



Influencia del tiempo de contacto y del tamaño de partícula de pectina de naranja (*Citrus sinensis*) en la disminución del contenido de hierro (Fe) en efluentes mineros

Influence of contact time and particle size of pectin from orange (*Citrus sinensis*) in decreasing of iron (Fe) content in mining effluents

John Bejarano Guevara^{a,*}; Omar Gonzales Torres^a; Joel Rodríguez Bocanegra^b; Ibeth Abal Mendoza^b; Claudia Rivera Gutiérrez^b; Mariel Cruzado Odar^b; Karen Huamán Solano^c

a. Docentes de Ingeniería de Minas, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú.

b. Estudiantes de Ingeniería de Minas, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú.

c. Estudiante de Ingeniería Ambiental, Universidad Privada del Norte (UPN), Trujillo, Perú.

*Autor para correspondencia: john.bejarano@upn.pe, bejarano_guevara@hotmail.com (J. Bejarano).

Recibido 15 Setiembre 2016; Aceptado 20 Diciembre 2016.

RESUMEN

El objetivo de la investigación fue determinar la influencia del tamaño de partícula de pectina de naranja y el tiempo de contacto en la disminución del contenido de hierro en aguas ácidas de los relaves mineros procedentes del centro minero de Quiruvilca, Departamento de la Libertad, cuya concentración inicial de Fe fue de 540,52 ppm. Tras someter los efluentes a los diferentes tratamientos, se obtuvo una mayor adsorción del Fe con el mayor tamaño de partícula (malla # 50) y con el menor tiempo de contacto en agitación (4 horas), con una reducción del 54% con respecto a la concentración inicial de Fe. Concluyendo que se logra una considerable disminución del contenido de Fe en las aguas ácidas trabajando con un menor tiempo de contacto y un mayor tamaño de partícula de pectina.

Palabras clave: Hierro, aguas ácidas, relave minero, pectina reticulada.

ABSTRACT

This work was carried out to evaluate the influence of two parameters: particle size of pectin extracted from orange and the contact time, for reducing the iron (Fe) content in acid waters from mining tailings from Quiruvilca, La Libertad Region in Peru; whose initial concentration of Fe was 540.52 ppm. After subjecting the effluents to the different treatments, a higher adsorption of the Fe was obtained with the larger particle size (# 50 mesh) and with the shortest contact time (4 hours), achieving a reduction level of 54% in the Fe content (respect to its initial content). We concluded that a considerable decrease in the Fe content in acid waters is achieved by working with a shorter contact time and a larger particle size of pectin.

Keywords: Iron, acid waters, mining tailings, reticulated pectin.

1. Introducción

Uno de los problemas derivados de la actividad industrial es la alta generación de efluentes residuales, siendo los metales pesados contenidos en estos efluentes, uno de los grupos de contaminantes que mayor atención ha captado debido a los daños que su acumulación produce en los ecosistemas (Tejeda *et al.*, 2014). Los metales pesados son potencialmente devastadores para el ambiente ya que contaminan el aire, el agua y la tierra. En la Resolución N° 023-2016-OEFA/TFA-SEM del Ministerio del

Ambiente se hace referencia a los metales pesados como uno de los contaminantes ambientales más peligrosos debido a que no son biodegradables y a su potencial de acumulación (OEFA, 2016), afectando la biodiversidad de ríos y lagos y produciendo en muchos casos la mortalidad de los organismos vivos presentes en estos ecosistemas.

En el Perú la actividad minera es la principal fuente de emisión de metales pesados al ambiente, siendo La Libertad una de las regiones con mayor incidencia de contaminación (Balta, 2011). Así mismo, a

nivel regional los efluentes mineros procedentes de Quiruvilca, Provincia de Santiago de Chuco, constituyen un serio problema de contaminación ambiental, debido a que no se les aplica ningún tratamiento, siendo emitidos directamente a las fuentes de agua más cercanas, especialmente al río Moche (Huaranga *et al.*, 2012).

Estos vertidos pueden contener altas concentraciones de metales disueltos como hierro, cobre, plomo, arsénico, cobalto, zinc, cadmio, etc. (OEFA, 2016), cuya presencia también puede afectar al ser humano, generando problemas de salud como asma, anemia, lesiones de piel, diabetes, neurotoxicidad, hepatotoxicidad, nefrotoxicidad, enfermedades cardiovasculares, trastorno tiroideo, osteoporosis, cáncer, etc. (Squadrone *et al.*, 2016; Swartjes y Janssen, 2016). Uno de los metales más persistentes es el hierro (Fe), cuya presencia en altas concentraciones ha sido relacionada con desórdenes como enfermedades cardiovasculares, diabetes tipo II o cáncer del tracto gastrointestinal (EFSA, 2004).

Por otro lado, en el Perú es considerable la producción de residuos provenientes de la actividad agroindustrial, por ejemplo, cáscara de frutas que son utilizadas como materia prima para elaborar diversos productos alimenticios como mermeladas, jugos, pulpa congelada, etc. Estos residuos además podrían utilizarse como materia prima para la extracción de derivados como aceites esenciales, pectinas, etc. (Rojas *et al.*, 2009), cuyas aplicaciones industriales les pueden generar un mayor valor agregado.

Entre las aplicaciones industriales destaca el tratamiento de aguas residuales mediante la utilización de pectina, por ejemplo para remover metales pesados de relaves mineros, lo que ha llevado a la realización de diversos trabajos de investigación aplicando estos derivados (Kumar *et al.*, 2009; Pinzón y Tamayo, 2010; Tejeda *et al.*, 2014; Villanueva, 2006), siendo la adsorción de los metales pesados el mecanismo implicado en la remediación de aguas contaminadas, además de ser un proceso sencillo, de bajo costo, y de fácil aplicación (Hu *et al.*, 2012). En tal sentido el objetivo del presente trabajo es proponer una solución tecnológica de bajo costo, fácil operación y mantenimiento, y amigable con el medio ambiente; mediante

el aprovechamiento de pectina extraída de residuos agroindustriales, para el tratamiento de aguas ácidas procedentes de la actividad minera, cuyo alto contenido de Fe residual constituye una considerable fuente de contaminación ambiental.

2. Materiales y métodos

2.1. Muestra

Como muestra se utilizó agua ácida obtenida de los relaves mineros procedentes del Distrito de Quiruvilca, Provincia de Santiago de Chuco, Región La Libertad, las cuales fueron analizadas tras su recolección, dando como resultado una concentración inicial de 540,52 ppm de Fe.

2.2. Proceso de obtención de pectina de cáscara de naranja

Las pectinas se extrajeron mediante hidrólisis ácida en base a la metodología descrita por Rojas *et al.* (2009), para lo cual se utilizó como materia prima cáscara de naranja, la cual fue cortada en tiras finas y lavada para luego llevarse a ebullición en agua destilada por 5 minutos con el fin de inactivar las enzimas y eliminar microorganismos presentes.

El siguiente paso fue la hidrólisis ácida. La misma cantidad de agua destilada utilizada al principio fue acidificada con HCl hasta obtener un pH de 2. Se procedió a colocar la cáscara y a calentar la solución a 90 °C por 60 minutos con agitación constante.

Para el proceso de precipitación de la pectina, se utilizó etanol al 96%. La cantidad utilizada de etanol fue el 60% del volumen total de la solución y se llevó a ebullición por 5 minutos. Luego de ello, se filtró el precipitado y la pectina obtenida se secó en horno a 70 °C durante 24 horas. Posteriormente, se molió y la pectina en polvo se tamizó para obtener diferentes tamaños de partícula: mallas # 50, # 70 y # 100, equivalentes a una abertura de 297 μm , 210 μm y 149 μm , respectivamente.

2.3. Diseño experimental y matriz de diseño

El modelo experimental utilizado para la recolección de datos fue el bifactorial, el cual se ajusta a la cantidad de variables de estudio.

Tabla 2.1. Variables del diseño experimental

Variable	Factor
Dependiente	Concentración de Fe residual
Independiente	Tiempo de contacto (horas)
	Tamaño de partícula (Número de malla: #)

Tabla 2.2. Factores y niveles del diseño experimental

Factor	Nivel		
	1	2	3
Tiempo de contacto (horas)	4	8	12
Tamaño de partícula (Número de malla #, μm)	50 (297 μm)	70 (210 μm)	100 (149 μm)

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran las variables y los niveles del diseño experimental.

El diseño se representa en la Tabla 2.3, trabajando con dos réplicas en cada ensayo.

$$N = a \cdot b \cdot r$$

Donde:

a, b = variables independientes.

r = número de réplicas.

$N = 3 \cdot 3 \cdot 2 = 18$ pruebas.

Tabla 2.3. Diseño bifactorial aplicado

Tiempo de contacto (horas)	Tamaño de partícula (# malla)		
	50	70	100
4	Y111	Y211	Y311
	Y112	Y212	Y312
8	Y121	Y221	Y321
	Y122	Y222	Y322
12	Y131	Y231	Y331
	Y132	Y232	Y332

2.4. Dosis de pectina y cantidad de muestras

Se trabajó con las cantidades mostradas en la Tabla 2.4. Cada muestra y la respectiva pectina se colocaron en vasos de precipitación, llevando luego a agitación a 1000 revoluciones por minuto (RPM) por el tiempo de contacto definido para cada caso. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se filtraron las muestras con papel filtro y se envasaron para su posterior análisis de Fe residual mediante absorción atómica.

Tabla 2.4. Diseño de los tratamientos a diferentes tamaños de partícula de pectina (# malla) y diferentes tiempos de contacto

	Malla # 50	Malla # 70	Malla # 100
Agua ácida (mL)	200	200	200
Pectina (g)	13	13	13
Tiempo (h)	4, 8 y 12	4, 8 y 12	4, 8 y 12
RPM	1000	1000	1000

2.5. Determinación de hierro mediante absorción atómica

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Métodos Instrumentales de Análisis Químico de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Trujillo, donde se determinó la concentración de Fe en las muestras. Para dichos análisis se siguió técnica de absorción atómica.

2.6. Análisis estadístico

Se realizó un Análisis de Varianza para identificar diferencias significativas entre tratamientos y la prueba de comparación múltiple DSH de Tukey (5% de significancia), utilizando el software Statistica 7 (StatSoft Inc., 2004).

3. Resultados y discusión

En la Tabla 3.1 se muestran las concentraciones de Fe residual tras los tratamientos, en función del tamaño de partícula de pectina (# malla) y del tiempo de contacto.

Se determinaron los promedios para cada tratamiento, mostrados en la Tabla 3.2 y representados en la Figura 3.1, así como el porcentaje de hierro adsorbido por la pectina (entre paréntesis), observándose diferencias significativas entre los tratamientos a diferentes tamaños de partícula de pectina (# malla) y a diferentes tiempos de contacto.

De acuerdo a la Tabla 3.2 y la Figura 3.1, luego de los tratamientos se obtuvieron concentraciones residuales de Fe que dependieron del tiempo de contacto en agitación entre la muestra y la pectina, así como del tamaño de partícula (# malla) de cada pectina utilizada. En todos los casos, mientras mayor fue el tamaño de partícula, menor concentración de Fe residual se obtuvo, logrando por tanto mayor adsorción de Fe.

Tabla 3.1. Concentraciones residuales de Fe (ppm) tras los tratamientos, en función del tamaño de partícula de pectina (# malla) y tiempo de contacto

Tiempo de contacto (horas)	# malla		
	50	70	100
4	249,18	264,34	282,56
	250,26	260,50	286,36
8	286,34	323,60	342,60
	290,36	320,16	340,52
12	301,12	336,68	369,96
	305,04	338,56	364,84

En el caso de la malla # 50 (mayor tamaño de partícula) tras 4 horas de contacto por agitación, se obtuvo una concentración de Fe residual de 249,72 ppm, equivalente a una reducción del 54% del hierro inicial. Mientras que con las mallas # 70 y # 100 (menores tamaños de partícula), en el mismo tiempo de contacto se obtuvieron mayores concentraciones residuales de Fe en el agua tratada, con valores promedio de 262,42 y 284,46 ppm, respectivamente, es decir que se logró reducir en 51 y 47% el Fe inicial, respectivamente. Tendencia que fue observada también a las 8 y 12 horas de contacto.

Tabla 3.2. Concentraciones promedio de Fe residual (ppm) en función del tamaño de partícula de pectina (# malla) y tiempo de contacto (horas), y porcentajes de reducción de Fe (mostrado entre paréntesis)

Tiempo de contacto (horas)	Tamaño de partícula (# malla)		
	50	70	100
4	249,72 ± 0,54	262,42 ± 1,92	284,46 ± 1,90
	Aa	Ba	Ca
	(54%)	(51%)	(47%)
8	288,35 ± 2,01	321,88 ± 1,72	341,56 ± 1,04
	Ab	Bb	Cb
	(47%)	(40%)	(37%)
12	303,08 ± 1,96	337,62 ± 0,94	367,40 ± 2,56
	Ac	Bc	Cc
	(44%)	(38%)	(32%)

En el caso de los promedios de Fe residual, diferentes letras mayúsculas en la misma fila y diferentes letras minúsculas en la misma columna indican diferencias significativas (prueba DSH de Tukey, $p < 0,05$).

Ello indica que el material biológico utilizado, es decir la pectina reticulada de cascara de naranja, logró la mayor adsorción de Fe con el tamaño de malla # 50 (297 μ m), lo cual puede estar relacionado a su mayor tamaño y por tanto a la mayor cantidad de

grupos carboxilos disponibles, lo que no se observa con las mallas # 70 y # 100, donde las partículas son más pequeñas, y por ende presentan menores porcentajes de adsorción de Fe.

La adsorción de metales pesados en gran medida se basa en las propiedades químicas de la pectina, en donde los mecanismos de eliminación pueden comprender la interacción con grupos funcionales como los carboxilos (-COOH), que forman parte de la estructura química del ácido galacturónico, base de la pectina. Estos grupos funcionales tienen afinidad con los iones de Fe presentes en el efluente minero, actuando como quelantes (García *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2012; Kumar *et al.*, 2009; Tejeda *et al.*, 2014).

Por otro lado, con respecto al tiempo de contacto, mejores resultados se obtuvieron con un menor número de horas de agitación. Así, en el caso del tratamiento con la pectina obtenida con la malla # 50 se obtuvieron concentraciones residuales de Fe de 249,72, 288,35 y 303,08 ppm, tras tiempos de contacto de 4, 8 y 12 horas, respectivamente, lo que significa reducciones del 54, 47 y 44% respectivamente, con respecto al Fe inicial. Tendencia observada también para las pectinas obtenidas con las mallas # 70 y # 100. Ello probablemente a que, a las 4 horas, la pectina alcanzó su mayor capacidad de adsorción por saturación de los grupos carboxilos que actúan como quelantes de los iones de Fe presentes en los efluentes tratados.

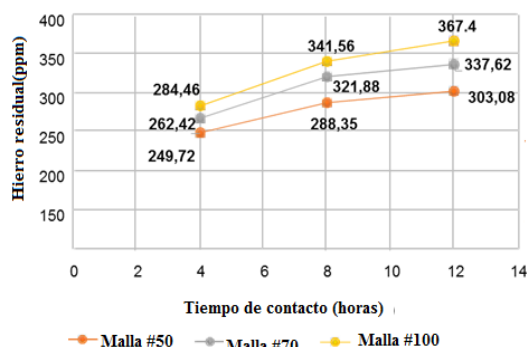


Figura 3.1. Concentración de Fe residual (ppm) tras los tratamientos.

Finalmente, cabe indicar que en el presente trabajo se han evaluado como factores el tamaño de partícula de pectina (# de malla) y el tiempo de contacto en agitación. No obstante, sería necesario evaluar otros factores, por ejemplo, el tratamiento para

reducir el contenido de otros metales pesados como el cobre (Villanueva, 2006), así como la utilización de pectina extraída de otras fuentes, por ejemplo, de cáscara de membrillo de alta producción en nuestro país, o la aplicación de carbón activado producido a partir de estos residuos agroindustriales (Tejeda *et al.*, 2014).

4. Conclusiones

A mayor tamaño de partícula y menor tiempo de contacto se logró una reducción del 54% del Fe en los efluentes tratados.

La mayor disminución de Fe en los efluentes tratados se logró con la partícula de pectina obtenida con la malla # 50 (297 μ m).

En las primeras 4 horas de tratamiento se logró la mayor disminución de Fe en los efluentes tratados.

Se determinó la efectividad de la aplicación del método de pectina reticulada en la adsorción y consiguiente disminución de la concentración de Fe en efluentes provenientes de la actividad minera.

Agradecimientos

Los autores expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Ricardo David Vejarano Mantilla, docente Investigador de la Facultad de Ingeniería (UPN) por su asesoramiento y apoyo en la redacción del presente artículo.

Referencias

Balta, J. 2011. Pasivos Ambientales Mineros en Perú: bombas de tiempo de las que nadie se hace responsable. Centro de Investigación Periodística (CIPER). Disponible en: <http://ciperchile.cl/2011/11/17/pasivos-ambientales-mineros-en-peru-bombas-de-tiempo-de-las-que-nadie-se-hace-responsable/>.

- EFSA. 2004. Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Iron. *EFSA Journal* 125: 1-34.
- García, V.; Maldonado, H.; Ale, N.; Yipmantin, A.; Guzmán, E.; Pumachagua, R. 2010. Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* 13(1): 71-78.
- Hu, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q. 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials* 211-212: 317-331.
- Huaranga, F.; Méndez, E.; Quilcat, V.; Huaranga, F. 2012. Contaminación por metales pesados en la cuenca del río Moche, 1980 – 2010, La Libertad – Perú. *Ciencia Agropecuaria* 3(3): 235-247.
- Kumar, R.; Kumar, A.; Chauhan, K.; Gupta, G.; Ahn J.-H.; Chauhan, G.S. 2009. Removal of As (V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach. *Bioresource Technology* 100: 1474-1477.
- OEFA. 2016. Resolución N° 023-2016-OEFA/TFA-SEM. Tribunal de Fiscalización Ambiental, Sala Especializada en Minería. Ministerio del Ambiente. Pág. 18-19. Disponible en: https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=17626.
- Pinzón, M.; Tamayo, A. 2010. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua* 8(1): 21-30.
- Rojas, J.; Perea, A.; Stashenko, E. 2009. Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos. *Vitae* 16(1): 110-115.
- Squadrone, S.; Burioli, E.; Monaco, G.; Koya, M.K.; Prearo, M.; Gennero, S.; Dominici, A.; Abete, A.C. 2016. Human exposure to metals due to consumption of fish from an artificial lake basin close to an active mining area in Katanga (D.R. Congo). *Science of the Total Environment* 568: 679-684.
- Swartjes F.A.; Janssen P.J.C.M. 2016. Assessment of health risks due to arsenic from iron ore lumps in a beach setting. *Science of the Total Environment* 563-564: 405-412.
- Tejeda, L.; Tejeda, C.; Marimón, W.; Villabona, A. 2014. Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Luna Azul* 39: 124-142.
- Villanueva, C. 2006. Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de *Citrus sinensis* (naranja), *Citrus limonium* (limón) y *Opuntia ficus* (palmeta de nopal). Tesis para optar el Título Profesional de Químico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

