar que un proceso convencional requiere grandes cantidades de cal para neutralizar y reducir la concentración de metales pesados. Por tanto, el uso de biomateriales para la remoción de metales pesados presenta beneficios que pueden ser considerables como el factor económico.

4.7 DISPOSICIÓN FINAL

Al final del proceso de bioadsorción se obtiene biomasa cargada con metales pesados, y como se describió en la parte del marco teórico, existe la posibilidad de recuperar esta biomasa para futuros usos. Por lo cual, es recomendable utilizar EDTA para la recuperación de la levadura y así tener la disponibilidad de usar la misma hasta un tiempo de tres ciclos, ya que este componente orgánico se caracteriza de no reducir de gran manera la capacidad de adsorción de la biomasa (A. Sluiter B. H., 2012).

5 CAPITULO 5 “CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES”

Finalmente, a lo largo de la elaboración del proyecto, las conclusiones que nos deja el proceso de bioadsorción de metales pesados mediante el uso de levadura como residuo cervecero son:

- De acuerdo con los resultados de la caracterización de la levadura concluimos que la biomasa (levadura de cerveza como residuo cervecero) es rica en nutrientes, carbohidratos y proteínas, y de acuerdo a sus características presenta la capacidad de adsorber los cationes presentes en la solución mediante un intercambio iónico.
- De acuerdo con la caracterización del DAM de Milluni, concluimos que los diferentes parámetros analizados se encuentran fuera del rango o limite permisible del RMCH Anexo A-2, por lo cual su uso es totalmente perjudicial para la salud de la población y el medio ambiente, como también concluimos que el catión Fe se encuentra en mayor cantidad que los demás cationes en estudio.
- Mediante el análisis de la curva cinética de adsorción para un modelo tipo batch concluimos que ya sea para soluciones sintéticas, DAM sintético y el DAM de Milluni se ajustan mejor al modelo de segundo orden de adsorción, demostrando que el proceso de adsorción es un proceso rápido y que alcanza el equilibrio en un tiempo de 30 minutos.
- Se concluye que a medida que aumentan los cationes presentes en la muestra la capacidad de adsorción disminuye debido a la competencia de estos mismos y esto se observa en el porcentaje de remoción, y además debido a la inestabilidad del catión Fe se concluye que este mismo llega a afectar la adsorción de los demás cationes.
- Mediante el análisis de la curva de equilibrio de adsorción para soluciones sintéticas en un modelo tipo batch, concluimos que el modelo de Freundlich se ajusta mejor al proceso de bioadsorción del Fe, Cu y Zn. Mientras que, de acuerdo con el modelo de Langmuir y el factor de separación la biomasa tiene mayor afinidad con el catión Zn seguido del Fe y Cu.
- Mediante el análisis del diseño experimental para un modelo tipo batch o por lotes, concluimos que para una concentración de biomasa de 2 g/L y una agitación de 200 rpm, son los resultados óptimos del diseño para el Fe como para el Zn. A su vez se observó que el porcentaje de remoción del catión Fe es mayor debido a la inestabilidad del mismo, mientras que para el catión Zn se ve afectado debido a la presencia del Fe.
- Al realizar el diseño experimental del proceso de bioadsorción concluimos que la variable pH tiene una mayor incidencia en el proceso por lo cual es importante conocer el rango de pH óptimo de adsorción para cada catión a usar.

- De acuerdo con el balance másico para un modelo tipo batch o por lotes, se concluye que comparando las cantidades de biomasa utilizada es menor a la cantidad requerida por procesos convencionales, ya que la relación m/V del Fe, Cu y Zn es menor de la cantidad requerida utilizando cal.
- Se concluye que, para el diseño del tanque agitado a velocidad variable, las dimensiones del mismo son: Altura 0,262 m, diámetro 0,187 m y agitación 83,01 rpm, considerando que el tipo de agitador debe cumplir con las siguientes características de fabrica F00T2-0,75-83,01-V1, y las bombas peristálticas a utilizarse para ajustar el pH deben tener un NPSH requerido menor a 3,85 m y el mejor material para para la construcción del mismo es acero inoxidable.
- Se concluye que de acuerdo con los resultados de un proceso convencional utilizando cal para reducir la concentración de metales pesados versus la utilización de la levadura de cerveza como biosorbente, el método convencional presenta mejores ventajas para adsorber metales pesados, ya que la presencia de más cationes en la solución reduce el porcentaje de remoción utilizando la biomasa.

A lo largo del proyecto se observó las siguientes recomendaciones para continuar con la investigación de la bioadsorción de metales pesados:

- Se observo que el proceso de bioadsorción es un proceso rápido ya que alcanza el equilibrio en menos de 30 minutos para cada catión, pero a su vez se observó que el proceso presenta desorción en un cierto periodo de tiempo, por lo cual es importante que el análisis en el espectro fotómetro de adsorción atómica se realice de manera inmediata.
- Un proceso importante que es necesario investigar es la reutilización de la biomasa, de acuerdo con investigaciones realizadas se comprende que mediante una desorción se puede recuperar la biomasa mediante el correcto agente de desorción, se aconseja utilizar EDTA para la recuperación de la misma para no afectar su capacidad de adsorción.
- Es necesario recordar que el DAM de Milluni presenta otros cationes como el Mn, por lo cual se sugiere que, en futuras investigaciones, si ya se cuenta con las lámparas de lectura para el espectrofotómetro de adsorción atómica para el Mn, se analice el proceso de adsorción entre la biomasa y el Mn.
- La presencia del Fe llega a afectar sobremanera el proceso, debido a su inestabilidad, por lo cual se recomienda separar este catión de la muestra adicionando NaOH 3 M para la precipitación del mismo y pasar luego a una filtración, para que de esa manera se pueda analizar mejor la adsorción de los otros cationes presentes en la muestra.

- Una variable que es muy importante en el proceso de bioadsorción es el pH, a lo largo del proyecto se observó que su influencia tiene una incidencia muy importante en el proceso, por lo cual al preparar las soluciones sintéticas es necesario establecer un pH óptimo en la solución, y de acuerdo a la bibliografía de referencia el pH óptimo de adsorción para el Fe es de 3 a 4, mientras que para el Cu y Zn es de 4 a 5.
- El alcance de investigación se limita en el análisis de laboratorio, la investigación se realizó con un tamaño de partícula de 0.150 mm, por lo cual sería interesante investigar la influencia en cuanto al tamaño de partícula, para observar si influye o no en el proceso.
- Se observó que el Fe interfiere en la adsorción de los demás cationes, esto debido a que el Fe es muy inestable y es el que se presenta en mayor cantidad en la muestra DAM de Milluni, por lo cual es recomendable hacer precipitar a este catión y separarlo mediante filtración para retirarlo de la muestra.



6 BIBLIOGRAFÍA

- 7, P. (23 de Febrero de 2017). Milluni, en la larga agonía por la contaminación. *Milluni, en la larga agonía por la contaminación*.
- A. Hammami, F. G. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management* , 419-426.
- A. Sluiter, B. H. (2012). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *Laboratory Analytical Procedure* .
- A. Sluiter, R. R. (2008). Determination of Extractives in Biomass. *Laboratory Analytical Procedure*.
- Arce, O., & Goldfarb, R. (2009). Metallogeny of Bolivia. *SEG (Society of Economic Geologists) N° 79*.
- Bacci , D., Barbosa, P., & Médici, S. (2006). Aspectos e impactos ambientais de pedreira em area urbana. *REM: Revista Escola de Minas. Ouro Preto, 59, 47-54*.
- Batista, R. (2013). REMOCIÓN DE PLOMO (II) EN VIDRIO VOLCÁNICO Y PROPUESTA DE ADSORBEDOR POR ETAPAS. *Instituto de Geología y Paleontología, La Habana, Cuba*.
- Blanco, M. E. (2015). *SIMULACIÓN Y DIMENSIONAMIENTO DE UN SECADOR POR ASPERSIÓN A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL PARA EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS PROVENIENTES DE LA COMPAÑÍA CERVECERA BOLIVIANA S.A. (CCB S.A.)*. La Paz.
- Can Chen, J. W. (2007). Removal of Pb, Ag, Cs an Sr from aqueous solution by brewery's waste biomass. *ELSEVIER*, 65-70.
- Cengel, Y. A. (2006). *Mecánica de Fluidos Fundamentos y Aplicaciones*. Ciudad de Mexico: McGraw-Hill.
- Companini, O. (2014). Agua y Minería en Bolivia ¿Riesgos Lejanos? *De Liberar*.
- E.W. Rice, R. B. (2017). Estándard Methods for the Examination of Water. En *Standard Methods*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Echenique, G. Z. (2015). Propuesta de Tratamiento de de las aguas acidas de la mina Milluni mediante drenes anoxicos calizos. *Revista Metalurgica Universidad Tecnica de Oruro*.
- Errasquin EL, a. V. (2003). Tolerance and uptake of heavy metals by *Trichoderma atroviride* isolated from sludge. *Chemosphere*, 50;137-143.
- Espinoza, J. (2010). *Minería Boliviana: Su Realidad*. La Paz, Bolivia: Plural.
- F. veglio, F. B. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *hydrometallurgy*, 301-316.

- Gerardo, Z. (2015). Propuesta de Tratamiento de las aguas Acidas de la Mina Milluni. *Revista Metalurgica*.
- Hames, B. (2008). Preparation of samples for compositional analysis. *National Renewable Energy Laboratory*, 1-9.
- Jianlong, C. C. (2010). Removal of heavy metal ions by waste biomass of *saccharomyces cerevisiae*. *Journal of environmental engineering*, 95-102.
- Jianlong, W. (2002a). Inmovilization techniques for biocatalysts and water pollution control. *Science press*.
- Liu, S. (2020). *Bioprocess Engineering*. Amsterdam: Elsevier.
- Lu YM, V. E. (1996). Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *J. Hazard Mater*, 165-179.
- Marques PA, P. H. (1999). Removal efficiency of Cu 2+, Cd 2+ and Pb 2+ by waste brewery. *Desalination*, 137-144.
- Miranda, A. (2010). Patrimonio Geologico y minero de la region de Milluni en LaPaz Bolivia. *Environment*.
- MSB, (. S. (2004). *Minería Impactos sociales y ambientales*. Montevideo, Uruguay.
- Panda, T. (2011). *Bioreactor Analysis and Design*. India: McGraw.
- PNUMA, GMEA, LIDEMA, & PRODENA. (2008). *Perspectivas del Medio Ambiente Urbano: GEO El Alto*. La Paz, Bolivia: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Portillo, P. (2017). *Estudio de las condiciones para el tratamiento combinado Fisicoquimico y biologico de los drenajes acidos de mina(DAM) provenientes de la localidad de Milluni, La Paz*. La Paz: Proyecto de Grado UMSA.
- Sampieri, R. H. (2014). *Metodologia de la Investigacion*. Ciudad de Mexico: McGrawHill.
- Sandoval, G. M. (2006). Aproximacion teorica a la biosorcion de metales pesados por medio de microorganismos. *CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 77-99.
- Sandoval, M. (2006). Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, 77-99.
- Sirpa, M. E. (2015). *Simulacion y dimensionamiento de un secador por aspersion a nivel semi-industrial para el aprovechamiento de residuos provenientes de la compañía cervecera Boliviana (CCB S.A.)*. La Paz: Proyecto de grado UMSA.
- SRL, S. (2009). *Informe del estado del lago*. La Paz: EN Bolivia.
- Suh JH, K. D. (1998). accumulation characteristics between live and dead cells of *saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol lett*, 247-251.

- Taucer, E. (2014). *El Estado del Medio Ambiente en Bolivia*. La Paz, Bolivia: Fundación Konrad Adenauer (KAS).
- Vargas, C. (2014). Diseño de una planta piloto para la biolixiviación y recuperación de metales pesados de efluentes mineros utilizando bacterias sulfato reductoras para la Empresa Minera Pionner Mining Inc.
- Veglio, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 301-316.
- Viraraghavan, A. K. (1995). Fungal Biosorption an alternative treatment option of heavy metal bearing waste waters: A Review. *Bioresource Technology*, 195-206.
- Wang, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*.
- Wang, C. C. (2010). Removal of heavy metal ions by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of environmental engineering*.
- Wang, J. (2006). Biosorption of heavy metals by *saccharomyces cerevisiae*: A review . *Biotechnology advances* , 427-451.
- Wang, J. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review . *Biotechnology Advances*, 427-451.
- Zamora, G., Zamora, V., & Gorrity, M. (2015). Propuesta de tratamiento de las aguas ácidas de la mina Milluni mediante drenes anóxicos calizos. *Revista Metalúrgica. Universidad Técnica de Oruro N° 36*, 37-44.

ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA LEVADURA DE CERVEZA COMO RESIDUO

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

Muestra	Masa (g)	Humedad (%)
1	0,137	7,510
2	0,145	7,460
3	0,112	7,600
4	0,136	6,360
5	0,119	6,020
6	0,136	7,050
	Promedio	7,000

DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS

$$ODW = \frac{Weight_{thimble\ plus\ sample} - Weight_{thimble}}{100} \times Total\ solids$$

$$\% \text{ Sólidos Totales} = 100 - \% \text{ Humedad}$$

Muestra	Extractivos Agua desionizada (%)
1	38,84
2	42,49
3	37,34
Promedio	39,56
Desviación Estándar S	2,65
Error Absoluto	1,96

$$Extractivos (\%) = 39,56 \pm 1,96$$

DETERMINACIÓN DE LIGNINAS

$$ODW = \frac{Weight_{air\ dry\ sample}}{100} \times Total\ solids$$

$$\% AIR = \frac{Weight_{crucible\ plus\ AIR} - Weight_{crucible}}{ODW\ sample} \times 100$$

%AIL

$$= \frac{(Weight_{crucible\ plus\ AIR} - Weight_{crucible}) - (Weight_{crucible\ plus\ ash} - Weight_{crucible}) - Weight_{protein}}{ODW_{sample}} \times 100$$

$$\%ASL = \frac{UV\ abs \times Volume\ f \times Dilution}{\epsilon \times ODW_{sample} \times pathlength} \times 100$$

	Muestra extractivo 1			Muestra extractivo 2			Muestra extractivo 3		
Peso	0,30	0,30	0,19	0,30	0,30	0,18	0,31	0,30	0,30
Humedad (%)	15,92	15,92	15,92	13,06	13,06	13,06	10,13	10,13	10,13
Solidos Totales (%)	84,08	84,08	84,08	86,94	86,94	86,94	89,87	89,87	89,87
Filtros de cerámica	29,27	29,85	29,64	29,65	26,49	29,74	29,39	29,48	27,54
F. cerámica 2	29,28	29,86	29,65	29,67	26,50	29,75	29,41	29,49	27,55
Cenizas	29,43	29,82	29,62	29,63	26,45	29,71	29,35	29,43	27,49
Absorbancia	0,51	0,52	0,24	0,45	0,43	0,40	0,81	0,76	0,44
Resultados									
ODW (%)	0,25	0,25	0,16	0,26	0,26	0,16	0,28	0,27	0,27
ASL (%)	7,01	7,17	5,17	5,99	5,73	8,85	10,22	9,79	5,74
AIL (%)	4,19	4,70	7,95	7,23	4,66	7,48	6,39	5,62	5,52
Lignina Total	11,20	11,87	13,12	13,23	10,39	16,34	16,61	15,42	11,26

	ASL (%)	AIL (%)	Lignina Total (%)
Promedio	7,30	5,97	13,27
STDV	0,02	0,01	0,02
Varianza	0,0004	0,0002	0,0005
Error Abs.	0,02	0,01	0,02

La cantidad de lignina soluble en la muestra es:

$$ASL (\%) = 7,30 \pm 0,02$$

La cantidad de lignina insoluble en la muestra es:

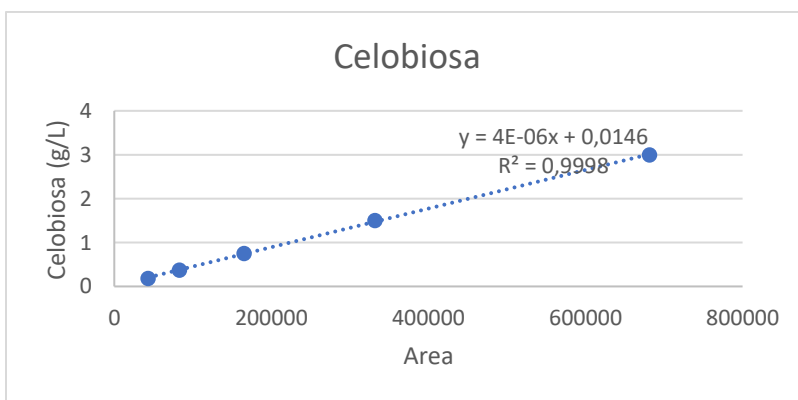
$$AIL (\%) = 5,97 \pm 0,01$$

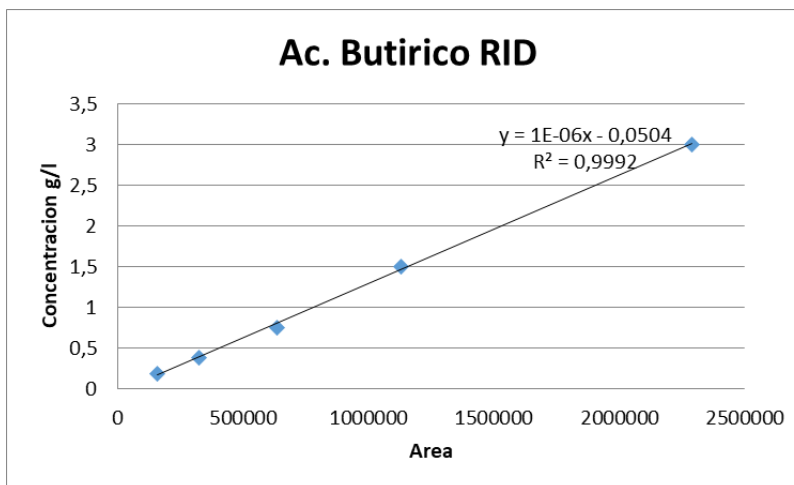
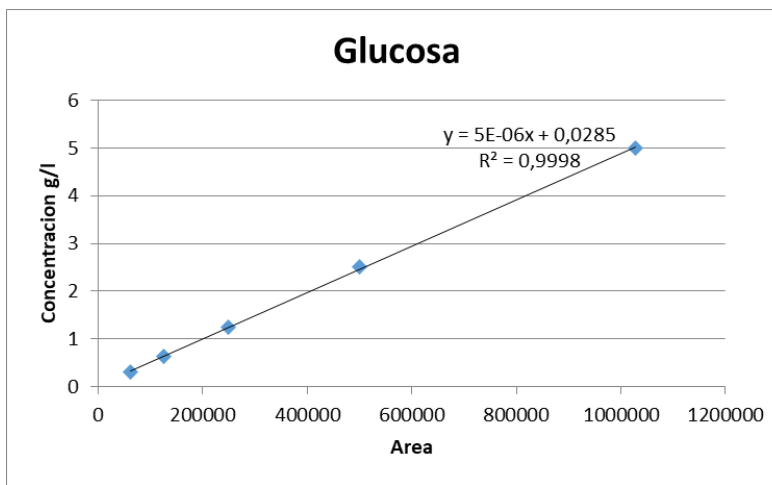
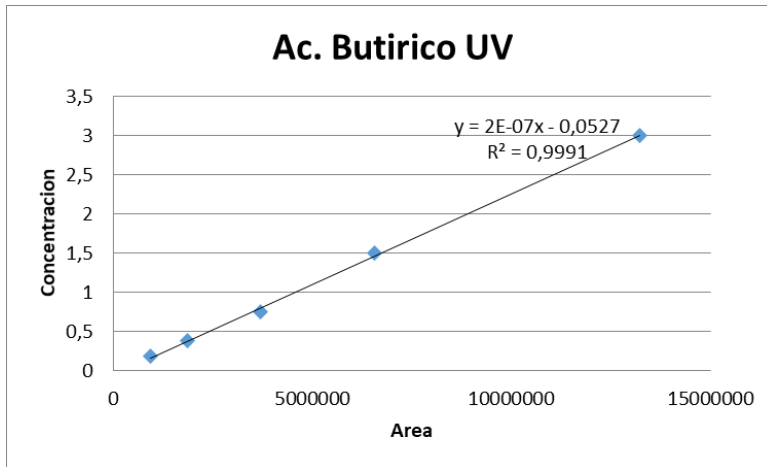
La cantidad de lignina total en la muestra es:

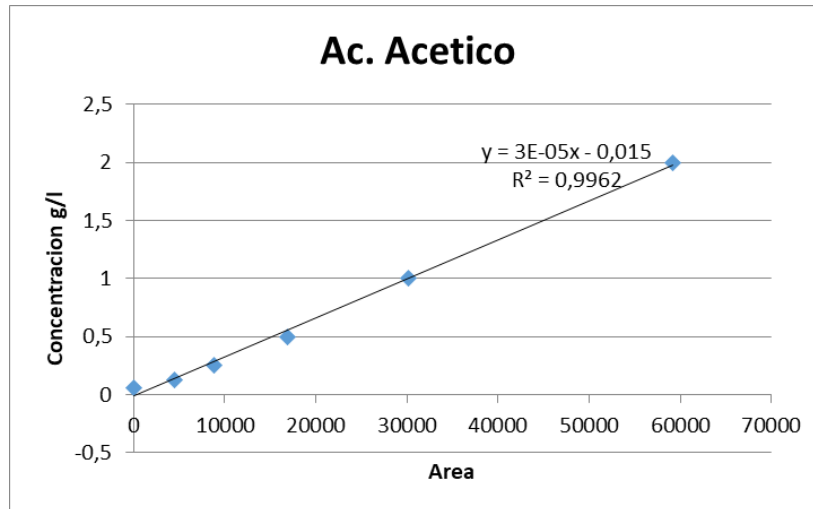
$$Lignina Total (\%) = 13,27 \pm 0,02$$

DETERMINACIÓN DE CARBOHIDRATOS ESTRUCTURALES

Curvas de calibración para la determinación de la concentración de los compuestos orgánicos mediante el HPLC







Determinación de azúcares estructurales.

	Área		Concentración	
	Glucosa	Xilosa	Glucosa (mg/L)	Xilosa (mg/L)
Muestra 1 A	160121	127741	0,8291	0,6614
Muestra 2 A	195625	158446	1,0066	0,8149
Muestra 3 A	73736	60926	0,3972	0,3273
Promedio			0,7443	0,6012
STDESV			0,31345	0,24931

$$\text{Glucosa } \left(\frac{mg}{L}\right) = 0.7443 \pm 0.31345$$

$$\text{Xilosa } \left(\frac{mg}{L}\right) = 0.6012 \pm 0.24931$$

	Área		Concentración	
	Glucosa	Xilosa	Glucosa (mg/L)	Xilosa (mg/L)
Muestra 1 B	179058	141263	0,9238	0,7290
Muestra 2 B	176297	143289	0,9100	0,7391
Muestra 3 B	205082	185967	1,0539	0,9525
Promedio			0,9626	0,8069
STDESV			0,07941	0,12623

$$Glucosa \left(\frac{mg}{L}\right) = 0.9626 \pm 0.07941$$

$$Xilosa \left(\frac{mg}{L}\right) = 0.8069 \pm 0.12623$$

	Área		Concentración	
	Glucosa	Xilosa	Glucosa (mg/L)	Xilosa (mg/L)
Muestra 1 C	111156	91068	0,5843	0,4780
Muestra 2 C	178183	149176	0,9194	0,7686
Muestra 3 C	400901	180685	2,0330	0,9261
Promedio			1,1789	0,7242
STDESV			0,7584	0,2273

$$Glucosa \left(\frac{mg}{L}\right) = 1,1789 \pm 0,7584$$

$$Xilosa \left(\frac{mg}{L}\right) = 0,7242 \pm 0,2273$$

ANEXO B. PARA LA DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS EN LA BIOMASA SE EMPLEÓ LA NB 076, EN CUYA NORMA SE INDICA EL SIGUIENTE PROCEDIMIENTO:

Método de ensayo:

Reactivos:

- Ácido sulfúrico concentrado (95 -98 %, libre de nitrógeno y densidad de 1,84)
- Agentes catalizadores: sulfato de cobre anhidro, sulfato de potasio y gránulos de alumbre.
- Solución de hidróxido de sodio al 45 %
- Solución de hidróxido de sodio 0,1 N estandarizada.
- Solución indicadora de rojo de metilo.

Equipos:


- Balanza analítica de precisión, con sensibilidad al 0,1 mg.
- Balones Kjeldahl de capacidad de 500 mL.
- Aparato para la digestión (calentadores graduales) y para la destilación.

Procedimiento:

- Pesar 1 g de muestra molida e introducirla en un matraz de digestión Kjeldahl. Añadir el catalizador de 15 g de sulfato de potasio 0,04 g de sulfato de cobre anhidro y 1 g de gránulos de alumbre y 20 mL de ácido sulfúrico, mezclar todo para que la muestra esta mojada por el ácido.
- Colocar el matraz en posición inclinada y calentar suavemente hasta que cese la generación de humos blancos claros y espuma.
- Hervir fuertemente hasta que la solución se clarifique y dejar hervir por más de 30 min (2 h para muestras que contienen materia orgánica)
- Enfriar evitando que se cristalice. Añadir aproximadamente 200 mL de agua para enfriar a menos de 25 ° C.
- Añadir 50 mL de NaOH concentrado e iniciar el proceso de destilación. Recoger el producto de la condensación en un recipiente que contiene una cantidad conocida de ácido sulfúrico estandarizado y de 5 a 7 gotas de indicador. Hervir hasta que todo el amonio haya destilado (aproximadamente 150 mL). Mantener el sistema armado hasta que el tubo condensador se haya drenado.
- Titular el destilado con solución NaOH para neutralizar, usando solución de rojo de metilo como indicador.

- Realizar una determinación en blanco usando todos los ingredientes excepto la muestra.

Universidad Mayor de San Andrés
 Facultad de Ciencias Puras y Naturales
 Instituto de Ecología
 Laboratorio de Calidad Ambiental



Informe de Ensayo: MO 37/18 Página 9 de 12

INFORME DE ENSAYO EN MUESTRA ORGÁNICA MO 36/18



Cliente: Solicitante: Dirección del cliente: Procedencia de la muestra: Punto de muestreo: Responsable del muestreo: Fecha de muestreo: Hora de muestreo: Fecha de recepción de la muestra: Fecha de ejecución del ensayo: Caracterización de la muestra: Tipo de muestra: Envase: Código LCA: Código original :	PROYECTO - IDH - UMSA Proyecto: Aprovechamiento de la Biodiversidad Microbiana Pruebas de Efectividad y Tratamiento de Residuos Hidrocarbúricos Cota Cota, Campus Universitario, C/30 La Paz Provincia: Murillo Departamento: La Paz Laboratorio IIDEPROQ Sr. Paolo Pacheco 15 de octubre de 2018 14:00 15 de octubre de 2018 Del 15 al 19 de octubre, 2018 Sólido Simple Bolsa plástica con 5 g. 36 - 9 M - 9
--	--

Resultado de Análisis

Parámetro	Método	Unidad	Límite de determinación	M - 9 36 - 9
Nitrógeno total	ASPT-88	%	0,0030	9,0

Los resultados de este informe no deben ser modificados sin la autorización del LCA.
 La difusión de los resultados debe ser en su integridad.

La Paz, Octubre 29 de 2018

c.c. Arch.
JCH/LCA

Campus Universitario: Calle 27 de Cota Cota, La Paz, Telf./Fax: 2772522
 Casilla Correo Central 10077, La Paz - Bolivia

ANEXO C. NORMA PARA DETERMINAR DQO EN EL DAM DE MILLUNI

Para la determinación de DQO en una muestra líquida, se empleó la norma boliviana NB 64009, cuyo procedimiento es el siguiente:

Método del reflujo cerrado – método título métrico.

Interferencias y limitaciones.

Los compuestos orgánicos volátiles resultan más oxidados en el sistema cerrado debido al mayor tiempo de contacto con el oxidante. Antes de usarlos cada vez, inspecciónese los tapones de los tubos de cultivo en busca de grietas en el revestimiento de TFE. seleccione el tamaño del tubo de cultivo para el grado de sensibilidad deseado. Utilícese el tubo de 25 mm x 150 mm para las muestras con bajo DQO porque permiten tratar un volumen mayor a la muestra.

Equipos y aparatos

- Vasos de digestión: preferiblemente utilícenese tubos de cultivo de borosilicato, de 16 mm x 100 mm, 20 mm x 150 mm, con tapones de rosca forrados con TFE. De forma alternativa utilícenese ampollas de borosilicato, capacidad de 10 mL, 19 mL a 20 mL de diámetro. Vasos de digestión con reactivos premezclados y otros accesorios están disponibles a nivel comercial.
- Bloque de calentamiento: aluminio fundido, 45 mm a 50 mm de profundidad, con agujeros ajustados al tamaño de los tubos de cultivo o ampollas.
- Horno o calentador de bloque que funcione a 150 ± 2 ° C. nota: el grave deterioro causado a la mayoría de los cierres de los tubos de cultivo durante la digestión en el horno introduce una fuente potencial de contaminación y aumenta la probabilidad de escapes. Utilícese un horno para la digestión del tubo de cultivo solo cuando se haya determinado que la exposición durante 2 horas a 150 ° C no dañara el tapón.
- Sellador de la ampolla: utilícenese solo un sellador mecánico para asegurar un cierre fuerte y consistente.

Reactivos.

- Solución de digestión de dicromato de potasio patrón, 0,0167 M: Añádase a unos 500 mL de agua destilada 4,913 g de $K_2Cr_2O_7$ calidad para reactivos primaria, previamente secado a 103 C durante 2 horas, 167 mL de H_2SO_4 disuélvase, enfríese a una temperatura ambiente y dilúyase hasta 1000 mL.
- Reactivo ácido sulfúrico.
- Solución indicadora de ferroína.

- Sulfato de amonio SAF patrón para titulación, aproximadamente 0.10 M: disuélvase 39,2 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Añádanse 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, enfríense y dilúyase hasta 100 mL. Estandarice la solución a diario frente a la solución de digestión patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, como sigue:
- Añádanse los reactivos de acuerdo con el cuadro 1 a un tubo de cultivo que contenga el volumen correcto de agua destilada sustituido por la muestra. Enfríense el tubo a temperatura ambiente y añádase de 0,05 a 0,10 mL (1 a 2 gotas) de indicador de ferroina y titúlese con la solución de titulación SAF.

Molaridad de la solución SAF:

$$SAF = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)0.01667 \text{ M titulada ml}}{V_{SAF} \text{ en la titulación ml}} \times 0.10$$

- Ácido sulfámico.
- Patrón de ftalato hidrogeno de potasio.

Vaso de digestión	Volumen de muestra	Volumen de solución de digestión	Volumen de reactivo ácido sulfúrico	Volumen total final
Tubos de cultivo				
16 mm x 100 mm	2,5	1,5	3,5	7,5
20 mm x 150 mm	5,0	3,0	7,0	15,0
25 mm x 150 mm	10,0	6,0	14,0	30,0
Ampollas estándar				
De 10 mL	2,5	1,5	3,5	7,5

Cuadro 1

Procedimiento.

Lávese los tubos de cultivo y los tapones con ácido sulfúrico al 20 por 100 antes de usarlos por primera vez para evitar contaminación. Consúltese la tabla 1 para los volúmenes adecuados de reactivos y muestras. Colóquese la muestra en el tubo de cultivo o en la ampolla y añádase la solución de digestión. Viértase con cuidado el ácido sulfúrico en el vaso, de forma que se cree una capa de ácido debajo de la capa de la solución de digestión de la muestra. Apriétese bien el tapón de los tubos o ciérrense bien las ampollas, e inviértase varias veces cada uno de ellos para mezclar completamente.

Colóquese los tubos o las ampollas en un digestor de bloque o un horno precalentado a 150 C y sométase a reflujo durante 2 horas. Enfríese a temperatura ambiente y colóquense los vasos en la rejilla de tubos de ensayo. Quítense los tapones de los tubos de cultivo y añádase una varilla de agitación magnética cubierta de TFE. Si se han utilizado ampollas, pásese el contenido a un envase más grande para titulación. Añádase de 0.05 mL a 0.10 mL (de 1 a 2 gotas) de indicador de ferroina y agítase rápidamente en un agitador magnético mientras se titula con SAF 0.10 M. el punto final es un marcado cambio de color del azul y verdoso a marrón rojizo, aunque el azul verdoso puede volver a aparecer en pocos minutos. De la misma forma sométase a reflujo y titúlese un blanco que contenga los reactivos y un volumen de agua destilada igual al de la muestra.

Calculo.

$$DQO \text{ en } \frac{mg}{L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{mL \text{ de muestra}}$$

A: mL de SAF utilizados para el blanco

B: mL de SAF utilizados para la muestra

RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE DQO EN EL DAM DE MILLUNI

Muestra	DQO (mg/L)
1	2,31
2	2,10
Promedio	2,21
Desviación Estándar	0,15

Muestra	DQO (mg/L)
Varianza	0,02
Error Absoluto	0,66
Error relativo	30,07

$$DQO \left(\frac{mg}{L} \right) = 2,21 \pm 0,66$$

ANEXO D. NORMA PARA LA DETERMINACION DE METALES PESADOS EN LA MUESTRA

DETERMINACION DE HIERRO TOTAL EN MUESTRAS DE AGUAS NATURALES METODO DE ESPECTROFOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA POR LLAMA

1. Objetivo

Esta normativa técnica se usa para determinar el hierro en aguas en el rango de 0,5 a 3,0 mg/L es posible determinar mayores o menores concentraciones por dilución o concentración de la muestra respectivamente.

2. Principio.

El método físico de análisis utiliza la propiedad que tienen los átomos neutros de absorber una cantidad de energía cuantificada para el analito a una determinada longitud de onda. Para reducir la interferencia por la materia orgánica presente en la muestra esta debe ser digerida para convertir el metal a una forma libre y determinable por espectrofotometría de absorción atómica con llama a 248,3 nm. La cuantía de hierro se determina mediante una curva de calibración.

3. Almacenamiento y preservación.

Recolectar la muestra en un frasco de polietileno de 1 L de capacidad y acidificar de acuerdo con la siguiente relación, se debe añadir 0,1 mL de HNO₃ © por cada 100 mL de muestra. Se debe conservar las muestras a un pH ácido pH<2 a una temperatura de 4 ° C por un máximo de 6 meses según PMAIM/OPS-CEPIS y Standard Methods for examination of wáter, APHA.

4. Límites de detección y cuantificación.

Límite de detección 0,3 mg/L

Límite de cuantificación 0,10 mg/L

5. Rango lineal

0,5 mg/L – 3,0 mg/L

6. Equipos y materiales.

Espectrofotómetro de absorción atómica equipado con una lámpara de cátodo hueco de hierro y un conjunto nebulizador quemador de aire acetileno.

Conductímetro.
TDS-metro
pH-metro
balanza analítica de precisión.
Papel filtro de 0,45 μm
Destilador de agua
Des ionizador de agua
Pipetas volumétricas micropipetas 1000 uL, 100 uL, y 500 uL.
Matraces aforados de 25, 50, 100, y 1000 mL
Material de vidrio

7. Reactivos

Solución estándar hierro 1000 mg/L
Agua destilada
Agua milliQ con una resistividad de 18,2 Ω ohm/cm
Ácido nítrico concentrado al 65 % densidad 1,40 g/mL, p.a.

8. Procedimiento

Si las muestras exhiben sólidos en suspensión es necesario filtrar con papel filtro, dependiendo del tamaño del sólido, de 0,45 μm un volumen pertinente de muestra para análisis. Precedentemente las muestras deben ser examinadas estableciéndose los valores de pH, conductividad y sólidos totales disueltos de tal forma que se pueda estimar el tipo de agua (ácida, básica, neutra) para poder adquirir una aproximación del factor de dilución a emplear en la determinación analítica.

CURVA DE CALIBRACION.

Preparar soluciones de calibración estándar en el rango lineal de análisis para el hierro, de 0,5 a 3,0 mg/L, mediante diluciones sucesivas a partir de la solución estándar de 1000 mg/L de hierro. Cada una de las soluciones preparadas deben contener el 1 % de ácido nítrico y finalmente se los afora con agua destilada desionizada.

Todas las muestras con o sin dilución deben estar en medio ácido (0,1 mL de HNO₃ por cada 100 mL de muestra)

La lectura de los estándares y muestras se realiza en el equipo de absorción atómica a 248,3 nm.

Condiciones analíticas recomendadas

λ	Ranura	Ruido relativo	Concentración característica	Verificación sensibilidad	Rango lineal	Oxidante	Flujo de oxidante L/min	Flujo de acetileno L/min
248,33	1,8/1,35	1	0,04	2 mg/L	3 mg/L	Aire	10	2,5

9. Referencias.

APHA, AWWA, WPCF, 1992 "métodos normalizados para análisis de aguas potables y residuales" Ed. Diaz Santos S.A.

Rodier, análisis de aguas, Barcelona España, 1989.

PMAIM/OPS-CEPIS, curso: toma de muestras de agua, organizado dentro del proyecto de capacitación de laboratorio ambientales de Bolivia La Paz 11-14 de febrero de 2003.

Perkin Elmer, Métodos analíticos para espectrofotometría de absorción atómica.

ANEXO E. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN LA MUESTRA DE MILLUNI DAM, MEDIANTE EL LABORATORIO LCA

Universidad Mayor de San Andrés
Facultad de Ciencias Puras y Naturales
Instituto de Ecología
Laboratorio de Calidad Ambiental



Informe de Ensayo A 84/19

Página 1 de 1

INFORME DE ENSAYO EN MUESTRA LIQUIDA A 84/19

Cliente:	IIDEPROQ - UMSA
Solicitante:	Ing. Cristian Alvaro Carrasco Villanueva
Dirección del cliente:	Calle 30, Cota Cota
Procedencia de la muestra:	Milluni
	Provincia: Murillo
	Departamento de La Paz
Punto de muestreo:	Boca de Mina
Responsable del muestreo:	Paola Pacheco
Fecha de muestreo:	03 de junio de 2019
Hora de muestreo:	09:00
Fecha de recepción de la muestra:	03 de junio de 2019
Fecha de ejecución del ensayo:	Del 03 al 17 de junio, 2019
Caracterización de la muestra:	Muestra líquida
Tipo de muestra:	Simple
Envase:	Botella plástica
Código LCA:	84-1
Código original:	DAM 1

Resultado de Análisis

Parámetro	Método	Unidad	Límite de determinación	84-1 DAM 1
Cadmio	EPA 213.1	mg/l	0.020	0.47
Cobre	EPA 220.1	mg/l	0.084	2.0
Hierro	EPA 236.2	mg/l	0.050	297
Manganeso	EPA 243.1	mg/l	0.020	22
Plomo	EPA 239.2	mg/l	0.050	< 0.050
Zinc	EPA 289.2	mg/l	0.038	129

SM = Standard Methods (For the Examination of Water and Wastewater)
EPA = Environmental Protection Agency (Sampling and Analysis Methods)

Los resultados de este informe no deben ser modificados sin la autorización del LCA.
La difusión de los resultados debe ser en su integridad.

La Paz, 18 de junio de 2019

Ing. Jaime Chuncheros Paniagua
Responsable Laboratorio de Calidad Ambiental



c.c. Arch.
JCH/LCA

Campus Universitario: Calle 27 de Cota Cota, La Paz, Telf./Fax: 2772522
Casilla Correo Central 10077, La Paz - Bolivia

ANEXO F. CALCULAS Y RESULTADOS PARA LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA SOLUCIONES SINTÉTICAS.

Datos para una solución sintética de Fe. – A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante la lectura de espectrofotometría de adsorción atómica:

tiempo (min)	C ₁ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₂ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	Concentración promedio (mg/L)
0	2,7	2,5	54	50	52,00
3	2,1	1,9	42	38	40,00
6	1,6	1,5	32	30	31,00
10	1,3	1,1	26	22	24,00
20	0,9	0,8	18	16	17,00
30	0,6	0,7	12	14	13,00
60	0,6	0,7	12	14	13,00
180	0,6	0,7	12	14	13,00

Mediante las ecuaciones:

$$q(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Se determino la cantidad de metal adsorbido por biomasa utilizada, también se determinó el porcentaje de remoción, tal como se presenta en la siguiente tabla:

tiempo (min)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)	η ₁ (%)	η ₂ (%)	q promedio (mg/g)	η promedio (%)
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3	6	6	22,22	24,00	6,00	23,11
6	11	10	40,74	40,00	10,50	40,37
10	14	14	51,85	56,00	14,00	53,93
20	18	17	66,67	68,00	17,50	67,33
30	21	18	77,78	72,00	19,50	74,89

tiempo (min)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)	η ₁ (%)	η ₂ (%)	q promedio (mg/g)	η promedio (%)
60	21	18	77,78	72,00	19,50	74,89
180	21	18	77,78	72,00	19,50	74,89

Para la determinación de la curva cinética de adsorción se realizó con el promedio de los valores obtenidos de las muestras. Las ecuaciones que se utilizaron para el ajuste de curva son:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

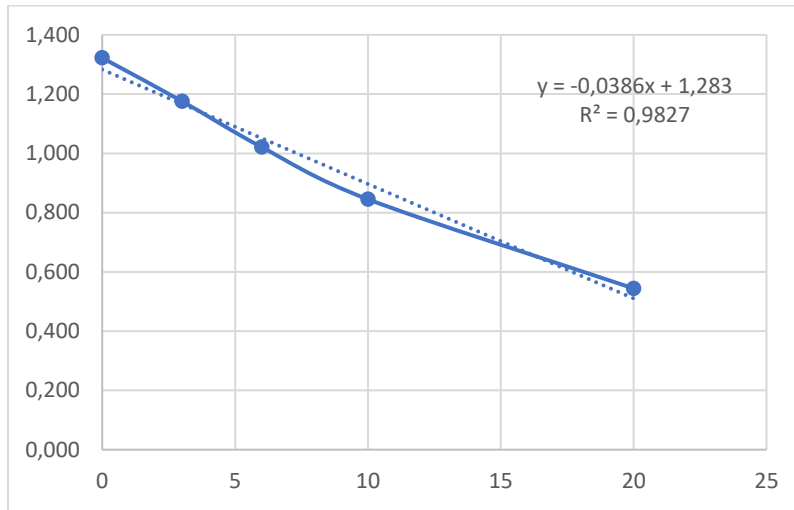
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e}$$

$$v_2 = k_2 q_e^2$$

los resultados se presentan en la siguiente tabla:

tiempo (min)	Q promedio mg/gr	log(qe-qt)	1/q	1/t
0	0,00	1,322	-	-
3	6,00	1,176	0,167	0,333
6	10,50	1,021	0,095	0,167
10	14,00	0,845	0,071	0,100
20	17,50	0,544	0,057	0,050
30	19,50	0,176	0,051	0,033

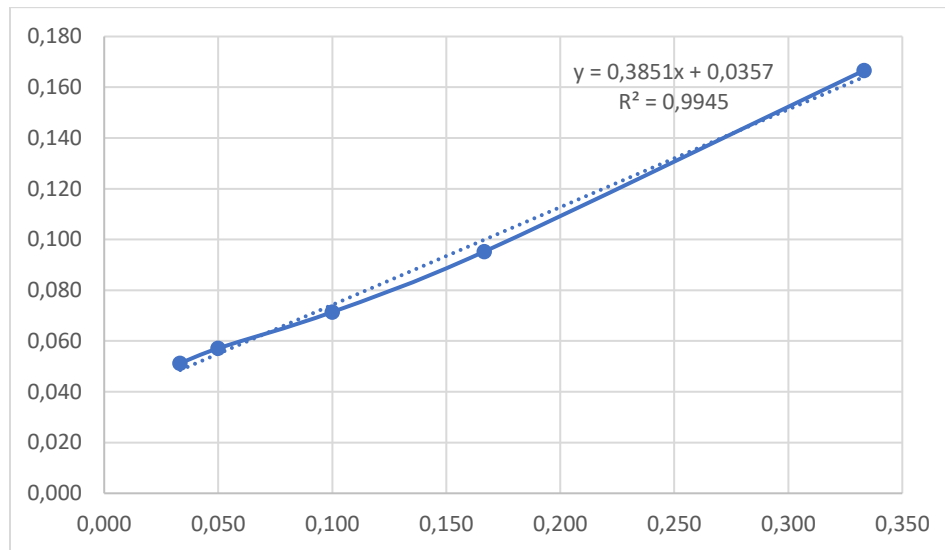
La curva para la cinética de adsorción de primer orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\log(q_e - q_t) = 1,283 - 0,0386 t$$

El ajuste de curva para una cinética de adsorción de segundo orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\frac{1}{q_t} = 0,3851 \frac{1}{t} + 0,0357$$

Los valores obtenidos en el proceso se encuentran en la siguiente tabla:

Cación	Primer orden			Segundo orden		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
Fe	19,187	0,089	0,983	28,011	0,0033	0,995

Datos para una solución sintética de Cu

tiempo (min)	C ₁ Dilución 1:20	C ₂ Dilución 1:20	C1 mg/l	C2 mg/l	Concentración promedio mg/l
0	3,6	3,7	72	74	73,00
3	3,1	3	62	60	61,00
6	2,8	2,9	56	58	57,00
10	2,7	2,7	54	54	54,00
20	2,6	2,6	52	52	52,00
30	2,6	2,6	52	52	52,00
60	2,6	2,6	52	52	52,00
180	2,6	2,6	52	52	52,00

Mediante las ecuaciones:

$$q(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Se determino la cantidad de metal adsorbido por biomasa utilizada, también se determinó el porcentaje de remoción, tal como se presenta en la siguiente tabla:

tiempo (min)	Q1 mg/gr	Q2 mg/gr	η1 %	η2 %	Q promedio mg/gr	η promedio %
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3	5	7	13,89	18,92	6,00	16,40
6	8	8	22,22	21,62	8,00	21,92
10	9	10	25,00	27,03	9,50	26,01
20	10	11	27,78	29,73	10,50	28,75
30	10	11	27,78	29,73	10,50	28,75
60	10	11	27,78	29,73	10,50	28,75
180	10	11	27,78	29,73	10,50	28,75

Para la determinación de la curva cinética de adsorción se realizó con el promedio de los valores obtenidos de las muestras. Las ecuaciones que se utilizaron para el ajuste de curva son:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

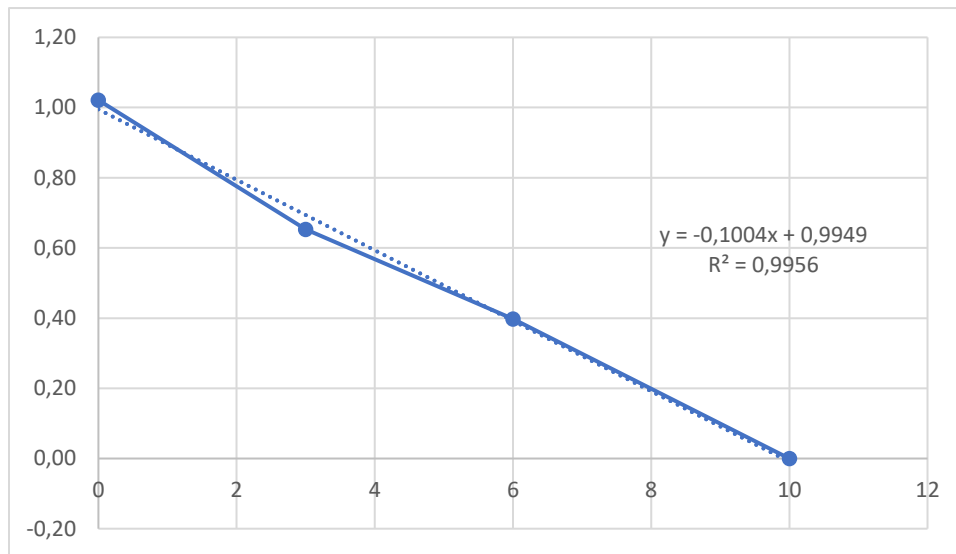
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e}$$

$$v_2 = k_2 q_e^2$$

los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tiempo (min)	Q promedio mg/l	log(qe-q)	1/q	1/t
0	0,00	1,02	-	-
3	6,00	0,65	0,17	0,33
6	8,00	0,40	0,13	0,17
10	9,50	0,00	0,11	0,10
20	10,50	-	0,10	0,05

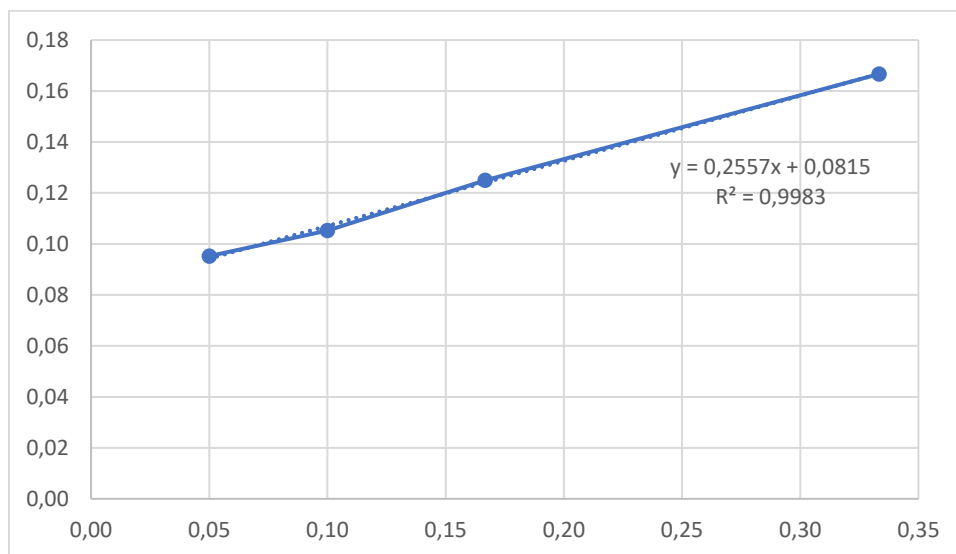
La curva para la cinética de adsorción de primer orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\log(q_e - q_t) = 0,9949 - 0,1004 t$$

El ajuste de curva para una cinética de adsorción de segundo orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\frac{1}{q_t} = 0,2557 \frac{1}{t} + 0,0815$$

Los valores obtenidos en el proceso se encuentran en la siguiente tabla:

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²
Cobre	0,231	9,883	0,995	0,026	12,270	0,998

Datos para una solución sintética de Zn

tiempo (min)	C ₁ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₂ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	Concentración promedio (mg/L)
0	3,30	3,00	66,00	60,00	63,00
3	2,80	2,50	56,00	50,00	53,00
6	2,70	2,60	54,00	52,00	53,00
10	2,60	2,50	52,00	50,00	51,00
20	2,50	2,60	50,00	52,00	51,00
30	2,60	2,60	52,00	52,00	52,00
60	2,60	2,60	52,00	52,00	52,00
180	2,60	2,60	52,00	52,00	52,00

Mediante las ecuaciones:

$$q(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{(C_o - C_t)}{W} \times V$$

$$\eta(\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100$$

Se determino la cantidad de metal adsorbido por biomasa utilizada, también se determinó el porcentaje de remoción, tal como se presenta en la siguiente tabla:

tiempo (min)	q ₁ (mg/g)	q ₂ (mg/g)	η ₁ (%)	η ₂ (%)	q promedio (mg/g)	η promedio (%)
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3	5	5	15,15	16,67	5,00	15,91
6	6	4	18,18	13,33	5,00	15,76
10	7	5	21,21	16,67	6,00	18,94
20	8	4	24,24	13,33	6,00	18,79
30	7	4	21,21	13,33	5,50	17,27
60	7	4	21,21	13,33	5,50	17,27
180	7	4	21,21	13,33	5,50	17,27

Para la determinación de la curva cinética de adsorción se realizó con el promedio de los valores obtenidos de las muestras. Las ecuaciones que se utilizaron para el ajuste de curva son:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

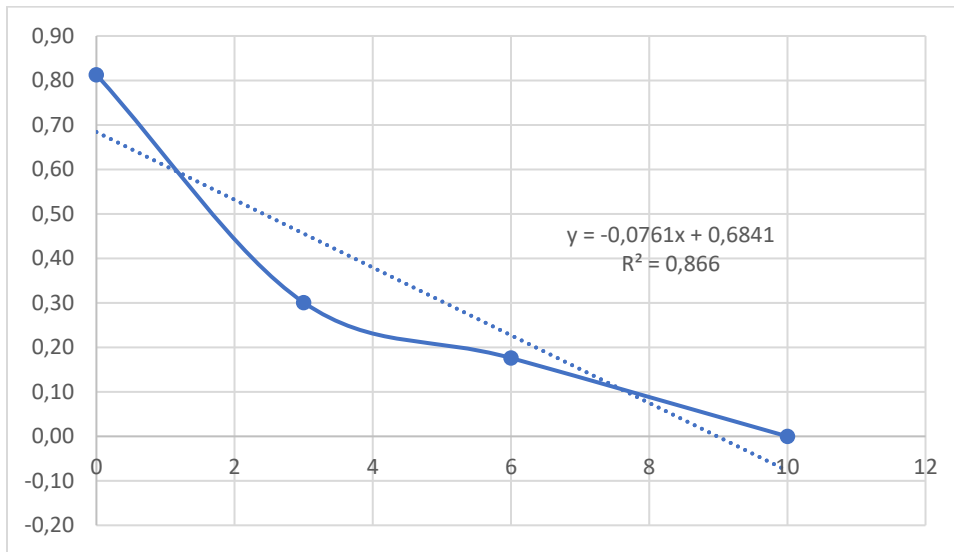
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e}$$

$$v_2 = k_2 q_e^2$$

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tiempo (min)	q promedio (mg/g)	log(q _e -q)	1/q	1/t
0	0	0,81	-	-
3	4,5	0,30	0,22	0,33
6	5	0,18	0,20	0,17
10	5,5	0,00	0,18	0,10
20	5,5	0,00	0,18	0,05
30	6,5	-	0,15	0,03

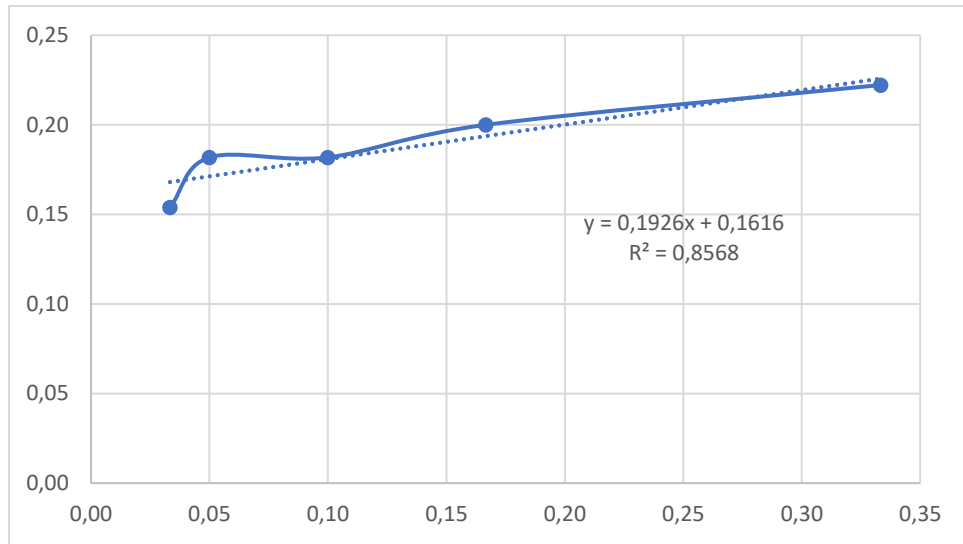
La curva cinética de adsorción de primer orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\log(q_e - q_t) = 0,6841 - 0,0761 t$$

El ajuste de curva para una cinética de adsorción de segundo orden es:



Su ajuste de curva es:

$$\frac{1}{q_t} = 0,1926 \frac{1}{t} + 0,1616$$

Los valores obtenidos en el proceso se encuentran en la siguiente tabla:

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q _e	R	K ₂	q _e	R
Zinc	0,175	4,832	0,866	0,136	6,188	0,857

RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA UN DAM SINTÉTICO.

Los resultados de la lectura del espectrofotómetro de adsorción atómica del proceso de bioadsorción para los cationes de Hierro, Cobre y zinc son:

tiempo (min)	Hierro				
	C ₁ dilución 1:20 (mg/L)	C ₂ dilución 1:20 (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	Concentración promedio (mg/L)
0	33,6	32,8	720	718	719
3	31,2	31,9	632	630	631
6	31,1	31,6	625	623	624
10	30,9	31,6	600	597	598,5
30	30,8	31,4	532	532	532
60	30,6	31,3	530	529	529,5
180	30,6	31,3	531	530	530,5

tiempo (min)	Cobre				
	C ₁ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₂ Dilución 1:20 (mg/L)	C ₁ (mg/L)	C ₂ (mg/L)	Concentración promedio (mg/L)
0	0,9	0,7	20	19	19,50
3	0,9	0,7	18	17	17,50
6	0,8	0,6	16	15	15,50
10	0,7	0,5	16	15	15,50
30	0,6	0,5	16	15	15,50
60	0,6	0,5	16	15	15,50
180	0,6	0,5	16	15	15,50

tiempo (min)	Zinc				
	C1 Dilución 1:20 (mg/L)	C2 Dilución 1:20 (mg/L)	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	Concentración promedio (mg/L)
0	9	8,8	180	179	179,5
3	9	8,7	176	176	176
6	9	8,8	176	174	175
10	9	8,8	173	174	173,5
30	9	8,8	170	169	169,5
60	9	8,8	170	169	169,5
180	8,6	8,8	170	169	169,5

De acuerdo con las siguientes ecuaciones se procedió a calcular la cantidad de metal adsorbido respecto de la cantidad de biomasa utilizada, y también el porcentaje de remoción adsorbido como se presenta en la tabla siguiente para cada catión:

tiempo (min)	hierro		Cobre		Zinc	
	η promedio (%)	q promedio (mg/g)	η promedio (%)	q promedio (mg/g)	η promedio (%)	q promedio (mg/g)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,00	12,24	44,00	10,26	1,00	1,95	1,75
6,00	13,21	47,50	20,51	2,00	2,51	2,25
10,00	16,76	60,25	20,51	2,00	3,34	3,00
30,00	26,01	93,50	20,51	2,00	5,57	5,00
60,00	26,36	94,75	20,51	2,00	5,57	5,00
180,00	26,22	94,25	20,51	2,00	5,57	5,00

De acuerdo con los resultados obtenidos y con las ecuaciones siguientes, se procedió a calcular el ajuste de curva:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

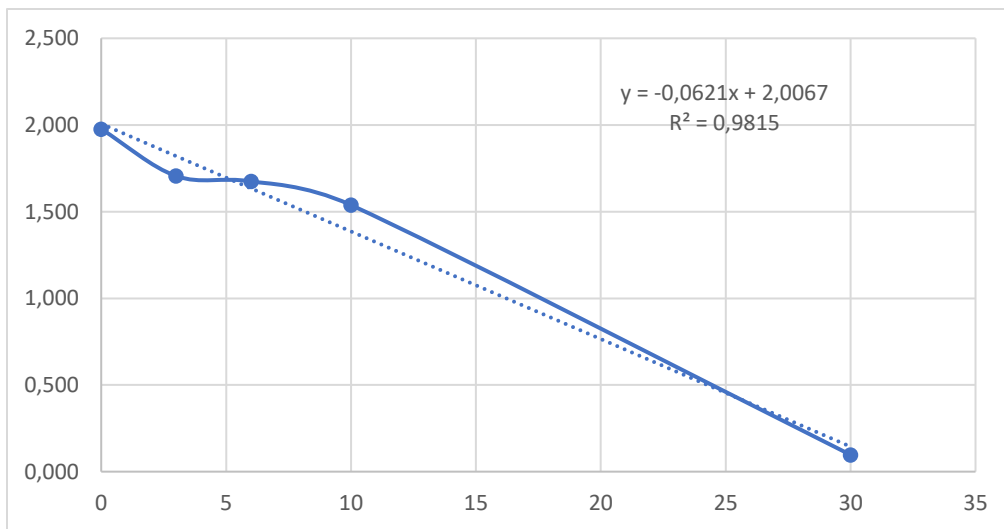
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_2} + \frac{t}{q_e}$$

$$v^2 = k_2 q_e^2$$

Cálculos para el ajuste de curva del catión Hierro en una solución de DAM sintética:

tiempo (min)	Q promedio hierro mg/gr	log(qe-q1)	1/t	1/q1
0	0,00	1,977	-	-
3	44,00	1,705	0,333	0,023
6	47,50	1,674	0,167	0,021
10	60,25	1,538	0,100	0,017
30	93,50	0,097	0,033	0,011
60	94,75	-13,847	0,017	0,011

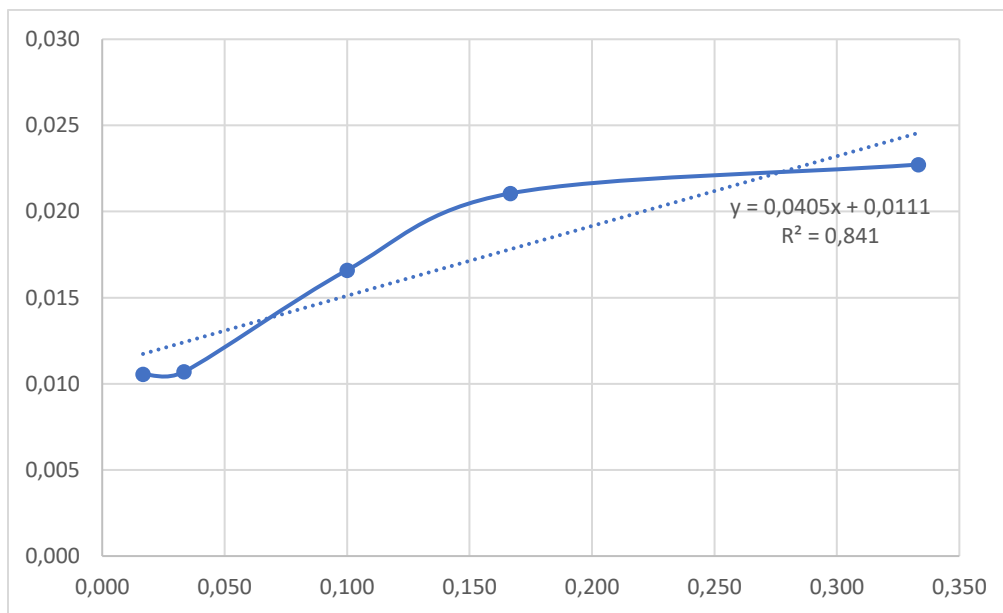
El ajuste de curva para el catión hierro de primer orden es:



La curva está representada por:

$$\log(q_e - q_t) = 2,0067 - 0,0621 t$$

El ajuste de curva para el segundo orden para el catión hierro es:



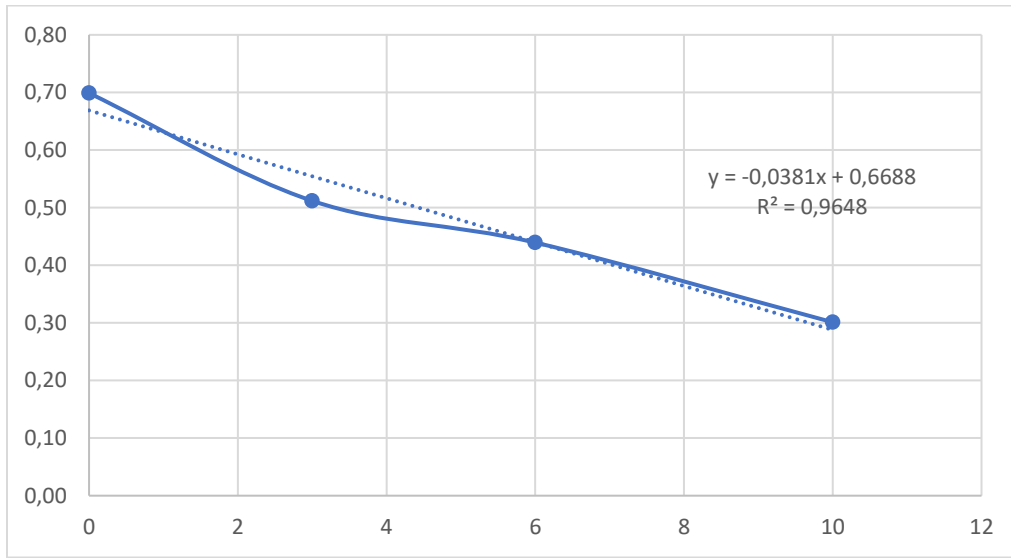
La curva está representada por:

$$\frac{1}{q_t} = 0,0405 \frac{1}{t} + 0,0111$$

Cálculos para el ajuste de curva del catión zinc en una solución DAM sintética:

tiempo (min)	q promedio Zinc (mg/g)	log(qe-q)	1/t	1/q
0	0,00	0,70	-	-
3	1,75	0,51	0,33	0,57
6	2,25	0,44	0,17	0,44
10	3,00	0,30	0,10	0,33
30	5,00	-	0,03	0,20

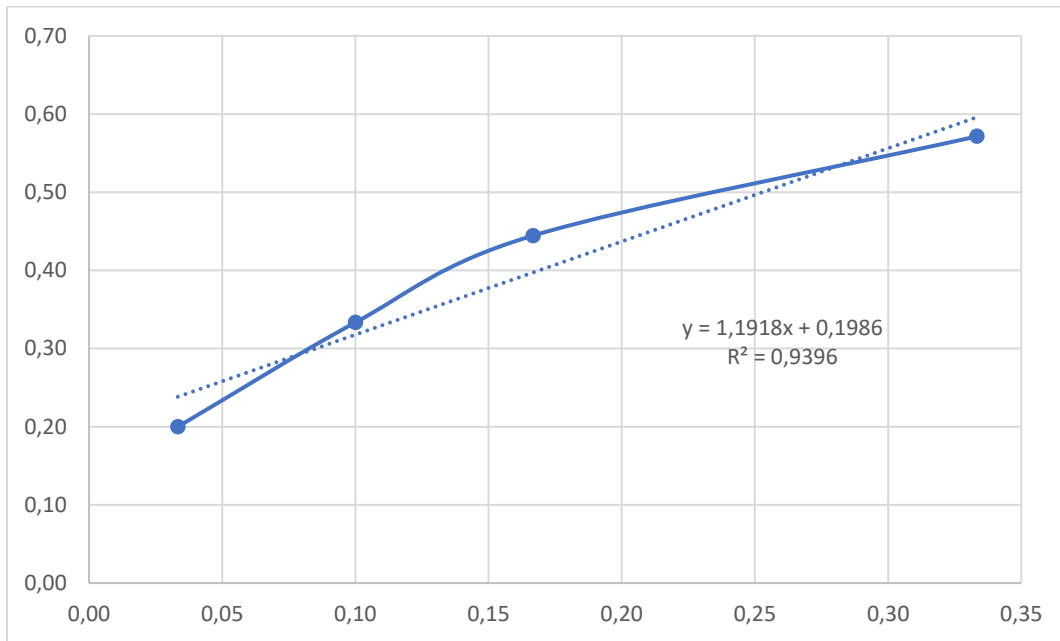
El ajuste de curva de primer orden del catión zinc es:



La curva está representada por:

$$\log(q_e - q_t) = 0,6688 - 0,0381 t$$

El ajuste de curva para el segundo orden de adsorción del catión Zinc es:



La curva es representada por:

$$\frac{1}{q_t} = 1,1918 \frac{1}{t} + 0,1986$$

El resumen de los valores encontrados en el análisis de para la determinación de curva cinética para cada catión en un DAM sintético es:

Cación	Primer orden			Segundo orden		
	K ₁	q equilibrio (mg/g)	R	K ₂	q equilibrio (mg/g)	R
DAM Sintético						
Hierro	0,143	101,414	0,982	0,003	90,090	0,841
Zinc	0,088	4,664	0,965	0,033	5,035	0,940

DATOS Y RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CURVA CINÉTICA DE ADSORCIÓN PARA EL DAM DE MILLUNI

Los resultados de la lectura del proceso de bioadsorción para los cationes Hierro, Cobre y zinc en el DAM de Milluni se encuentran en la siguiente tabla y de acuerdo a las siguientes ecuaciones se tiene los resultados de los valores de Q (mg/gr) y % η :

$$q(\text{mmol } g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

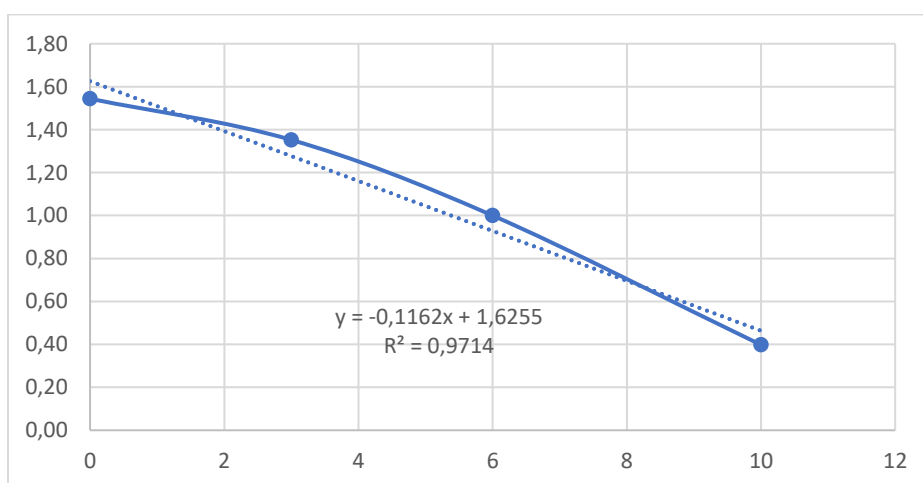
Hierro				
Tiempo (min)	Concentración Dilución 1:50 (mg/L)	Concentración real (mg/L)	η Remoción (%)	q (mg/g)
0	8,2	410	0,00	0,00
3	7,7	385	6,10	12,50
6	7,2	360	12,20	25,00
10	6,9	345	15,85	32,50
15	6,8	340	17,07	35,00
30	6,8	340	17,07	35,00
60	6,8	340	17,07	35,00
180	6,8	340	17,07	35,00

Zinc				
Tiempo (min)	Concentración Dilución 1:50 (mg/L)	Concentración real (mg/L)	η Remoción (%)	q (mg/g)
0	2,6	129	0,00	0,00
3	2,5	125	3,10	2,00
6	2,3	115	10,85	7,00
10	2,3	115	10,85	7,00
15	2,3	115	10,85	7,00
30	2,3	115	10,85	7,00
60	2,3	115	10,85	7,00
180	2,3	115	10,85	7,00

De acuerdo a los resultados obtenidos en el laboratorio de Farmacias Bioquímicas, en el proceso de bioadsorción de metales con el DAM de Milluni, no se pudo realizar para el Zinc y cobre, los resultados se obtuvieron con los valores obtenidos del catión Hierro, como se presenta a continuación:

Tiempo (min)	q (mg/g)	log(q _e -q _t)	1/t	1/q
0	0,00	1,54	-	-
3	12,50	1,35	0,33	0,080
6	25,00	1,00	0,17	0,040
10	32,50	0,40	0,10	0,031
15	35,00	-	0,07	0,029

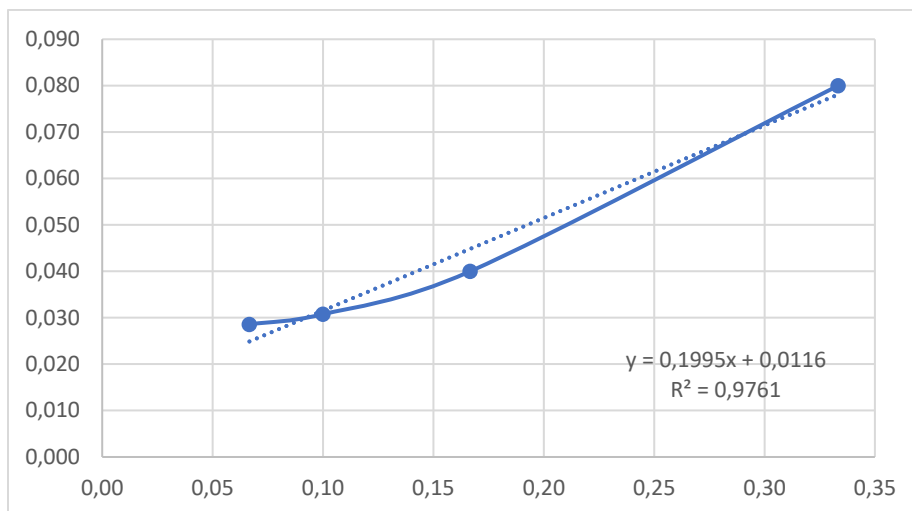
El ajuste de curva de primer orden es:



La curva es representada por:

$$\log(q_e - q_t) = 1,6255 - 0,1162 t$$

El ajuste de curva para el segundo orden de adsorción es:



La curva está representada por;

$$\frac{1}{q_t} = 0,1995 \frac{1}{t} + 0,0116$$

Los valores obtenidos en el proceso de bioadsorción con el DAM de Milluni se presentan en la siguiente tabla:

Cación	Primer Orden			Segundo Orden		
	K ₁	q equilibrio (mg/g)	R ²	K ₂	q equilibrio (mg/g)	R ²
Hierro	0,268	42,218	0,971	0,001	86,207	0,976

ANEXO G. CÁLCULOS Y RESULTADOS PARA LA CURVA DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.

DATOS Y RESULTADOS CURVA DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN PARA SOLUCIONES SINTÉTICAS HIERRO, COBRE Y ZINC

Los datos obtenidos mediante la lectura de espectrofotometría de adsorción atómica para la curva de equilibrio de adsorción del catión hierro son:

Concentración inicial solución mg/l	C ₁ equilibrio Dilución 1:50 (mg/L)	C ₂ equilibrio Dilución 1:50 (mg/L)	C ₁ equilibrio (mg/L)	C ₂ equilibrio (mg/L)	q ₁ equilibrio (mg/g)	q ₂ equilibrio (mg/g)
17,872	0,0	0	0,00	0,00	8,94	8,94
55,85	0,1	0,1	7,26	5,00	24,29	25,43
89,36	0,4	0,5	19,66	25,00	34,85	32,18
111,7	0,7	0,6	33,51	30,00	39,10	40,85
167,55	1,3	1,1	63,67	55,00	51,94	56,28
223,4	2,1	1,9	102,76	95,00	60,32	64,20
335,1	3,4	3,2	170,90	160,00	82,10	87,55
446,8	5,1	4,8	254,68	240,00	96,06	103,40

Para la determinación de la curva de Langmuir y Freundlich se trabajó con el promedio de las pruebas y también con el uso de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{MAX}} + \frac{1}{(q_{MAX}b)C_e}$$

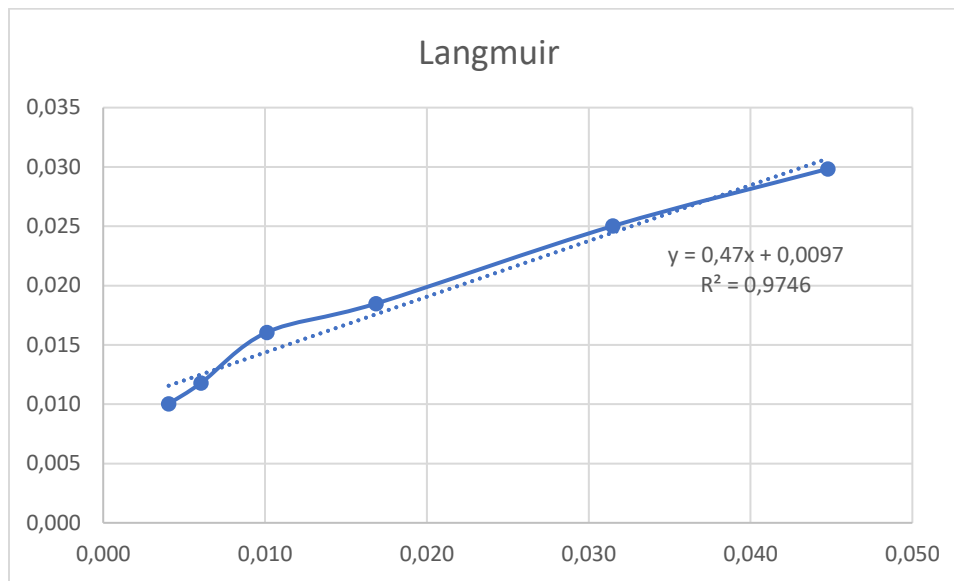
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

q _e promedio (mg/g)	C _e promedio (mg/L)	1/q _e	1/C _e	ln q _e	ln C _e
8,94	0,00	0,112	-	2,190	-
24,86	6,13	0,040	0,163	3,213	1,813
33,52	22,33	0,030	0,045	3,512	3,106
39,97	31,76	0,025	0,031	3,688	3,458

qe promedio (mg/g)	Ce promedio (mg/L)	1/qe	1/Ce	ln qe	ln Ce
54,11	59,33	0,018	0,017	3,991	4,083
62,26	98,88	0,016	0,010	4,131	4,594
84,82	165,45	0,012	0,006	4,441	5,109
99,73	247,34	0,010	0,004	4,602	5,511

El ajuste de curva para Langmuir es:

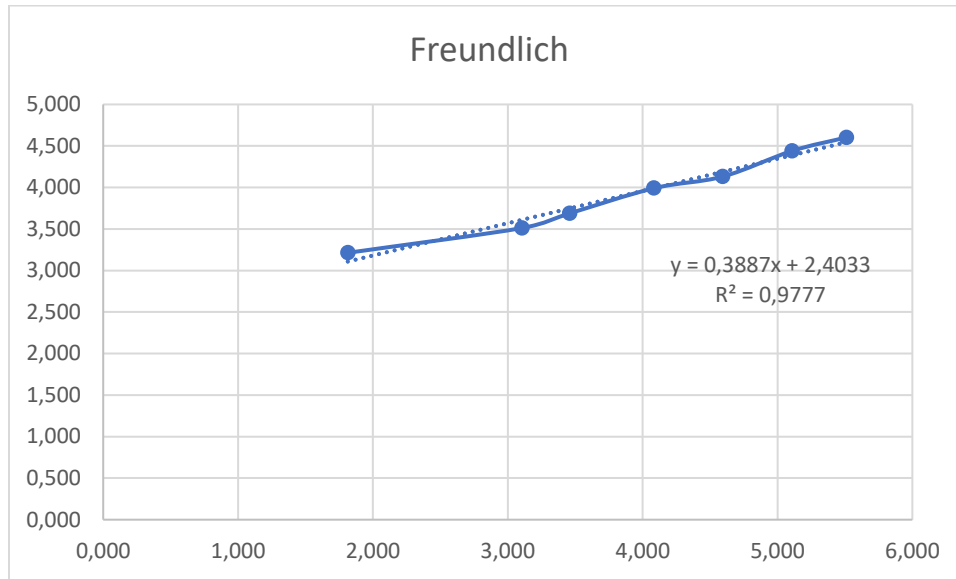


La curva de Langmuir es representada por:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0097 + 0,47 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9746$$

El ajuste de curva para Freundlich es:



La curva está representada por:

$$\ln q_e = 2,4033 + 0,3887 \ln C_e$$

Los datos y resultados para la determinación de la curva de equilibrio del catión cobre:

Concentración inicial mg/l	C ₁ equilibrio dilución 1:50 (mg/L)	C ₂ equilibrio dilución 1:50 (mg/L)	C ₁ equilibrio (mg/L)	C ₂ equilibrio (mg/L)	q ₁ equilibrio (mg/g)	q ₂ equilibrio (mg/g)
20,34	0,0	0,0	0,00	0,00	10,17	10,17
63,55	0,3	0,3	14,62	15,00	24,47	24,28
101,68	0,6	0,4	27,45	20,00	37,11	40,84
127,10	0,8	0,8	38,13	40,00	44,49	43,55
190,65	1,3	1,3	64,82	65,00	62,91	62,83
254,20	2,1	2,0	104,22	100,00	74,99	77,10
381,30	3,4	3,3	171,59	165,00	104,86	108,15
508,40	5,0	4,8	249,12	240,00	129,64	134,20

Para la determinación de las curvas de equilibrio de Langmuir y Freundlich se utilizaron las siguientes ecuaciones:

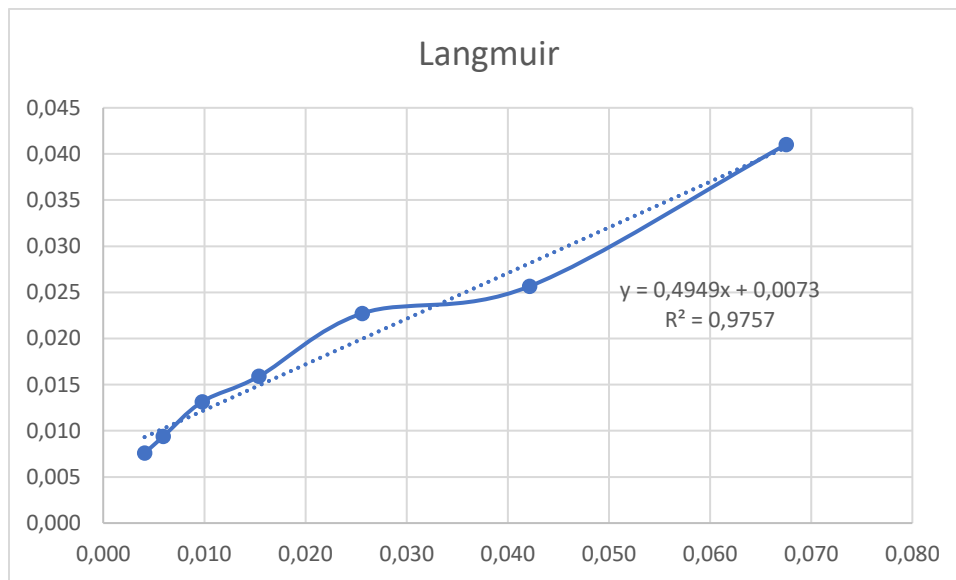
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{MAX}} + \frac{1}{(q_{MAX}b)C_e}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

qe promedio (mg/g)	Ce promedio (mg/L)	1/qe	1/Ce	ln qe	ln Ce
10,17	0,0	0,098		2,319	
24,37	14,8	0,041	0,068	3,193	2,695
38,98	23,7	0,026	0,042	3,663	3,167
44,02	39,1	0,023	0,026	3,785	3,665
62,87	64,9	0,016	0,015	4,141	4,173
76,04	102,1	0,013	0,010	4,331	4,626
106,50	168,3	0,009	0,006	4,668	5,126
131,92	244,6	0,008	0,004	4,882	5,499

El ajuste de curva para la curva de Langmuir es:

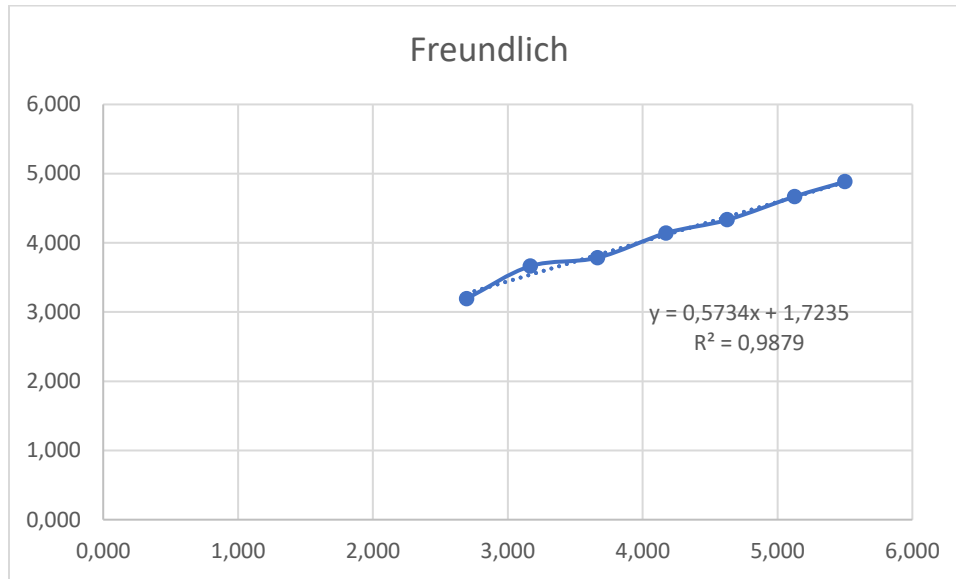


La curva es representada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0073 + 0,4949 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9757$$

El ajuste de curva para Freundlich es:



La curva es representada mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = 1,7235 + 0,5734 \ln C_e$$

$$R^2 = 0,9879$$

Los datos y resultados para la determinación de la curva de equilibrio del catión Zinc:

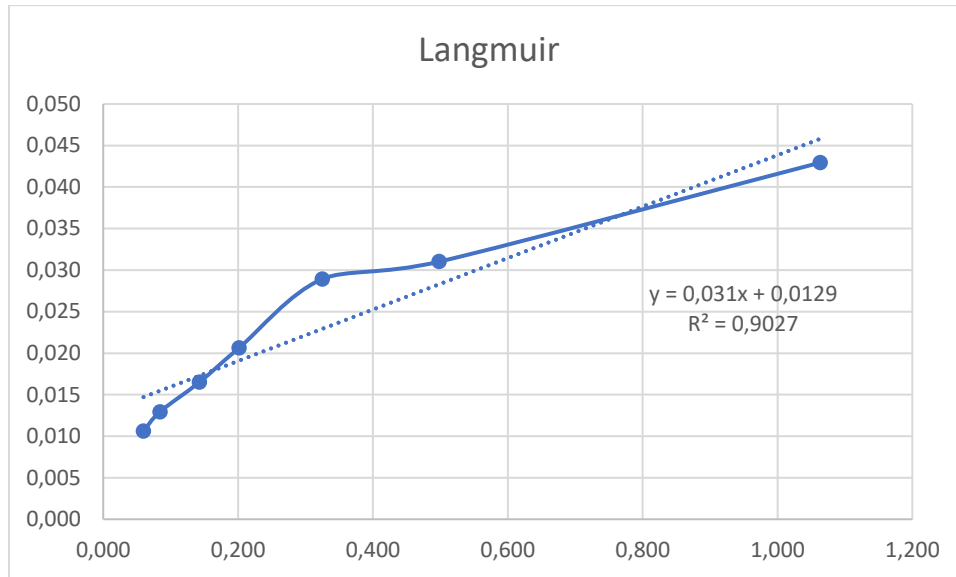
Concentración inicial (mg/L)	C ₁ equilibrio dilución 1:50 (mg/L)	C ₂ equilibrio dilución 1:50 (mg/L)	C ₁ equilibrio (mg/L)	C ₂ equilibrio (mg/L)	q ₁ equilibrio (mg/g)	q ₂ equilibrio (mg/g)
20,9	0,1	0,0	1,5	0,0	9,7	10,5
65,4	1,0	0,9	19,6	18,0	22,9	23,7
104,6	2,0	2,0	40,3	40,0	32,2	32,3
130,8	3,1	3,1	61,2	62,0	34,8	34,4
196,1	4,9	5,0	98,5	100,0	48,8	48,1
261,5	6,9	7,1	138,6	142,0	61,5	59,8
392,3	11,8	12,0	235,4	240,0	78,5	76,1
523,0	16,5	17,0	329,5	340,0	96,8	91,5

Para la determinación de la curva de Langmuir y Freundlich se trabajó con el promedio de los resultados obtenidos como se muestra en la siguiente gráfica, y se utilizó las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{MAX}} + \frac{1}{(q_{MAX}b)C_e}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

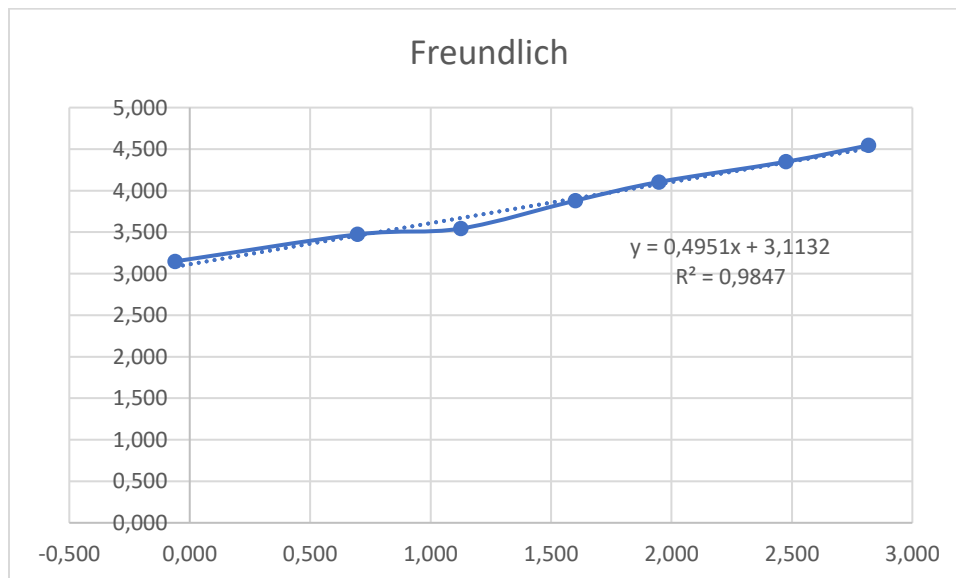


El ajuste de curva es representado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = 0,0129 + 0,031 \frac{1}{C_e}$$

$$R^2 = 0,9027$$

El ajuste de curva de Freundlich es:



El ajuste de curva es representado mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = 3,1132 + 0,4951 \ln C_e$$

$$R^2 = 0,9847$$

ANEXO H. CÁLCULOS Y RESULTADOS DISEÑO EXPERIMENTAL

DATOS Y RESULTADOS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL 2²

La siguiente tabla presenta los resultados de las pruebas del diseño experimental, haciendo variar la agitación y la concentración de la biomasa con dos puntos centrales:

Datos para el diseño experimental del catión hierro:

A Concentración biomasa	B Agitación	Y	Concentración espectrofotómetro Dilución 1:50 (mg/L)			
2	100	-1	2,6	2,7	2,2	2,3
8	100	a	0,0	0,0	0,0	0,0
2	200	b	0,8	1,1	1,6	1,9
8	200	ab	0,0	0,0	0,0	0,0
5	150	0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	150	0	0,2	0,2	0,2	0,2

Datos para el diseño experimental del catión Zinc:

A Concentración n biomasa	B Agitación	Y	Concentración espectrofotómetro Dilución 1:50 (mg/L)			
2,0	100	-1	2,2	2,3	2,0	2,1
8,0	100	a	2,2	2,3	1,6	1,1
2,0	200	b	1,5	1,3	1,3	1,9
8,0	200	ab	2,3	2,3	2,3	2,2
5,0	150	0	2,0	2,0	2,0	2,0
5,0	150	0	2,1	2,1	2,1	2,1

Para ambos cationes se multiplico la concentración obtenida con el factor de dilución correspondiente como se presenta en las siguientes tablas, para cada catión respectivamente:

Concentración corregida para el catión Hierro:

Y	Concentración corregida para el catión hierro (mg/L)			
-1	130,0	135,0	110,0	115,0
a	0,0	0,0	0,0	0,0
b	40,0	55,0	80,0	95,0
ab	0,0	0,0	0,0	0,0
0	0,0	0,0	0,0	0,0
0	10,0	10,0	10,0	10,0

Concentración corregida para el catión zinc:

Y	Concentración corregida para el catión Zinc (mg/L)			
-1	110,0	114,0	101,5	104,0
a	110,0	114,5	81,0	56,0
b	76,5	65,0	65,0	95,0
ab	114,0	113,0	115,0	112,0
0	102,0	102,0	102,0	102,0
0	105,0	104,5	105,0	104,5

Mediante la siguiente ecuación se determinó la cantidad de metal adsorbido en cada prueba sobre la biomasa utilizada:

$$q(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

Para la cual los resultados para cada catión son, respectivamente:

Resultados para el catión Hierro:

Y	q metal adsorbido Hierro/biomasa utilizada (mg/g)			
-1	83,50	81,00	93,50	91,00
a	37,13	37,13	37,13	37,13
b	128,50	121,00	108,50	101,00
ab	37,13	37,13	37,13	37,13

Y	q metal adsorbido Hierro/biomasa utilizada (mg/g)			
0	59,40	59,40	59,40	59,40
0	57,40	57,40	57,40	57,40

Resultados para el catión Zinc:

Y	q metal adsorbido Zinc/biomasa utilizada (mg/g)			
-1	9,50	7,50	13,75	12,50
a	2,38	1,81	6,00	9,13
b	26,25	32,00	32,00	17,00
ab	1,88	2,00	1,75	2,13
0	5,40	5,40	5,40	5,40
0	4,80	4,90	4,80	4,90

El análisis del diseño experimental para cada catión se realizó mediante el uso del software MINITAB, para lo cual los resultados se presentan a continuación:

ANÁLISIS DISEÑO EXPERIMENTAL HIERRO MEDIANTE EL USO DEL SOFTWARE MINITAB

HOJA DE TRABAJO 1

Regresión factorial: qe vs. Biomasa; RPM; PtCentral

Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef	EE del	Valor T	Valor p	FIV
			coef.			
Constante		69,06	1,65	41,92	0,000	
Biomasa	-63,87	-31,94	1,65	-19,39	0,000	1,00
RPM	13,75	6,88	1,65	4,17	0,001	1,00
Biomasa*RPM	-13,75	-6,88	1,65	-4,17	0,001	1,00
Pt Ctral		-10,66	4,94	-2,16	0,050	1,00

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
6,58962	96,96%	96,03%	94,58%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	18034,7	4508,7	103,83	0,000
Lineal	2	17076,3	8538,2	196,63	0,000
Biomasa	1	16320,1	16320,1	375,84	0,000
RPM	1	756,3	756,3	17,42	0,001
Interacciones de 2 términos	1	756,3	756,3	17,42	0,001
Biomasa*RPM	1	756,3	756,3	17,42	0,001
Curvatura	1	202,1	202,1	4,65	0,050
Error	13	564,5	43,4		
Total	17	18599,2			

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$qe = 67,3 - 3,77 \text{ Biomasa} + 0,3667 \text{ RPM} - 0,0458 \text{ Biomasa} * \text{RPM} - 10,66 \text{ Pt Ctral}$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	qe	Ajuste	Resid	Resid est.
3	128,50	114,75	13,75	2,41 R
15	101,00	114,75	-13,75	-2,41 R

Residuo grande R

Estructura de alias

Factor	Nombre
--------	--------

A	Biomasa
---	---------

B	RPM
---	-----

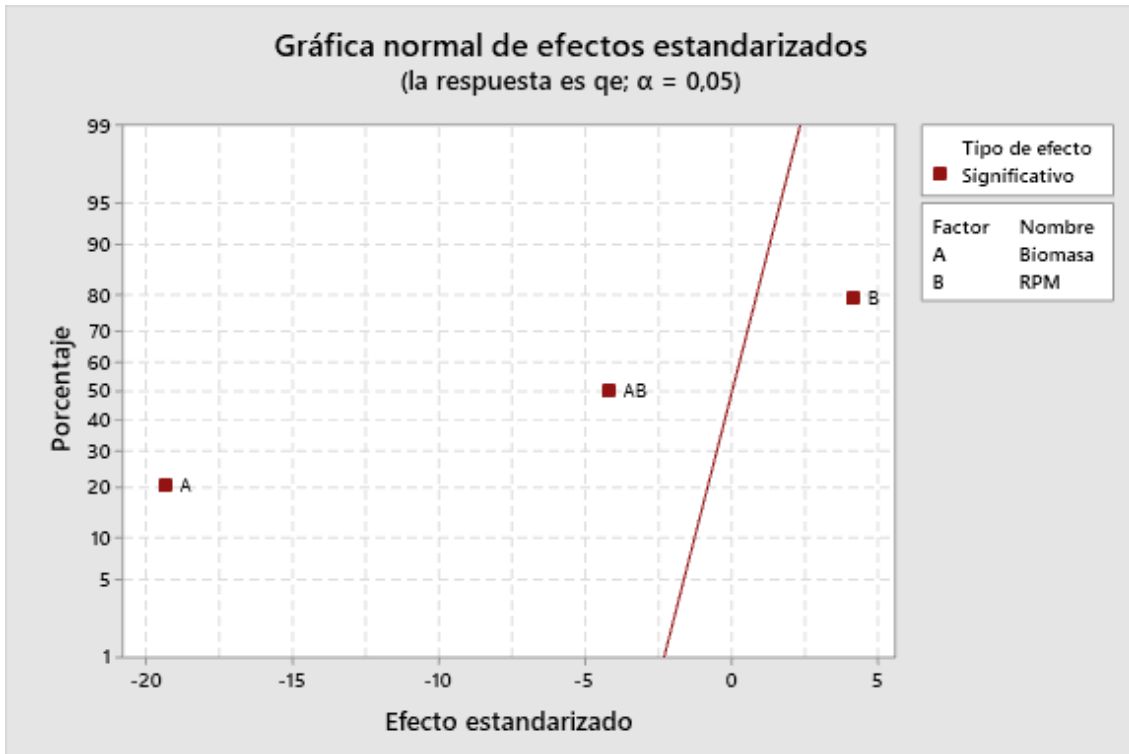
Alias

I

A

B

AB



Gráfica de efectos normales (absolutos) estandarizados
(la respuesta es qe; $\alpha = 0,05$)

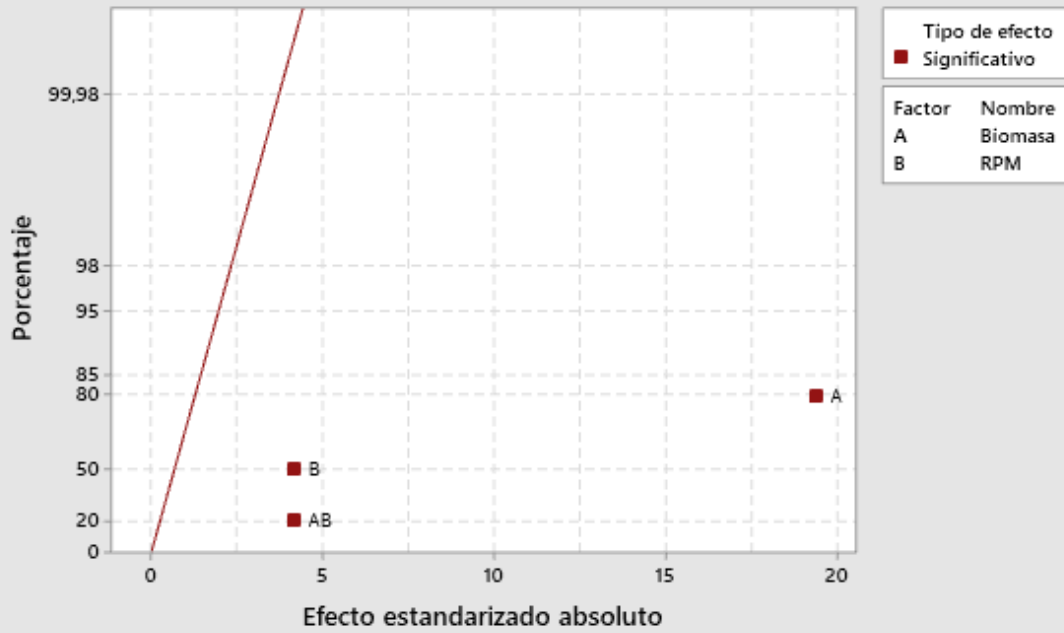
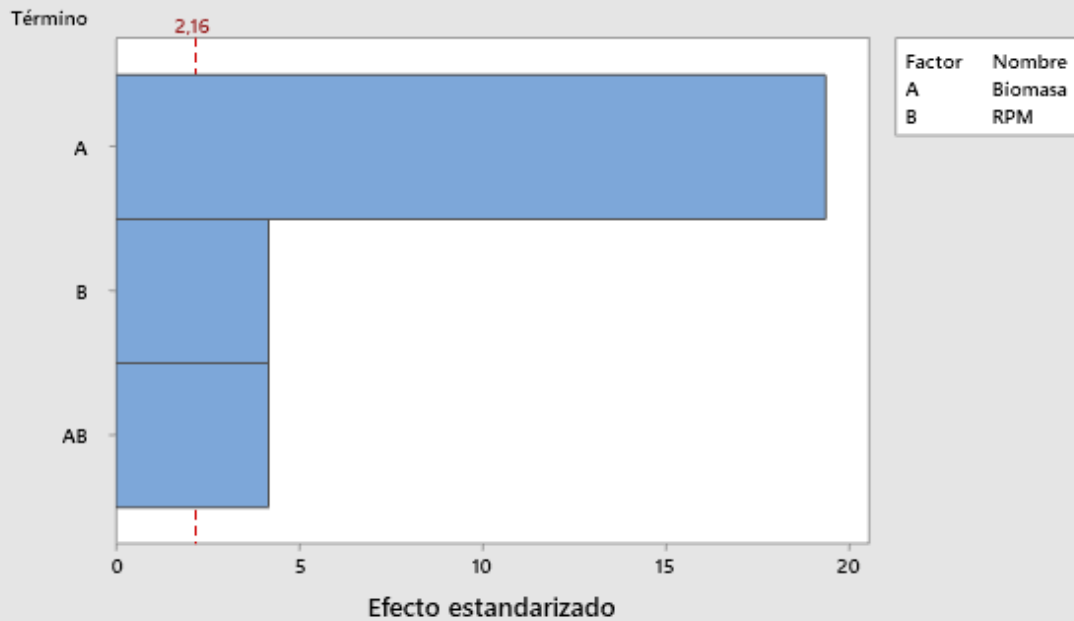
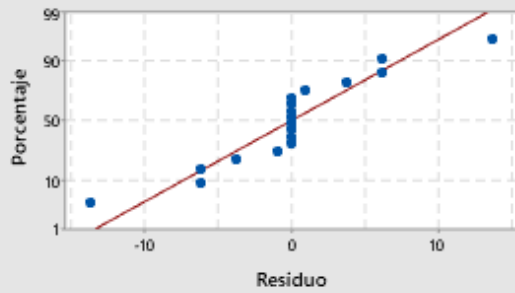


Diagrama de Pareto de efectos estandarizados
(la respuesta es qe; $\alpha = 0,05$)

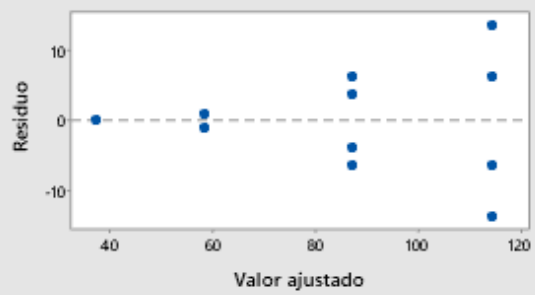


Gráficas de residuos para qe

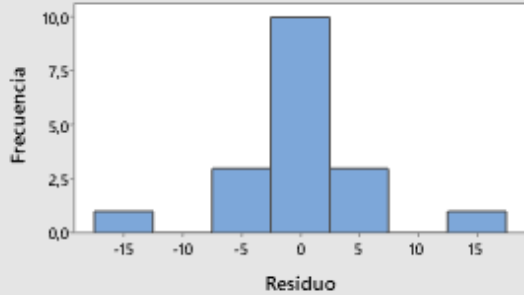
Gráfica de probabilidad normal



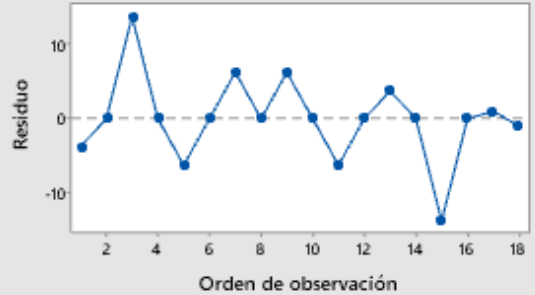
vs. ajustes



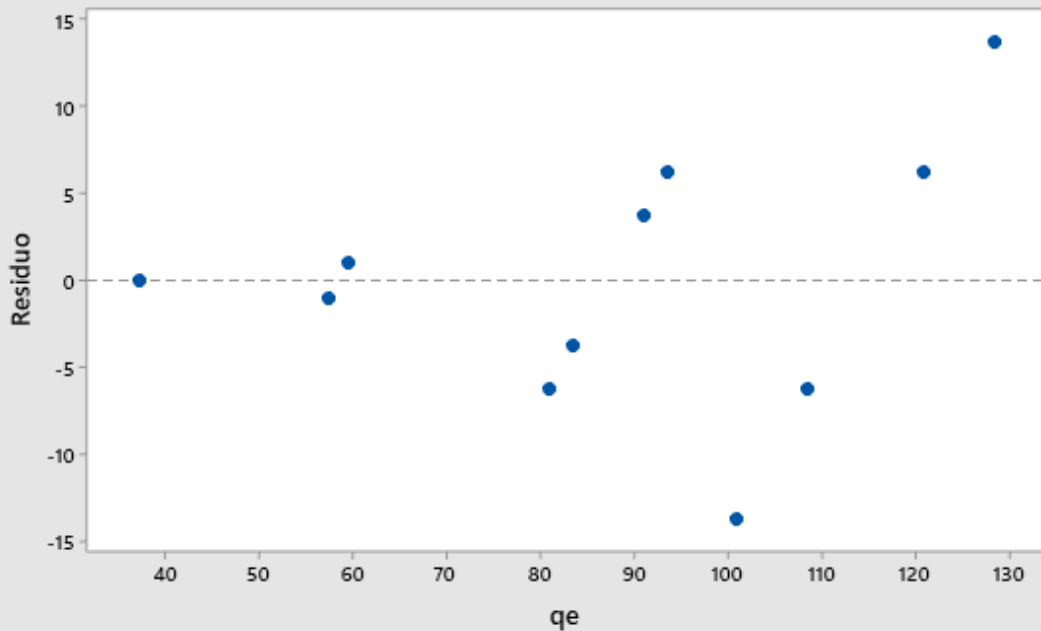
Histograma

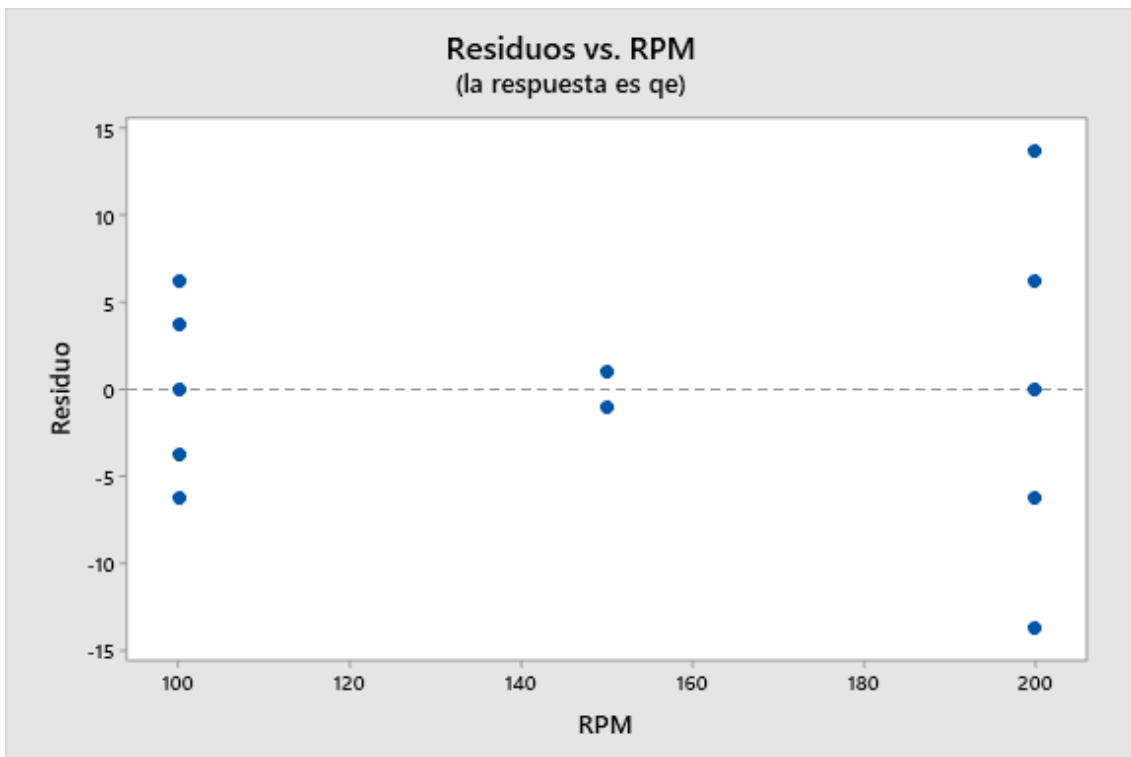
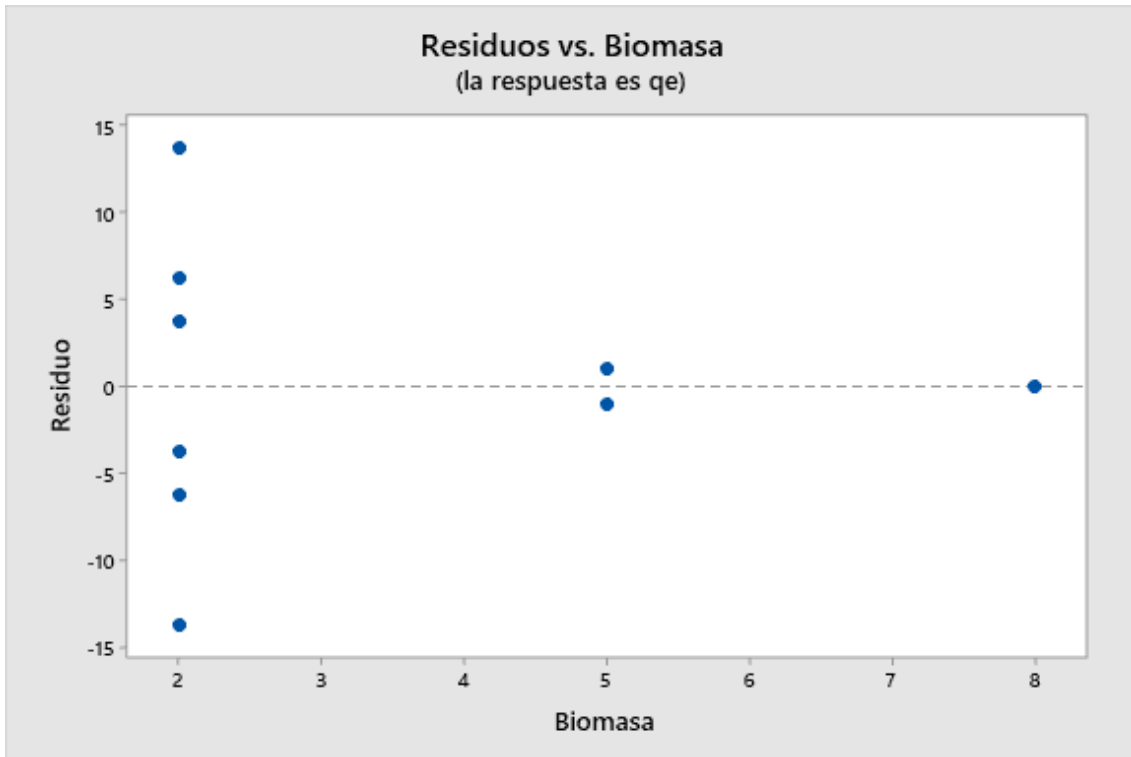


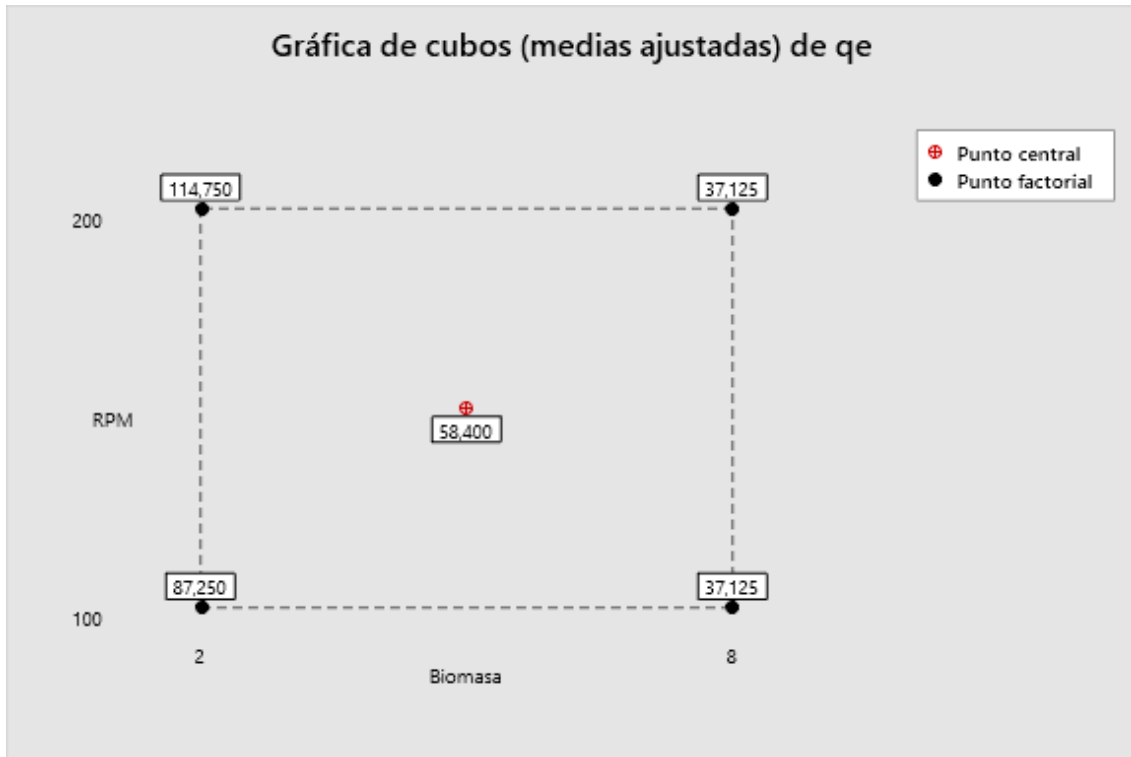
vs. orden



Residuos vs. qe (la respuesta es qe)







HOJA DE TRABAJO 1

Optimización de respuesta: qe

* NOTA * Sólo se consideran los puntos axiales y centrales al optimizar un modelo que incluye un término de punto central.

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
qe	Máximo	37,125	128,5		1	1

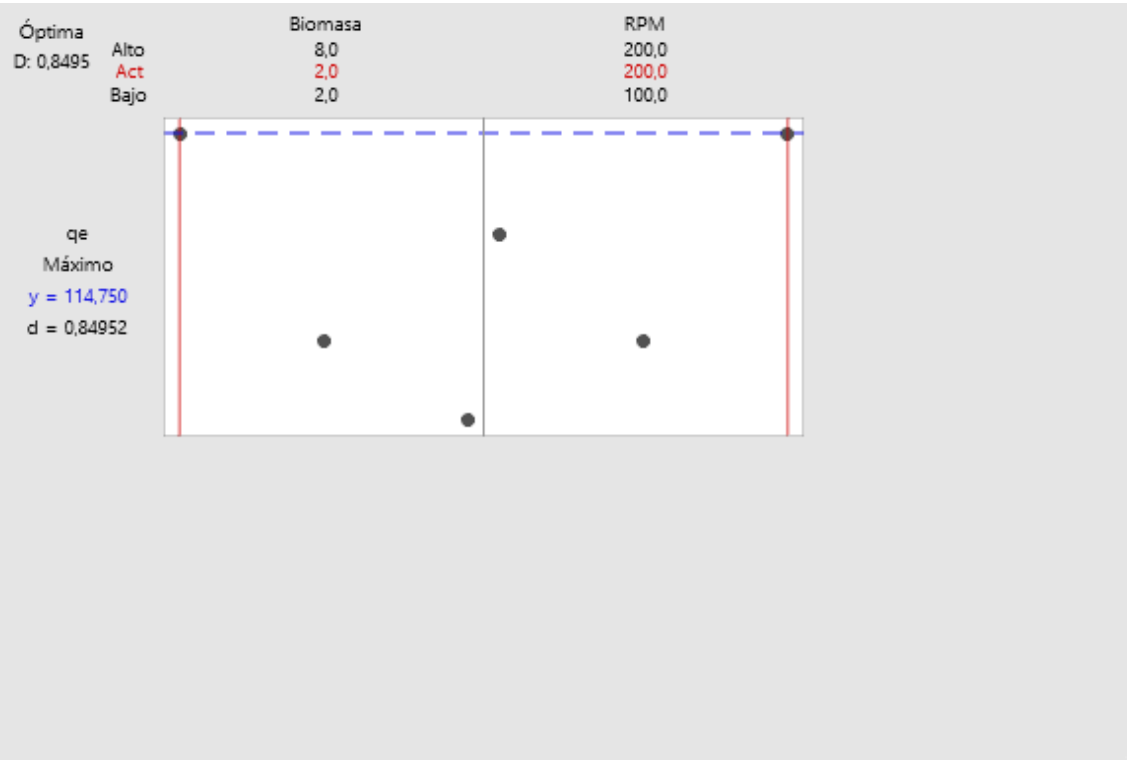
Solución

Solución	Biomasa	RPM	qe Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	2	200	114,75	0,849521

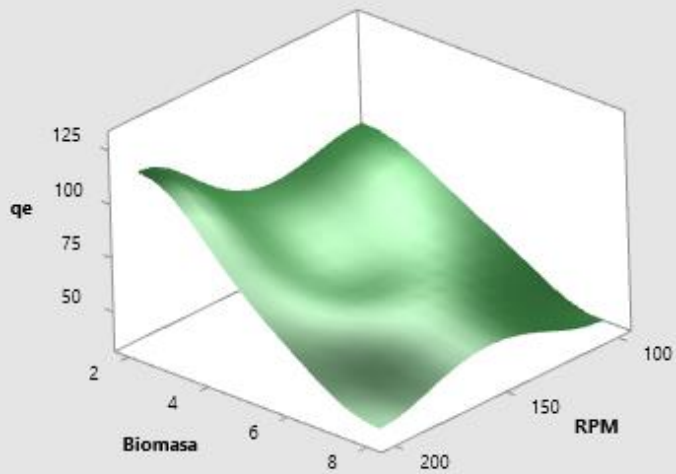
Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Biomasa	2
RPM	200

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
qe	114,75	3,29	(107,63; 121,87)	(98,83; 130,67)



Gráfica de superficie de q_e vs. Biomasa; RPM



ANÁLISIS DISEÑO EXPERIMENTAL ZINC MEDIANTE EL USO DEL SOFTWARE MINITAB

HOJA DE TRABAJO 1

Regresión factorial: qe vs. Biomasa; RPM; PtCentral

Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		11,10	1,00	11,05	0,000	
Biomasa	-15,43	-7,71	1,00	-7,68	0,000	1,00
RPM	6,55	3,28	1,00	3,26	0,006	1,00
Biomasa*RPM	-9,45	-4,72	1,00	-4,70	0,000	1,00
Pt Ctral		-6,25	3,01	-2,07	0,058	1,00

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
4,01560	88,09%	84,42%	78,83%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	1550,40	387,60	24,04	0,000
Lineal	2	1124,16	562,08	34,86	0,000
Biomasa	1	952,30	952,30	59,06	0,000
RPM	1	171,86	171,86	10,66	0,006
Interacciones de 2 términos	1	356,86	356,86	22,13	0,000
Biomasa*RPM	1	356,86	356,86	22,13	0,000
Curvatura	1	69,39	69,39	4,30	0,058
Error	13	209,63	16,13		
Total	17	1760,03			

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$qe = -9,49 + 2,15 \text{ Biomasa} + 0,2230 \text{ RPM} - 0,03148 \text{ Biomasa} * \text{RPM} - 6,25 \text{ Pt Ctral}$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	qe	Ajuste	Resid	Resid est.
15	17,00	26,81	-9,81	-2,82 R

Residuo grande R

Estructura de alias

Factor	Nombre
A	Biomasa
B	RPM
Alias	
I	
A	
B	

AB

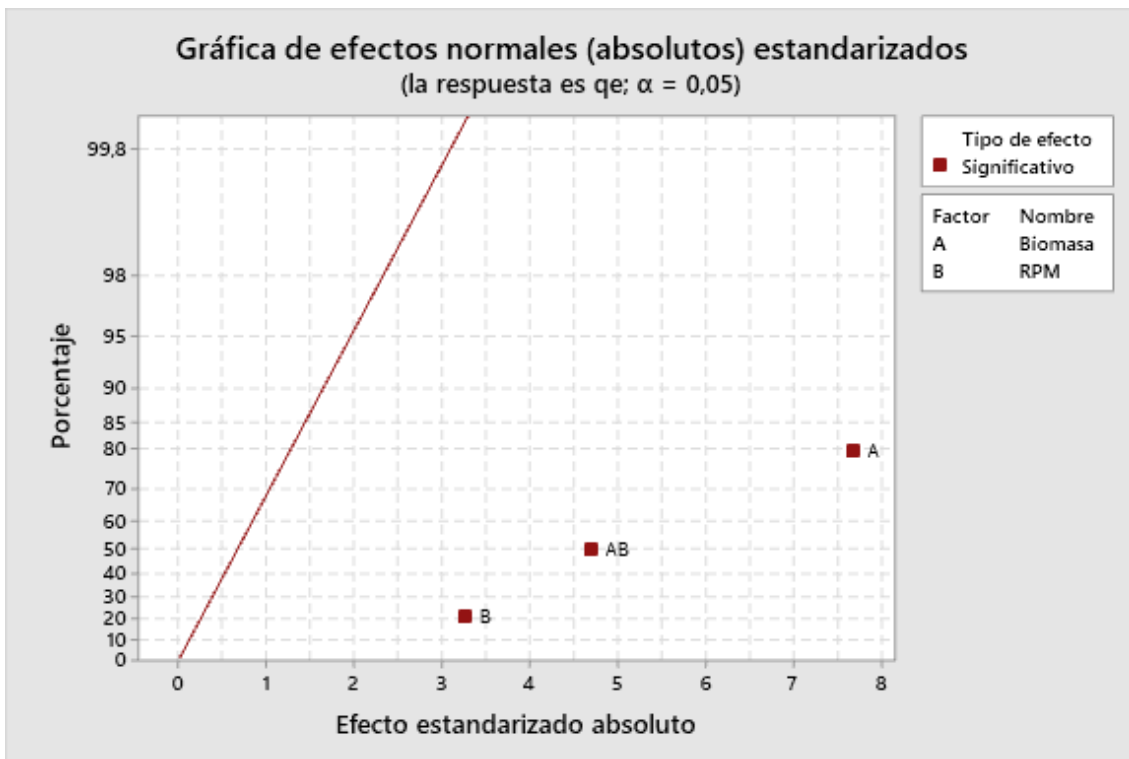
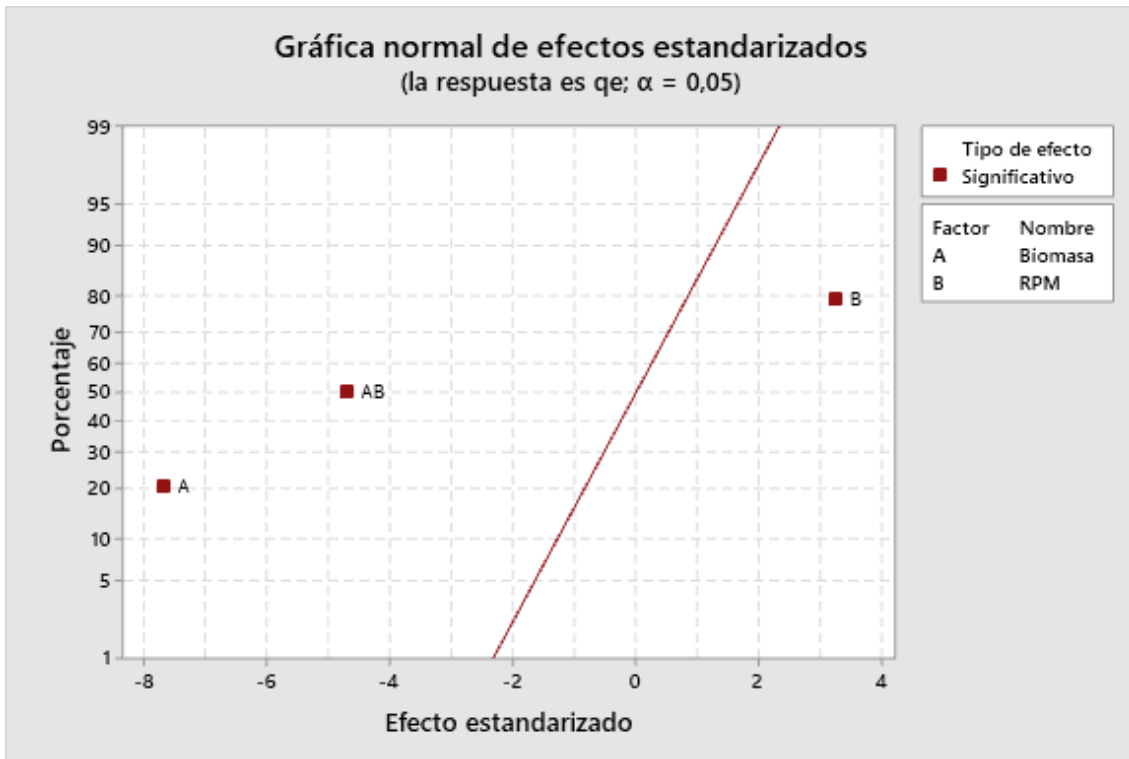
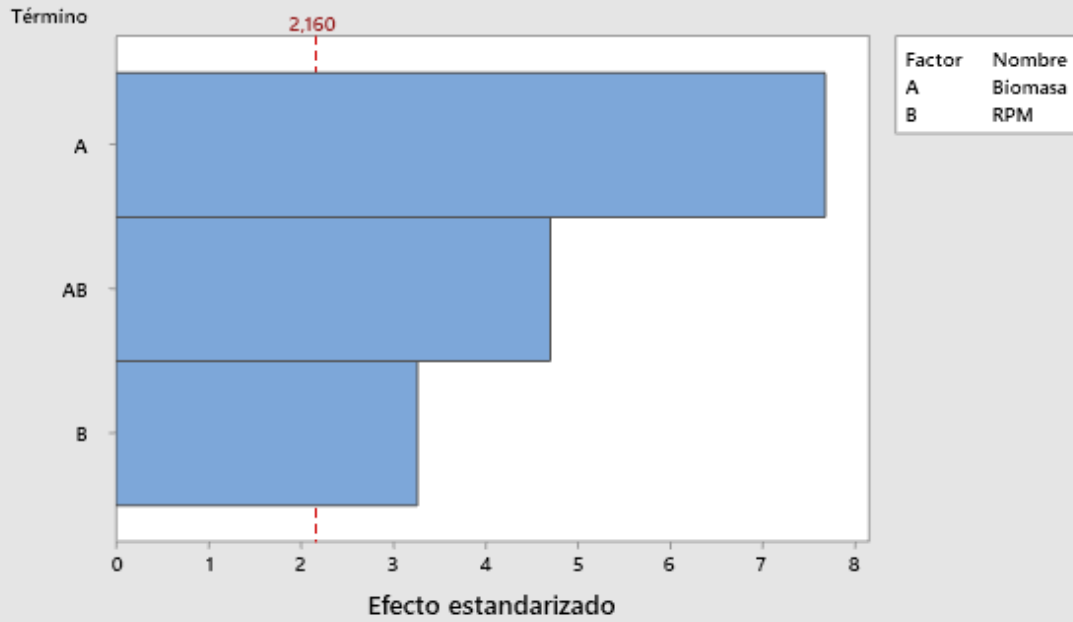
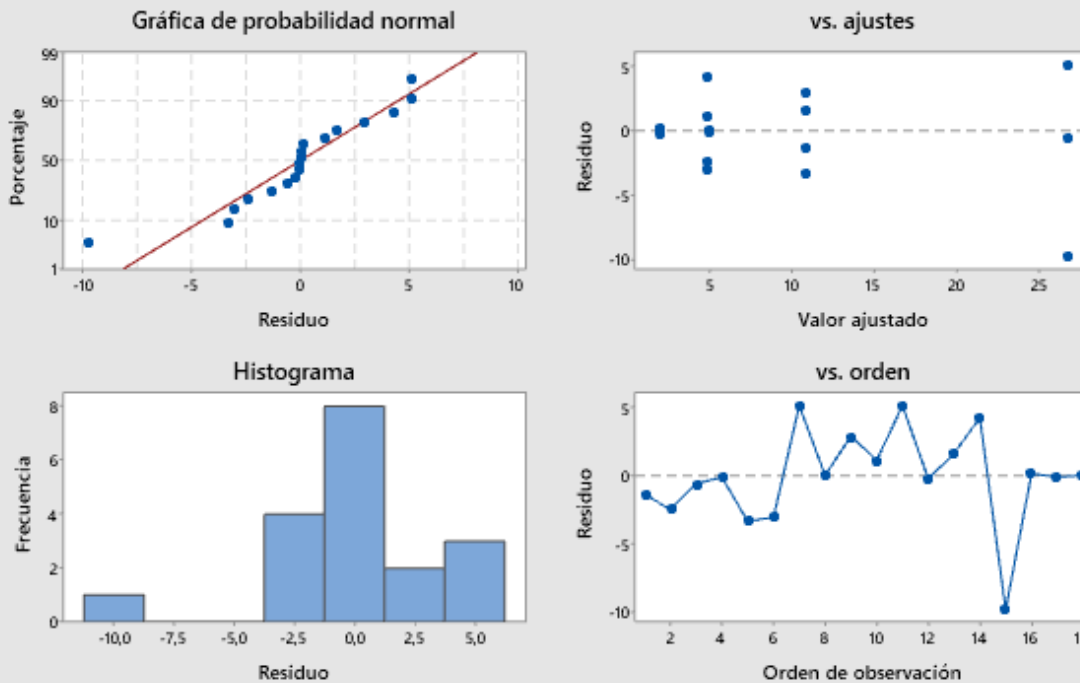
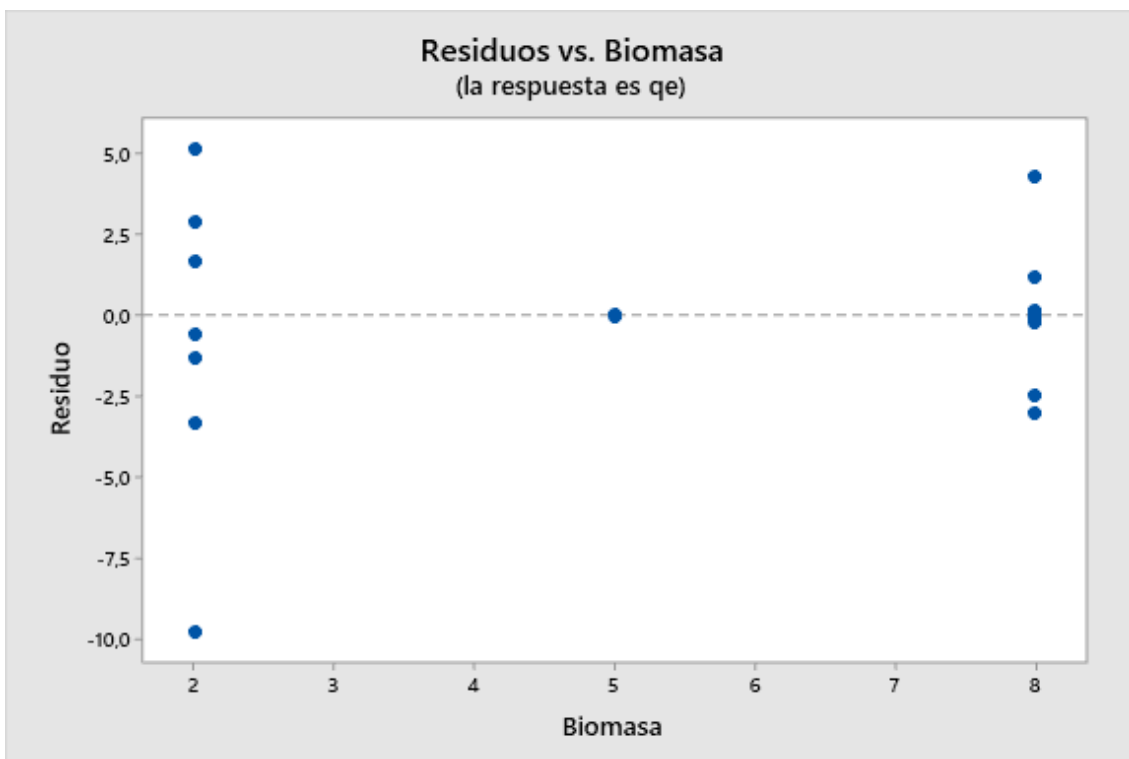
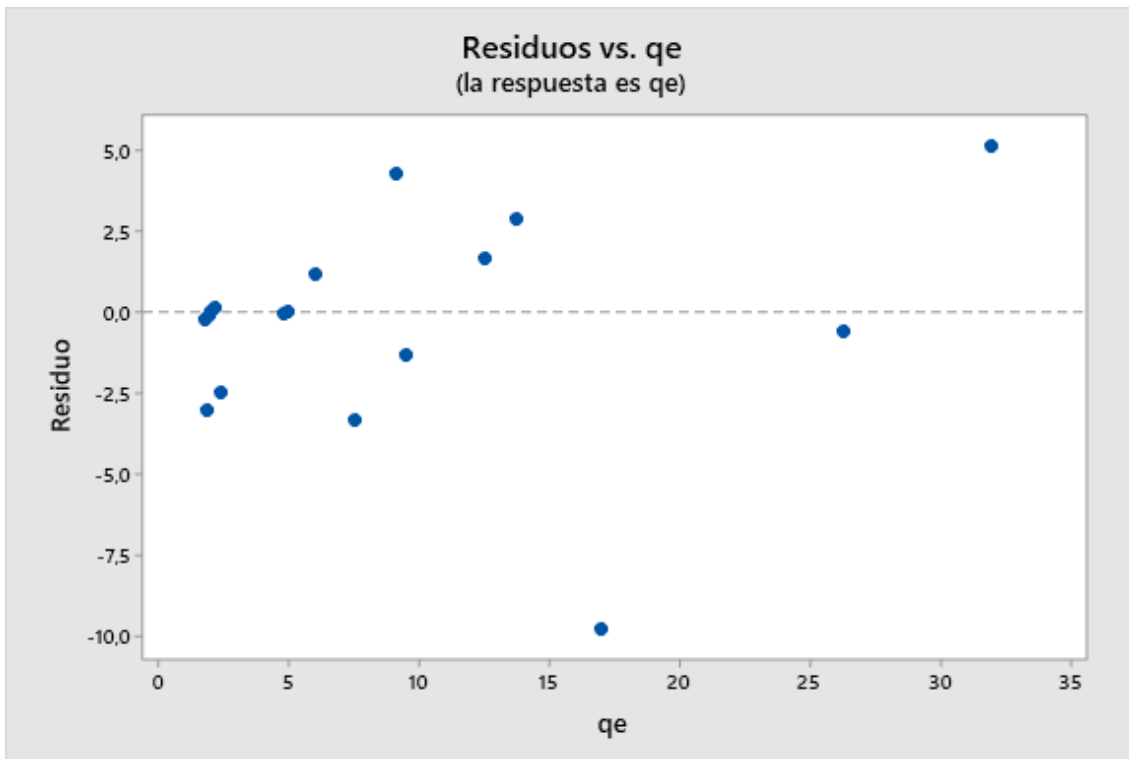


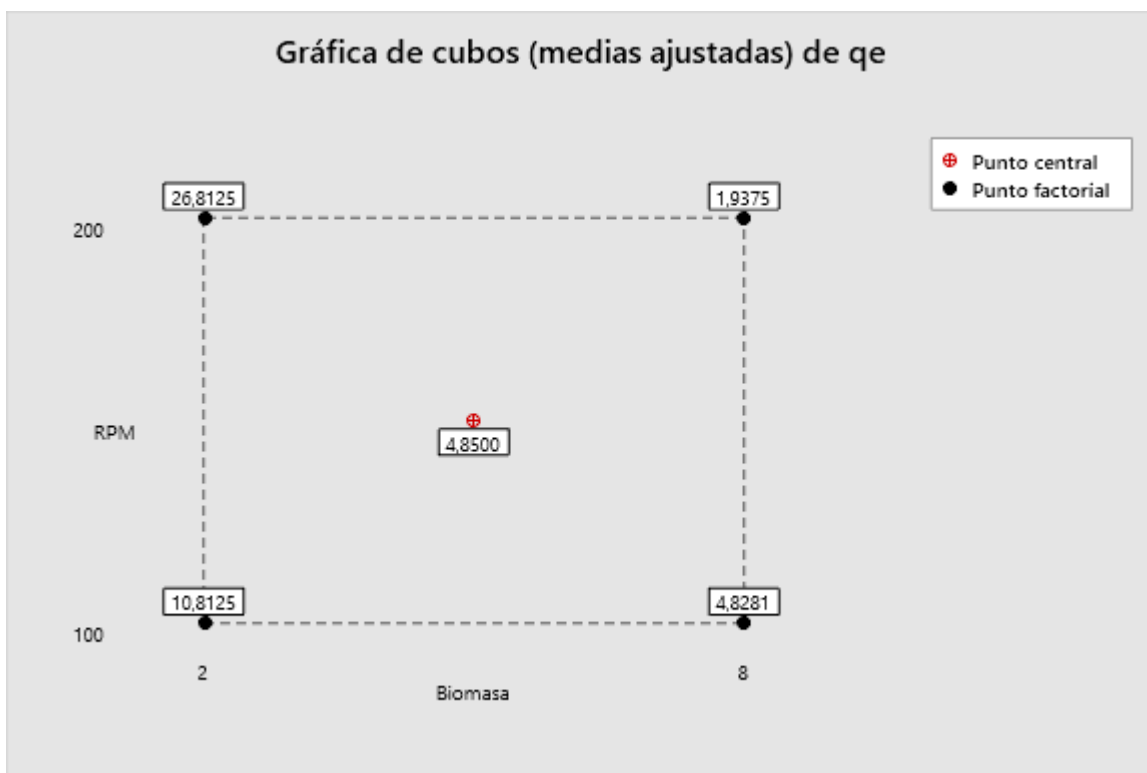
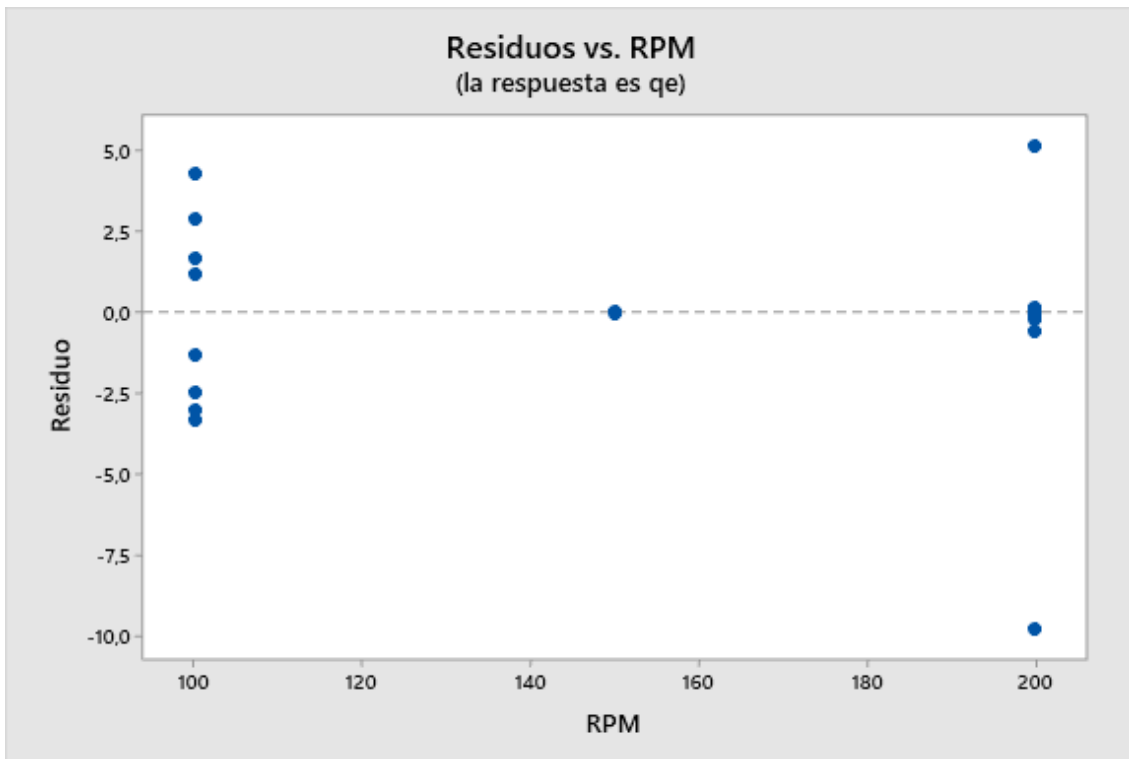
Diagrama de Pareto de efectos estandarizados (la respuesta es q_e ; $\alpha = 0,05$)



Gráficas de residuos para q_e







Optimización de respuesta: qe

* NOTA * Sólo se consideran los puntos axiales y centrales al optimizar un modelo que incluye un término de punto central.

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
qe	Máximo	1,75	32		1	1

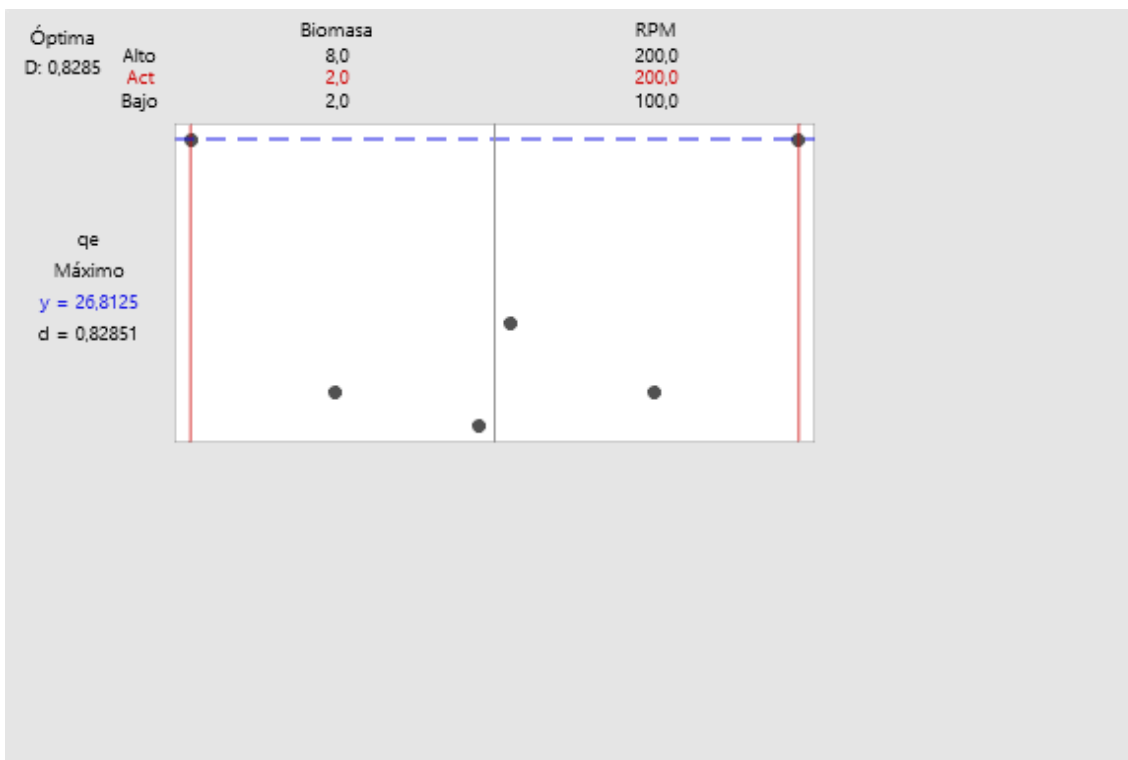
Solución

Solución	Biomasa	RPM	Ajuste	qe Deseabilidad compuesta
1	2	200	26,8125	0,828512

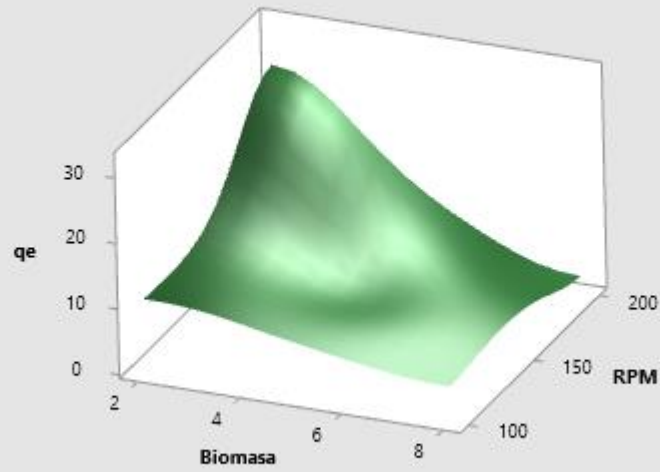
Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Biomasa	2
RPM	200

Respuesta	Ajuste	ajuste	IC de 95%	IP de 95%
qe	26,81	2,01	(22,47; 31,15)	(17,11; 36,51)



Gráfica de superficie de q_e vs. RPM; Biomasa



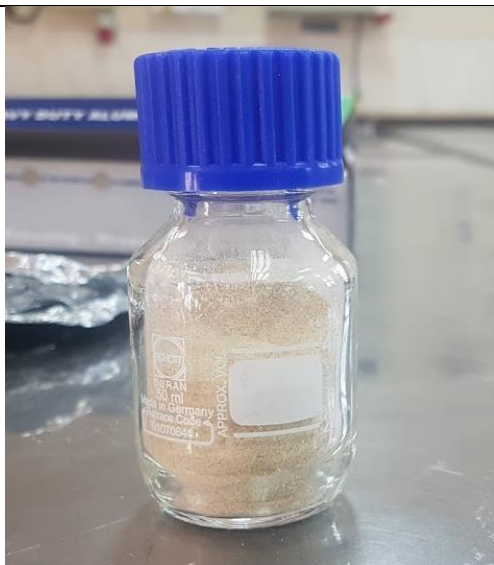
ANEXO I. ANEXO FOTOGRÁFICO



Levadura de Cerveza



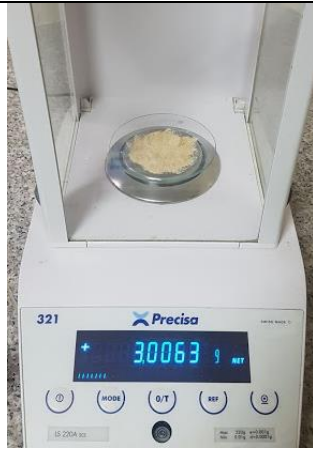
Trituración de la levadura seca



Conservación de la levadura a 4 ° C



Determinación de la humedad en la muestra



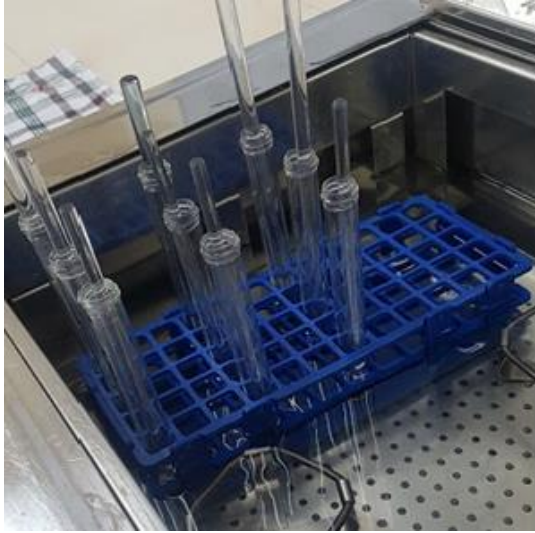
Preparación de la muestra para determinar extractivos



Determinación del peso del balón de extracción



Análisis de extractivos en la muestra de levadura



Determinación de ligninas





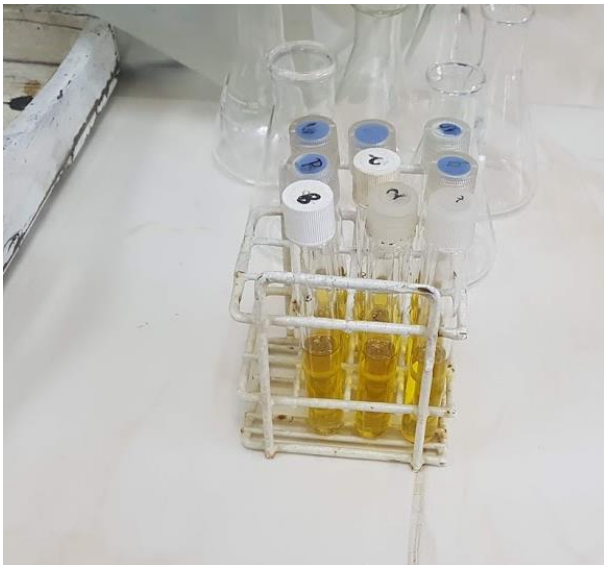
Determinación de carbohidratos estructurales HPLC



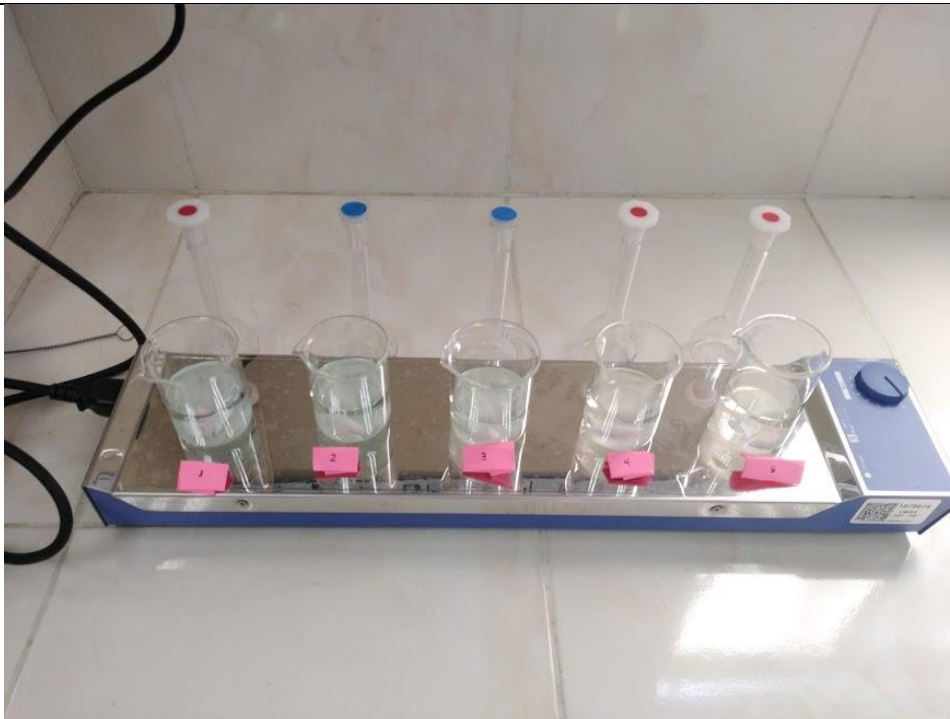
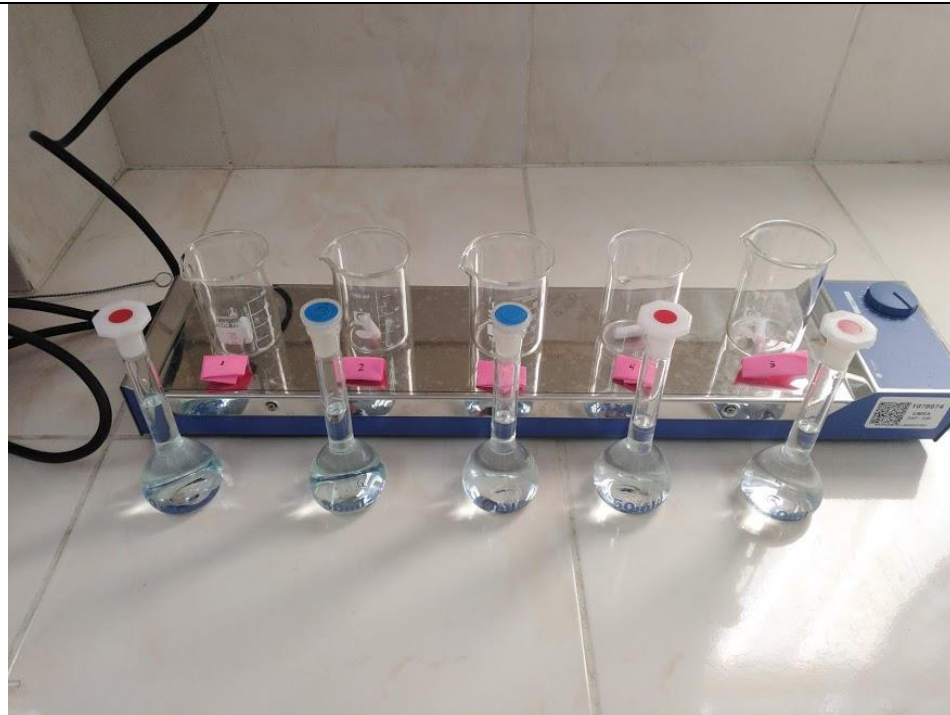


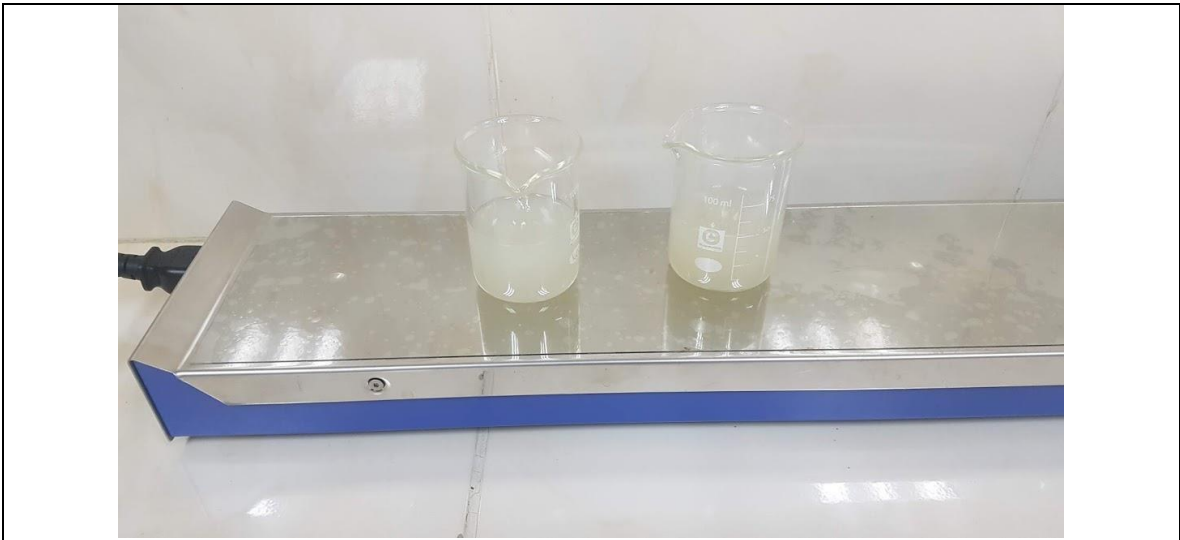


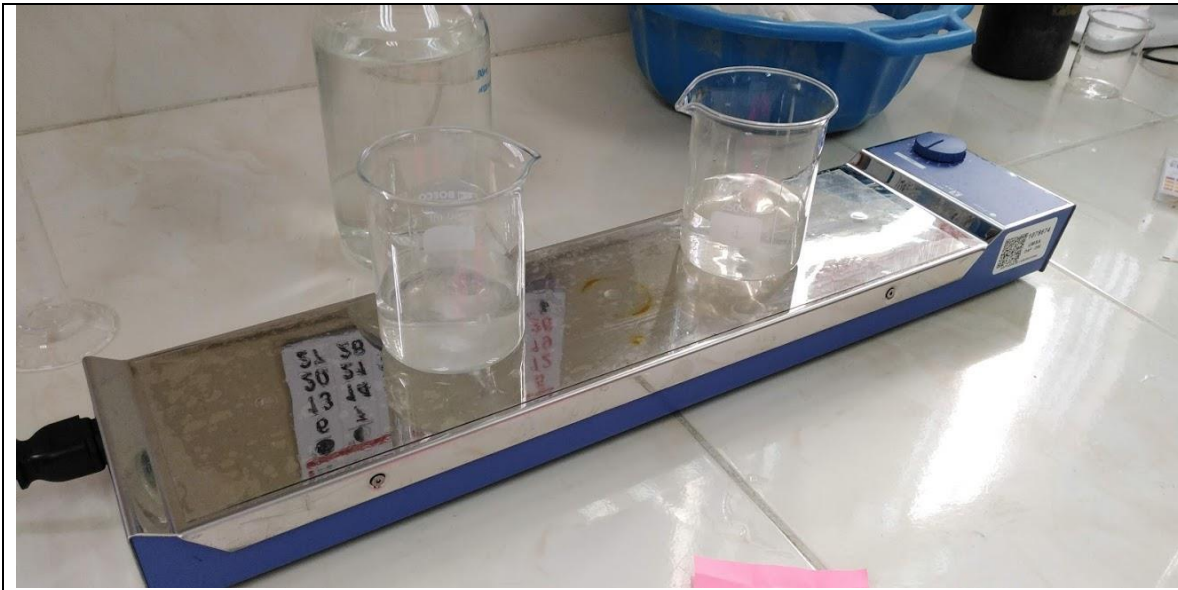
Caracterización DAM de Milluri



Determinación DQO en el DAM de Milluri

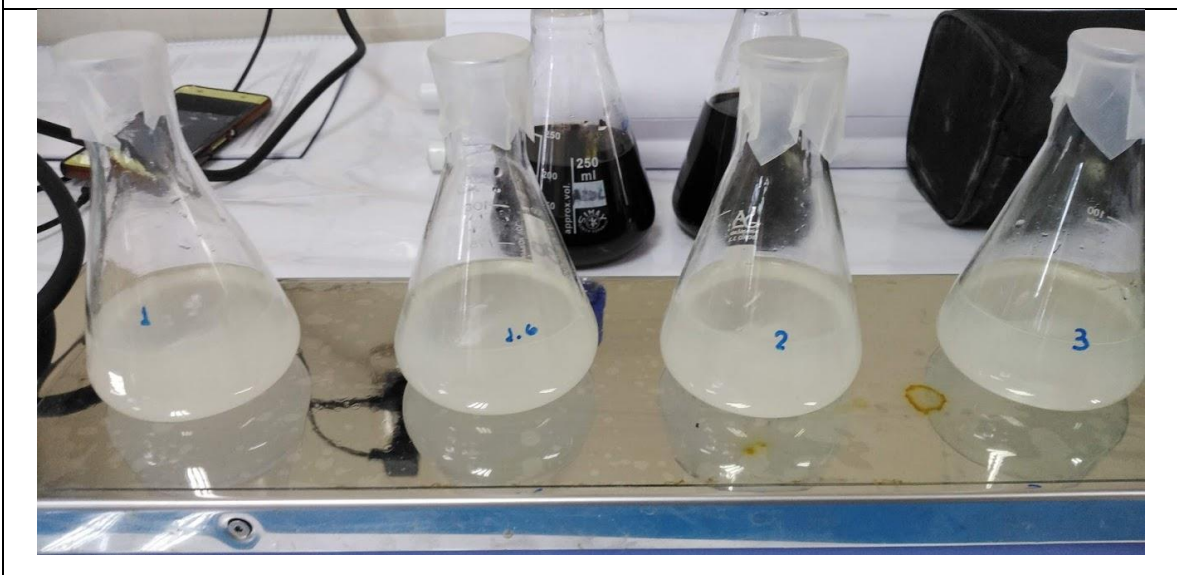


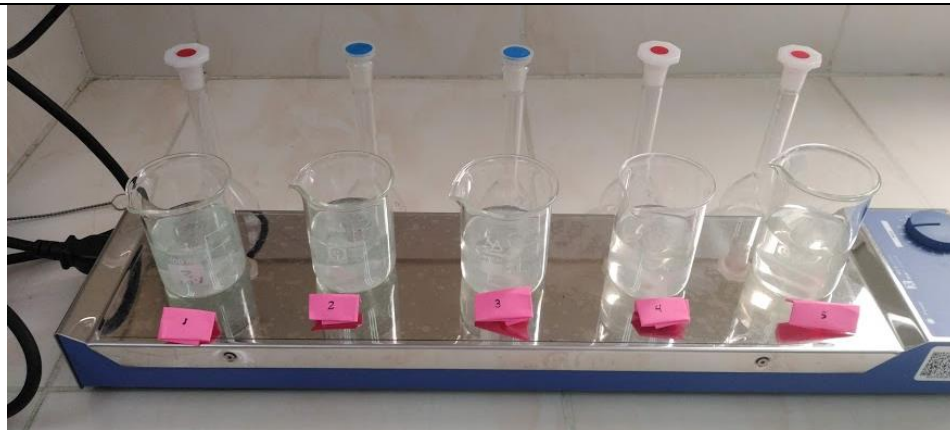




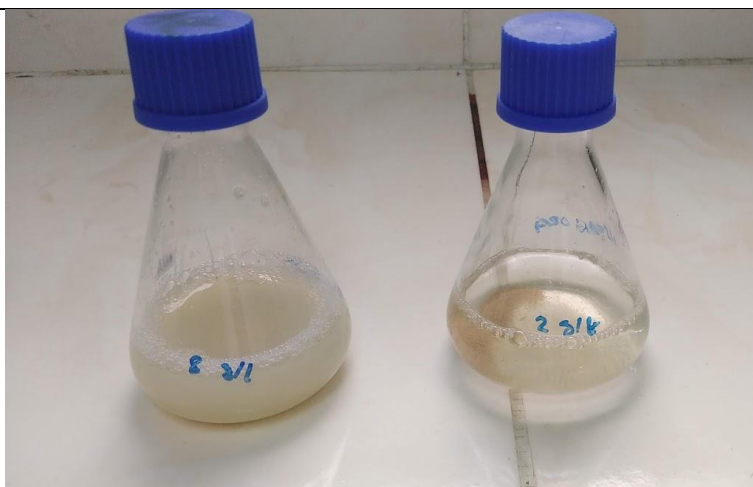


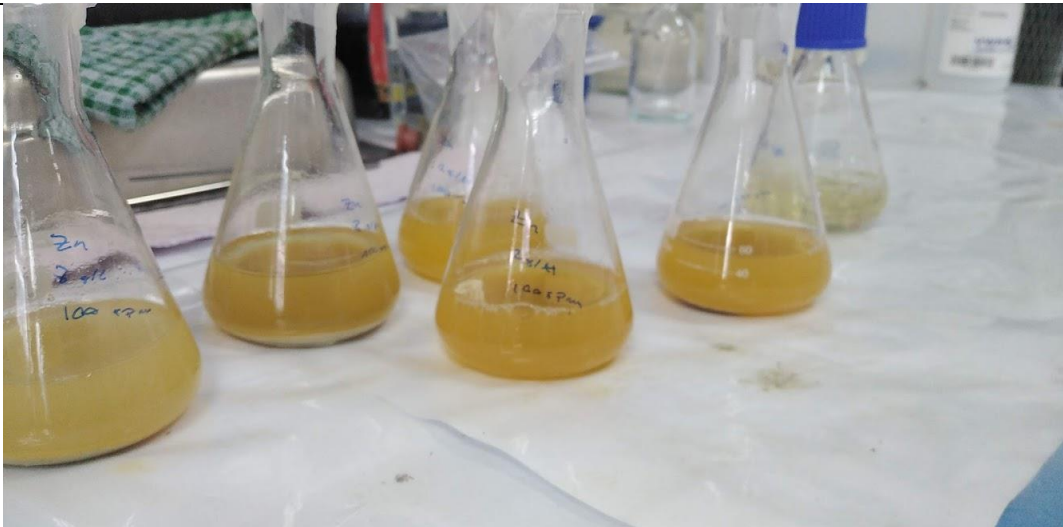
Determinación de la curva cinética de adsorción





Determinación de las curvas de equilibrio de adsorción







Análisis diseño experimental