



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



REMOCIÓN DE COBRE Cu (II) Y ARSENICO As (V) DE AGUAS RESIDUALES DE MINA, POR ADSORCIÓN CON ZEOLITA NATURAL EN PROCESO BATCH

TESIS

PRESENTADO POR:

Bach. JOSE ALBERTO ORDOÑO BELLIDO

Bach. ADELAIDA MENDOZA ANCCORI

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2020



DEDICATORIA

El presente trabajo de grado va dedicado a Dios, quien como guía estuvo presente en el caminar de mi vida, bendiciéndome y dándome fuerzas para continuar en el día a día, está dedicado a mi Padre Alberto y Madre Segundina Maria con mucho cariño, porque ellos persistieron en apoyarme para lograr que sea profesional al servicio de la sociedad además de haberme dado la vida, por su confianza en mí y nunca me abandonaron.

Para Ella Carito, siendo la mayor motivación en mí vida encaminada al éxito, fue el ingrediente perfecto para poder lograr alcanzar esta dichosa y muy merecida victoria en la vida.

JOSÉ ALBERTO ORDOÑO BELLIDO



DEDICATORIA

*A DIOS, por regalarme mi hogar,
permitir ver la luz de cada mañana,
mantenerme con VIDA, por darme la
oportunidad de compartir alegrías y
tristezas con mi familia.*

*A mi Padre R. Julián Mendoza, pues él es
el principal cimiento para la
construcción de mi vida profesional
quién logró inculcar en mí los valores de
responsabilidad, honestidad, respeto y
perseverancia.*

*A mis hermanos por su apoyo
incondicional.*

ADELAIDA MENDOZA A.



AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mis padres por el esfuerzo y apoyo constante, sin duda alguna ellos fueron pilares importantes para lograr el presente objetivo.

A la Universidad Nacional del Altiplano, Facultad de Ingeniería Química. Por haberme acogido en sus aulas, lugar de muchas experiencias aprendidas. Gracias casa de estudios.

JOSÉ ALBERTO ORDOÑO BELLIDO

Siempre agradecida por todo con mi DIOS.

A mi Padre por su apoyo constante por hacer de este sueño una realidad.

A mis docentes de la F.I.Q. – UNAP por compartir sus conocimientos y experiencias durante la formación académica.

A nuestro asesor y jurados por el tiempo y la dedicación, gracias por ser parte de este sueño.

ADELAIDA MENDOZA A.



ÍNDICE GENERAL

Pág.

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

RESÚMEN 17

ABSTRACT..... 18

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... 19

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA. 21

1.2.1. Formulación del Problema General..... 21

1.2.2. Formulación de Problemas Específicos..... 21

1.3. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN 22

1.3.1. Hipótesis General..... 22

1.3.2. Hipótesis Específicas 22

1.4. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO..... 22

1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN..... 24

1.5.1. Objetivo General..... 24

1.5.2. Objetivos Específicos. 24

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.1. Toxicidad de Metales Pesados 26

2.1.2. Metal Pesado Cobre y Toxicidad..... 26

2.1.3. Arsénico y Efectos a la Salud 27

2.1.4. Drenaje ácido de minas 29

2.1.5. Zeolitas Naturales y su Composición 29

2.1.6. Técnicas convencionales para remoción de metales pesados de efluentes
acuosos 33

2.1.7. Arsénico en el agua..... 33



2.1.8.	Arsénico en el Ambiente.....	34
2.1.9.	Efectos del Cobre sobre la salud.....	36
2.1.10.	El cobre en el Medio Ambiente.....	37
2.1.11.	Zeolitas Naturales	38
2.1.12.	Adsorción.....	39
2.1.13.	Isotermas de Equilibrio de Adsorción	39
2.1.14.	Isotermas de Langmuir y Freundlich	40
2.1.15.	Isoterma de Langmuir.....	41
2.1.16.	Isoterma de Freundlich	42
2.2.	MARCO CONCEPTUAL.....	43
2.2.1.	Contaminación	43
2.2.2.	Metales Pesados	43
2.2.3.	El Cobre (Cu).....	44
2.2.4.	El Arsénico (As)	46
2.2.5.	Legislación Nacional de la Calidad del Agua.....	50
2.3.	ANTECEDENTES DEL ESTUDIO.....	55
CAPITULO III		
MATERIALES Y MÉTODOS		
3.1.	UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL ESTUDIO.....	60
3.2.	PERIODO DE DURACIÓN DEL ESTUDIO	60
3.3.	PROCEDENCIA DE MATERIAL UTILIZADO	61
3.3.1.	Materia Prima	61
3.3.2.	Material de Laboratorio y Equipos	61
3.4.	POBLACION Y MUESTRA DEL ESTUDIO	63
3.5.	DISEÑO ESTADÍSTICO	64
3.6.	PROCEDIMIENTO DE LA METODOLOGÍA DEL ESTUDIO.....	66
3.6.1.	Caracterización Físico-Química del Adsorbente Zeolita Natural	66
3.6.2.	Caracterización del Agua Residual de Mina.....	67
3.6.3.	Acondicionamiento de la zeolita natural (Zac).....	69
3.6.4.	Adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V), Utilizando Adsorbente Zeolita Natural Acondicionada (Zac)	71
3.6.5.	Proceso de Adsorción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)	71
3.7.	VARIABLES.....	79
3.8.	ANALISIS DE LOS RESULTADOS.....	79



CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.	RESULTADOS DEL ESTUDIO	80
4.1.2.	Caracterización del agua residual de mina	82
4.1.3.	Acondicionamiento de la zeolita natural	83
4.1.4.	Evaluación de variables influentes para adsorción de cobre cu (ii) y arsénico as (v) por la zeolita natural acondicionada (zac).....	84
4.2.	DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	93
4.2.1.	Diseño experimental de adsorción de cobre cu (II) y arsénico as (V)	93
4.2.2.	Análisis del diseño experimental del efecto cantidad de adsorbente en la capacidad de adsorcion.	98
4.2.3.	Análisis del diseño experimental del efecto tiempo de contacto con la capacidad de adsorción	103
4.2.4.	Análisis del diseño experimental del efecto ph en la capacidad de adsorción	110
4.2.5.	Modelo experimental del análisis trifactorial para remoción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) por la zeolita (Zac).....	115
4.2.6.	Isoterma de mejor ajuste a un modelo de equilibrio de adsorcion.....	123
4.2.7.	Evaluación de la adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) en aguas residuales minero metalurgico	131
V.	CONCLUSIONES	133
VI.	RECOMENDACIONES	135
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	136
ANEXOS.....		144
Anexo 1:	145
Anexo 2:	147
Anexo 3:	148
Anexo 4:	149
Anexo 6:	151
Anexo 8:	153

ÁREA : Ciencias de la ingeniera
LÍNEA : Recursos Naturales y Medio Ambiente

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 20 noviembre del 2020



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Componentes de principales tipos de zeolitas naturales	31
Tabla 2. Propiedades químicas del Cobre	44
Tabla 3. Propiedades químicas del Arsénico.	47
Tabla 4. Diferencias entre adsorción física y química	50
Tabla 5. Límites Máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas.	51
Tabla 6. Valores máximos admisibles de las descargas de agua residual no doméstica en el sistema de alcantarillado sanitario.	52
Tabla 7. Estándares de calidad ambiental para agua potable y recreacional.....	54
Tabla 8. Límites máximos permisibles de parámetros químicos inorgánicos.....	54
Tabla 9. Estaciones de muestreo de aguas residuales cuenca del río Ramis.....	58
Tabla 10. Análisis de metales, en diez puntos de muestreo para la cuenca del Río Ramis.....	58
Tabla 11. Componentes de Principales Tipos de Zeolitas Naturales	67
Tabla 12. Características físico-químico de Aguas de Drenaje de Pasivos. Ambientales de Mina - Río Limón Verde, punto de muestreo (M-1)	68
Tabla 13. Cantidad óptima (W) de la Zeolita acondicionada (Zac) para adsorción de arsénico As(V).....	72
Tabla 14. Cantidad óptima (W) de la Zeolita acondicionada (Zac) para adsorción de cobre Cu (II)	73
Tabla 15. Tiempo óptimo (t) en la adsorción de Arsénico As (V) por la Zeolita acondicionada (Zac).....	74
Tabla 16. Tiempo óptimo en la adsorción de Cobre Cu (II), por la Zeolita acondicionada (Zac).	74
Tabla 17. pH óptimo en la adsorción de Arsénico As (V) por la Zeolita acondicionada (Zac). .	76



Tabla 18. pH óptimo en la adsorción de Cobre Cu (II), por la Zeolita acondicionada (Zac).....	76
Tabla 19. Componentes Atómicos y Moleculares de la Zeolita Natural.....	81
Tabla 20. Componentes de Principales Tipos de Zeolitas Naturales	82
Tabla 21. Características físico-químico de Aguas de Drenaje de Pasivos	83
Tabla 22. Cantidad Óptima de Adsorbente Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II)	84
Tabla 23. Cantidad Óptima de Adsorbente Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V)..	85
Tabla 24. Cantidad Óptima de Adsorbente para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas	86
Tabla 25. Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II) .	87
Tabla 26. Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V)	88
Tabla 27. Tiempo Optimo para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas.....	89
Tabla 28. pH Optimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II).....	90
Tabla 29. pH Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V)	91
Tabla 30. pH Óptimo para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas	93
Tabla 31- A.I. 1. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Cobre CU (II) - Cantidad Peso del Adsorbente (Zac)	94
Tabla 32 – A.I. 2. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Cobre Cu (II) para Tiempo (minutos).	94
Tabla 33 - A.I. 3. Diseño Experimental Unifactorial Adsorción de Cobre Cu (II) para pH	95
Tabla 34 - A.II. 1. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Cobre CU con Parámetros Óptimos.....	95
Tabla 35 – B.I. 1. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Arsénico (V) - Cantidad Peso del Adsorbente (Zac).	96
Tabla 36 - B.I. 2. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Arsénico (V) - Cantidad Peso del Adsorbente (Zac).	96



Tabla 37 - B.I. 3. Diseño Experimental Unifactorial Adsorción de Arsénico As (V) para pH...	97
Tabla 38 B. II. 1. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Arsénico As (V) con Parámetros Óptimos.....	97
Tabla 39: ANOVA - Cantidad de Adsorbente (Peso) Zeolita (Zac) Para Adsorción de Cobre Cu (II)	98
Tabla 40. Pruebas de Múltiples Rangos para Adsorción de Cobre Cu (II) por Cantidad de Adsorbente (Peso).....	99
Tabla 41. ANOVA Cantidad de Adsorbente (Peso) de Zeolita (Zac) Para Adsorción de Arsénico As (V).....	101
Tabla 42. Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Arsénico As (V) por Cantidad de Adsorbente (Peso).....	101
Tabla 43. ANOVA Para Remoción de Cobre Cu (II) por la Zeolita (Zac) y el Tiempo de Contacto	104
Tabla 44. Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de cobre Cu (II) por el Tiempo de Contacto	104
Tabla 45. ANOVA Para Remoción de Arsénico As (V) por la Zeolita (Zac) y el Tiempo de Contacto	107
Tabla 46. Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de (As) por Tiempo de Contacto.....	108
Tabla 47. ANOVA Para Remoción de Cobre Cu (II) por Zeolita (Zac) Efecto del pH.....	110
Tabla 48. Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Cobre Cu (II) por el Efecto pH	111
Tabla 49. ANOVA Para Remoción de Arsénico As (V) por Zeolita (Zac) y Efecto del pH. ...	113
Tabla 50. Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Arsénico As (V) por el Efecto pH. ...	114
Tabla 51. Análisis de Varianza para Cobre Cu (II).....	116
Tabla 52. Análisis de Varianza para Arsénico As (V)	119
Tabla 53. Valores Óptimos para Remoción para el arsénico As (V)	120
Tabla 54. Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II)	124



Tabla 55. Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V) a Diferentes Concentraciones	124
Tabla 56. Remoción de Cobre Cu (II) de Agua Residual Minero Metalúrgico	131
Tabla 57. Remoción de Arsénico As (V) de Agua Residual Minero Metalúrgico	132



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ciclo Del Arsénico en el Medio	46
Figura 2. Tratamiento Físico de la Zeolita Natural, para procesos de Adsorción de Iones Cobre (II) y Arsénico As (V) de Aguas Residuales minero metalúrgico.....	64
Figura 3. Lugar de muestreo del agua residual de mina.....	68
Figura 4. Acondicionamiento de la zeolita natural (Zac) con NaCl 2M.....	70
Figura 5. Efecto de la Cantidad de Adsorbente Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)	86
Figura 6. Efecto del Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)	89
Figura 7. Efecto del pH Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)	92
Figura 8. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	100
Figura 9. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	103
Figura 10. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	106
Figura 11. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	109
Figura 12. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	112
Figura 13. Medias y 95.0% de Fisher LSD.....	115
Figura 14. Diagrama de Pareto Estandarizada para el Cobre Cu (II).....	117
Figura 15. Grafica de Efectos Principales par Remoción de Cobre Cu (II)	117
Figura 16. Superficie de Respuesta Estimada para pH.....	118
Figura 17. Superficie de Respuesta Estimada para Cantidad peso de Adsorbente Zeolita (Zac).....	118



Figura 18. Superficie de Respuesta Estimada para Tiempo de Adsorción.....	119
Figura 19. Diagrama de Pareto Estandarizada para Arsénico As (V)	121
Figura 20. Grafica de Efectos Principales para Arsénico As (V)	121
Figura 21. Superficie de Respuesta Estimada para pH.....	122
Figura 22. Superficie de Respuesta Estimada para Cantidad peso del adsorbente Zeolita (Zac).....	122
Figura 23. Superficie de Respuesta Estimada para Tiempo de Adsorción.....	123
Figura 24. Isotherma de Adsorción para Cobre Cu (II).....	125
Figura 25. Isotherma de Adsorción para Arsénico As (V).....	126
Figura 26. Isotherma de Ajuste Lineal de Adsorción para Cobre Cu (II).....	127
Figura 27. Isotherma de Ajuste Lineal de Adsorción para Arsénico As (V).....	127
Figura 28. Isothermas de Ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de Cobre Cu (II)	128
Figura 29. Isothermas de Ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de Arsénico As (V).....	129
Figura 30. Isothermas de Ajuste al Modelo de Langmuir para adsorción de Cobre Cu (II)	129
Figura 31. Isothermas de Ajuste al Modelo de Langmuir para adsorción de Arsénico As (V).....	130



ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ECA	: Estándares de Calidad ambiental para Agua.
LMP	: Límites Máximo Permisibles.
VMA	: Valores Máximo Admisibles
MINAM	: Ministerio del Ambiente
MINSA	: Ministerio de Salud.
OMS	: Organización Mundial de Salud
DAM	: Drenaje Acido de Mina
NTP	: Norma Técnica Peruana
D.S.	: Decreto Supremo
C.I.I.	: Capacidad de Intercambio Iónico
CIC	: Capacidad de Intercambio Catiónico
Ppm	: Partes por Millón
PELT	: Proyecto Especial Lago Titicaca
EPA	: United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos)
UNA	: Universidad Nacional del Altiplano
LABICER	: Laboratorio de Investigaciones y Certificaciones
UNI	: Universidad Nacional de Ingeniería
UCSM	: Universidad Católica Santa María



UTM	: Universal Transverse Mercator (Sistema de Unidades Transversal de Mercator)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
NTU	: Nephelometric Turbidity Unit (Unidad de Medición para la Turbidez)
V_i	: Variable Independiente.
V_d	: Variable Dependiente
ANOVA	: Analysis Of Variance (Análisis de la Varianza)
LSD	: Mínima Diferencia Significativa
q	: Capacidad de adsorción (mg/g).
C_i	: Concentración inicial del adsorbato (mg/L).
C_f	: Concentración final del adsorbato (mg/L).
V	: Volumen de la solución (L).
W	: Cantidad de adsorbente utilizada
%A	: Porcentaje de adsorción (mg/g).
q_e	: Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).
C_e	: Concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L).
q_{max}	: Capacidad máxima de adsorción (mg/g).



- b** : Constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbente por el adsorbato.
- Ceq** : Concentración de Equilibrio
- K** : Constante de Freundlich, es un indicador del equilibrio de adsorción.
- N** : intensidad de adsorción ($n > 1$).
- RPM** : Revoluciones por minuto.
- et al** : (abreviatura latina) y otros o y los demás
- Zac** : Zeolita natural acondicionada con cloruro de sodio NaCl
- Co (II)** : Cobre, estado de oxidación 2.
- As (V)** : Arsénico pentavalente, estado de oxidación 5.



RESÚMEN

El trabajo de investigación evaluó la capacidad de adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As(V) de soluciones acuosas y de aguas residuales de mina, del pasivo de relaves del centro minero Limón Verde, del Distrito Santa Lucia, Provincia Lampa, Región Puno, utilizando como adsorbente zeolita natural de la Cantera Perhua Perhuyani de Llungo, Distrito de Atuncolla, Provincia Puno; proceso desarrollado en sistema discontinuo batch., Para la caracterización de la zeolita se acondiciono con NaCl 2M. En muestras de solución acuosa, con contenido de 0,380 mg/L de Cu (II) y 0,326 mg/L de As(V); fueron evaluados la cantidad optima del adsorbente, el pH y el tiempo de agitación óptimo; cada evaluación se realizó en 08 muestras de 100 mL cada uno. Se evaluó la isoterma de mejor ajuste de adsorción de Cu (II) y As(V), aplicando diferentes modelos de isotermas. La investigación tuvo los siguientes resultados: la caracterización de la zeolita acondicionada contiene 8,36% de $(K_{0.92}Na_{0.08})(AlSi_3)O_8$, componente similar a la zeolita clinoptilolita. La cantidad optima del adsorbente es de 2g/L para el Cu(II) y As(V), el tiempo óptimo de adsorción fue de 30 minutos para el Cu(II) y 70 minutos para el As(V), y el pH óptimo, fue de 5,5 y 6,2 respectivamente. En las muestras de aguas residuales de mina, utilizando los valores óptimos se obtuvo una remoción del 99,36% de Cu (II) y 52,78% de As (V). La isoterma de adsorción de mejor ajuste para ambos fue el modelo de Langmuir; expresada para el Cu (II) por la ecuación $(1/q_e) = 0.0973 (1/C_e) + 0.8075$ de Correlación $R^2 = 0.9862$ y para el As (V) por la ecuación $(1/q_e) = 0.1656 (1/C_e) + 1.2928$ de Correlación $R^2 = 0.9674$. Se concluye que, en aguas residuales de mina, la remoción obtenida para el Cu (II) y As (V), son menores a los (LMP) D.S. 031-2010. SA., y D.S. 004-2017. MINAM.

Palabras clave: Adsorción, Agua residual de mina, Cu (II) y Arsénico As (V), Proceso batch, Zeolita natural.



ABSTRACT

The research work evaluated the copper Cu (II) and arsenic As (V) adsorption capacity from aqueous solutions and mine wastewater, from the tailings liabilities of the Limón Verde mining center, Santa Lucia District, Lampa Province, Puno Region, using as adsorbent natural zeolite from the Perhua Perhuyani in Llungo quarry, Atuncolla District, Puno Province; process developed in a discontinuous batch system. For the zeolite characterization, it was conditioned with NaCl 2M. In aqueous solution samples, with content 0.380 mg / L of Cu (II) and 0.326 mg / L of As (V); optimal amount of adsorbent was evaluated, pH and stirring time optimal; each evaluation was carried out on 08 samples of 100 mL each. The isotherm with the best adsorption adjustment of Cu (II) and As (V) was evaluated, applying different isotherm models. The research had the following results: the conditioned zeolite characterization contains 8.36% of (K_{0.92}Na_{0.08}) ((AlSi₃) O₈), a component similar to the clinoptilolite zeolite. The optimal amount adsorbent is 2g / L for Cu (II) and As (V), the optimal adsorption time was 30 minutes for Cu (II) and 70 minutes for As (V), and the optimum pH was 5.5 and 6.2 respectively. In the mine wastewater samples, using the optimal values, a removal of 99.36% of Copper (II) and 52.78% of Arsenic (V) was obtained. The best-fit adsorption isotherm for both was the Langmuir model; expressed for Copper (II) by the equation $(1 / q_e) = 0.0973 (1 / C_e) + 0.8075$ of Correlation $R^2 = 0.9862$ and for Arsenic (V) by the equation $(1 / q_e) = 0.1656 (1 / C_e) + 1.2928$ of Correlation $R^2 = 0.9674$. It is concluded that, in mine wastewater, the removal obtained for Copper (II) and Arsenic (V), are less than the maximum permissible limits (LMP) D.S. 031-2010. SA., and D.S. 004-2017. MINAM.

Keywords: Adsorption, Mine wastewater, Copper Cu (II) and Arsenic As (V), Batch process, Natural Zeolite.



CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El estudio de investigación evalúa el proceso de remoción de iones cobre Cu (II) y arsénico As (V) de aguas residuales de mina, para determinar los parámetros óptimos de cantidad del adsorbente zeolita natural, tiempo de remoción y pH, las pruebas de remoción se realizaron en soluciones acuosas acondicionados con bajos contenidos de concentración de cobre Cu (II) y arsénico As (V) y una vez evaluados las cantidades optimas de los parámetros indicados se realizó la remoción de Cu (II) y As (V) en aguas residuales de mina; para el proceso de remoción se aplicó el método de adsorción, utilizando zeolita natural (clinoptilolita) como adsorbente; recurso natural existente en la Región Puno. Para el proceso de remoción de Cu (II) y As (V) se desarrolló la Caracterización Físico-Química del Adsorbente Zeolita Natural, Caracterización del Agua Residual de Mina, Acondicionamiento de la zeolita natural (Zac), Adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V), Utilizando Adsorbente Zeolita Natural Acondicionada (Zac) y finalmente Proceso de Adsorción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V) de las aguas residuales de mina.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La presencia de metales pesados en el agua, son sustancias tóxicas capaces de causar daños en los organismos vivos por ser no biodegradables y por permanecer en el entorno del agua que en muchos casos es consumido por el hombre y estas se acumulan en el organismo por lo que es necesario evitar la evacuación de aguas de vertidos contaminados sin tratamiento para ser incorporados a fuentes receptoras naturales de aguas.



El cobre en la naturaleza geológica se presenta en minerales sulfurados como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita, enargita y como óxidos naturales, tenemos la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita, con presencia de arsénico; al removerse yacimientos en forma natural y por actividad antropogénica estos minerales se ionizan en el agua, formando compuestos solubles de cobre y arsénico; siendo una amenaza para la salud humana (Baquero, J. 2008); en la salud del hombre el cobre y el arsénico a bajas concentraciones son esenciales, pero en dosis altas son perjudiciales; es así que se tienen evidencias que demuestran que al asimilar cobre y tener ingestión a altos niveles, el ión cobre produce daños al hígado, riñones y pudiendo causar la muerte; Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) USA, 2004); así mismo la presencia de arsénico en el agua para consumo causa afecciones a la piel, al sistema nervioso, irritación del aparato respiratorio y al sistema gastrointestinal, con acumulación en los huesos, músculos, piel y en menor grado en el hígado y riñones. (Rivera & Avila, 1998). Un exceso de cobre y arsénico en el organismo humano favorecería a la proliferación de placas relacionadas con el alzhéimer. (Rodríguez, Irene. 2013).

Las actividades urbanas y el desarrollo industrial minero-metalúrgico producen efluentes de aguas residuales contaminadas por cobre (II) y arsénico (V) y muchas de estas actividades no cumplen con los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para el Agua; DS N° 010-2010-MINAM, con Límites Máximo Permisibles (LMP) de descarga de efluentes líquidos, que no son cumplidos por actividades, caso de efluentes procedentes de trabajos minero-metalúrgicos. En la Región Puno muchos de los efluentes acuosos de los pasivos ambientales de actividades minero-metalúrgicos, son descargados directamente a cauces receptoras de aguas naturales, provocando problemas ambientales por contaminantes no biodegradables de cobre Cu (II) y arsénico (V).



En el presente estudio con el objetivo de evaluar el proceso de remoción de iones cobre Cu (II) y arsénico As (V) de aguas residuales de mina, se acondicionaron soluciones acuosas con bajos contenidos de concentración de cobre Cu (II) y arsénico As (V); para cuya remoción se aplicó el método de adsorción, utilizando zeolita natural (clinoptilolita) como adsorbente; recurso natural existente en la Región Puno; tecnología que aprovecha el mencionado recurso natural zeolita, que viene a ser una materia prima valioso para su posible industrialización y darle un valor agregado económicamente rentable al mencionado recurso natural.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.

1.2.1. Formulación del Problema General

¿En qué medida se remocionará los iones cobre Cu (II) y arsénico As (V), contenido en soluciones acuosas y en agua residual de mina, utilizando zeolita natural por el método de adsorción batch?

1.2.2. Formulación de Problemas Específicos

¿Cuál es la caracterización de la zeolita natural que incide en la aplicación para el proceso de adsorción y remoción de iones cobre Cu (II) y arsénico As (V) contenido en agua residual de mina?

¿La zeolita natural acondicionado (Zac) tiene control de las variables de concentración inicial del soluto-sorbente, efecto del tiempo óptimo de equilibrio y del pH óptimo para la adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) de aguas residuales de mina en proceso discontinuo batch?

¿Cuál es la isoterma de mejor ajuste determina el nivel óptimo de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), en soluciones acuosas por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac) en proceso discontinuo batch?



1.3. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Hipótesis General

La zeolita natural adsorbe iones cobre (Cu) y arsénico (As), de soluciones acuosas y de aguas residuales minero metalúrgico, cuya capacidad de adsorción de la zeolita se evalúa en sistema discontinuo batch.

1.3.2. Hipótesis Específicas

- La caracterización de la zeolita natural nos conduce a utilizar como adsorbente de iones cobre y de arsénico de soluciones acuosas y de agua residual de mina.
- El adsorbente, zeolita natural acondicionado (Zac), permite el control de las variables: soluto-sorbente, tiempo de equilibrio y efecto del pH; en el proceso de adsorción del cobre Cu (II) y del arsénico As (V), en soluciones acuosas y de agua residual de mina en proceso discontinuo batch.
- Con la determinación del isoterma de mejor ajuste de adsorción nos permite optimizar la remoción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac) en proceso discontinuo batch.

1.4. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

La presencia de metales pesados en el agua constituye un problema ambiental y de riesgo a la salud humana, debido a su toxicidad y a su disposición después de su tratamiento que es otro problema comprometido con el medio ambiente. El cobre y el arsénico, en bajas concentraciones son tóxicos y al ser dispuesto en cuerpos de agua causan serios trastornos a la salud humana y al medio ambiente (Trgo *et al.* 2006). La ingesta de cobre a niveles altos se manifiesta en daños al hígado, riñones y de poder causar la muerte; Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) USA, 2004); la presencia de arsénico causa afecciones de la piel, sistema nervioso, irritación del aparato respiratorio y gastrointestinal, acumulación en los huesos, músculos, en menor grado en el



hígado y riñones. (Rivera & Avila, 1998); existen diferentes métodos de tratamiento para la remoción de metales tóxicos disueltos en el agua, así tenemos por intercambio iónico, bioadsorción, precipitación, fitoextracción, ultrafiltración, ósmosis inversa, y electrodiálisis (Leyva-Ramos *et al.* 2001), (Bernal *et al.* 2007).

Estudios recientes se centran en la búsqueda de alternativas de tratamiento de metales pesados contenidos en el agua, que sean ambientalmente amigables y económicamente factibles; en este contexto, el uso de zeolitas naturales para la remoción por adsorción de metales de aguas residuales y naturales, tienen ventajas sobre otros tratamientos convencionales y costosas; las zeolitas naturales caracterizados en su estructura molecular por la combinación de tetraedros, con cuatro átomos de oxígeno que rodean a un átomo de silicio o de aluminio y debido a que el aluminio presenta una carga positiva menos que el silicio, por lo tanto la estructura tiene una carga negativa neta por cada aluminio la cual es balanceada para enlazarse con cationes de cobre (II) y arsénico As (V) y tener su posterior remoción como metal intercambiable con la zeolita en su estructura micro porosa y hace que tengan su superficie interna muy grande en relación a su superficie externa para acumular mayor cantidad de cationes metálicos (Zamzow *et al.* 1990),

En el Perú se tienen normatividades de Estándares Nacionales de Calidad del Agua; ECAs DS. 004-20017- MINAN, con Límites Máximo Permisibles (LMP), para riego de vegetales y bebidas de animales, para el Cu (II) de 0,2 mg/L y para el As (V) de 0,01 mg/L. DS. 021-2009-VIVIENDA y DS N° 010-2010-MINAM con Límites Máximo Permisibles (LMP) para descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero-Metalúrgico para el Cu (II) de 0,4 mg/L, As (total) de 0,1 mg/L.

Durante la explotación y la existencia de pasivos ambientales mineros, se acentúa impactos ambientales y como consecuencia la contaminación del agua por cobre y



arsénico que causan aguas ácidas por disponibilidad de la pirita, con cambios del pH del agua y de superficies terrestres expuestas al área de explotación (con cambios severos en la morfología del terreno), con impactos sobre la flora que implica la eliminación de la vegetación en el área de operaciones. Es así que, en la Región Puno, se ha determinado evacuación de aguas residuales minero metalúrgico con concentraciones de cobre y arsénico, que superan los Límites Máximo Permisibles (LMP), Pacco, P, N. 2012. Frente a este problema de cambios ambientales; el estudio plantea emplear zeolita natural existente en la Región Puno; para remover cobre y arsénico, por proceso de adsorción con enfoque a la remediación ambiental de aguas residuales minero metalúrgico, el que puede ser de gran importancia para la región.

1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.5.1. Objetivo General.

Evaluar la capacidad de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V) de soluciones acuosas y de aguas residuales de mina, utilizando adsorbente zeolita natural, en sistemas de lecho discontinuo batch.

1.5.2. Objetivos Específicos.

- Caracterizar la zeolita natural para su aplicación como adsorbente de iones cobre (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas y de agua residual de mina.
- Evaluar la capacidad de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas y de agua residual de mina por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac); para el control de las variables de: concentración inicial del soluto-sorbente, efecto del tiempo de equilibrio óptimo, efecto del pH óptimo; en proceso discontinuo batch.



- Determinar el isoterma de mejor ajuste de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac) en proceso discontinuo batch.



CAPITULO II

REVISION DE LITERATURA

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Toxicidad de Metales Pesados

El desarrollo tecnológico y la producción de desechos urbanos e industriales, ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas y estos se incorporan en el consumo de agua, de alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. Si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan (Carranza, 2001).

2.1.2. Metal Pesado Cobre y Toxicidad

El cobre es un elemento abundante en la corteza terrestre estimándose en el rango de 24-55 $\mu\text{g/g}$. Se presenta principalmente en forma de sulfatos, carbonatos, de sulfuros de Fe y Cu calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), cuprita (óxido de cobre), malaquita y azurita (carbonatos de cobre).

El cobre es un metal que se encuentra naturalmente en rocas, suelos, agua y aire. El cobre es un elemento esencial para plantas, animales y seres humanos, lo que significa que es necesario para la vida. Por lo tanto, las plantas y los animales deben absorber cobre de los alimentos o de líquidos que ingieren y del aire que respiran.

El cobre es liberado por la industria minera metalúrgica, actividades agrícolas y de manufactura, por la liberación de aguas residuales a ríos y lagos. El cobre también es liberado desde fuentes naturales como por ejemplo volcanes, rocas mineralizadas, vegetación en descomposición e incendios forestales. El cobre no se degrada



biológicamente en el medio ambiente pero sí los compuestos de cobre pueden degradarse y liberar cobre al aire, a el agua y a los alimentos

La inhalación de niveles altos de cobre puede producir irritación de la nariz y la garganta. La ingestión de niveles altos de cobre puede producir náusea, vómitos y diarrea. Cantidades muy altas de cobre pueden dañar el hígado y los riñones y pueden aún causar la muerte.

2.1.3. Arsénico y Efectos a la Salud

Por medio de numerosos estudios se sabe que una exposición a largo plazo causa lesiones características en la piel, incluyendo modificaciones en la pigmentación, principalmente en el tronco y las extremidades, queratosis en las palmas de las manos y plantas de los pies, hiperqueratosis, hiperpigmentación y cáncer a la piel. La hiper pigmentación ha sido descrita como manchas decoloradas en forma de gotas de lluvia, manchas difusas color marrón oscuro o como el oscurecimiento generalizado de la piel en los miembros y el tronco. Poblaciones expuestas al arsénico muestran esas lesiones en la piel, siendo éstas una manifestación tardía de su toxicidad. La prevalencia de estas lesiones cutáneas no cancerosas ha sido relatada en más del 80% de las poblaciones estudiadas. La ingestión de agua con arsénico puede llevar a un incremento de abortos espontáneos y de recién nacidos muertos. Una exposición prolongada a concentraciones de arsénico inorgánico dentro del valor sugerido por la OMS en el agua de bebida puede causar efectos cardiovasculares, incluyendo arritmias, hipertensión, isquemia cardíaca y cerebral, diabetes mellitus y alteraciones arteriales periféricas como la enfermedad del “pie negro” que resulta en gangrena. Los estudios sobre el potencial neurotóxico y desarrollo de efectos reproductivos adversos asociados con la ingestión de arsénico en el agua de bebida son inconclusivos (Zhang, Y. y Banks, C. 2006). Efectos cardiovasculares adversos tales como: infarto del miocárdio y problemas arteriales, han sido observados en la población de niños



en Chile, que consumen agua con un contenido de arsénico en el agua de bebida superior a 600 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, estos efectos no han sido observados en estudios de poblaciones expuestas a concentraciones de arsénico similares en otras partes del mundo (Zhang, Y. y Banks, C. 2006).

Por algún tiempo se pensó que una población indígena del norte de Chile que ha bebido agua con concentraciones de arsénico entre 750-800 $\mu\text{g/L}$ y con nutrición adecuada, tenía una bio transformación diferente del arsénico, que la hacía menos susceptible a desarrollar enfermedades, cuando comparada con poblaciones en otras partes del mundo como Taiwán y la India. Un grupo de investigadores llevó a cabo un estudio en este pueblo indígena de Chile y encontraron lesiones cutáneas en los hombres y niños de la población estudiada. Esta prevalencia fue similar a lo relatado, con la correspondiente concentración de arsénico en agua de bebida, en las poblaciones de la India y Taiwán, donde existe mala nutrición, que era el factor que las hace diferente de este pueblo de indígenas atacameños (Smith, A, H. et al., 2000). También fueron encontrados algunos casos de cáncer en la vejiga y en el pulmón, y la presencia de micro núcleos en células de la vejiga lo cual proporciona la evidencia de que existe daño genético inducido por el consumo de agua con concentraciones de arsénico tan altas como 700 $\mu\text{g/L}$. Por otra parte, el análisis de los productos de la bio transformación de los compuestos arsenicales en muestras de orina de esta población de indígenas mostró un patrón similar al encontrado en otras poblaciones estudiadas, lo que sugiere que el proceso de bio transformación no sería diferente del conocido hasta ahora (Smith, A, H. et al.2000). En este estudio, sin embargo, no es considerado cuál es el aporte del arsénico que se tiene por el consumo de vegetales, granos, frutas y carne que son la principal fuente de alimentación de los pueblos atacameños en el norte de Chile. En otro estudio realizado en dos pueblos indígenas, en Chile, fue encontrado un contenido de arsénico de 1 850 $\mu\text{g/kg}$ en maíz en el pueblo de Socaire y 860 $\mu\text{g/kg}$ en



papas en el pueblo de Talabre, siendo que ambos valores sobrepasan el patrón nacional para alimentos que es de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Rodríguez, R. y Echeverría, M. 2008).

2.1.4. Drenaje ácido de minas

Morin *et al.*, (1989), indica que la formación de las aguas ácidas en las minas subterráneas es por el proceso de oxidación de la pirita; debido a la facilidad con la que el aire entra en contacto con los sulfuros a través de las labores mineras (galerías y cruceros), y la porosidad existente en las canchas de desmonte y el contacto de los depósitos de relave con la atmósfera y la distribución espacial de la pirita.

Los drenajes ácidos de mina DAM, por lo general, contienen elevados concentraciones de sulfato y metales disueltos, tales como el cobre y estas concentraciones son nocivas para la actividad biológica debido a que contaminan los cauces de recursos fluviales, lacustres y de ríos, cuyo control y tratamiento constituye un costo adicional a la operación minera; este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años, porque una vez finalizado el ciclo productivo de la mina, el DAM constituye una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas y es una de las más graves, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución traduciéndose en uno de los problemas medioambientales más serios ya que los procesos de oxidación continúan mucho tiempo después del cierre de las minas y que la generación de DAM puede continuar por varias décadas del cierre de mina y hoy en día el tratamiento del DAM es el enfoque principal de muchos estudios, (Akril y Kudas, 2005).

2.1.5. Zeolitas Naturales y su Composición

- Composición de la Clinoptilolita

Cortés, (2007), describe que la composición de la clinoptilolita está sujeta a la fórmula empírica $(\text{Ca,Fe,K,Mg,Na})_{3-6}\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Las aplicaciones de la



clinoptilolita son diversas, así tenemos para tratamiento de aguas residuales, potabilización de agua, purificación y separación de gases, manipulación de residuos nucleares, control de contaminación de aguas mineras residuales.

- Caracterización de Zeolitas

Cortés (2007), Indica que la caracterización de la zeolita se lleva a cabo con la finalidad de identificar las principales fases de ésta; así como para determinar su morfología y área superficial. Para esto, se realizan diferentes análisis que se describen: Difracción de rayos-X, microscopía electrónica, microanálisis elemental, análisis de área superficial específica. La zeolita tezontle se caracterizó mediante las técnicas de peso específico, porosidad, pérdida de material por ignición, solubilidad al ácido clorhídrico al 30 %, solubilidad al hidróxido de sodio, al 30% y pérdida por abrasión, (Vaca *et al.*, 2002). Para su empleo en las pruebas de filtración y soporte de biocapa el tezontle recibió un tratamiento previo a la filtración para separar impurezas en la superficie de los granos, el material fue sumergido en ácido acético al 1% durante 24 horas. Se eliminaron los finos y por tamizado selectivo se obtuvo un coeficiente de uniformidad de 1.2 y un tamaño efectivo de 0.5 mm. Todas las pruebas anteriores fueron practicadas a la zeolita para su caracterización física. (Vaca *et al.*, 2002). Se caracterizaron previamente la zeolita, utilizando la técnica de difracción de rayos X, espectroscopia de I.R. y microscopía electrónica. Se determinaron la composición elemental del material zeolítico, a partir de técnicas convencionales, micro análisis elemental (EDAX). (Pavón *et al.*, 2000).

La mayoría de las ocurrencias de zeolita puede ser encontrada en uno de los seis ambientes geológicos: salino o lagos alcalinos, suelos alcalinos, diagenéticos, sistemas abiertos, hidrotermal y sedimentos marinos (Sheppard, 1975):



Tabla 1. Componentes de principales tipos de zeolitas naturales

Zeolitas	Formula Química
Laumontita	$Ca Al_2Si_4O_{12} \cdot 4 H_2O$
Clinoptilolita	$(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$
Stilbita	$Na Ca_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$
Phillipsita	$(K, Na, Ca)_{1-2}(Si, Al)_8O_{16} \cdot 6H_2O$
Erionita	$(K_2, Ca, Na_2)_2Al_4Si_{14}O_{36} \cdot 15H_2O$
Offretita	$(K_2, Ca)_5Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 30H_2O$
Faujasita	$(Na_2Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 8H_2O$
Chabazita	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$
Thomsonita	$NaCa_2Al_5Si_5O_{20} \cdot 6H_2O$
Mordenita	$(Ca, Na_2, K_2) Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$
Epistilbita	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$
Analcima	$Na, AlSi_2O_6 \cdot H_2O$
Heulandita	$(Na, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$

Fuente: Sheppard, (1975)

- Capacidad de Intercambio Iónico (C.I.I.) de una Zeolita

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita está directamente relacionada con el aluminio Al, presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química, y una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación SiO_2/Al_2O_3 (Clarke, 1980).



Clifont, R. A. (1987). La mayoría de las ocurrencias de zeolita puede ser encontrada en uno de los seis ambientes geológicos: salino o lagos alcalinos, suelos alcalinos, diagenético, sistema abierto, hidrotermal y sedimentos marinos (Sheppard, 1975).

- Acondicionamiento de La Zeolita

Cortés,(2007), menciona que el proceso de acondicionamiento de la zeolita tiene el propósito de reemplazar los cationes que contiene el mineral natural en su estructura por iones sodio, provenientes de la sal sódica (NaCl), que al ser acondicionado al mineral zeolítico mejora sus propiedades como intercambiador iónico por lo que se recomienda un pre tratamiento para alcanzar un estado homo-iónico de la zeolita para mejorar su eficiencia en aplicaciones de intercambio iónico (Díaz et al., 2005). La saturación de la zeolita clinoptilolita con NaCl 1M (con lo que se transforma su estructura a una forma homo-iónica sódica) aumenta la capacidad iónica catiónica (CIC) de la zeolita para remover metales pesados, cuando se encuentran en alta concentración (500 mg/L) o en un exceso del 50% frente a la zeolita de estructura hetero-iónica. (Vaca, M. et al., 2001).

- Intercambio Catiónico en Zeolitas

Hanson, (2002), fundamenta que la capacidad de intercambio catiónico (CIC), de una zeolita es uno de los principales parámetros mediante el cual se evalúa la calidad de un mineral zeolítico, es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, esto implica un alto contenido de material zeolítico con relaciones mayores a 4.5 Una zeolita natural con (CIC) mayor a 120 meq/100g, es una zeolita con un buen intercambio iónico.



Zeomex, (2002). La zeolita remueve y retiene metales pesados por intercambio de cationes; que se logra una efectiva remoción de metales pesados en un rango de pH de 3.5-8.0. La zeolita clinoptilolita es excelente intercambiando iones y disminuyendo el contenido de metales pesados de aguas residuales alcalinas con un contenido de varios miles de ppm hasta 100 ppm e incluso hasta 10ppm.

2.1.6. Técnicas convencionales para remoción de metales pesados de efluentes acuosos

Es vital evitar la contaminación por metales pesados tóxicos a los medios acuáticos dentro del margen establecido por normativas que regulan las cantidades de límites máximo permisibles LMP, o de valores máximo admisibles VMA, de metal que puede contener un efluente antes de ser evacuado al medio acuático para evitar la contaminación del medio en la fuente de origen, para evitar la contaminación del medio acuático se han empleado diferentes tecnologías, tales como la coagulación-floculación, precipitación química, intercambio iónico, osmosis inversa, adsorción, etc. (Pagnanelli et al., 2000); (Kurniawan et al., 2006), estas tecnologías son comprometedoras en sus residuos para el cuidado del medio ambiente por crear problemas secundarios como son los lodos extremadamente difíciles de tratar y de altos costos económicos. (Gravilescu, 2004). Seguidamente describimos brevemente las tecnologías de mayor uso.

2.1.7. Arsénico en el agua

El arsénico en la naturaleza se encuentra en forma orgánica e inorgánica, siendo esta última la forma en que se halla en las aguas naturales.

El arsénico a condiciones normales, presenta cuatro estados de oxidación siendo los más comunes en su estado trivalente As (III) (arsenitos) y pentavalente As (V) (arseniato).

En aguas superficiales, en condiciones aeróbicas, es frecuente encontrar el arsénico en estado pentavalente As (V), mientras que en aguas profundas o de pozo, en condiciones



anaeróbicos es común encontrar en estado trivalente As (III). En el agua a pH de 4 a 10 el As (V) se encuentra cargado negativamente, lo que expresa una mayor eficiencia en los sistemas de remoción, en comparación con el As (III) que, a esos valores de pH, no posee carga. Las condiciones que favorecen la oxidación química y biológica se deben a que el arsénico este en el estado pentavalente y a la inversa, en el estado trivalente favorece a la reducción en el equilibrio.

El arsénico pentavalente As (V) aparece como ácido arsénico H_3AsO_4 , el cual predomina en condiciones oxidante. El arsénico trivalente As (III) está presente como ácido arsenioso H_3AsO_3 y predomina en condiciones reductoras al igual que sus productos de disociación. El ácido arsénico en sus diferentes productos de disociación es de 4 a 10 veces más soluble en agua que los diferentes compuestos del ácido arsenioso, no obstante, la mayoría de los metales de arseniato son menos solubles en agua que sus correspondientes arsenitos, por ello los métodos de remoción de arsénico están diseñados para arsénico pentavalente (Martín, Domínguez, A., et al. 2008).

La ionización de arsénico está expresada por la constante de disociación, pKa, cuyos valores para el arseniato y arsenito son:

Arseniato: H_3AsO_4 pK1 = 2.2 pK2 = 6.94 pK3 = 11.5

Arsenito: H_3AsO_3 pK1 = 9.2 pK2 = 14.22* pK3 = 19.22

Raven K.P., et al. (1998).

2.1.8. Arsénico en el Ambiente

El arsénico es un elemento químico abundantemente distribuido en el ambiente. Generalmente aparece en la litosfera en concentraciones entre 1,5 y 2 ppm, forma parte de otros minerales naturales en forma de arseniatos, sulfuros y sulfosales y otras como arseniuros, arsenitos, óxidos y silicatos. Los mayores depósitos de As de la corteza terrestre



se encuentran en forma de pirita, galena, calcopirita, y esfalerita. Existen altas concentraciones en depósitos de azufre como los As_2S_3 , AsS , $FeAsS$, $FeAs_2$, razón por la que la arsenopirita ha sido utilizada para la obtención de arsénico a lo largo de la historia, al ser el mineral de As más abundante en la naturaleza (Smedley and Kinniburgh, 2002).

a) Fuentes antropogénicas de arsénico.

El arsénico inorgánico está presente en suelo, agua, aire y alimentos, el arsénico en muestras ambientales sólidas (como por ejemplo suelos y plantas) suele medirse en una muestra después de realizar una extracción, frecuentemente en medio ácido y en condiciones oxidantes a altas presiones y temperaturas. La exposición y por vía de consumo del agua es la forma de contaminarse con el As a escala global y en aguas continentales la concentración suele estar por debajo de $1 \mu g L^{-1}$ La mayor exposición al arsénico es debida al agua superficial contaminada de origen antropogénicas o geológico, el fondo geoquímico del arsénico sería la concentración de la misma en un emplazamiento determinado atendiendo solamente a las fuentes naturales. La Organización Mundial de la Salud recomienda un nivel máximo de arsénico de $10 \mu g L^{-1}$ en agua y sin embargo, la concentración de arsénico en aguas superficiales excede de $2000 \mu g L^{-1}$ en determinadas áreas caso de Bangladesh y de la India. (Smedley y Kinniburgh, 2002).

b) Fuentes antropogénicas de arsénico

Las principales actividades humanas fuentes de As son la minería, la siderurgia, la agricultura, la silvicultura, las plantas de tratamiento de combustibles fósiles, los desechos urbanos y la ganadería. En los procesos de minería y siderurgia el arsénico se presenta frecuentemente como un subproducto con poco mercado, lo que ocasiona que se convierta en residuo. Se presentan concentraciones elevadas de As en las cercanías de los escombros mineros (hasta 3% As), que decrece rápidamente con la distancia a dichos escombros; así mismo, numerosos plaguicidas, fungicidas y biocidas utilizados para controlar



enfermedades en cultivos tanto agrícolas como forestales solían contener (As), algunos fertilizantes pueden suponer un aporte de arsénico al suelo, por último, los combustibles fósiles contienen también concentraciones de arsénico que pueden provocar a largo plazo un enriquecimiento en la zona afectada por los gases originados en la combustión. Todo ello provoca una liberación del elemento al ambiente y puede enriquecer los suelos en As. (Zhang, et al., 2006).

2.1.9. Efectos del Cobre sobre la salud

El Cobre es una sustancia muy común que ocurre naturalmente y se extiende a través del ambiente a través de fenómenos naturales, los humanos usan ampliamente el Cobre, este es aplicado en industrias y en la agricultura. La producción de Cobre se ha incrementado en las últimas décadas y debido a esto las cantidades de Cobre en el ambiente se ha expandido.

El Cobre puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire. Debido a que absorbemos una cantidad eminente de cobre cada día por la comida, bebiendo y respirando. La absorción del Cobre es necesaria, porque el Cobre es un elemento traza que es esencial para la salud de los humanos. Aunque los humanos pueden manejar concentraciones de Cobre proporcionalmente altas, mucho Cobre puede también causar problemas de salud.

La mayoría de los compuestos del Cobre se depositarán y se enlazarán tanto a los sedimentos del agua como a las partículas del suelo. Compuestos solubles del Cobre forman la mayor amenaza para la salud humana. Usualmente compuestos del Cobre solubles en agua ocurren en el ambiente después de liberarse a través de aplicaciones en la agricultura. Las concentraciones del Cobre en el aire son usualmente bastante bajas, así que la exposición al Cobre por respiración es descartable. (Lenntech, B.V. 2020).



2.1.10. El cobre en el Medio Ambiente.

Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29; uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. El cobre fue uno de los primeros metales usados por los humanos.

La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita. La mayoría de los compuestos del Cobre se depositarán y se enlazarán tanto a los sedimentos del agua como a las partículas del suelo. Compuestos solubles del Cobre forman la mayor amenaza para la salud humana. Usualmente compuestos del Cobre solubles en agua ocurren en el ambiente después de liberarse a través de aplicaciones en la agricultura. (Lenntech, B.V. 2020).

Cuando el cobre termina en el suelo este es fuertemente atado a la materia orgánica y minerales. Como resultado este no viaja muy lejos antes de ser liberado y es difícil que entre en el agua subterránea. En el agua superficial el cobre puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos como iones libres. El cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando este es encontrado en suelos. En suelos ricos en cobre sólo un número pequeño de plantas pueden vivir. Por esta razón no hay diversidad de plantas cerca de las fábricas de Cobres, debido al efecto del cobre sobre las plantas, es una seria amenaza para la producción en las granjas. El cobre puede seriamente influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica. A pesar de esto el estiércol que contiene Cobre es todavía usado. (Lenntech, B.V. 2020).



2.1.11. Zeolitas Naturales

Las zeolitas son minerales de aluminio-silicatos hidratados, de sodio, calcio, magnesio, potasio y otros alcalinos y alcalinos térreos que se encuentran en forma natural en la tierra; poseen una estructura cristalina eléctricamente cargada que pueden ser utilizadas para retener cationes y aniones. Durante su formación, algunos de los compuestos de aluminio son remplazados por silicatos en la superficie de las zeolitas, cada una de estas sustituciones crea una carga negativa en la superficie de la zeolita, que requerirá un catión (ion cargado positivamente) para balancear las cargas.

Existen diferentes tipos de zeolitas naturales de acuerdo a su composición mineralógica, entre las más comúnmente usadas y de mayor abundancia podemos nombrar la Clinoptilolita, Chabatiza, Heulandita, Modernita, Filipsita, Silicalita y Heroinita entre otras. (Hanson, 2000).

Las zeolitas son una familia de minerales alúmino-silicatos cristalinos. Actualmente se conocen unas cincuenta zeolitas naturales y más de ciento cincuenta se sintetizan para aplicaciones específicas como la catálisis industrial. La clinoptilolita es una zeolita natural formada por la desvitrificación de ceniza volcánica en lagos o aguas marinas hace millones de años, esta es la más estudiada y considerada la de mayor utilidad. La clinoptilolita, como otras zeolitas, tiene una estructura similar a una jaula, consistiendo en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno compartidos, las cargas negativas de las unidades de AlO_4 se equilibran con la presencia de cationes intercambiables, de calcio, magnesio, sodio, potasio y hierro, estos iones pueden ser desplazados por otras sustancias, por ejemplo, metales pesados, conocido como proceso de intercambio catiónico. (ZeoCat., 2006).



2.1.12. Adsorción.

Es una operación en la que ciertos componentes se separan de una fase fluida y se transfieren hacia la superficie de un sólido, donde quedan unidos mediante fuerzas de naturaleza física (débiles) o mediante enlaces químicos. La adsorción es un fenómeno físico químico superficial de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria. Durante la adsorción de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente (El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción) (Atkins, 1991).

La extracción sólido líquido comprende las formas de absorción, como son: adsorción, intercambio iónico y otras técnicas que involucran separaciones de un soluto disuelto en un solvente mediante un sólido, en este tipo de extracción el material adsorbente debe tener ciertas características de acuerdo a las propiedades del soluto a separar. (Treybal, 1998).

Cuando el tamaño del poro del adsorbente disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, es mejor el confinamiento de la molécula adsorbida. (García, M. 2002).

2.1.13. Isotermas de Equilibrio de Adsorción

Los estudios de equilibrio de adsorción, corresponden a la transferencia de masa entre fases, para determinar la distribución del ion cobre Cu (II) y arsénico As (V), entre la fase del fluido y la fase adsorbida sobre la superficie de la adsorbente zeolita sólida. La distribución de equilibrio se evalúa a temperatura constante conocido como isoterma de equilibrio de adsorción, expresada por:



$$q = \frac{V * (C_i - C_f)}{W} \quad (1)$$

Donde:

- q: Capacidad de adsorción (mg/g).
- C_i: Concentración inicial del adsorbato (mg/L).
- C_f: Concentración final del adsorbato (mg/L).
- V: Volumen de la solución (L).
- W: Cantidad de adsorbente utilizada (g).

El porcentaje de adsorción se evalúa por:

$$\%A = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Donde:

- %A: Porcentaje de adsorción (mg/g).
- C_i: Concentración inicial del adsorbato (mg/L).
- C_f: Concentración final del adsorbato (mg/L).

2.1.14. Isotermas de Langmuir y Freundlich

Las isotermas de Langmuir y Freundlich son modelos teóricos utilizados para describir la adsorción de un único componente. Ambos modelos son válidos bajo ciertas condiciones, sus resultados no pueden extrapolarse cuando se varían las condiciones del medio. (Volesky, 2003).

2.1.15. Isoterma de Langmuir.

Propuso un modelo en forma cuantitativa el volumen adsorbido sobre una superficie abierta, de un monocapa completa (Davis *et al.*, 2003), el adsorbato se adsorbe en forma química, aplicado a adsorbentes micro porosos.

El modelo puede clasificarse como adsorción localizada en forma de recubrimiento de monocapa, por tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
- El grado de adsorción, es de una capa mono-molecular sobre la superficie.
- La adecuación de la isoterma de Langmuir se puede efectuar escribiendo por separado las velocidades de adsorción y desorción del adsorbato sobre la superficie.

La expresión matemática de Langmuir se muestra en la siguiente ecuación (Geankoplis, 1998)

$$q_e = \left(\frac{q_{max} * C_e * b}{1 + b * C_e} \right) \quad (3)$$

La ecuación (3) se linealiza, para determinar experimentalmente los valores de q_{max} y b para cada pareja adsorbato-adsorbente, según la siguiente expresión:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * b} + \frac{1}{q_{max}} * C_e \quad (4)$$



Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).
- C_e : Concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- q_{max} : Capacidad máxima de adsorción (mg/g).
- b : Constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

La constante q_{max} en la ecuación de Langmuir se puede interpretar como la cantidad máxima de sitios activos para la adsorción, que son ocupados totalmente cuando se alcanza la concentración de equilibrio C_{eq} .

2.1.16. Isoterma de Freundlich

Freundlich, manifestó que la adsorción está en función de la concentración de equilibrio, sin tener en cuenta la presencia de otros iones en la disolución de equilibrio, con variaciones del pH. Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente van ocupando el resto, de acuerdo a las siguientes Hipótesis (Volesky, 2003).

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material
- No hay quimisorción.

La isoterma de Freundlich es válida cuando la adsorción es solamente un proceso físico y sin cambio en la configuración de las moléculas, cuando han sido adsorbidas según la ecuación. (Davis et al., 2003).

$$q_e = K * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$



La ecuación (5) se linealiza en forma de logaritmos, cuya expresión es:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (6)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).
- C_e : Concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- K : Constante de Freundlich, es un indicador del equilibrio de adsorción.
- n : intensidad de adsorción ($n > 1$).

Esta linealización permite determinar la constante K y el valor $1/n$. Este modelo representa la adsorción para concentraciones bajas de metal ya que no admite fenómenos de saturación. (Davis et al., 2003).

2.2. MARCO CONCEPTUAL.

2.2.1. Contaminación

La contaminación, es un cambio perjudicial en las características físicas, químicas y biológicas de nuestro aire, tierra y agua, que puede afectar o afectara nocivamente la vida humana y la de especies beneficiosas, causados desde la impregnación del aire, el agua o el suelo con productos que afectan a la salud del hombre, la calidad de vida o el funcionamiento natural de los ecosistemas. (Rodier, 1981).

2.2.2. Metales Pesados

Los metales pesados son aquellos metales cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios. Los más importantes son: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto

(Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn). Zhou, D., *et al.* (2005), indican que los metales pesados son elementos químicos con elevados pesos atómicos, a 44.95 uma, y una densidad superior a 5 g/cm³, excluyendo a los grupos alcalinos y alcalinotérreos. Los metales pesados comúnmente son implicados en problemas de contaminación de aguas subterráneas entre estos elementos tenemos el: cromo, cadmio, plomo, cobre, mercurio, arsénico y antimonio. (Harte, *et al.*, 1991).

2.2.3. El Cobre (Cu)

Tabla 2. Propiedades químicas del Cobre

Nombre	Cobre
Número atómico	29
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Radio covalente (Å)	1,38
Radio iónico (Å)	0,69
Radio atómico (Å)	1,28
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Primer potencial de ionización (eV)	7,77
Masa atómica (g/mol)	63,54
Densidad (g/ml)	8,96
Punto de ebullición (°C)	2595
Punto de fusión (°C)	1083
Descubridor	Los antiguos



- Cobre

Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29; uno de los metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. El cobre fue uno de los primeros metales usados por los humanos.

La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita. El grado del mineral empleado en la producción de cobre ha ido disminuyendo regularmente, conforme se han agotado los minerales más ricos y ha crecido la demanda de cobre. Hay grandes cantidades de cobre en la Tierra para uso futuro si se utilizan los minerales de los grados más bajos, y no hay probabilidad de que se agoten durante un largo periodo. (Lenntech, B.V. 2020).

El cobre es el primer elemento del subgrupo IB de la tabla periódica y también incluye los otros metales de acuñación, plata y oro. Su átomo tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre (II), o ion cúprico, Cu^{2+} , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$. El peso atómico del cobre es 63.546, tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu . También se conocen nueve isótopos inestables (radiactivos). El cobre se caracteriza por su baja actividad química. Se combina químicamente en alguno de sus posibles estados de valencia. La valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables. (Lenntech, B.V. 2020).

2.2.4. El Arsénico (As)

El arsénico es un elemento químico pertenece al grupo V-A de la tabla periódica, de número atómico 33 y peso atómico 74,92 (Figura 1). Se presenta en estado sólido principalmente en forma de sulfuros. Por su ubicación en dicho grupo, posee propiedades intermedias entre metales y no metales (metaloide), por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal; forma con mucha facilidad aniones que cationes.

El arsénico se une covalentemente con la mayoría de metales y no metales, y puede formar parte de moléculas orgánicas estables. Los estados de oxidación del As más comunes son -3, 0, +3 y +5, las arsinas y las metilarsinas, con el estado de oxidación -3 son inestables en condiciones oxidantes. El arsénico elemental se forma por la reducción de los óxidos de arsénico. El arsénico con número de oxidación +3, que se produce en las actividades de fundición, puede ser oxidado catalíticamente o por bacterias a pentóxido de arsénico, As^{+5} o a ácido ortoarsénico, H_3AsO_4 . (Smedley and Kinniburgh, 2002).

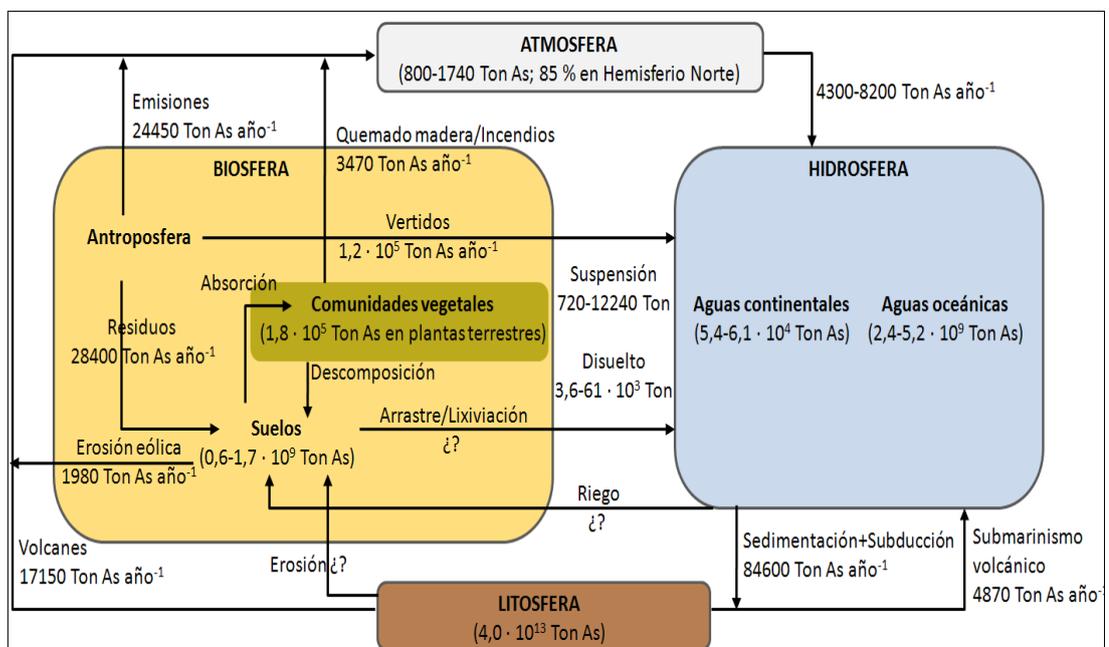


Figura 1 Ciclo Del Arsénico en el Medio

Tabla 3. Propiedades químicas del Arsénico.

Nombre	Arsénico
Símbolo	As
Número atómico	33
Valencia	+3, +5
Estado de oxidación	-3, +3, +5
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Masa atómica (g/mol)	74.9216
Densidad kg/m ³	5780 (gris), 4700 (amarilla)
Punto de ebullición (°C)	613 (sublima)
Punto de fusión (°C)	817 (a 28 atm)

Fuente: Smedley and Kinniburgh, 2002

- Precipitación Química

Es un método muy empleado en el tratamiento de las aguas residuales de industrias minero metalúrgico y de galvanoplastia, consiste en la eliminación del ion metálico indeseable disuelto, por adición de un reactivo que forme un compuesto precipitable e insoluble con el ion metálico, en este proceso las especies metálicas en disoluciones precipitan al aumentar el pH debido a que se solubiliza el metal y forma el precipitado. Este es el método más común para la eliminación de plomo, cobre, cromo; de efluentes industriales, en el que se añade sosa caustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino en el que precipitan los iones metálicos en forma de hidróxido (Matlock et al., 2001), este método de precipitación como hidróxido no es muy efectivo cuando en el efluente se tiene materia orgánica y cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, por lo que se necesita un exceso del agente precipitante.



- Intercambio Iónico

Las resinas de intercambio iónico; se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil; esta tecnología tiene mucho uso en el mercado de tratamiento de aguas residuales para eliminar metales pesados de disoluciones acuosas, sin embargo su costo de tratamiento es elevado por que las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio ,además de ser susceptibles a la alteración por la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos. La resina se retiene selectivamente sobre su superficie los iones metálicos disueltos en el agua teniéndolos temporalmente unidos a ella, y los cede frente a una disolución regenerante. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida frente a otras tecnologías (Atkinson y col., 1998). Para la remoción de metales pesados se han usado diferentes tipos de intercambio iónico; así, se ha comprobado la eficacia de clinoptilolita para la recuperación de cadmio, plomo y cobre; también puede eliminarse zinc y cadmio usando amberlita IR 120, así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas (Kurniawan y col., 2006).

- Tecnología de Membranas

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Bobalo *et al.*, 2005). La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes de minerales en sustancias acuosas es compleja y de elevado costo debido a que las membranas no son



capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, a diversos valores de pH, siendo deteriorables por la presencia de micro-organismos (Choi, et al., 2005).

- Procesos Electroquímicos

Se basan en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo circular una corriente eléctrica a través del agua que contiene un electrolito y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo (Sonune y Ghate, 2004). En este proceso se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste una de las principales desventajas.

- Proceso de Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente (Babel *et al.*, 2003). La adsorción es un método de buen rendimiento para la eliminación de iones metálicos con bajas concentraciones.

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa y la diferencia en el peso molecular o de polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más frecuentemente que otras, por lo que el proceso de adsorción sea selectivo (Martínez y Rus, 2004).

Se tienen dos tipos de adsorción, Física y Química; Los dos tipos de adsorción no se dan de forma independiente y en los sistemas naturales es frecuente que ambos se den en la misma superficie sólida.

Las diferencias entre adsorción física y química según Volesky, (2003) se traduce en:

La adsorción física principalmente se debe a las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, produciéndose entre las moléculas del adsorbato y los átomos que

componen la superficie del adsorbente. El adsorbente se caracteriza por las propiedades de su área superficial y su polaridad. El ion de la solución acuosa es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimio-adsorción se debe a las fuerzas de naturaleza química, proceso que depende de la naturaleza química del sólido, de la temperatura y la concentración de la especie a adsorber. Las diferencias entre la adsorción física y química se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Diferencias entre adsorción física y química

Parámetro	Adsorción física	Adsorción química
Temperatura	Baja	Alta
Calor de adsorción	Baja	Alto
Velocidad	Rápido	Lento
Energía de activación	Baja	Baja
Cobertura	Posibles multicapas	Mono capa
Reversibilidad	Alta	Irreversible

Fuente: Volesky, (2003)

2.2.5. Legislación Nacional de la Calidad del Agua

La legislación nacional del Perú, cuenta con diferentes decretos supremos y normas en el control de la calidad del agua para diferentes usos, manifestados en los límites máximos permisibles (LMP) y valores máximo admisibles (VMA) del contenido de metales pesados presentes en las aguas para consumo humano, en aguas residuales urbanos, en efluentes industriales y efluentes líquidos minero - metalúrgicas. Los que citamos a continuación:

- Decreto supremo N°010-2010-MINAM (Tabla 5), Aprueban límites máximos permisibles LMP, para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero – metalúrgicas.

Tabla 5. Límites Máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas.

Parámetro	Unidad	Limite en cualquier momento	Límite para el promedio anual
pH		6 - 9	6- 9
Solidos totales en suspensión	mg/L	50	25
Aceites y grasas	mg/L	20	16
Cianuro total	mg/L	1	0,8
Arsénico total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio total	mg/L	0,05	0,04
Cromo hexavalente (*)	mg/L	0,1	0,08
Cobre total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc total	mg/L	1,5	1,2

FUENTE: MINAM, 2010.

- Decreto supremo N°001-2015-VIVIENDA (Tabla 6.), valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.



Tabla 6. Valores máximos admisibles de las descargas de agua residual no doméstica en el sistema de alcantarillado sanitario.

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO SANITARIO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺³	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfato	mg/L	SO ₄ ⁻²	1000
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ₃	80
pH	unidad	Ph	
Solidos sedimentables	mL/L/h	S.S	8.5
Temperatura	°C	T	<35

FUENTE: VIVIENDA, 2015.

Parámetros	Unidad	A1	A2	A3	B1	B2
	de medida	Aguas que pueden ser potabilizados con desinsectación	Aguas que pueden ser potabilizados con tratamientos convencionales	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamientos avanzados	Contac to primar io	Conta cto secun dario
INORGANICOS						
Aluminio	ml/L	0,9	5	5	0,2	**
Antimonio	ml/L	0,02	0,02	**	0,006	**
Arsenico	ml/L	0,01	0,01	0,15	0,1	**
Barlo	ml/L	0,7	1	**	0,7	**
Berilio	ml/L	0,012	0,04	0,1	0,04	**
Boro	ml/L	2,4	2,4	2,4	0,5	**
Cadmio	ml/L	0,003	0,005	0,01	0,001	**
Cobre	ml/L	2	2	2	2	**
Cromo	ml/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
total						
Hierro	ml/L	0,3	1	5	0,05	**
Maganeso	ml/L	0,4	0,4	0,5	0,3	**
Mercurio	ml/L	0,001	0,002	0,002	0,1	**
Molibdeno	ml/L	0,07	**	**	0,001	**
Niquel	ml/L	0,07	**	**	0,02	**
Plomo	ml/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	ml/L	0,04	0,04	0,05	0,01	**
Uranio	ml/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Zinc	ml/L	3	5	5	3	**

- Decreto supremo N°004-2017-MINAM (Tabla 7.), estándares nacionales de calidad ambiental para agua en su categoría 1: poblacional y recreacional (parámetros inorgánicos).

Tabla 7. Estándares de calidad ambiental para agua potable y recreacional.

FUENTE: MINAM, 2017.

- Reglamento de la calidad del agua para consumo humano. Sección de parámetros inorgánicos. Aprobado por decreto supremo N°031-2010-SA del 24 de setiembre del 2010 /Ministerio de Salud. Dirección General de Salud Ambiental (Tabla 8).

Tabla 8. Límites máximos permisibles de parámetros químicos inorgánicos.

Parámetros Inorgánicos	Unidad de medida	Límite máximo permisible
1. Antimonio	mg, Sb L ⁻¹	0,020
2. Arsenico (nota 1)	mg, As L ⁻¹	0,010
3. Bario	mg, Ba L ⁻¹	0,700
4. Boro	mg, B L ⁻¹	1,500
5. Cadmio	mg, Cd L ⁻¹	0,003
6. Cianuro	mg, CN - L ⁻¹	0,070
7. Cloro (nota 2)	mg L ⁻¹	5
8. Clorito	mg L ⁻¹	0,7
9. Clorato	mg L ⁻¹	0,7
10. Cromo total	mg, Cr L ⁻¹	0,050
11. Flúor	mg, F L ⁻¹	1,000
12. Mercurio	mg, Hg L ⁻¹	0,001
13. Niquel	mg, Ni L ⁻¹	0,020
14. Nitratos	mg, NO ₃ ⁻¹ L ⁻¹	50,00
15. Nitritos	mg, NO ₂ ⁻¹ L ⁻¹	3,00 Exposición corta 0,20 Exposición larga
16. Plomo	mg, Pb L ⁻¹	0,010
17. Selenio	mg, Se L ⁻¹	0,010
18. Molibdeno	mg, Mo L ⁻¹	0,07
19. Uranio	mg, U L ⁻¹	0,015

FUENTE: MINSA, 2010.



2.3. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO

Los antecedentes resaltantes para el presente estudio se tienen en las siguientes citas:

- Vaca et al. (2001), Indican que las zeolitas en sus propiedades de intercambio iónico se deben a la carga en exceso que se genera por la sustitución del Al^{+3} con Si^{+4} , en el tetraedro básico de su estructura. En particular, la zeolita con alto contenido de clinoptilolita tiene capacidad de remoción selectiva de metales, aún en bajas concentraciones.
- Vidal (2007), La zeolita mordenita tratada, al aplicar a su superficie con detergente catiónico para revertir su polaridad, permitir la asociación de aniones, e indica que las zeolitas modificadas han mostrado ser capaces de adsorber aniones de arsénico, molibdeno, selenio y azufre; además cationes como cobre, níquel y plomo, entre otros. En el acondicionamiento de zeolitas se pulverizo a tamiz a malla 12, lavándose para eliminar los polvos, secado a temperatura ambiente y acondicionado con NaCl 2M, durante tres días, cambiando la solución de la sal cada 24 horas, se obtuvo un incremento de 5.8 veces de cantidad de sodio, para adsorción de aniones y cationes; con respecto al material sin acondicionar. (Pavón *et al.*, 2000).
- Zamzow, et al. (1990), En Reno Research Center y en el U. S. Bureaux of Mines se probaron 22 zeolitas, entre las cuales se incluían clinoptilolita, mordenita, chabazita, eroinita y phillipsita, en la retención de una serie de metales. Se encontró que la selectividad, en el caso de clinoptilolita, era $Pb > Cd > Cs$ y $Cs > Cu(II) > Cr(III) > Ni(II) > Hg(II)$. Para la retención de plomo, el orden de eficiencia de las diferentes zeolitas fue: phillipsita > chabazita > eroinita > clinoptilolita > mordenita, lo cual se correlaciona bien con la relación Si/Al de ellas. En iguales condiciones de operación, a la menor razón Si/Al corresponde una mayor capacidad de la zeolita para intercambio catiónico. La elución o desorción de las zeolitas usadas en intercambio, se



regenero usando solución de NaCl, se estudió la influencia de parámetros del intercambio: temperatura ($T = 30-50^{\circ}\text{C}$), concentración ($C: 200-400 \text{ ppm}$), tamaño de partícula ($tp = 0.5-1.5 \text{ mm}$) y pH del medio ($\text{pH} = 3.5-4.8$).

- Pecocorp S.A. (2005), Indica que el proceso en el intercambio iónico de una zeolita, se debe a las redes estructurales de aluminio y silicio que están unidas entre sí a través de átomos de oxígeno compartido. Los SiO_4 son neutros ($\text{Si}^{++++} / 4\text{O}^-$), pero los AlO_4 ($\text{Al}^{+++} / 4\text{O}^-$) tienen una carga neta negativa ($-4+3 = -1$), que son altamente móviles y pueden ser intercambiados por otros cationes inorgánicos u orgánicos. La afinidad cationizante de la superficie zeolítica se debe a la asociación Van Der Waals.

- Vaca et al. (2002), Indica que la capacidad de separación de metales pesados de la zeolita tezontle se determinó mediante una prueba en reactores intermitentes, empleando 1 g de tezontle y soluciones de Cu, Cd, Pb y Zn en concentraciones de 1, 3 y 5 mg/L, neutralizadas con NH_4OH y CH_3COOH 0.1N. A una agitación rotatoria a 30 rpm por 18 horas.

- Jiménez et al. (1995), La zeolita natural tezontle se caracterizó mediante técnicas de peso específico, porosidad, pérdida de material por ignición, solubilidad al ácido clorhídrico al 30 %, solubilidad al hidróxido de sodio, al 30% y pérdida por abrasión.

- López (2003), indica que la minería, su pasivo ambiental, los relaves de explotación siempre va acompañados de arsénico y su mineral explotado, habitualmente almacenados en diques y en estas existe contaminación del agua por derivaciones de cauces de agua que son afluentes de ríos y la disposición de relaves genera una importante pérdida de aguas, a través de filtraciones y humedad retenida, cuyos estudios se hace importante por su contaminación de minerales.

- PELT (2007), Proyecto Especial Lago Titicaca PELT, en su informe del Plan Director Binacional 2007; plan hidrográfico de la cuenca del Rio Ramis, reporta resultados del



eminente peligro de la cuenca del Ramis por contaminación de metales pesados producto de descarga de aguas residuales mineros metalúrgicos en la cabecera de su cauce receptor, evaluados en diez estaciones de la cuenca cuyos resultados, se exponen en la tabla 9 y 10, concretamente por la contaminación del cobre.

- Cruz et al. (2017), en material nanoestructurado de tubos con soporte de zeolita (NTC-ZN) y zeolita natural (ZN) desarrollan la cinética de la remoción de plomo en agua, obteniéndose una remoción del 99.96% por el NTC-ZN y del 99.27% por la ZN, en 120 minutos.

- Vaca et al. (2002), Tratamiento terciario de aguas residuales por filtración e intercambio iónico, utilizando zeolita tipo clinoptilolita en sistemas de tratamiento por adsorción se separó el 100% de Pb y el 92% de Cu de aguas residuales.

- Rodríguez et al. (2001), Concluyen que la eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales clinoptilolita, alcanzan la mayor selectividad en la remoción del Cu (II) de 99,91%.

- Curi et al. (2006), El estudio en de las zeolitas en la descontaminación de efluentes minero metalúrgico, indican que la zeolita natural clinoptilolita tienen el orden de mayor adsorción de Pb (II), Cr (III), Fe (III) y Cu (II) del 99,6% al 99,2%.

Tabla 9. Estaciones de muestreo de aguas residuales cuenca del río Ramis

Nº	ESTACIONES DE MUESTREO	CODIGO
1	Río Pomahuasi (Puente Pomahuasi)	M 1
2	Río Ramis (Puente Samán)	M 2
3	Río Huancané (Puente Huancané)	M 3
4	Río Putina (Puente Putina)	M 4
5	Río Suchez (Río Suchez)	M 5
6	Río Trapiche (Puente Trapiche)	M 6
7	Río lunar de Oro (Zona Santa Barbara)	M 7
8	Río Ananea (Río Ananea)	M 8
9	Río Crucero (Puente Potoni)	M 9
10	Río San Rafael (Puente San Rafael)	M 10

Fuente: Evaluación de Contaminantes en la
Cuenca del río Ramis. PELT (2007).

Tabla 10. Análisis de metales, en diez puntos de muestreo para la cuenca del Río Ramis.

CODIGO	Mg	Ca	Cd	K	Na	Fe	Cu	Pb	Hg
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
M 1	0.057	0.792	0.031	1.5	0.7	18.85	0.119	0.418	8.41
M 2	0.4	4	0.001	1.5	0.7	0.245	0.004	0.008	1.21
M 3	0.4	4	0.003	1.5	0.7	0.833	0.002	0.030	1.45
M 4	0.4	4	0	1.5	0.7	1.392	0.004	0.030	1.30
M 5	0.163	0.883	0	0.453	0.7	3.673	0	0.210	0.90
M 6	0.151	0.36	0	0.694	0.7	0.533	0.550	0	0
M 7	0.4	4	0.009	1.5	0.7	10	0.007	0.380	7.42
M 8	0.4	0.119	0.005	1.5	0.7	10	0.254	0.270	8.52
M 9	0.4	0.645	0.007	1.5	0.7	10	0.071	1.050	1.20
M 10	0.4	4	0.002	1.5	0.7	2.59	0.003	2.050	0.25

Fuente: Evaluación de Contaminantes en la Cuenca del río Ramis PELT (2007).

- Aguilar et al. (2010), En el estudio integral de la Cuenca del Ramis, identifican tres sub cuencas: Sub cuenca Azángaro, Ayaviri, Asillo. En cada punto de muestrearon aguas,



sedimentos, algas, fibras, lana y cabello, para determinar metales de arsénico, mercurio, cobre y plomo; cuyos resultados para Arsénico (As) en aguas superficiales de la sub cuenca Azángaro en el punto L-4, es de 0,03 mg/L, en la sub cuenca Ayaviri, en el punto K-8 se tiene As, de 0,08 mg/L, en la cuenca del Ramis (punto de descarga del río Ayaviri al río Ramis M-12), se tiene (As) de 0,05 mg/L, concluyéndose que se encuentran por encima de los Límites Máximos Permisibles (LMP); D.S. 2004 – MINAM.

- La agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos (EPA), define como elementos peligrosos al Be, Hg, Pb, As, Cu, Mn, Ni, Zn, Co, y Sn. (Volesky, 2003).



CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA DEL ESTUDIO

El estudio de investigación de: Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V) de Aguas Residuales de Mina, por Adsorción con Zeolita Natural en proceso Batch, se realizó en los Laboratorios de Tecnología de Aguas y Laboratorio de Control de Calidad, de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano UNA – Puno.

El material adsorbente Zeolita Natural al ser caracterizado reporto componentes moleculares similares a la Zeolita Clinoptilolita; cuyos análisis físico-químicos fueron realizados en el Laboratorio de Análisis Químico, Consultoría e Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias LABICER- UNI, Lima Perú. La Zeolita Natural caracterizado se utilizó en las pruebas experimentales de adsorción del cobre (II) y arsénico (V) de soluciones acuosas y de agua residual de mina, cuyas evaluaciones experimentales de adsorción, se realizaron en los laboratorios de Tecnología de aguas de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA Puno y los análisis químicos de la concentración de remoción de cobre (II) y arsénico (V) fueron realizados en el Laboratorio de la Universidad Católica de Santa María –Arequipa.

3.2. PERIODO DE DURACIÓN DEL ESTUDIO

El periodo de duración del desarrollo experimental de estudio, se ejecutó comprendiendo las siguientes actividades:

- Actividades de preparación del material de Zeolita Natural: fue ejecutado en los meses de julio a agosto del 2018; que comprenden las pruebas experimentales de caracterización del adsorbente y evaluación experimental de adsorción de cobre Cu (II) y



Arsénico As (V) de soluciones acuosas y agua residual de mina., entre los meses de Septiembre – Octubre del 2018

- Actividades de la ejecución de procesos de adsorción, para remoción de cobre (II) y arsénico (V) de soluciones acuosas y de aguas residuales de mina, procedentes de los Pasivos Ambientales del drenaje ácido de mina (DAM), de la mina limón verde, en el que explotaba mineral de cobre, en el Distrito de Santa Lucia, Provincia de Lampa, Región Puno-Perú, labores realizadas dentro de los meses de abril a junio del 2019.

3.3. PROCEDENCIA DE MATERIAL UTILIZADO

3.3.1. Materia Prima

La materia prima utilizada Zeolita Natural:

Materia prima Zeolita natural, caracterizada como:

- silicato de potasio, sodio y aluminio ($K_{0.92}Na_{0.08})(AlSi_3)O_8$) y silicato de calcio y aluminio hidratado (Gismondina) $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$
- Cantera: Perhua Perhuyani, yacimientos de arcilla zeolítica, sin presencia de nivel freático.
- Ubicación: En coordenadas UTM E.0371278 – N.8265351, en el Centro Poblado de Llungo del Distrito de Atuncolla, Provincia de Puno.

3.3.2. Material de Laboratorio y Equipos

- a) Materiales de laboratorio
 - Vasos de precipitados
 - Matraz Erlenmeyer de 250 ml
 - Probetas
 - Pipetas



- Fiolas de 100 mL, 1000 mL, estandarizadas
 - Embudos de vidrio y soportes de filtración
 - Papel filtro Whatman N° 40
 - Cronometro
 - Termómetro
- b) Equipos
- Balanza analítica (Mettler Toledo digital)
 - Juego de Tamices (Tayler ASTM)
 - Agitador magnético con sensor de temperatura
 - pH-metro digital
- c) Reactivos e insumos
- Muestra de agua residual de mina, contaminada con cobre Cu (II) y arsénico As (V)
 - Insumo Zeolita Natural caracterizado como Zeolita Clinoptilolita
 - Hidróxido de sodio
 - Ácido sulfúrico
 - Sulfato ferroso
 - Agua destilada



3.4. POBLACION Y MUESTRA DEL ESTUDIO

La población es considerada de acuerdo a las muestras obtenidas como:

- Zeolita Natural

La población y muestra de la zeolita natural es identificada como zeolita Clinoptilolita, fueron obtenidos de la Cantera Perhua Perhuyani. En coordenadas UTM E.0371278 – N.8265351, en el Centro Poblado de Llungo del Distrito de Atuncolla, Provincia de Puno, con las características de:

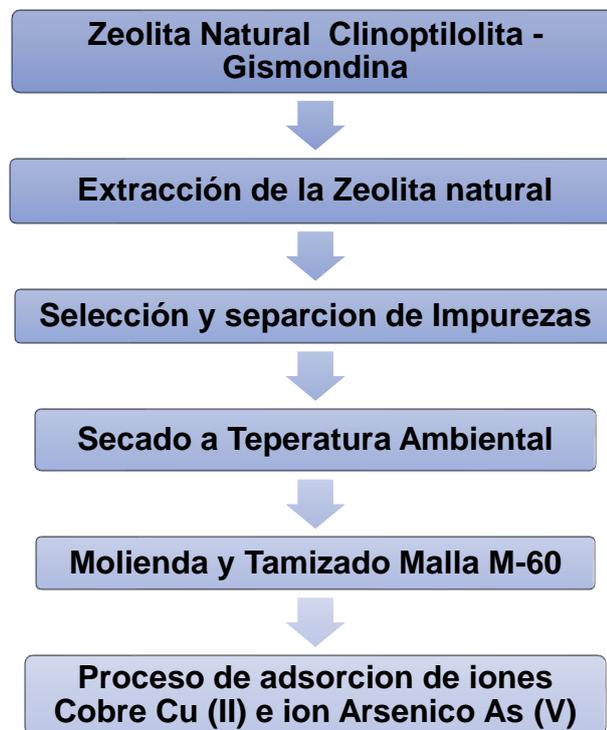
- Estado físico : Sólido
- Aspecto : Firme- granulado
- Color : Blanco pardusco
- Olor : A arcilla
- Sabor : Semi dulce
- Forma : variable

Las operaciones del tratamiento físico de la zeolita natural fueron obtenidas, según descripción del diagrama de flujo que se muestra en la figura 2.

- Tratamiento Físico

Extracción de la materia prima / Selección y separación de otras impurezas / Secado a temperatura ambiental hasta peso constante / Molienda en molino manual y tamizado en juego de tamices para la selección granulométrica a Malla M-60, de 0,25 mm de diámetro de la Zeolita Natural Clinoptilolita (*Gismondina*). Las operaciones de flujo del tratamiento físico se presentan en la figura 2.

Figura 2 Tratamiento Físico de la Zeolita Natural, para procesos de Adsorción de Iones Cobre (II) y Arsénico As (V) de Aguas Residuales minero metalúrgico.



- Agua residual de mina

La población y muestra de aguas residuales mineros metalúrgicos con contenido de cobre Cu (II) y arsénico As (V), fueron tomados en el efluente de aguas lixiviadas en la zona de pasivos ambientales de relaves mineros del Campamento minero Limón Verde – Santa Lucía de UTM. 327843.79 m E 8265010.72 m S, ubicado en el Distrito de Santa Lucía, Provincia de Lampa, Departamento Puno.

3.5. DISEÑO ESTADÍSTICO

El diseño estadístico se basa en el Modelo experimental para el tratamiento de dos variables respuesta y tres variables independientes.

Variable respuesta:

Dr. 1 remoción de arsénico As.

Dr. 2 remoción de cobre Cu.

Variable Independiente:

Vi A: Wg (peso del adsorbente mg/L) multiplicados por 8 muestras.

Vi B: Tiempo (tiempo de agitación) multiplicados por 8 muestras.

Vi C: pH (valoración de ion hidronio en medio ácido o básico) multiplicados por 8 muestras.

Se tendría un total de 24 muestras de las variables independientes.

El modelo LINEAL ADITIVO es la siguiente

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{kj} + \epsilon_{jkl}$$

$i=1,2,\dots; a$ (Niveles de factor A)
 $j=1,2,\dots; b$ (Niveles de factor B)
 $k=1,2,\dots; c$ (Niveles de factor C)
 $l=1,2,\dots; r$ (repeticiones)

Donde:

Y_{ijkl} = Es la variable respuesta de la l -ésima observación bajo el k -ésimo nivel de factor C, en el j -ésimo nivel del factor B, sujeto al i -ésimo nivel de tratamiento A.

μ = Constante, media de la población a la cual pertenecen las observaciones.

α_i = Efecto del i -ésimo nivel del factor A.

β_j = Efecto del j -ésimo nivel del factor B.

γ_k = Efecto del k -ésimo nivel del factor C.

$(\alpha\beta)_{ij}$ = Efecto de la interacción del i -ésimo nivel del factor A, con el j -ésimo nivel factor B.

$(\alpha\gamma)_{ik}$ = Efecto de la interacción del i -ésimo nivel del factor A, con el k -ésimo nivel factor C.

$(\beta\gamma)_{kj}$ = Efecto de la interacción del j -ésimo nivel del factor B, con el k -ésimo nivel factor C.

ϵ_{jkl} = Efecto del error experimental, que está distribuido como ϵ_{jkl}



3.6. PROCEDIMIENTO DE LA METODOLOGÍA DEL ESTUDIO.

3.6.1. Caracterización Físico-Química del Adsorbente Zeolita Natural

La Caracterización Química y Físico por Difractograma, de la Zeolita Natural, fueron determinados en los Laboratorios de Análisis Químico, Consultoría e Investigación LABICER (Laboratorio 12) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería UNI- Lima Perú. La Certificación y el Difractograma del análisis físico química de la zeolita se exponen en el Anexo 1.

Los componentes importantes de la zeolita natural fueron de:

- *Carbonato de calcio (Calcita) (CaCO₃)*
- *Oxido de silicio (SiO₂)*
- *Silicato de potasio, sodio y aluminio (K_{0.92}Na_{0.08})(AlSi₃O₈)*
- *Silicato de calcio y aluminio hidratado (Gismondina) (CaAl₂Si₂O₈. 4H₂O).*

Las sustancias de Silicato de potasio, sodio y aluminio; Silicato de calcio y aluminio hidratado; son componentes de las zeolitas naturales en estudio y en base a estas características por comparación, son identificadas con las sustancias de zeolitas naturales que se muestra en la tabla 11, obteniéndose que las características más similares de las zeolitas naturales son la de Clinoptilolita y de la Chabazita (Gismondina), a la cual pertenece la zeolita en estudio.

Tabla 11. Componentes de Principales Tipos de Zeolitas Naturales

Zeolitas	Formula Química
Laumontita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 4 H_2 O$
Clinoptilolita	$(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3 (Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12 H_2 O$
Stilbita	$Na Ca_2 Al_5 Si_{13} O_{36} \cdot 14 H_2 O$
Phillipsita	$(K, Na, Ca)_{1-2} (Si, Al)_8 O_{16} \cdot 6 H_2 O$
Erionita	$(K_2, Ca, Na_2)_2 Al_4 Si_{14} O_{36} \cdot 15 H_2 O$
Offretita	$(K_2, Ca)_5 Al_{10} Si_{26} O_{72} \cdot 30 H_2 O$
Faujazitita	$(Na_2 Ca) Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2 O$
Chabazita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 6 H_2 O$
(Gismondina)	

Fuente: Sheppard, (1975)

3.6.2. Caracterización del Agua Residual de Mina

Para el estudio se han tomado muestras de agua residual de mina que está integrado por los efluentes de los drenajes de agua de los pasivos ambientales de relaves de la explotación de cobre del centro minero Limón Verde (hasta 1965 – sin cierre de mina), cuyo punto de muestreo (M-1) se ubica en el ex centro minero Limón Verde, Distrito de Santa Lucía, Provincia de Lampa, Departamento de Puno, cuya ubicación geográfica está en la coordenada UTM. 327843.79 m E 8265010.72 m S. Como se muestra en la figura 3.



Figura 3 Lugar de muestreo del agua residual de mina.

Para el muestreo de agua (M-1) se aplicó el método de Muestreo Compuesto, para conocer el resultado promedio del agua residual de los pasivos ambientales; muestreo cada hora por 12 horas (Miranda 2012) (Romero, Rojas, Jairo, A. 2002); teniéndose las características del agua residual minero metalúrgico, en la tabla 12.

Tabla 12. Características físico–químico de Aguas de Drenaje de Pasivos Ambientales de Mina - Río Limón Verde, punto de muestreo (M-1)

Parámetros	Unidad de Medida	L.M.P. D.S. 031 – 2010 SA.	Valores Obtenidos
Turbidez	NTU	5	72
Potencial de Hidrogeno	pH	6.5 – 8.5	6.50
Conductividad eléctrica	uS/cm	<1500	1516
Solidos Totales Disueltos	mg/L	1 000	76
Temperatura	°C	10 -20	14
Arsénico	mg/L	0.01	0.36
Cobre	mg/L	2	2.80
Densidad	g/mL	1.05	1.065

Fuente: Laboratorio Control de Calidad, Facultad de Ingeniería Química. UNA-Puno

3.6.3. Acondicionamiento de la zeolita natural (Zac)

El acondicionamiento de la zeolita natural (Zac); se realiza para su modificación química en la materia prima de zeolita natural, proveniente de los yacimientos del Distrito de Atuncolla, Provincia y Departamento de Puno. para su acondicionamiento y modificación química de la zeolita natural el que es utilizado como adsorbente de metales pesados de soluciones acuosas y de aguas naturales; para el acondicionamiento de la zeolita, se pulveriza a malla 60, seguidamente se lava con agua destilada desionizada para eliminar los polvos y se seca a temperatura ambiente, posteriormente procesar para su acondicionamiento con cloruro de sodio (NaCl) 2M en la proporción 1 volumen zeolita / 2 volúmenes de NaCl, durante 72 horas, cambiando la solución de NaCl, cada 8 horas por 24 horas y someter a sequedad natural hasta peso constante y así obtener la zeolita acondicionada (Zac) con estructura química molecular modificada de alta capacidad de adsorción. (Pavón, et al., 2000), el proceso de acondicionamiento se muestra en la figura 4, y en la zeolita acondicionada (Zac), determinar las propiedades físicas de:

- Determinación de la densidad aparente del adsorbente Zac

La densidad aparente, consiste en pesar en balanza analítica una cantidad de la zeolita acondicionada (Zac), someter a caída libre al interior de una probeta graduada de 50 mL y medir el volumen V (mL) que ocupa el adsorbente Zac.

$$Densidad = \frac{Peso.Zac}{V} \quad (7)$$

Dónde:

Zac: Cantidad del adsorbente pesado (g).

V: Volumen ocupado por el adsorbente (mL).

Densidad aparente = 1.13 g/mL

- Determinación de la humedad del adsorbente Zac

Se aplico el método de secado en estufa a 70°C durante 7–10 horas, para valorar la humedad en la muestra sólida.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{W_h - (W_{cm} - W_c)}{W_h} * 100 \quad (8)$$

Dónde:

W_h : Peso de muestra húmeda (g).

W_{cm} : Peso de capsula + muestra seca (g).

W_c : Peso de capsula vacía; Sólidos totales = 100 – agua % (humedad).

Humedad = 7% Hu.

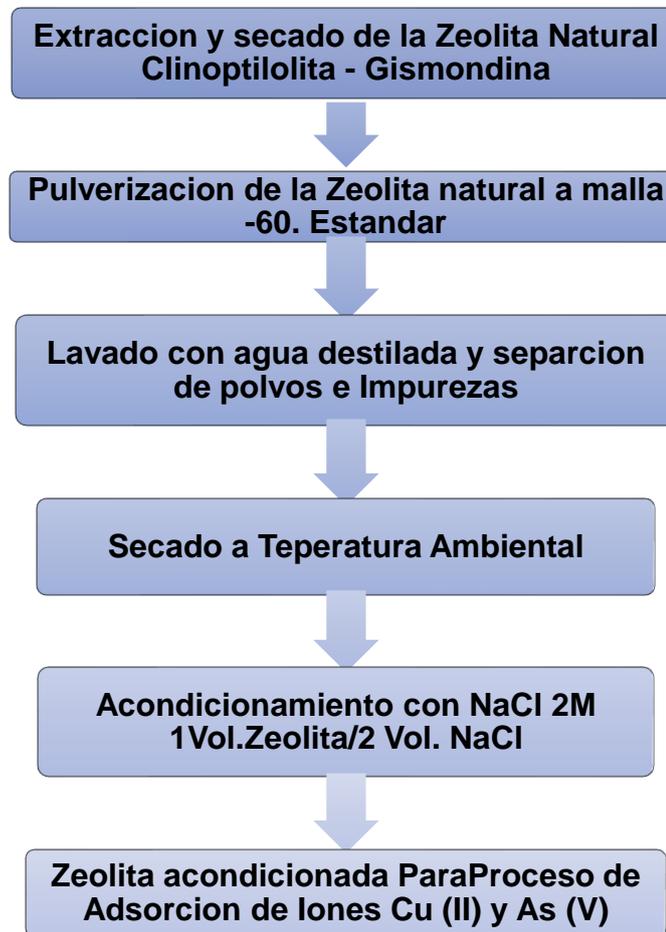


Figura 4 Acondicionamiento de la zeolita natural (Zac) con NaCl 2M.



3.6.4. Adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V), Utilizando Adsorbente Zeolita Natural Acondicionada (Zac)

Las evaluaciones de adsorción de Cu (II) y arsénico As (V), se efectuaron con la zeolita acondicionada (Zac), en soluciones acuosas y en agua residual de mina; en las que se evaluaron los Factores que influyen en la Adsorción, para conseguir una máxima adsorción o remoción del ion cobre Cu (II) y arsénico As (V). Los parámetros de influencia en la adsorción se realizaron para diferentes valores de cantidad (W) de adsorbente acondicionada Zac, del tiempo de contacto y pH del sistema adsorbato – adsorbente explicadas en tablas y figuras de:

- Influencia de cantidad de adsorbente zeolita acondicionada (Zac): W mg/L t (vs) %A. Para diferentes valores W de adsorbente.
- Influencia del tiempo de contacto: tiempo t (vs) %A. Para diferentes valores de t.
- Influencia de pH: pH (vs) %A. Para diferentes valores de pH.

Dónde:

- %A porcentaje de adsorción de Cu (II) y As (V), en (mg/L); según formula (2).

3.6.5. Proceso de Adsorción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)

Para evaluar las pruebas de adsorción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V) se desarrolló el siguiente procedimiento:

- a) Determinación de la Cantidad óptimo (W) del, adsorbente zeolita acondicionada (Zac)

Para este proceso se tomaron muestras de soluciones acuosas en 08 matraces Erlenmeyer, cada uno con un volumen de 100 mL, las muestras de la solución acuosa tienen el contenido en mezcla de cobre Cu (II) de concentración inicial (Co) de 0.380



mg/L y de arsénico As (V) de concentración inicial (C_o) de 0.326 mg/L; seguidamente se adiciona a cada uno de los matraces las cantidades (W) en gramos de: 0.25; 0.5; 1; 1.2; 1.5; 2; 2.5 y 3, del adsorbente zeolita acondicionada (Zac) a pH 6 (Tapia, 2017), a velocidad de agitación de 120 RPM, para un tiempo de agitación de 30 (min). Al finalizar el proceso de adsorción se enviaron 01 muestra de cada matraz (total 08 muestras) para análisis de cobre Cu (II) y arsénico As(V) adsorbido; de los resultados se elige la muestra de mayor porcentaje de adsorción (%A) y su correspondiente cantidad de adsorbente, al cual se le asigna el valor de la cantidad óptima (W) del adsorbente, siendo de 2g/L, tanto para el arsénico As (V) y para el cobre Cu (II). El control de los parámetros se muestra en la tabla 13 para el arsénico As (V) y en la tabla 14 para cobre Cu (II).

Tabla 13. Cantidad óptima (W) de la Zeolita acondicionada (Zac) para adsorción de arsénico As(V).

Muestra (n)	W (g)	t (min)	Co (As) (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A
1	0.25		0.326			
2	0.50		0.326			
3	1.00		0.326			
4	1.20		0.326			
5	1.50		0.326			
6	2.00		0.326			
7	2.50		0.326			
8	3.00		0.326			

Tabla 14. Cantidad óptima (W) de la Zeolita acondicionada (Zac) para adsorción de cobre Cu (II)

Muestra	W	t	Co (Cu)	Cf	q	%A
(n)	(g)	(min)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
1	0.25		0.380			
2	0.50		0.380			
3	1.00		0.380			
4	1.20		0.380			
5	1.50		0.380			
6	2.00		0.380			
7	2.50		0.380			
8	3.00		0.380			

b) Evaluación del Efecto del tiempo óptimo de agitación o tiempo de residencia

Se tomaron muestras de la solución acuosa en 08 matraces Erlenmeyer, cada uno con un volumen de 100 mL, con contenido de mezcla de cobre Cu (II) de concentración inicial (Co) de 0.380 mg/L y de arsénico As (V) de concentración inicial (Co) de 0.326 mg/L; seguidamente a los 8 Erlenmeyer se les adiciona 2 g del adsorbente óptimo de zeolita acondicionada (Zac) predeterminada, a pH 6, (Tapia, 2017), a una velocidad de agitación a 120 RPM, para diferentes tiempos de agitación de (t) (min): 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 y 80. Al finalizar el proceso de adsorción se enviaron 01 muestra de cada matraz (total 08 muestras) para análisis de cobre Cu (II) y arsénico As(V) adsorbido; de los resultados se elige la muestra de mayor porcentaje de adsorción (%A) y su correspondiente tiempo (t), al cual se le asigna como la tiempo optimo (t) de adsorción,



siendo de 70 minutos para el arsénico As (V) y 30 minutos para el cobre Cu (II). El control de los parámetros se muestra en la tabla 15 y 16.

Tabla 15. Tiempo óptimo (t) en la adsorción de Arsénico As (V) por la Zeolita acondicionada (Zac).

	t	W	Co (As)	Cf	q	%A
	(min)	(g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
1	10	2	0.326			
2	20	2	0.326			
3	30	2	0.326			
4	40	2	0.326			
5	50	2	0.326			
6	60	2	0.326			
7	70	2	0.326			
8	80	2	0.326			

Tabla 16. Tiempo óptimo en la adsorción de Cobre Cu (II), por la Zeolita acondicionada (Zac).

Muestra	t	W	Co (Cu)	Cf	q	%A
(n)	(min)	(g)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
1	10	2	0.380			
2	20	2	0.380			
3	30	2	0.380			
4	40	2	0.380			
5	50	2	0.380			
6	60	2	0.380			
7	70	2	0.380			
8	80	2	0.380			

c) Evaluación del efecto del pH óptimo de adsorción

Para determinar el efecto del pH óptimo de adsorción; se tomaron muestras de soluciones acuosas en 08 matraces Erlenmeyer, cada uno con un volumen de 100 mL, con contenido de cobre Cu (II) de concentración inicial (Co) de 0,380 mg/L y de arsénico As (V) de concentración inicial (Co) de 0,326 mg/L; seguidamente a los 8 Erlenmeyer se les adiciona 2 g del adsorbente óptimo zeolita acondicionada (Zac), a diferentes valores de pH: 3.5; 4; 4.5; 5; 5.5; 6, 6.5; 7; con una agitación a 120 RPM, con un tiempo t (min) de 70 minutos para adsorción de arsénico As (V) y 30 minutos para adsorción de cobre Cu (II). Al finalizar el proceso de adsorción se enviaron 01 muestra de cada matraz (total 08 muestras) para análisis de cobre Cu (II) y arsénico As(V) adsorbido; de los resultados se elige la muestra de mayor porcentaje de adsorción (%A) y su respectivo pH, al cual se le designa como pH óptimo de adsorción, siendo el pH de 5.5, para el arsénico As (V) y 5.5, para el cobre Cu (II). El control de los parámetros se muestra en la tabla 17 y 18.

Tabla 17. pH óptimo en la adsorción de Arsénico As (V) por la Zeolita acondicionada (Zac).

Muestra	t	W	pH	Co (As)	Cf	q	%A
(n)	(min)	(g)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
1	70	2	3.5	0.326			
2	70	2	4.0	0.326			
3	70	2	4.5	0.326			
4	70	2	5.0	0.326			
5	70	2	5.5	0.326			
6	70	2	6.0	0.326			
7	70	2	6.5	0.326			
8	70	2	7.0	0.326			

Tabla 18. pH óptimo en la adsorción de Cobre Cu (II), por la Zeolita acondicionada (Zac).

Muestra	t	W	pH	Co (Cu)	Cf	q	%A
(n)	(min)	(g)		(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	
1	30	2	3.5	0.380			
2	30	2	4.0	0.380			
3	30	2	4.5	0.380			
4	30	2	5.0	0.380			
5	30	2	5.5	0.380			
6	30	2	6.0	0.380			
7	30	2	6.5	0.380			
8	30	2	7.0	0.380			

d) Determinación de la isoterma de mejor ajuste de adsorción

Para determinar la isoterma de mejor ajuste de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac) en proceso discontinuo batch, se desarrollarán las evaluaciones en función a las ecuaciones de isotermas de:

- Isoterma de Langmuir

Propuso un modelo en forma cuantitativa el volumen adsorbido sobre una superficie abierta de una, mono capa completa (Davis *et al.*, 2003), el adsorbato se adsorbe en forma química, aplicado a adsorbentes micro porosos.

La expresión matemática de Langmuir se muestra en la siguiente ecuación (Geankoplis, 1998)

$$q_e = \left(\frac{q_{max} * C_e * b}{1 + b * C_e} \right) \quad (3)$$

La ecuación (3) se linealiza, para determinar experimentalmente los valores de q_{max} y b para cada pareja adsorbato-adsorbente, según la siguiente expresión:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * b} + \frac{1}{q_{max}} * C_e \quad (4)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).
- C_e : Concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- q_{max} : Capacidad máxima de adsorción (mg/g).



- b: Constante de Langmuir relacionada con la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

La constante q_{\max} en la ecuación de Langmuir se puede interpretar como la cantidad máxima de sitios activos para la adsorción, que son ocupados totalmente cuando se alcanza la concentración de equilibrio C_{eq} .

- Isoterma de Freundlich

Freundlich, manifestó que la adsorción está en función de la concentración de equilibrio, sin tener en cuenta la presencia de otros iones en la disolución de equilibrio, con variaciones del pH. Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente van ocupando el resto. No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material

La isoterma de Freundlich es válida cuando la adsorción es solamente un proceso físico y sin cambio en la configuración de las moléculas, cuando han sido adsorbidas según la ecuación. (Davis et al., 2003).

$$q_e = K * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

La ecuación (5) se linealiza en forma de logaritmos, cuya expresión es:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (6)$$

Donde:

- q_e : Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).

- C_e : Concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L).



- K: Constante de Freundlich, es un indicador del equilibrio de adsorción.

- n: intensidad de adsorción ($n > 1$).

Esta linealización permite determinar la constante K y el valor $1/n$. Este modelo representa la adsorción para concentraciones bajas de metal ya que no admite fenómenos de saturación. (Davis et al., 2003).

3.7. VARIABLES.

Las variables de estudio comprenden:

- Causa. Variable Independiente (Vi): Zeolita Natural
- Efecto. Variable Dependiente (Vd): Adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V)

3.8. ANALISIS DE LOS RESULTADOS.

Los resultados del estudio fueron evaluados y analizados para el proceso de la remoción y comportamiento de la isoterma de los metales de:

- Análisis de la remoción de cobre Cu (II) y arsénico As (V), por Adsorción con zeolita acondicionada Zac.
- Análisis del isoterma de mejor ajuste de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V).



CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo se da a conocer los resultados obtenidos del estudio sobre la Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V) de aguas residuales de mina, por adsorción, con zeolita natural modificada (Zac) en proceso batch; basados en el marco teórico, marco conceptual y de antecedentes, que permitieron realizar las discusiones de los resultados.

4.1. RESULTADOS DEL ESTUDIO

4.1.1. Caracterización de la zeolita natural

La Caracterización Química y Físico por Difractograma, de la Zeolita Natural, fueron determinados en los Laboratorios de Análisis Químico, Consultoría e Investigación LABICER (Laboratorio 12) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería UNI- Lima Perú. La Certificación y el Difractograma del análisis físico química de la zeolita se exponen en el Anexo 1.

Los componentes atómicos y moleculares de la zeolita natural fueron identificados por el método de análisis de Difracción de Rayos X, tal como se describe en la tabla 19, y Anexo 2 (ver certificación).

Tabla 19. Componentes Atómicos y Moleculares de la Zeolita Natural

COMPUESTO	FORMULA	RESULTADOS (%)	METODO UTILIZADO
<i>Carbonato de calcio (Calcita)</i>	CaCO ₃	79.30	
<i>Oxido de silicio</i>	SiO ₂	11.27	
<i>Silicato de potasio, sodio y aluminio</i>	(K _{0.92} Na _{0.08})(AlSi ₃ O ₈)	8.36	Difracción de Rayos X
<i>Silicato de calcio y aluminio hidratado (Gismondina)</i>	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ . 4H ₂ O	1.08	

Fuente. Laboratorios LABICER. Universidad Nacional de Ingeniería UNI- Lima Perú

Cortés (2007), Indica que la caracterización de la zeolita se lleva a cabo por Difracción de rayos-X. Para varias Zeolitas Naturales se determinaron la composición elemental del material zeolítico, por técnicas de, micro análisis elemental (EDAX), cuyos resultados se muestran en la tabla 20. (Pavón., *et al.* 2000).

Al comparar los componentes atómicos y moleculares de la zeolita natural procedente de los Yacimientos de arcilla zeolitica, sin presencia de nivel freático de la Cantera Perhua Perhuyani. Ubicados en las UTM E.0371278 – N.8265351, Centro Poblado de Llungo, Distrito de Atuncolla, Provincia y Departamento de Puno, tienen las características químicas estructurales, similares a la zeolita natural Clinoptilolita y en menor proporción a la zeolita Chabazita-Gismondina.

Tabla 20. Componentes de Principales Tipos de Zeolitas Naturales

Zeolitas	Formula Química
Laumontita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 4 H_2 O$
Clinoptilolita	$(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3 (Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} \cdot 12 H_2 O$
Stilbita	$Na Ca_2 Al_5 Si_{13} O_{36} \cdot 14 H_2 O$
Phillipsita	$(K, Na, Ca)_{1-2} (Si, Al)_8 O_{16} \cdot 6 H_2 O$
Erionita	$(K_2, Ca, Na_2)_2 Al_4 Si_{14} O_{36} \cdot 15 H_2 O$
Offretita	$(K_2, Ca)_5 Al_{10} Si_{26} O_{72} \cdot 30 H_2 O$
Faujazitita	$(Na_2 Ca) Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 8 H_2 O$
Chabazita	$Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 6 H_2 O$
(Gismondina)	

Fuente: Sheppard, (1975)

Por lo tanto, la zeolita natural es identificada y clasificada como Zeolita Natural Clinoptilolita por contar en su estructura molecular con los componentes de: *Silicato de potasio, sodio y aluminio* $(K_{0.92}Na_{0.08})(AlSi_3)O_8$ y *Silicato de calcio y aluminio hidratado*(Gismondina) $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$

4.1.2. Caracterización del agua residual de mina

Para el estudio se han tomado muestras de agua residual de mina que está integrado por los efluentes de los drenajes de agua de los pasivos ambientales de relaves de la explotación de cobre del centro minero Limón Verde (hasta 1965 – sin cierre de mina), cuyo punto de muestreo (M-1) se ubica en el ex centro minero Limón Verde, Distrito de Santa Lucia, Provincia de Lampa, Departamento de Puno; las características físico químico del agua residual minero metalúrgico, se exponen en la tabla 12.

Tabla 21. Características físico-químico de Aguas de Drenaje de Pasivos Ambientales de Mina - Río Limón Verde, punto de muestreo (M-1)

Parámetros	Unidad de Medida	L.M.P. D.S. 031 – 2010 SA.	Valores Obtenidos
Turbidez	NTU	5	72.00
Potencial de Hidrogeno	pH	6.5 – 8.5	6.50
Conductividad eléctrica	uS/cm	<1500	1516
Solidos Totales	mg/L	1 000	76.00
Disueltos			
Temperatura	°C	10 -20	14.00
Arsénico	mg/L	0.01	0.36
Cobre	mg/L	2	0.40
Densidad	g/mL	1.05	1.065

Fuente: Laboratorio Control de Calidad, Facultad de Ingeniería Química. UNA-Puno

4.1.3. Acondicionamiento de la zeolita natural

El objetivo del acondicionamiento de la zeolita natural se realiza para su modificación química en su estructura molecular de la zeolita natural. La zeolita natural acondicionado y modificado químicamente, posteriormente se utilizó como adsorbente de metales pesados de soluciones acuosas y de aguas residuales minero metalúrgico.

Para el acondicionamiento de la zeolita natural, esta se pulverizo a malla 60, seguidamente se procedió a lavar con agua destilada desionizada con el objetivo de eliminar impurezas y polvos, posteriormente se somete a sequedad temperatura ambiente, seguidamente se acondiciona con cloruro de sodio (NaCl) 2M en la proporción 1 volumen zeolita / 2 volúmenes de NaCl, durante 72 horas, cambiando la solución de NaCl, cada 8 horas por 24 horas y someter a sequedad natural hasta peso constante y así obtener la

zeolita acondicionada (Zac) con estructura química molecular modificada de alta capacidad de adsorción. (Pavón, et al., 2000).

4.1.4. Evaluación de variables influentes para adsorción de cobre Cu (ii) y arsénico As (v) por la zeolita natural acondicionada (zac)

4.1.4.1. Efecto de la cantidad de adsorbente

Los resultados de la evaluación de la adsorción del cobre Cu (II) y arsénico As (V) por la zeolita natural acondicionada (Zac), se muestran en la tabla 22, figura 4 para remoción de cobre (II) y tabla 23, figura 4 para remoción de arsénico As (V); el proceso experimental se realizó en muestras de soluciones acuosas para una concentración inicial de cobre (Co) de 0.38 mg/L, y para arsénico As (Co) de 0.326 mg/L, los que se evaluaron para diferentes cantidades del adsorbente zeolita (Zac) con el objetivo de determinar la cantidad óptima del adsorbente para una absorción máxima (%A). Las pruebas se realizaron en muestras de solución acuosa con un volumen de 100 mL, por un tiempo de contacto de 40 minutos a pH 7.5, de antecedentes (Tapia, Callata, R. 2017).

Tabla 22. Cantidad Óptima de Adsorbente Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II)

Muestra	W(g)	t(min)	Co(mg/L)	Cf(mg/L)	q(mg/g)	%A
1	0.25	40	0.380	0.18	0.080	52.63
2	0.5	40	0.380	0.13	0.050	65.79
3	1.0	40	0.380	0.11	0.027	71.05
4	1.2	40	0.380	0.1	0.024	73.68
5	1.5	40	0.380	0.09	0.019	76.32
6	2.0	40	0.380	0.08	0.015	78.95
7	2.5	40	0.380	0.11	0.010	71.05
8	3.0	40	0.380	0.12	0.008	68.42

En la tabla 22, figura 4 (Certificado de Análisis Ver Anexo 1) se observa que la absorción máxima de cobre corresponde al 78.95 (%A), de la interacción con los iones metálicos y grupos funcionales que recae para la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac), en la evaluación se tiene que la capacidad de adsorción para el cobre es de ($q = 0.015$ mg/g), lo que se manifiesta que 0.015 mg de cobre es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac).

Tabla 23. Cantidad Óptima de Adsorbente Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V)

Muestra	W(g)	T (min)	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q(m/g)	% A
1	0.25	40	0.326	0.213	0.045	34.66
2	0.50	40	0.326	0.220	0.021	32.52
3	1.00	40	0.326	0.214	0.011	34.36
4	1.20	40	0.326	0.185	0.012	43.25
5	1.50	40	0.326	0.190	0.009	41.72
6	2.00	40	0.326	0.178	0.007	45.40
7	2.50	40	0.326	0.190	0.005	41.72
8	3.00	40	0.326	0.196	0.004	39.88
LMP	-----	40	0.326	0.010	-----	96.93

En la tabla 23, figura 4 (Certificado de Análisis Ver Anexo 1) se observa que la absorción máxima del arsénico corresponde al 45.40 (%A), de la interacción con los iones metálicos y grupos funcionales que recae para la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac). En la evaluación se tiene que la capacidad de adsorción de arsénico es de ($q = 0.007$ mg/g), lo que se manifiesta que 0.007 mg de arsénico es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac). Así mismo se tiene que el límite máximo permisible (LMP) DS. 004-2017 MINAN, para el arsénico es de 0.01 mg/L que equivale

al 96.93% de Adsorción (%A), interpretándose que es necesario acondicionar las demás variables de tiempo de contacto y pH a condiciones óptimas, para sobre pasar el LMP del arsénico.

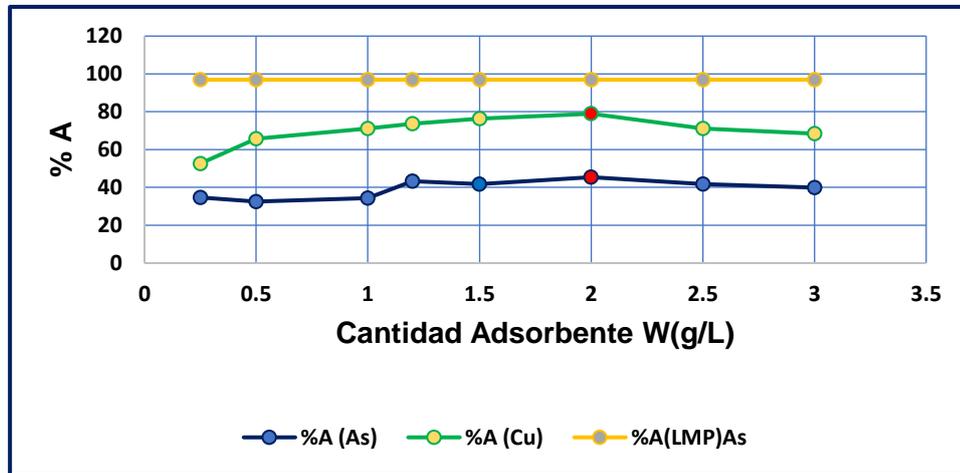


Figura 5 Efecto de la Cantidad de Adsorbente Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)

La cantidad óptima del adsorbente, para la adsorción específica del arsénico As (V), estas pueden ser comparadas con otros tipos de adsorbentes en trabajos similares de investigación, tal como se muestra en la tabla 24.

Tabla 24. Cantidad Óptima de Adsorbente para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas

Adsorbente	Cantidad W (g/L)	%A	Autores
Zeolita	5.5	98.41	Flérida, Mejía, Z (2009)
Dióxido de titanio	1.0	93.18	Pérez, R. Juan. (2012)
Goethita	1.0	97.72	

4.1.4.2. Efecto del Tiempo de Contacto para Adsorción

Los resultados de la evaluación del tiempo óptimo de adsorción del cobre Cu (II) y arsénico As (V) por la zeolita natural acondicionada (Zac), se muestran en la tabla 25, figura 5 para remoción de cobre (II) y tabla 26, figura 5 para remoción de arsénico As (V). El proceso experimental se realizó en muestras de soluciones acuosas para una concentración inicial de cobre (Co) de 0.38 mg/L, y cada prueba se trató con la cantidad óptima de 2 gramos de adsorbente zeolita (Zac) y el arsénico As, se evaluó con la concentración inicial (Co) de 0.326 mg/L, utilizando la cantidad óptima de 2 gramos del adsorbente zeolita acondicionada (Zac), estas evaluaciones se realizaron con el objetivo de determinar el tiempo óptimo de contacto para una absorción máxima (%A). Las pruebas se realizaron en muestras de solución acuosa con un volumen de 100 mL, a pH 7.5, de antecedentes (Tapia, Callata, R. 2017).

Tabla 25. Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II)

Muestra	w (g/L)	t	Co(mg/L)	Cf(mg/L)	q(mg/g)	%A(Cu)
1	2	10	0.38	0.21	0.0085	44.74
2	2	20	0.38	0.12	0.013	68.42
3	2	30	0.38	0.1	0.014	73.68
4	2	40	0.38	0.13	0.0125	65.79
5	2	50	0.38	0.2	0.009	47.37
6	2	60	0.38	0.23	0.0075	39.47
7	2	70	0.38	0.21	0.0085	44.74
8	2	80	0.38	0.24	0.007	36.84

En la tabla 25, figura 5 (Certificado de Análisis Ver Anexo 2) se observa que la absorción máxima de cobre corresponde al 73.68 (%A) para un tiempo de contacto de adsorción por 30 minutos, de la interacción con los iones metálicos y grupos funcionales que recae a la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac). En la evaluación se tiene que la capacidad de adsorción para el cobre es de ($q = 0.014$ mg/g), lo que nos indica que 0.014 mg de cobre es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) en el tiempo de 30 minutos.

Tabla 26. Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V)

Muestra	w (g/L)	t (min)	Co(mg/L)	Cf(mg/L)	q(mg/g)	%A(As)
1	2	10	0.326	0.103	0.0112	68.40
2	2	20	0.326	0.096	0.0115	70.55
3	2	30	0.326	0.09	0.0118	72.39
4	2	40	0.326	0.083	0.0122	74.54
5	2	50	0.326	0.082	0.0122	74.85
6	2	60	0.326	0.083	0.0122	74.54
7	2	70	0.326	0.08	0.0123	75.46
8	2	80	0.326	0.081	0.0123	75.15
LMP	2	---	0.326	0.01	-----	96.93

En la tabla 26, figura 5 (Certificado de Análisis Ver Anexo 2) se observa que la absorción máxima del arsénico corresponde al 75.46 (%A), de la interacción con los iones metálicos y grupos funcionales que recae para la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac) para un tiempo de contacto de 70 minutos. En la evaluación se tiene que la capacidad de adsorción de arsénico es de ($q = 0.0123$ mg/g), lo que se manifiesta

que 0.0123 mg de arsénico es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) para el tiempo de contacto de 70 minutos. Así mismo se tiene que el límite máximo permisible (LMP) DS. 004-2017 MINAN, para el arsénico es de 0.01 mg/L que equivale al 96.93% de Adsorción (%A), interpretándose que es necesario acondicionar las demás variables de pH a condiciones óptimas, para sobre pasar el LMP del arsénico.

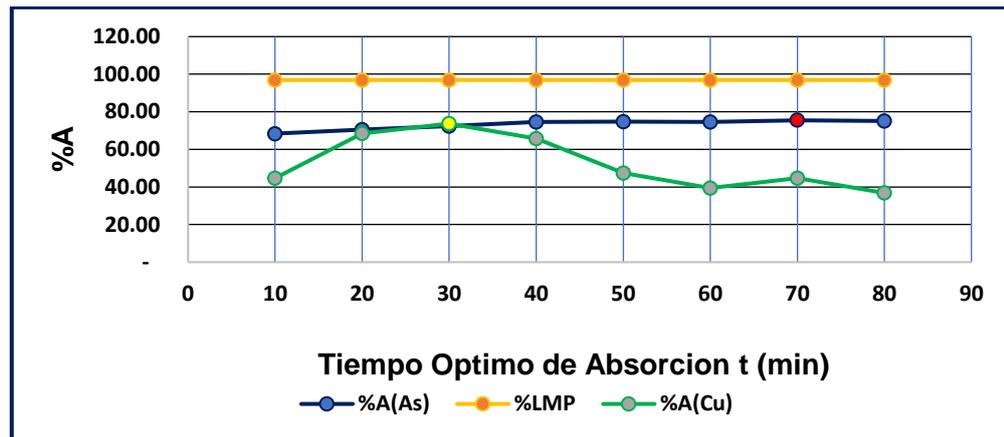


Figura 6 Efecto del Tiempo Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)

El tiempo óptimo para la adsorción específica del arsénico As (V) por el adsorbente de la zeolita acondicionada (Zac), estas pueden ser comparados con otros tipos de adsorbentes en trabajos similares de investigación, tal como se muestra en la tabla 27.

Tabla 27. Tiempo Optimo para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas

Adsorbente	Tiempo t (min)	q(m/g)	Autores
Zeolita	32.5	0.500	Flérida, Mejía, Z (2009)
Dióxido de titanio	90.0	0.205	Pérez, R. Juan. (2012)
Goethita	30.0	0.263	

4.1.4.3. Efecto del pH para Adsorción

Los resultados de la evaluación del pH óptimo de adsorción del cobre Cu (II) y arsénico As (V) por la zeolita natural acondicionada (Zac), se muestran en la tabla 28, figura 6 para remoción de cobre (II) y tabla 27, figura 5 para remoción de arsénico As (V). El proceso experimental se realizó en muestras de soluciones acuosas para una concentración inicial de cobre (Co) de 0.38 mg/L, y cada prueba se trató con la cantidad óptima de 2 gramos de adsorbente zeolita (Zac) y un tiempo de contacto por 30 minutos y para el arsénico As, se evaluó con la concentración inicial (Co) de 0.326 mg/L, para el cual se trabajó con la cantidad óptima de 2 gramos del adsorbente zeolita acondicionada (Zac) y un tiempo de contacto por 70 minutos; estas evaluaciones se realizaron con el objetivo de determinar el pH óptimo para una absorción máxima (%A). Las pruebas se realizaron en muestras de solución acuosa con un volumen de 100 mL, a diferentes valores de pH, para de esta elegir el pH óptimo de adsorción para el cobre Cu (II) y del arsénico As (V).

Tabla 28. pH Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II).

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A (Cu)
1	2	30	3.5	0.38	0.0074	0.0018	98.04
2	2	30	4.1	0.38	0.0069	0.0069	98.16
3	2	30	4.5	0.38	0.0049	0.0049	98.70
4	2	30	5.0	0.38	0.012	0.0107	96.84
5	2	30	5.5	0.38	0.001	0.0189	99.74
6	2	30	6.2	0.38	0.001	0.0189	99.74
7	2	30	6.5	0.38	0.001	0.0189	99.74
8	2	30	7.0	0.38	0.001	0.0189	99.74

En la tabla 28, figura 6 (Certificado de Análisis Ver Anexo 3) se observa que la absorción máxima de cobre corresponde al 99.74 (%A), para un pH de 5.5, de la interacción con los iones metálicos y grupos funcionales que recae a la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac) para un tiempo de contacto de 30 minutos para un pH 5.5. En la evaluación se tiene que la capacidad de adsorción para el cobre es de ($q= 0.0189$ mg/g), lo que indica que 0.0189 mg de cobre es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) en el tiempo de 30 minutos.

Tabla 29. pH Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico

As (V)

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A(As)
1	2	70	3.5	0.326	0.039	0.01435	88.04
2	2	70	4.1	0.326	0.042	0.0142	87.12
3	2	70	4.5	0.326	0.04	0.0143	87.73
4	2	70	5	0.326	0.042	0.0142	87.12
5	2	70	5.5	0.326	0.036	0.0145	88.96
6	2	70	6.2	0.326	0.032	0.0147	90.18
7	2	70	6.5	0.326	0.037	0.01445	88.65
8	2	70	7	0.326	0.038	0.0144	88.05
LMP		70		0.326	0.01	0.0158	96.93

En la tabla 29, figura 6 (Certificado de Análisis Ver Anexo 3) se observa que la absorción máxima del arsénico corresponde al 90.18 (%A), para la cantidad de 2g/L del adsorbente, zeolita acondicionada (Zac), para un tiempo de contacto de 70 minutos a un pH de 6.2; con una capacidad de adsorción para el arsénico de ($q= 0.0147$ mg/g), este

valor indica, que 0.0147 mg de arsénico es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) a pH 6.2 óptimo. Así mismo se tiene que el límite máximo permisible (LMP) DS. 004-2017 MINAN, para el arsénico es de 0.01 mg/L que equivale al 96.93% de Adsorción (%A), interpretándose que con el acondicionamiento de las variables óptimas de cantidad de adsorbente, tiempo de contacto con el adsorbente y el control del pH a 6.2, se adsorberá como máximo un 90.18% de As (V), menor al 96.93% que es el LMP del arsénico, para tener agua exentos de arsénico y aptos para consumo y riego de vegetales de tallo largo.

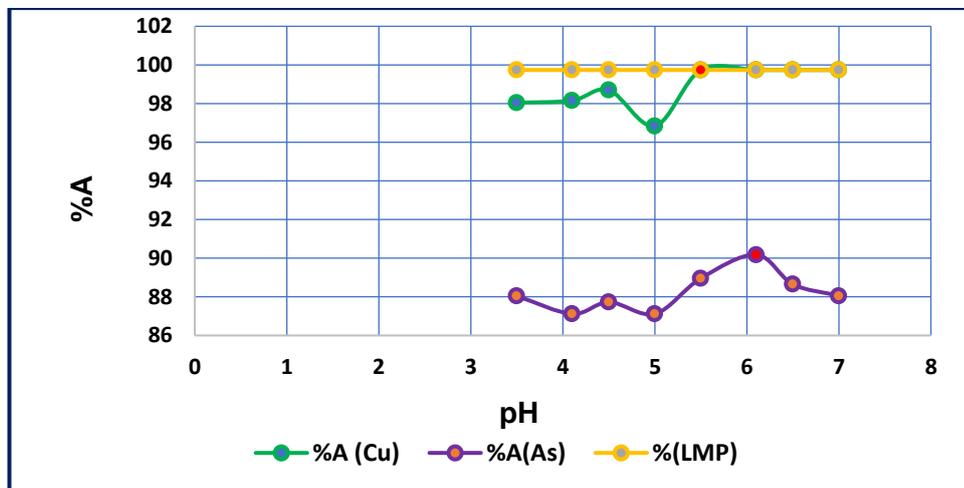


Figura 7 Efecto del pH Óptimo de Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico As (V)

El pH óptimo de 6.2 para la adsorción específica del arsénico As (V) por el adsorbente de la zeolita acondicionada (Zac); pueden ser comparados con otros tipos de adsorbentes en trabajos similares de investigación, tal como se muestra en la tabla 30.



Tabla 30. pH Óptimo para Adsorción de Arsénico (As) en Soluciones Acuosas

Adsorbente	pH	% A	Autores
Zeolita	7.00	98.41	Flérida, Mejía, Z. (2009)
Dióxido de titanio	7.00	93.18	Pérez, R. Juan. (2012)
Goethita	1.05	97.72	

4.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

4.2.1. Diseño experimental de adsorción de cobre cu (II) y arsénico as (V)

Los análisis del diseño experimental se realizaron empleando el Software STATIGRAPHICS Centurión XVII.

El diseño experimental es considerado en grupos de análisis unifactorial y de análisis trifactorial:

A.I. Diseño Experimental de Adsorción de Cobre CU (II), Análisis Unifactorial.**Tabla 31- A.I. 1. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Cobre CU (II)****- Cantidad Peso del Adsorbente (Zac)**

PESO (Cu)				
Agrupación	w(g)	% Δ	MUESTRA	t(min)
1	0.25	52.63	1	30
	0.5	65.79	2	30
2	1	71.05	3	30
	1.2	73.68	4	30
3	1.5	76.32	5	30
	2	78.95	6	30
4	2.5	71.05	7	30
	3	68.42	8	30

Tabla 32 – A.I. 2. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Cobre Cu (II) para Tiempo (minutos).

TIEMPO (Cu)			
Agrupación	t	% Δ	MUESTRA
1	10	44.74	1
	20	68.42	2
2	30	73.68	3
	40	65.79	4
3	50	47.37	5
	60	39.47	6
4	70	44.74	7
	80	36.84	8

Tabla 33 - A.I. 3. Diseño Experimental Unifactorial Adsorción de Cobre Cu (II)**para pH**

pH (Cu)					
Agrupación	pH	%Δ	MUESTRA	w(g)	t(min)
1	3.5	98.16	1	2	30
	4.0	99.74	2	2	30
2	4.5	99.74	3	2	30
	5.0	96.84	4	2	30
3	5.5	99.74	5	2	20
	6.0	99.74	6	2	20
4	6.5	99.74	7	2	20
	7.0	99.74	8	2	20

A.II. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Cobre CU (II) con Parámetros Óptimos**Tabla 34 - A.II. 1. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Cobre CU con Parámetros Óptimos**

FACTORES			VARIABLE RESPUESTA
w(g) Cuf	t(min) Cuf	PH (Cuf)	Remoción (Cuf)
2.00	30.00	4.10	98.16
2.00	30.00	6.20	99.74
1.50	30.00	4.00	99.74
1.50	30.00	5.50	96.84
2.00	20.00	3.50	99.74
2.00	20.00	5.50	99.74
1.50	20.00	3.50	99.74
1.50	20.00	5.50	99.74

B.I. Diseño Experimental de Adsorción de Arsénico As (V), Análisis Unifactorial.



Tabla 35 – B.I. 1. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Arsénico

(V) - Cantidad Peso del Adsorbente (Zac).

PESO (As)				
Agrupación	w(g)	%Δ	MUESTRA	t(min)
1	0.25	34.66	1	70
	0.5	32.52	2	70
2	1	34.36	3	70
	1.2	43.25	4	70
3	1.5	41.72	5	70
	2	45.40	6	70
4	2.5	41.72	7	70
	3	39.88	8	70

Tabla 36 - B.I. 2. Diseño Experimental Unifactorial para Adsorción de Arsénico

(V) - Cantidad Peso del Adsorbente (Zac).

TIEMPO (As)			
Agrupación	t	%Δ	MUESTRA
1	10	68.40	1
	20	70.55	2
2	30	72.39	3
	40	74.54	4
3	50	74.85	5
	60	74.54	6
4	70	75.46	7
	80	75.15	8

**Tabla 37 - B.I. 3. Diseño Experimental Unifactorial Adsorción de Arsénico As (V)
para pH.**

PH (As)					
Agrupacion	pH	%Δ	MUESTRA	w(g)	t(min)
1	3.5	88.04	1	2	70
	5.5	87.12	2	2	70
2	3.5	87.73	3	1.5	70
	5.5	87.12	4	1.5	70
3	3.5	88.96	5	2	80
	5.5	90.18	6	2	80
4	3.5	88.65	7	1.5	80
	5.5	90.49	8	1.5	80

**B. II. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Cobre CU (II) con
Parámetros Óptimos.**

**Tabla 38 B. II. 1. Diseño Experimental Trifactorial de Adsorción de Arsénico As
(V) con Parámetros Óptimos.**

FACTORES			VARIABLE RESPUESTA
w(g)Asf	t(min)Asf	PH(Asf)	Remosion (AsF)
2	70	3.5	88.04
2	70	5.5	87.12
1.5	70	3.5	87.73
1.5	70	5.5	87.12
2	80	3.5	88.96
2	80	5.5	90.18
1.5	80	3.5	88.65
1.5	80	5.5	90.49



4.2.2. Análisis del diseño experimental del efecto cantidad de adsorbente en la capacidad de adsorción.

A. Capacidad de adsorción de cobre Cu (II).

Tabla 39: ANOVA - Cantidad de Adsorbente (Peso) Zeolita (Zac) Para Adsorción de Cobre Cu (II)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	360.205	3	120.068	4.95	0.0781
Intra grupos	96.9682	4	24.242		
Total (Corr.)	457.173	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Cobre en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 4.9529, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la razón-F es mayor que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de Cobre entre un nivel de Peso y otro, con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 40: Pruebas de Múltiples Rangos para Adsorción de Cobre Cu (II) por**Cantidad de Adsorbente (Peso)****Método: 95.0 Porcentaje LSD**

Peso	Casos	Media	Grupos Homogéneos
1	2	59.21	X
4	2	69.735	XX
2	2	72.365	XX
3	2	7.635	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-13.155	13.6702
1 - 3	*	-18.425	13.6702
1 - 4 -		10.525	13.6702
2 - 3		-5.27	13.6702
2 - 4		2.63	13.6702
3 - 4		7.9	13.6702

*** indica una diferencia significativa.****El Stat Advisor**

Se ha colocado un asterisco junto al par (1- 3), indicando que este par muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas (grupo 2 y 4). No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente.

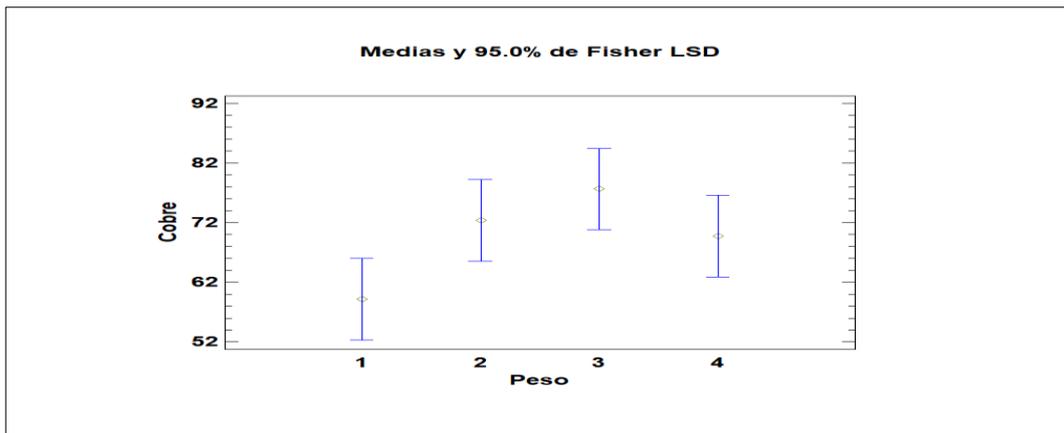


Figura 8 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para Remoción de cobre Cu (II) por Peso de Zeolita (Zac), se tiene que la probabilidad (P) cuyo valor es de - P (0.0781) es mayor a 0.05, nos da a entender que todos los pesos proporcionan el mismo efecto.

En el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia límite significativa) se observa que el peso del grupo 1 es diferente al peso del grupo 3 (muestra peso 6), sin embargo, se tiene que en el análisis de varianza resultado no ser significativo por lo tanto se considera que todos los pesos proporcionan el mismo efecto, tomando en preferencia el peso del grupo 3 (muestra peso 6) que es homogéneo, que tiene el valor de 2 g/L. De igual manera se contrasta los grupos de pesos en el gráfico LSD de Fisher.

B. capacidad de adsorción de arsénico As (V)

Tabla 41: ANOVA Cantidad de Adsorbente (Peso) de Zeolita (Zac) Para Adsorción de Arsénico As (V)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	106.394	3	35.4648	2.82	0.171
Intra grupos	50.2698	4	12.5675		
Total (Corr.)	156.664	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Arsénico en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 2.82195, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos.

Puesto que el valor de la probabilidad-P de la razón-F es mayor o igual que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de adsorción de Arsénico entre un nivel de Peso y otro, teniendo un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 42: Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Arsénico As (V) por Cantidad de Adsorbente (Peso).**Método: 95.0 Porcentaje LSD**

Peso	Casos	Media	Grupos Homogéneos
1	2	33.59	X
2	2	38.805	XX
4	2	40.8	XX
3	2	43.56	X



Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-5.215	9.8427
1 - 3	*	-9.97	9.8427
1 - 4		-7.21	9.8427
2 - 3		-4.755	9.8427
2 - 4		-1.995	9.8427
3 - 4		2.76	9.8427

* indica una diferencia significativa.

El Stat Advisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. Se ha colocado un asterisco junto al par 1-3, indicando que este par muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza.

En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos (grupo 2 y 4) según la alineación de las X's en columnas por lo que se asume que la muestra de cantidad 6 (2g/L) es el representante homogéneo. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

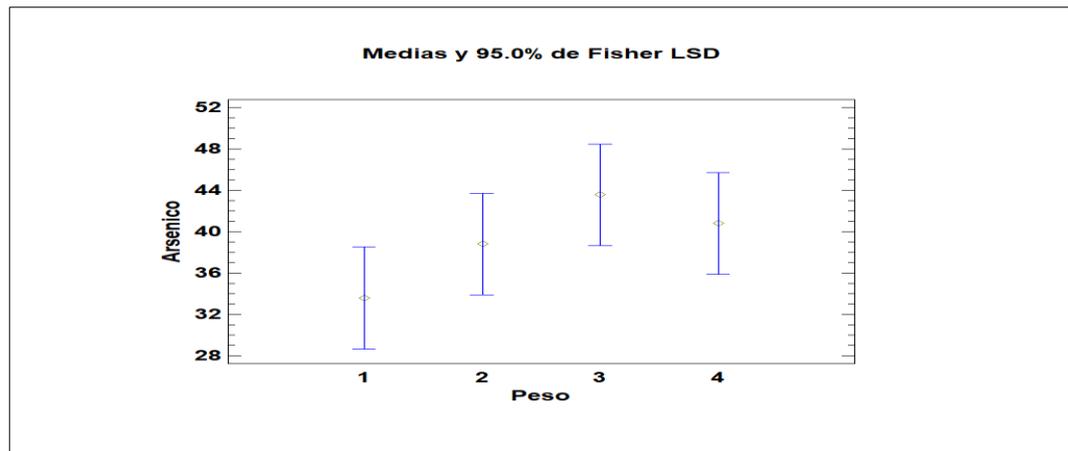


Figura 9 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para Remoción del arsénico As (V), por cantidad de la zeolita (Zac) en Peso, se tiene la probabilidad (P), el valor de - P (0.171) que es mayor a 0.05, resultado que nos explica que todos los pesos proporcionan el mismo efecto,

En el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia limite significativa) se observa que el peso 1 es diferente al peso 3 sin embargo dado que en el análisis de varianza resulto no ser significativo se considera que todos los pesos proporcionan el mismo efecto, tomándose en preferencia el peso del grupo 3 que es homogéneo (muestra peso 6); que tiene el valor de 2 g/L. De igual manera se contrasta los mencionados pesos en el grafico LSD de Fisher.

4.2.3. Análisis del diseño experimental del efecto tiempo de contacto con la capacidad de adsorción

A. Capacidad de adsorción de cobre Cu (II)

Tabla 43: ANOVA Para Remoción de Cobre Cu (II) por la Zeolita (Zac) y el

Tiempo de Contacto					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1066.39	3	355.462	3.80	0.1148
Intra grupos	373.907	4	93.4768		
Total (Corr.)	1440.29	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Remoción (Cu) en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos.

La razón-F, que en este caso es igual a 3.80268, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor de probabilidad -P de la razón -F es mayor o igual que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de Remoción de cobre Cu (II) y entre un nivel de Tiempo y otro; con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 44 Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de cobre Cu (II) por el

Tiempo de Contacto			
Método: 95.0 Porcentaje de LSD			
Tiempo	Casos	Media	Grupos
			Homogéneos
4	2	40.79	X
3	2	43.42	XX
1	2	56.58	XX
2	2	69.735	X



Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-13.155	26.8437
1 - 3		13.16	26.8437
1 - 4		15.79	26.8437
2 - 3		26.315	26.8437
2 - 4	*	28.945	26.8437
3 - 4		2.63	26.8437

* indica una diferencia significativa.

El Stat Advisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza.

En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's, siendo el grupo 2 el más homogéneo que corresponde a la muestra 3, para un tiempo de 30 minutos).

El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

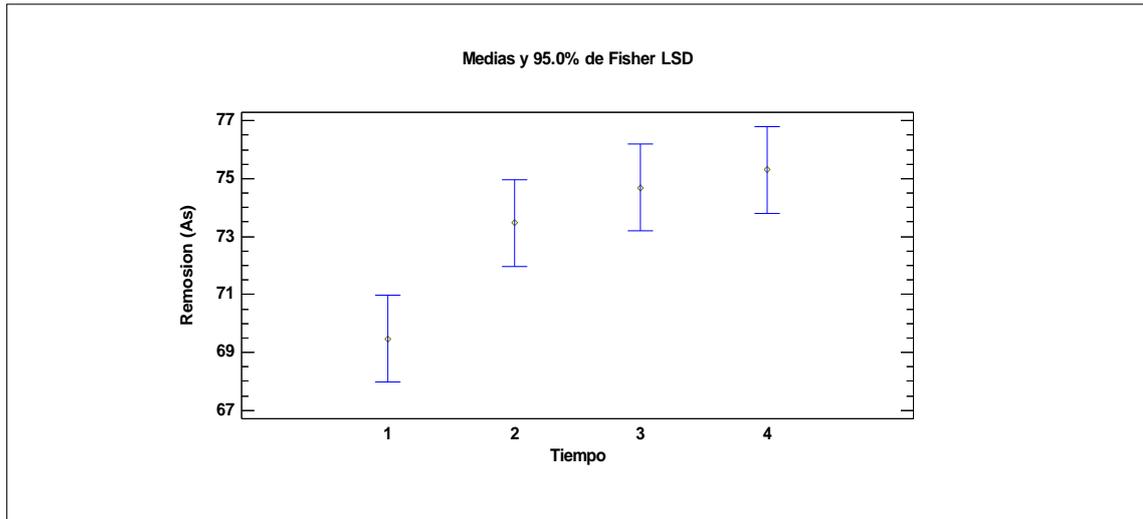


Figura 10 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para Remoción arsénico As (V) por el Tiempo de contacto da que el valor de Probabilidad - P (0.0191) es menor a 0.05, nos explica que al menos uno de los 4 tiempos proporciona un efecto diferente, en el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia límite significativa) se observa que el tiempo de la muestra 1 es diferente al resto, sin embargo los tiempos de las muestras 2, 3 y 4, tienen el mismo efecto, siendo la muestra 3 el más homogéneo que corresponde a un tiempo de 30 minutos de contacto para el proceso de adsorción del cobre Cu (II) por la zeolita (Zac). De igual manera se contrasta los mencionados tiempos en el gráfico LSD de Fisher.



B. Capacidad de adsorción de arsénico As (V).

Tabla 45: ANOVA Para Remoción de Arsénico As (V) por la Zeolita (Zac) y el

Tiempo de Contacto

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	41.214	3	13.738	11.65	0.0191
Intra grupos	4.7186	4	1.17965		
Total (Corr.)	45.9326	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Remoción de arsenico As (V) en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 11.6458, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos.

Puesto que el valor de la probabilidad-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de remoción (As) entre un nivel de tiempo a otro tiempo, con un nivel del 95.0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se selecciona en Pruebas de Múltiples Rangos, de la lista de Opciones Tabulares siendo el grupo 4 que corresponde a la muestra 7 para el tiempo de 70 minutos el más compacto.



Tabla 46: Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de (As) por Tiempo de Contacto

Método: 95.0 porcentaje LSD

Tiempo	Casos	Media	Grupos
			Homogéneos
1	2	69.475	X
2	2	73.465	X
3	2	74.695	X
4	2	75.305	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2	*	-3.99	3.01555
1 - 3	*	-5.22	3.01555
1 - 4	*	-5.83	3.01555
2 - 3		-1.23	3.01555
2 - 4		-1.84	3.01555
3 - 4		-0.61	3.01555

* indica una diferencia significativa.

El Stat Advisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida, muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias

estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's, siendo el grupo 4 el más homogéneo, que corresponde a la muestra 7, para un tiempo de contacto de 70 minutos. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

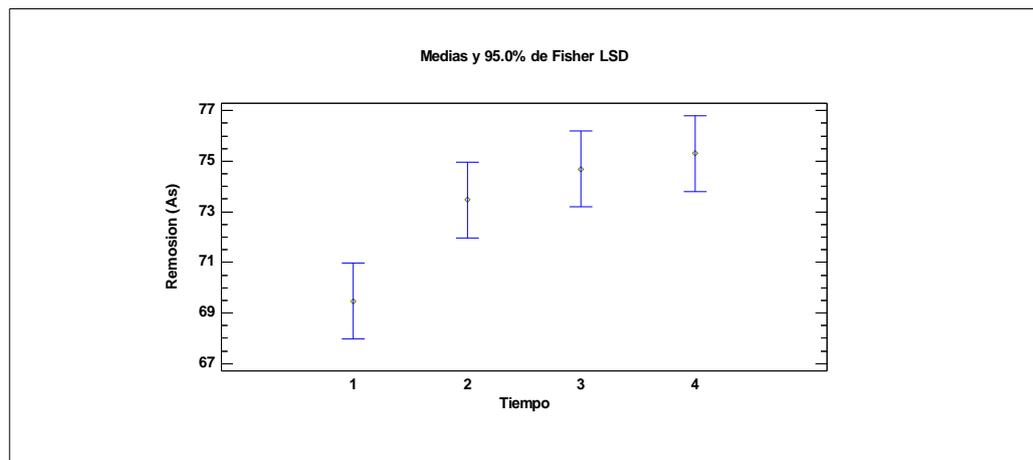


Figura 11 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para Remoción del arsénico As (V) por un Tiempo de contacto se tiene el valor de probabilidad- P de (0.0191) que es menor a 0.05, lo que nos explica que al menos uno de los 4 tiempos proporciona un efecto diferente. En el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia límite significativa) se observa que el tiempo del grupo 1 es diferente al resto, sin embargo, los tiempos de los grupos 2, 3 y 4, tienen el mismo efecto, siendo el grupo 4 que reporta el tiempo de adsorción de la muestra 7 para un tiempo de 70 minutos como el más compacto, debido al promedio de adsorción más homogéneo. De igual manera se contrasta los mencionados tiempos en el gráfico LSD de Fisher.

4.2.4. Análisis del diseño experimental del efecto ph en la capacidad de adsorción

A. Capacidad de adsorción de cobre Cu (II)

Tabla 47: ANOVA Para Remoción de Cobre Cu (II) por Zeolita (Zac)

Efecto del pH.					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2.79093	4	0.697733	0.37	0.8175
Intra grupos	5.60667	3	1.86889		
Total (Corr.)	8.3976	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Cobre en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 0.373341, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor de probabilidad-P de la razón-F es mayor que 0.05, por lo tanto, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de Cobre adsorbido entre un nivel de pH a otro y con mayor consistencia se tiene en la fuente 3 de Intra grupos o dentro de grupos, para la muestra 5 de adsorción que corresponde al pH 5.5, con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 48: Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Cobre Cu (II) por el Efecto pH

Método: 95.0 porcentaje LSD

pH	Casos	Media	Grupos Homogéneos
4.1	1	98.16	X
5.5	3	8.7733	X
4	1	99.74	X
6.2	1	99.74	X
3.5	2	99.74	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
3.5 - 4	0		5.32842
3.5 - 4.1	1.58		5.32842
3.5 - 5.5	0.966667		3.97157
3.5 - 6.2	0		5.32842
4 - 4.1		1.58	6.15273
4 - 5.5	0.966667		5.02369
4 - 6.2	0		6.15273
4.1 - 5.5	-0.613333		5.02369
4.1 - 6.2	-1.58		6.15273
5.5 - 6.2	-0.966667		5.02369

*** indica una diferencia significativa.**

El Stat Advisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95.0% de

confianza. En la parte superior de la página, se ha identificado un grupo homogéneo, según la alineación de las X's en columna. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's; teniéndose mayor consistencia en la muestra 5 para un efecto de pH de 5.5, tal como se muestra en el (LSD) de Fisher.

El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

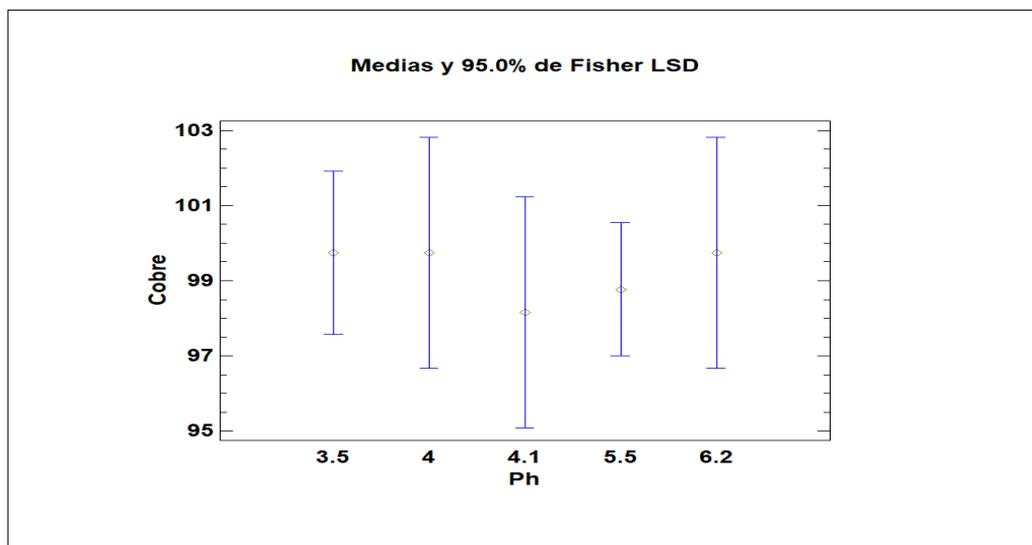


Figura 12 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para remoción de cobre Cu (II) por el efecto del pH, se tiene la probabilidad- P con un valor de (0.8175) que es mayor a 0.05; que nos explica que todos los niveles de pH proporcionan el mismo efecto,

En el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia límite significativa) se observa que en todos los niveles de pH proporcionan el mismo efecto, teniendo una mayor consistencia en el que se tiene el mayor número de casos que corresponde a 3 casos o grupos homogéneos que muestra una media de



98.7733, y corresponde a la muestra de adsorción 5 de pH 5.5; resultado que se manifiesta en la tabla del método del 95 por ciento de LSD, de igual manera se contrasta los mencionados pH en el gráfico de (LSD) de Fisher.

B. Capacidad de adsorción de arsénico As (V).

Tabla 49: ANOVA Para Remoción de Arsénico As (V) por Zeolita (Zac) y Efecto del pH.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.292612	1	0.292612	0.16	0.7074
Intra grupos	11.3268	6	1.8878		
Total (Corr.)	11.6194	7			

La tabla ANOVA descompone la varianza de Arsénico As (V), en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 0.155002, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que la probabilidad de valor-P de la razón-F es mayor o igual que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de Arsénico entre un nivel de pH con otros pH considerados en las pruebas, con un nivel del 95.0% de confianza.

**Tabla 50: Pruebas de Múltiple Rangos para Remoción de Arsénico As (V)
por el Efecto pH**

Método: 95.0 porcentaje LSD

pH	Casos	Media	Grupos Homogéneos
4.1 (1) 4	88.345		X
6.2 (2) 4	88.7275		X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-0.3825	2.37729

* indica una diferencia significativa.

El Stat Advisor

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se ha identificado un grupo homogéneo, según la alineación de las X's en columna. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's; teniéndose mayor consistencia en la muestra 6 para un efecto de pH de 6.2, tal como se muestra en el (LSD) de Fisher

El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

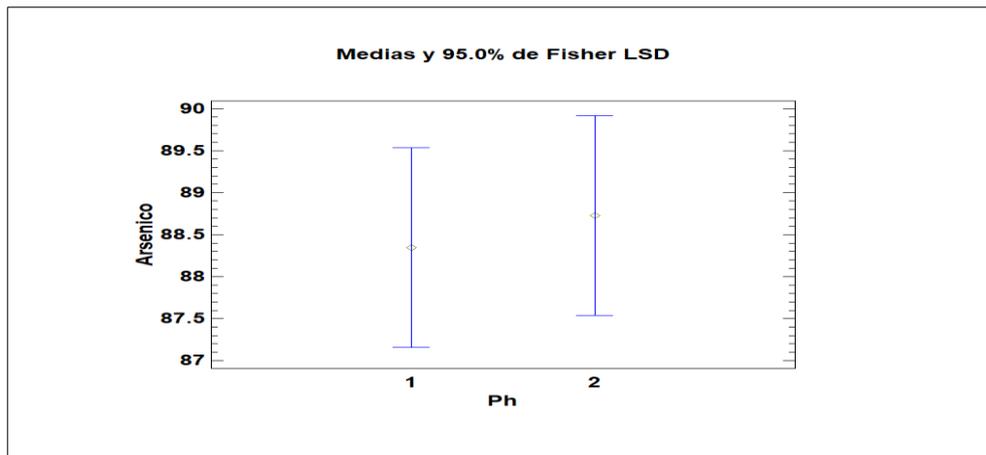


Figura 13 Medias y 95.0% de Fisher LSD

De la Tabla ANOVA para remoción de Arsénico As (V) por el efecto del pH, se tiene la probabilidad- P con un valor de (0.7084) que es mayor a 0.05, que nos explica que todos los niveles de pH proporcionan el mismo efecto.

En el cuadro de pruebas de comparaciones múltiples por el método LSD (Diferencia limite significativa) se observa que en todos los niveles de pH proporcionan el mismo efecto, teniéndose el mismo número de casos para ambos pH considerados o contrastes (1) y (2), considerándose una mayor consistencia el grupo homogéneo que muestra una mayor media de 88.7275, y corresponde a la muestra de adsorción 6 de pH 6.2; resultado que se manifiesta en la tabla del método del 95 por ciento de LSD, de igual manera se contrasta los mencionados pH en el gráfico de (LSD) de Fisher

4.2.5. Modelo experimental del análisis trifactorial para remoción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) por la zeolita (Zac)

Para el análisis trifactorial se toman las variables evaluadas de:

Variable respuesta 1: remoción de arsénico As

Variable respuesta 2: remoción de cobre Cu

Variable Independiente A: (W) gramos (g), (cantidad peso de la zeolita (Zac) adsorbente)



Variable Independiente B: (t) minutos (Tiempo de contacto para adsorción)

Variable Independiente C: pH (valoración de ion hidronio en medio ácido o básico)

Para las evaluaciones se ha aplicado el análisis por el modelo lineal aditivo cuya fórmula se ha citado en el capítulo (III) punto 3.5 de Diseño estadístico.

4.2.5.1. Modelo experimental del análisis trifactorial para remoción de cobre
Cu (II)

Tabla 51: Análisis de Varianza para Cobre Cu (II)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: w(g)	0.557222	1	0.557222	0.18	0.7440
B: Tiempo	2.68085	1	2.68085	0.87	0.5220
C: pH	0.205532	1	0.205532	0.07	0.8390
AB	0.0368599	1	0.0368599	0.01	0.9306
AC	2.2939	1	2.2939	0.74	0.5467
BC	0.205532	1	0.205532	0.07	0.8390
Error	3.07934	1	3.07934		
total					
Total	8.3976	7			
(corr)					

Del cuadro de análisis de varianza para el cobre Cu (II) se observa que ninguno de los factores independientes y las iteraciones es significativo. El modelo estadístico de análisis es expresado en la siguiente ecuación:

Ecuación (9)

$$\text{Remoción Cu} = 118.856 - 11.4407 \cdot Wg - 0.052868 \cdot \text{Tiempo} - 3.3312 \cdot \text{pH} + 0.05608 \cdot Wg \cdot \text{Tiempo} + 2.29313 \cdot Wg \cdot \text{pH} - 0.0340884 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{pH}$$

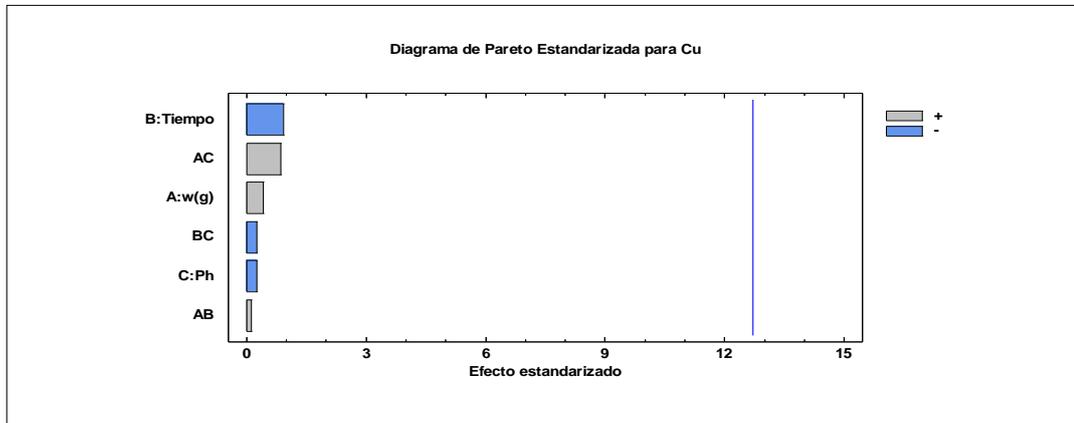


Figura 14 Diagrama de Pareto Estandarizada para el Cobre Cu (II)

De la figura 13 del diagrama Pareto, ninguno de los niveles de las variables intervinientes y sus iteraciones sobre pasan la línea vertical azul, lo cual da entender que ninguno de ellos es estadísticamente significativo. El objetivo fundamental de los diseños experimentales radica en determinar si existe una diferencia significativa entre los diferentes tratamientos del experimento en este caso da a entender que los variables y niveles tiene el mismo resultado.

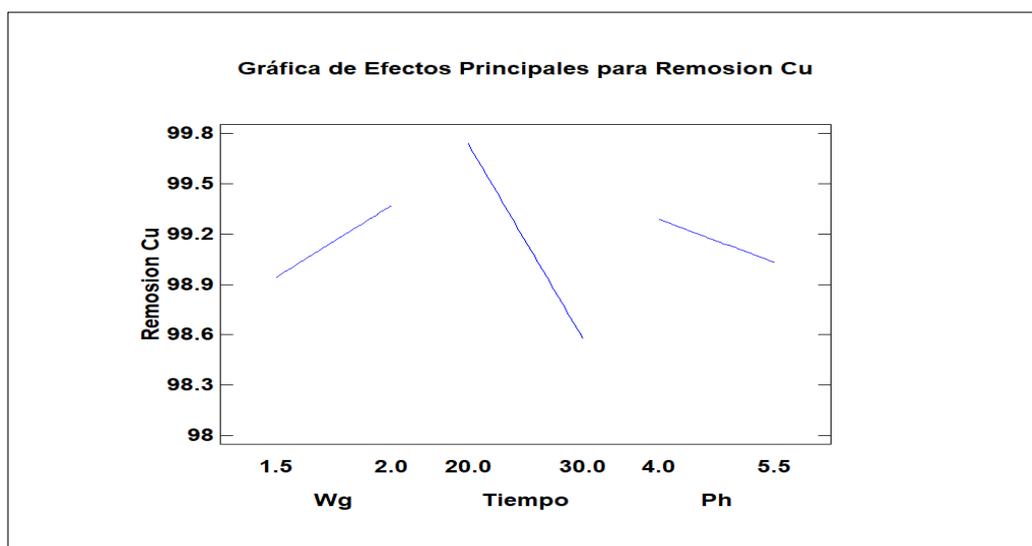


Figura 15 Gráfica de Efectos Principales par Remoción de Cobre Cu (II)

El gráfico anterior sobre los efectos principales para la remoción del cobre Cu (II), nos indica que se deben considerar los valores más extremos para determinar los niveles de cantidad de adsorbente zeolita (Zac) $W(g) = 2$, Tiempo $t = 30$ (min) y $pH = 5.5$

En los gráficos de superficie se tiene la evaluación para cada variable en la superficie de respuestas estimadas en:

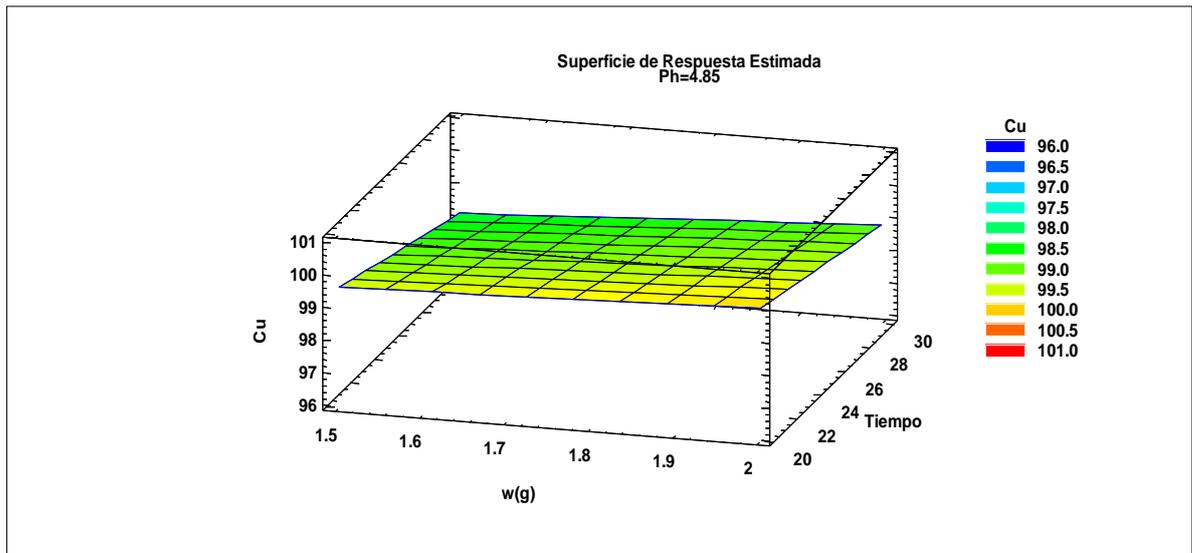


Figura 16 Superficie de Respuesta Estimada para pH

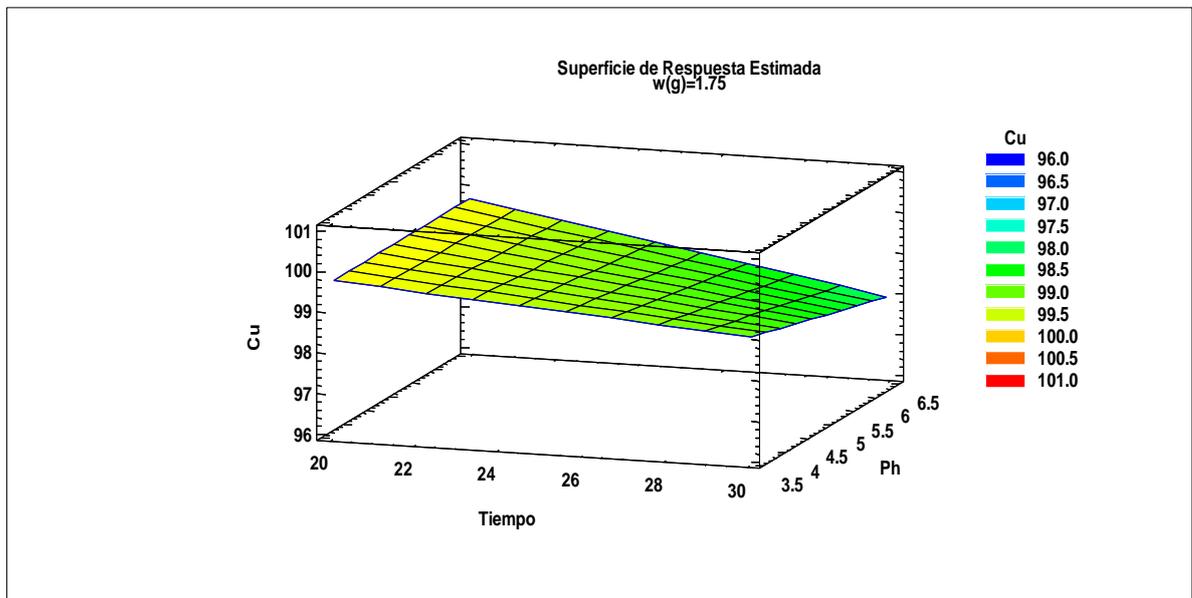


Figura 17 Superficie de Respuesta Estimada para Cantidad peso de Adsorbente Zeolita (Zac)

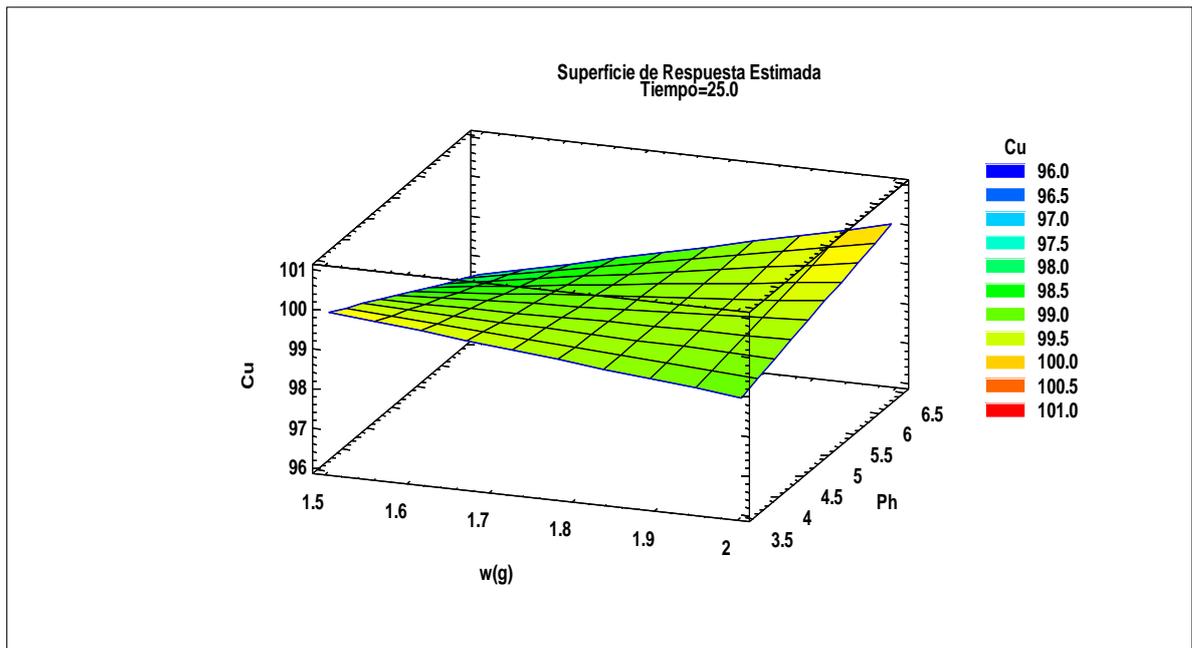


Figura 18 Superficie de Respuesta Estimada para Tiempo de Adsorción

Los gráficos de Superficie de respuestas estimadas en el los planos, carecen de tendencia por lo que las iteraciones no son significativas y se deben considerar como proximales para la remoción de cobre Cu (II) por adsorbente zeolita (Zac).

4.2.5.2. Modelo experimental del análisis trifactorial para remoción de arsénico As (V)

Tabla 52: Análisis de Varianza para Arsénico As (V)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: W(g)	0.0120125	1	0.0120125	1.00	0.5000
B: Tiempo	8.54911	1	8.54911	711.68	0.0239
C: pH	0.292613	1	0.292613	24.36	0.1273
AB	0.0120125	1	0.0120125	1.00	0.5000
AC	0.108112	1	0.108112	9.00	0.2048
BC	2.63351	1	2.63351	219.23	0.0429
Error total	0.0120125	1	0.0120125		
Total (corr.)	11.6194	7			



Del cuadro de análisis de varianza para el arsénico As (V) se observa que respecto al Peso W(g) y pH, no existen diferencias significativas sin embargo con respecto al tiempo si existe diferencia, lo cual explica que al menos un nivel de tiempo proporciona un efecto diferente al resto siendo 70 minutos el más proximal. En cuanto a las iteraciones solo existe diferencia significativa entre el tiempo y el nivel de pH.

El modelo estadístico de análisis es expresado en la siguiente ecuación:

Ecuación (10)

$$\text{Remoción As} = 102.896 + 4.5725*W(g) - 0.255375*\text{Tiempo} - 7.60125*\text{pH} - 0.031*W(g)*\text{Tiempo} - 0.465*W(g)*\text{pH} + 0.11475*\text{Tiempo}*\text{pH}$$

Para optimizar las respuestas de las variables de cantidad de adsorbente W (g), tiempo t (min) y pH se debe considerar un Valor óptimo de 90.4513 los son explicados en el siguiente cuadro:

Tabla 53: Valores Óptimos para Remoción para el arsénico As (V)

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
W(g)	1.5	2.0	1.5
Tiempo	70.0	80.0	80.0
pH	3.5	6.2	6.2

Si se desea llegar a una remisión de arsénico As (V) a un valor óptimo de 90.45 % considerar los valores de la columna Óptimo del cuadro anterior

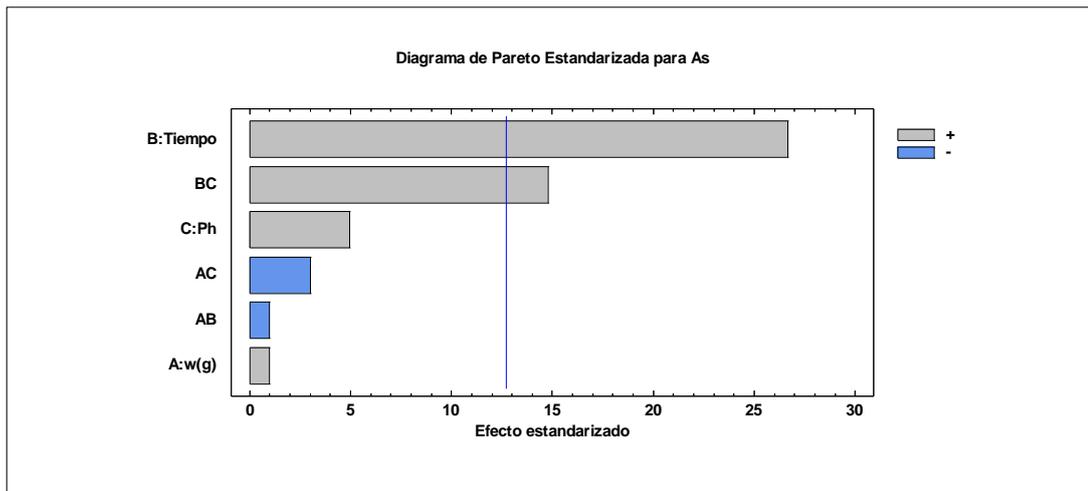


Figura 19 Diagrama de Pareto Estandarizada para Arsénico As (V)

Del Diagrama de Pareto Estandarizada para el arsénico As (V), se consideran que solo aquellos diagramas que sobrepasen la línea vertical azul son significativos, es decir que al menos uno de sus niveles proporciona un efecto distinto al resto, en este caso el diagrama tiempo y la interacción entre tiempo y pH proporcionan un efecto significativo.

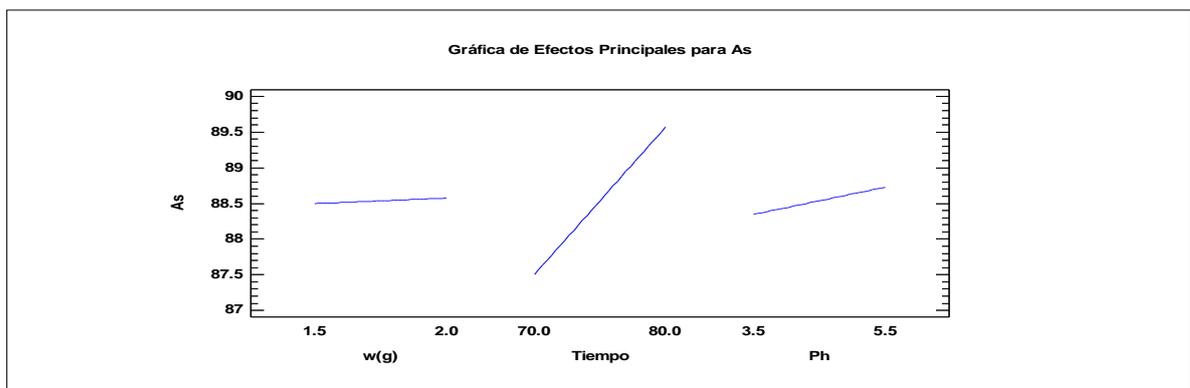


Figura 20 Gráfica de Efectos Principales para Arsénico As (V)

El gráfico anterior se observa que se deben considerar los valores más extremos para determinar los niveles de cantidad de adsorbente zeolita (Z_{ac}) $W = 2$ (g), $pH = 5.5$ y Tiempo $t = 80$ (min). Para la cantidad del adsorbente zeolita (Z_{ac}) W (g) y el pH, se tiene una línea casi horizontal debido a que en el análisis de varianza salieron como no significativos, sin embargo, el tiempo si es significativo ya posee una mayor tendencia para el tiempo de 70 a 80 minutos, sin embargo, no podemos afirmar haber encontrado el valor óptimo debido a que el gráfico no muestra una curvatura.

En los gráficos de superficie se tiene la evaluación para cada factor en la superficie de respuestas estimadas en:

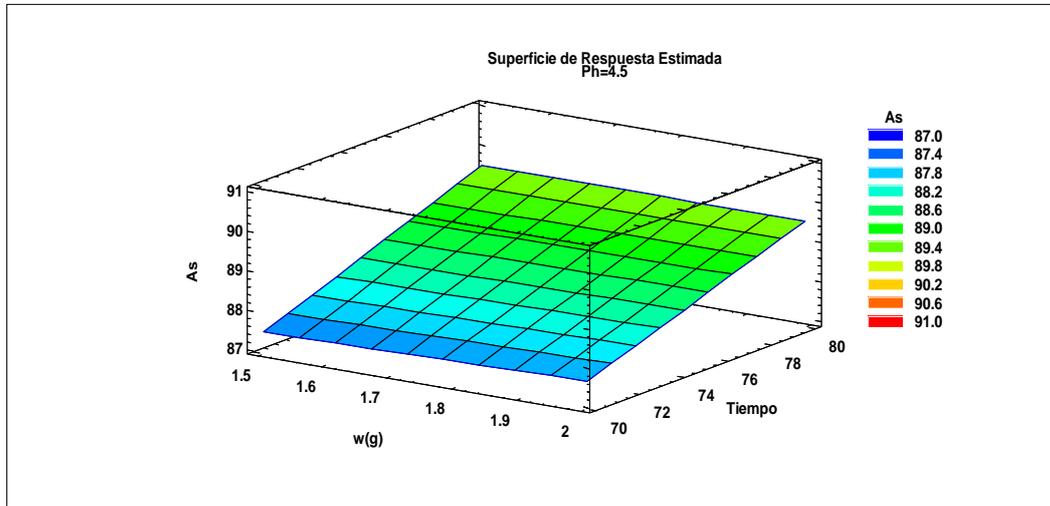


Figura 21 Superficie de Respuesta Estimada para pH

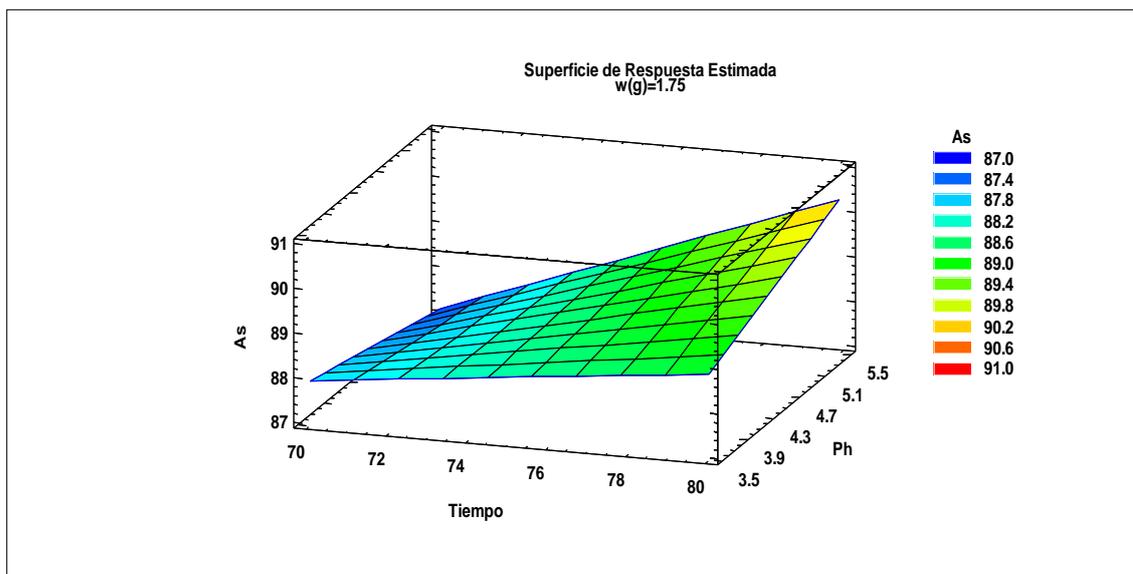


Figura 22 Superficie de Respuesta Estimada para Cantidad peso del adsorbente Zeolita (Zac)

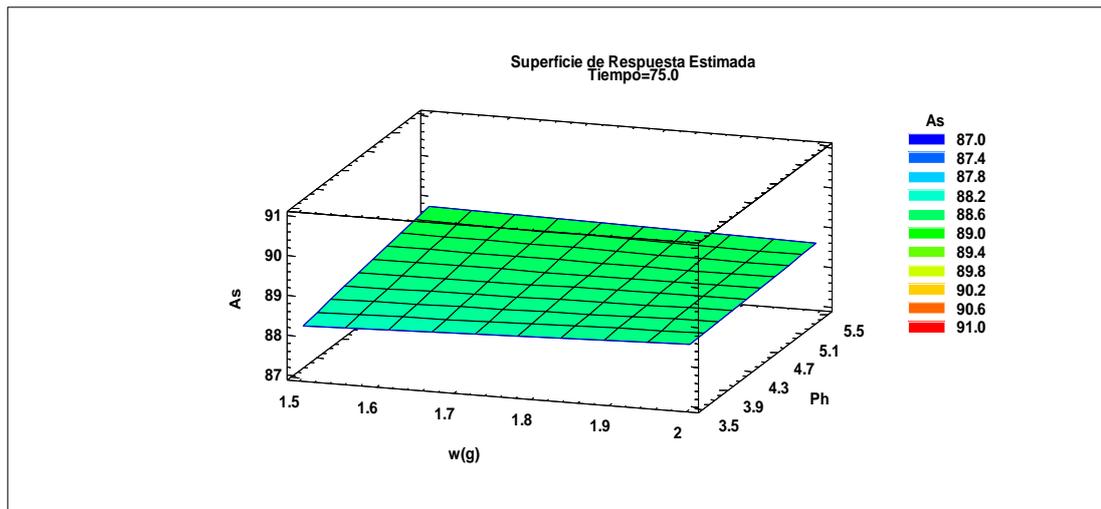


Figura 23 Superficie de Respuesta Estimada para Tiempo de Adsorción

De Los gráficos de superficie de respuesta de las iteraciones entre $W(g)$ con tiempo y $W(g)$ con pH se observa que la malla tiende a ser un plano sin tendencia, por lo tanto, esta iteración no es significativa.

Sin embargo, en la iteración del tiempo con el pH, se observa que el plano posee una tendencia significativa debido a que en el análisis de varianza es significativo.

4.2.6. Isoterma de mejor ajuste a un modelo de equilibrio de adsorción

Se determinó la isoterma de mejor ajuste a un modelo de equilibrio para la adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), de soluciones acuosas por el material adsorbente zeolita natural acondicionado (Zac) en proceso discontinuo batch; considerando los modelos de: Capacidad de adsorción en equilibrio de modelo lineal (q_e mg/g) vs (C_e mg/L); Capacidad de adsorción en equilibrio de Freundlich de modelo logarítmico ($\log q_e$) vs ($\log C_e$) y Capacidad de adsorción en equilibrio de Langmuir del modelo ($1/q_e$) vs ($1/C_e$). Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de adsorción citados. En la tabla 48 se reportan los resultados del proceso de adsorción batch a diferentes concentraciones de equilibrio.

Donde.

q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)



Ce: concentración final del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

Las pruebas de adsorción de la zeolita (Zac) para iones de Cobre Cu (II) y de Arsénico As (V) se desarrollaron para diferentes concentraciones, cuyas evaluaciones se muestran en la tabla 48 y 49 respectivamente.

**Tabla 54: Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Cobre Cu (II)
a Diferentes Concentraciones**

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A (Cu)
1	2	30	5.5	0.3	0.017	0.15	94.33
2	2	30	5.5	0.5	0.027	0.24	94.60
3	2	30	5.5	1.0	0.083	0.46	91.70
4	2	30	5.5	3.0	0.395	1.30	86.84
5	2	30	5.5	3.5	0.534	1.48	84.74
6	2	30	5.5	4.0	1.612	1.19	59.70
7	2	30	5.5	4.5	2.621	0.93	41.74
8	2	30	5.5	5.0	3.250	0.87	35.00

Tabla 55: Adsorción de la Zeolita (Zac) Para Remoción de Arsénico As (V) a Diferentes Concentraciones

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A(As)
1	2	70	6.2	0.25	0.02	0.10	90.04
2	2	70	6.2	0.40	0.04	0.20	90.12
3	2	70	6.2	0.80	0.08	0.36	90.00
4	2	70	6.2	1.00	0.12	0.44	88.00
5	2	70	6.2	1.50	0.27	0.62	82.30
6	2	70	6.2	2.00	0.69	0.66	65.18
7	2	70	6.2	2.50	1.35	0.58	45.65
8	2	70	6.2	3.00	2.15	0.43	28.05

De los resultados de la evaluación de la concentración en equilibrio de la adsorción de cobre Cu (II) y del arsénico As (V), aumenta al incrementar la concentración de cobre y de arsénico en la disolución.

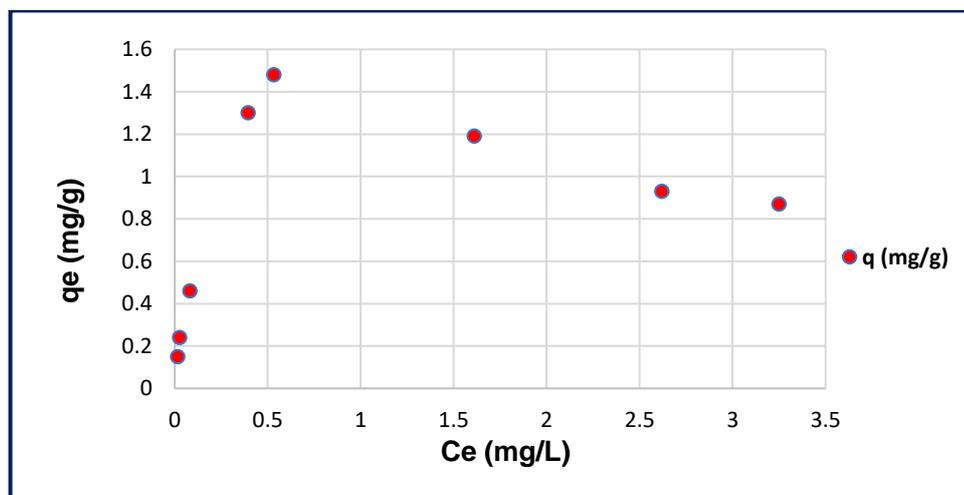


Figura 24 Isotherma de Adsorción para Cobre Cu (II)

Para la adsorción del Cobre Cu (II) y para el Arsénico As (V), en la figura 24 para iones cobre y en la figura 25 para iones de arsénico, en sus isotermas se nota de que la máxima adsorción es hasta la concentración en el equilibrio C_e de 0.534 mg/L para el cobre y la concentración en el equilibrio para el arsénico es C_e de 0.69 mg/L y posteriormente estas disminuyen debido a que la zeolita (Zac) en sus sitios activos se satura por los iones cobre Cu (II) y arsénico As (V), proceso que ocurre en medio ácido a pH 5.5 para el cobre y a pH 6.2 para el arsénico, valores similares de mecanismo de adsorción que es planteado por Volesky (2003).

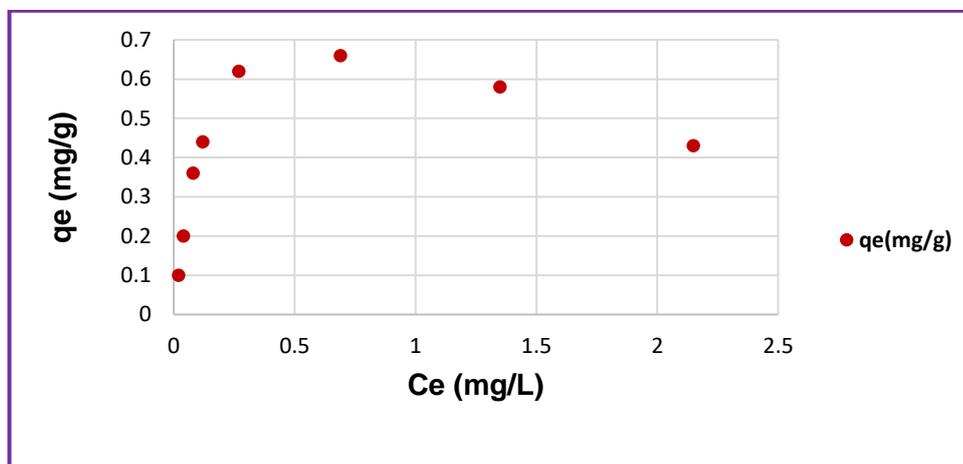


Figura 25 Isotherma de Adsorción para Arsénico As (V)

A. Isotermas de Ajuste a un Modelo Lineal.

La Isotherma de adsorción del modelo lineal para el cobre Cu (II), su ajuste lineal no presenta una buena correlación ($R^2 = 0.6791$) tal como se observa en la figura 26.

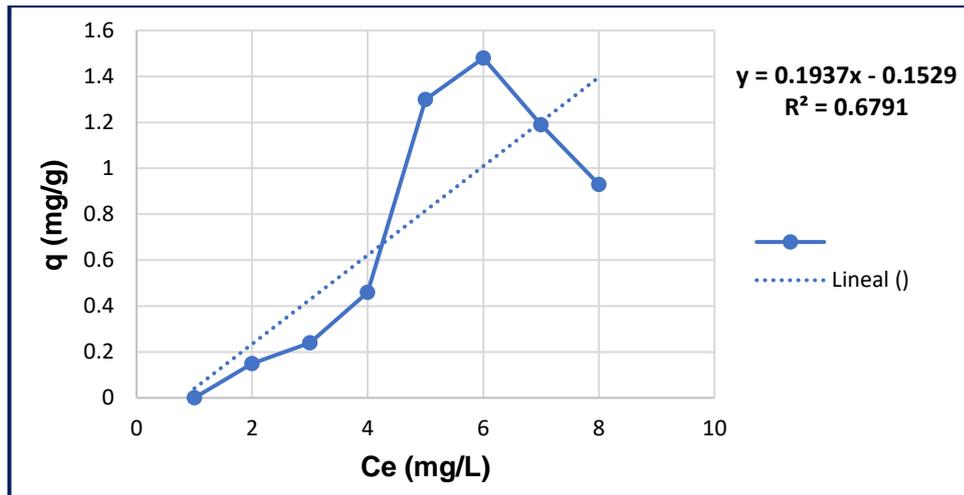


Figura 26 Isotherma de Ajuste Lineal de Adsorción para Cobre Cu (II)

La Isotherma de adsorción del modelo lineal para el arsénico As (V), su ajuste lineal no presenta una buena correlación ($R^2 = 0.1512$) tal como se observa en la figura 27.

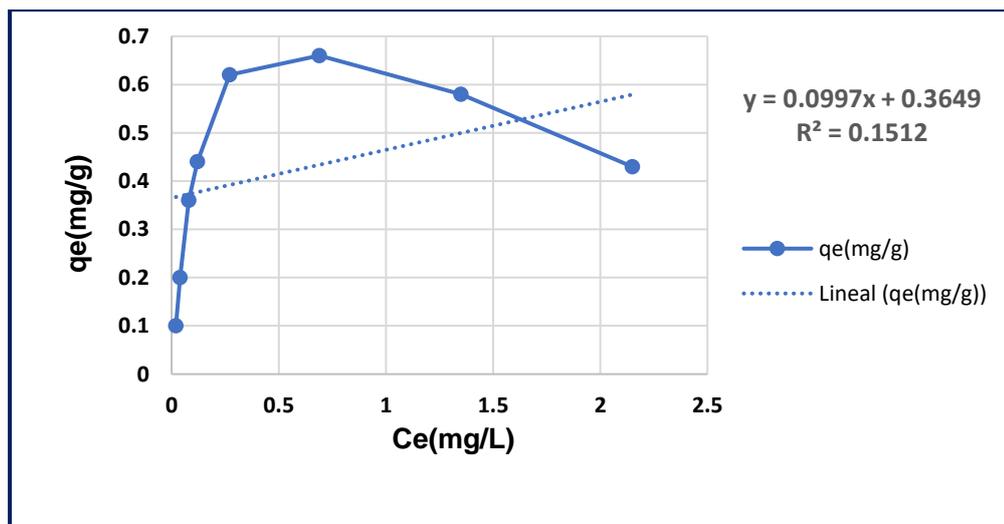


Figura 27 Isotherma de Ajuste Lineal de Adsorción para Arsénico As (V)

B. Isothermas de Ajuste al Modelo de Freundlich

La Isotherma de ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de cobre Cu (II), se visualiza en la figura 28, grafica que corresponde a los valores logarítmicos de $\text{Log}(C_e)$ vs $\text{Log}(q_e)$, que muestra una correlación ($R^2 = 0.7121$), comparativamente mejor al Isotherma de ajuste lineal; resultados que concuerdan con la afirmación de que a bajas concentraciones del ion metálico (sorbato) en la solución, el modelo de Freundlich tiene

un ajuste más correcto que el modelo de ajuste lineal debido a que no ocurre un fenómeno de saturación en la adsorción.(Davis, et al. 2003)

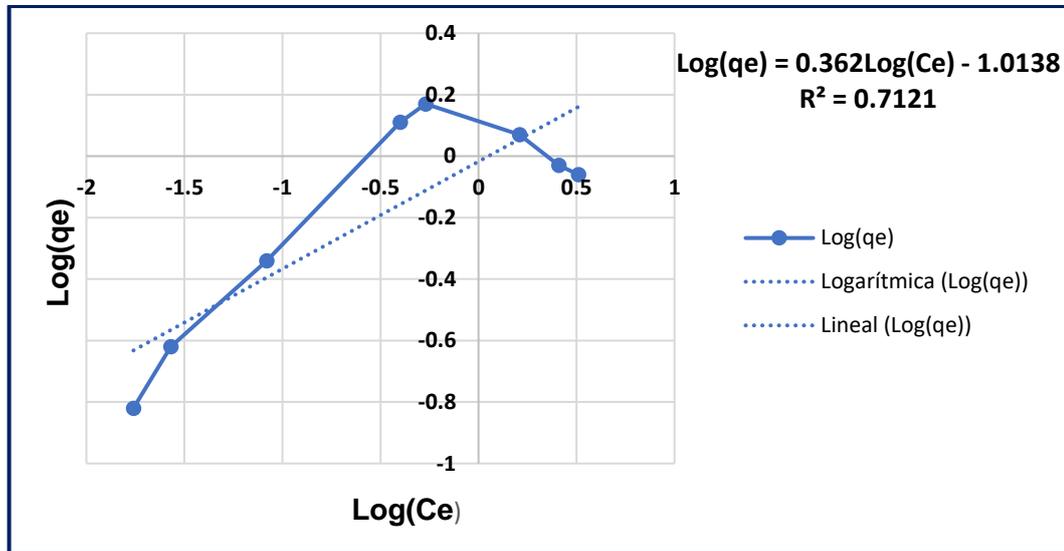


Figura 28 Isotermas de Ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de Cobre Cu (II)

La Isoterma de ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de arsénico As (V), se visualiza en la figura 29, grafica que corresponde a los valores logarítmicos de Log(Ce) vs Log(qe), con una correlación ($R^2 = 0.6239$), comparativamente mejor al Isoterma de ajuste lineal; resultados que concuerdan con la afirmación de que a bajas concentraciones del ion metálico (sorbato) en la solución, el modelo de Freundlich tiene un ajuste más correcto que el modelo de ajuste lineal, debido a que no ocurre un fenómeno de saturación en la adsorción.(Davis, et al. 2003)

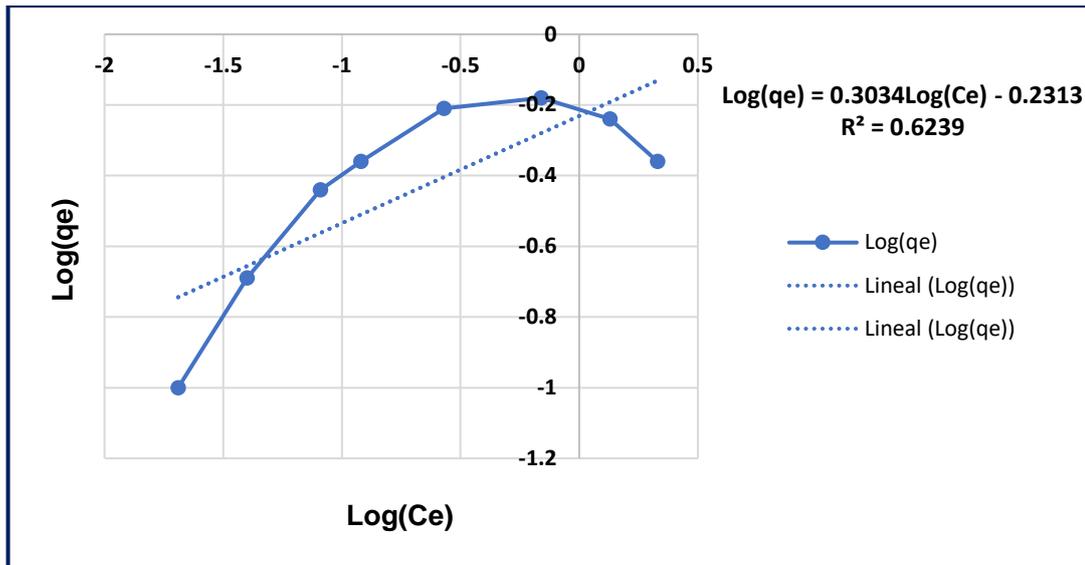


Figura 29 Isotermas de Ajuste al Modelo de Freundlich para adsorción de Arsénico As (V)

C. Isotermas de Ajuste al Modelo de Langmuir

Los datos experimentales de la evaluación del isoterma de ajuste al modelo de Langmuir para la adsorción del cobre Cu (II) se muestra en la figura 30, con un coeficiente de correlación de ($R^2 = 0.9862$) que indica, que el 98.62 % de probabilidad de adsorción del cobre Cu (II) es explicada por el modelo de Langmuir.

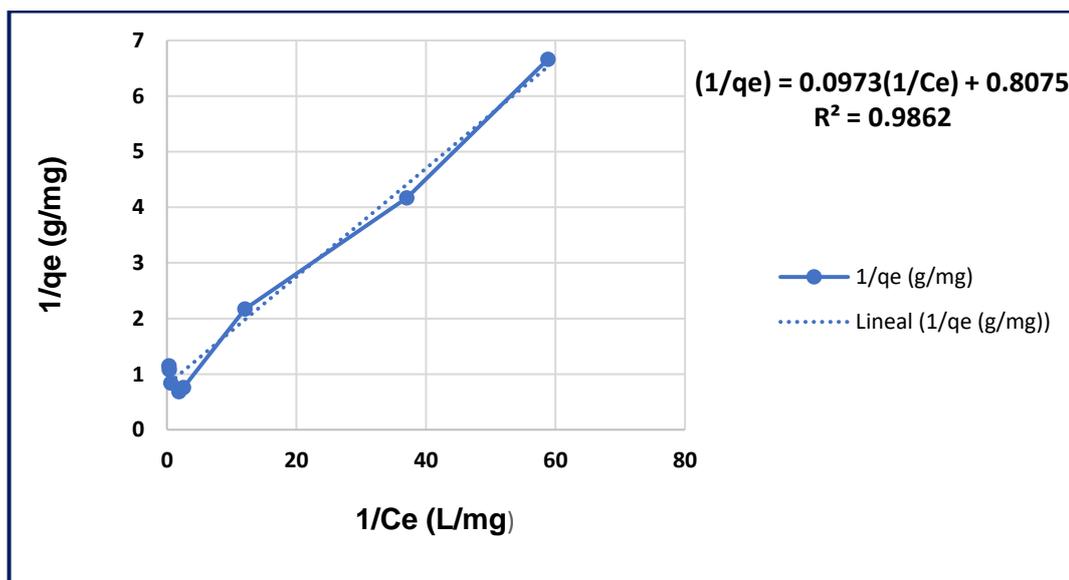


Figura 30 Isotermas de Ajuste al Modelo de Langmuir para adsorción de Cobre Cu (II)

La probabilidad de adsorción del cobre Cu (II) que es explicado por el modelo de Langmuir ($R^2 = 0.9862$) es mayor en comparación a los modelos lineales ($R^2 = 0.6791$) y de Freundlich ($R^2 = 0.7121$); por lo que se determina que:

El modelo de Langmuir es la Isoterma de Mejor ajuste al modelo de equilibrio de adsorción del Cobre Cu (II) expresada en la ecuación linealizada $(1/q_e) = 0.0973 (1/C_e) + 0.8075$ con Correlación $R^2 = 0.9862$.

Los datos experimentales de la evaluación del isoterma de ajuste al modelo de Langmuir para la adsorción del arsénico As (V) se muestra en la figura 31, con un coeficiente de correlación de ($R^2 = 0.9674$) que indica, que el 96.74 % de probabilidad de adsorción del arsénico As (V) es explica por el modelo de Langmuir.

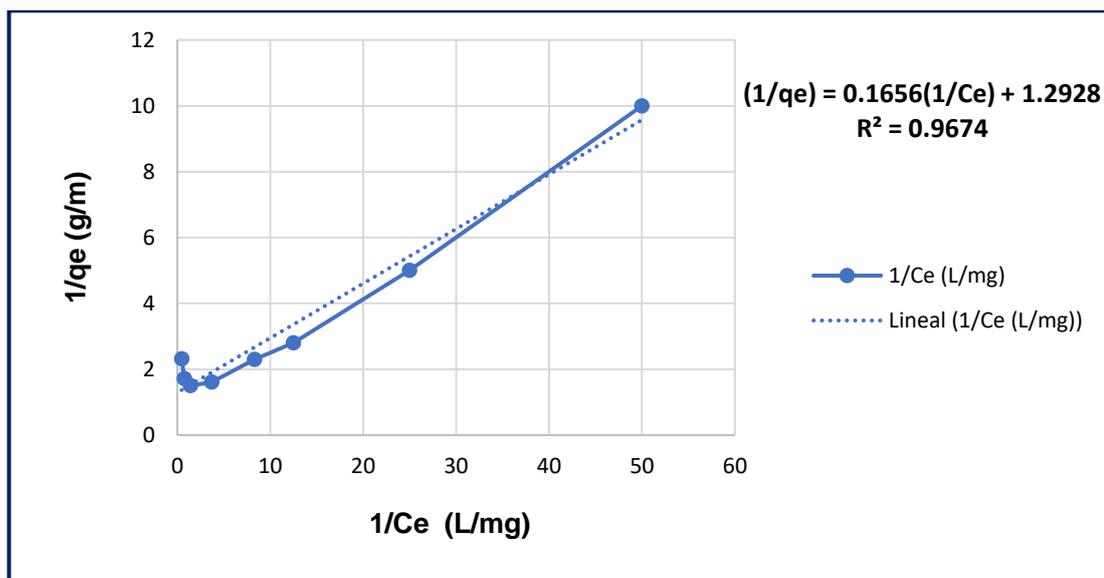


Figura 31 Isotermas de Ajuste al Modelo de Langmuir para adsorción de Arsénico As (V)

La probabilidad de adsorción del arsénico As (V) que es explicado por el modelo de Langmuir ($R^2 = 0.9674$) es mayor en comparación a los modelos lineales ($R^2 = 0.1512$) y de Freundlich ($R^2 = 0.6239$), por lo que se determina que:

El modelo de Langmuir es la Isoterma de Mejor ajuste al modelo de equilibrio de adsorción del Arsénico As (V), expresada en la ecuación linealizada de $(1/q_e) = 0.1656(1/C_e) + 1.2928$ con Correlación $R^2 = 0.9674$.

4.2.7. Evaluación de la adsorción de cobre Cu (II) y arsénico As (V) en aguas residuales minero metalurgico

La muestra del agua residual minero metalúrgico (M-1), se acopio en el ex - centro minero Limón Verde, Distrito de Santa Lucia, Provincia de Lampa, Departamento de Puno; la evaluación se realizó considerando los valores óptimos de los parámetros para la determinación de la capacidad de adsorción de cobre Cu (II) y de arsénico As (V), cuyos resultados que se exponen en la tabla 49 y 50 respectivamente. Ver certificación de Análisis de Cu (II) y As(V) Anexo A: Certificado de análisis de muestras.

Tabla 56: Remoción de Cobre Cu (II) de Agua Residual Minero Metalúrgico

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A (Cu)
M-1	2	30	5.5	2.841	0.018	0.141	99.36

La remoción de Cobre Cu (II) del agua residual minero metalúrgico fue del 99.36% con una capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) de 0.141 mg de cobre que es adsorbido, por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) y de acuerdo a las normas nacionales vigentes D.S. 031-2010. SA., y D.S. 004-2017. MINAM, el límite máximo permisibles LMP para el cobre (Cu) es de 2.0 mg/L; por lo tanto, el tratamiento de remoción del cobre realizado cumple con las normas nacionales.



Tabla 57: Remoción de Arsénico As (V) de Agua Residual Minero Metalúrgico

Muestra	w(g)	t(min)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	%A(As)
M-1	2	70	6.2	0.036	0.017	0.001	52.78

La remoción de Arsénico As (V) del agua residual minero metalúrgico fue del 52.78% con una capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) de 0.001 mg de arsénico, que es adsorbido por cada gramo de zeolita acondicionada (Zac) y de acuerdo a las normas nacionales vigentes D.S. 031-2010. SA., y D.S. 004-2017. MINAM, el límite máximo permisibles LMP para el arsénico (As) es de 0.01 mg/L; por lo tanto, el tratamiento de remoción del arsénico realizado cumple con las normas nacionales.



V. CONCLUSIONES

1. En la caracterización de la zeolita natural, se han determinado los componentes zeolíticos importantes de: silicato de potasio, sodio y aluminio ($K_{0.92}Na_{0.08}((AlSi_3)O_8)$) en un 8.36% y silicato de calcio y aluminio hidratado (Gismondina) $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ en un 1.08%; componentes que le caracteriza como Zeolita Natural Clinoptilolita. Los componentes de Aluminio y silicio de la zeolita natural identificada, son adsorbentes del cobre (II) y arsénico (V) de las soluciones acuosas y de las aguas residuales de drenaje de pasivos ambientales de mina del Río Limón Verde del centro minero Santa Barbara del Distrito Santa Lucia – Lampa - Puno.
2. Se acondiciono la zeolita natural para su modificación química molecular, con cloruro de sodio (NaCl) 2M, en proporción de 1 volumen de zeolita / 2 volúmenes de NaCl, por 72 horas, con cambio de la solución de NaCl, cada 8 horas y seguidamente someter a sequedad natural a la sombra, obteniéndose zeolita acondicionada (Zac), de 1.13 g/mL de densidad aparente con 7% de humedad. Para el proceso de adsorción batch, del cobre Cu (II); las variables óptimas obtenidas en soluciones acuosas fueron de: de 2g/L de adsorbente zeolita (Zac), con un tiempo de contacto para adsorción de 30 minutos, a un pH de 5.5. Para la adsorción de arsénico As (V) fueron de: cantidad de adsorbente zeolita (Zac) de 2g, con un tiempo de contacto de adsorción de 70 minutos a un pH de 6.2. Utilizando los valores óptimos, de cantidad de adsorbente zeolita (Zac), tiempo y pH; se realizó el tratamiento del agua residual minero metalúrgico, obteniéndose una remoción de 99.36% de Cobre y 52.78% para el Arsénico; concentraciones que son menores a los límites máximo permisibles (LMP) D.S. 031-2010. SA., y D.S. 004-2017. MINAM.



3. La isoterma de adsorción de mejor ajuste para el cobre Cu (II) fue el modelo de Langmuir expresada en la ecuación linealizada $(1/q_e) = 0.0973 (1/C_e) + 0.8075$ con Correlación de $R^2 = 0.9862$. El isoterma de adsorción de mejor ajuste para el Arsénico As (V) fue el modelo de Langmuir, expresada en la ecuación linealizada de $(1/q_e) = 0.1656(1/C_e) + 1.2928$ con Correlación de $R^2 = 0.9674$.



VI. RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar este sistema de tratamiento en aguas ácidas de mina para las poblaciones que cuenten con recursos económicos limitados, ya que el material adsorbente se encuentra de forma natural y aprovechar el uso del mismo dándole un valor agregado.
- Se recomienda usar una cantidad de 2 gramos de zeolita (Zac), en un tiempo de 30 minutos y a un pH 5.5 para realizar un tratamiento óptimo de agua ácida, así como en la presente investigación se logró una remoción del 99.36% de cobre y cumpliendo con los límites máximo permisibles (LMP) D.S. 031-2010. SA., y D.S. 004-2017. MINAM.
- Se recomienda tomar en cuenta y los diferentes tiempos de agitación y evaluar el efecto de otras variables dependiendo de las zonas; como por ejemplo los factores climáticos (temperatura, humedad, precipitación, etc).
- La Zeolita por sus propiedades físicas y químicas se recomienda hacer otros estudios de manera que este material sea utilizado en diversas formas como adsorbente natural.
- Se recomienda realizar remoción de otros metales pesados (mercurio, plomo y cadmio) utilizando la Zeolita natural como adsorbente y realizar la comparación del tratamiento óptimo entre ellos. Por ser relevante el control de la contaminación ambiental debido a la presencia de metales pesados.



VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) USA, 2004; Copper Toxicology Review. Atlanta, GA 30341 USA.

Aguilar, P., Arizaca, O., Huanqui, J., Miranda, N., & Titto, S. (2010). Estudio Integral de la contaminación en la Cuenca del Ramis, Afluente del Lago Titicaca Puno - Perú. Puno: Oficina de Investigación Universitaria UNA Puno.

Akril y Kodas (2005). Minería y Contaminación del Agua. Departamento de Minas y CEASA Universidad de la Serena, Chile.

Atkins, P. (1991). Fisicoquímica. 3ª edición Addison-Wesley Interamericana. México.

Atkinson, B.W. Bux, F. y Kasan, H.C. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water S.A.*, 24(2), 151-164

Babel, S. Kurniawan, T. Low, cost. (2003). Adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. No.97 p.219- 243.

Baquero, Juan Carlos. (2008). Conferencia El Cobre. revista de la sociedad española de mineralogía. *Macla* 10, 44-47.

Bernal, M.P. Clemente, R. Vazquez, S. y Walker, D. (2007). Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*, 16, 1-14.

Bodalo, A. Gomez, J. L. Gomez, E. Hidalgo, A.M. y Aleman, A. (2005). Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry, *Desalination* ,180 (1-3),277-284

Cañizares y Vilanueva, R.O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Rev. Latinoam. Microbiol*, 42, 131-143.



Calcina, L. (2007). Presencia de Metales Pesados en la Biota Acuática. (*orestias* sp y *Schoenoplectus tatora*) de la desembocadura del río Ramis-Lago Titicaca. Tesis de grado Facultad de Biología UNA-Puno.

Carranza, R. (2001). Medio Ambiente, Problemas y soluciones. Edit. Universidad Nacional del Callao. Lima Perú.

Cortés, M. (2007). Efecto de la Modificación de una Zeolita Natural en la porción de Cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral Univ. Autónoma del estado de México – Toluca.

Cruz, Holanda, I. Javier, Mayela, S. (2017). Remoción de plomo en agua a partir de material nanoestructurado, en nanotubos de carbono soportados en zeolita natural. Avances en Ciencias e Ingeniería, Vol. 8, núm. 2, 21-27, Abril-junio 2017.

Choi, H. Zhang, K. Dionysios, D. Oerther, D.B. y Sorial, G. (2005). Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, separation and purification technology, 45(1), 68-78

Chien, S. and Clayton, W. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 265-268.

Clarke, C. (1980). Zeolites: Take off for the Tuff Guys; Industrial Minerals, Feb. 21-32.

Clifont, R. A. (1987). Natural and synthetic zeolites, Washington: Bureau of Mines, Information Circular; 9140, 21-28.

Curi, Adilson. Granada, Wilmer, J. Hernani, Lima, M. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes mineros. Información Tecnológica- Vol, 17(6), 111-118.

Davis, T. Volesky, B. Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research, 37, 4311-433



- Díaz, N. Olguín, M. Solache, R. Alarcón, H. y Aguilar, A. (2005). Characterization and improvement of ion exchange capacities of mexican clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 51, 231-240.
- Echevarría, M., & Rodríguez, R. (2010). Remoción del Arsénico mediante Coagulación, Filtración y Sedimentación Comparación con tecnologías disponibles y análisis de una planta tipo. Argentina: Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe.
- Flérida, Mejía, Z. (2009). Adsorción de arsénico por zeolita. *Environmetalinternat natural* (25), 217- 227.
- Garcia, M., (2002). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Informe Interno, Dep. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España.
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. Editorial CECSA. México.
- Gravilescu, M. (2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering in Life Sciencies*, Volume 4 (3), 219-232
- Harte, J. Doyle, F, M. (1989). *Biotechnology in Minerals and metal processing*. Society of Mining Engineers Inc., Littleton Co, 209 pp.
- Hanson, A. (2000). Natural Zeolites Many Merits. Meagre Market. *Industrial Minerals*, 339, 40-53.
- Ho, Y. Mckay, G. Wase, D. and Foster, C. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorp. Sci. Technol.* 18:639-650.
- Jiménez, B. Torres, L. Aldana, J. Hurtado, C. (1995) “Adaptación de un empaque de origen volcánico para su empleo en el tratamiento de agua”, Instituto de Ingeniería, UNAM. México.



Kurniawan, T.A. Ghan, G.Y. Lo, W.H y Babel, S. (2006). Physico-chemical techniques for wastewater laden with heavy metals, *chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98

Lagergren, S. (2020). Citado en, Bil, K, Sven. *Vatenskapasad. Handl*:24

Leyva, R, R. Sánchez, C. M. Hernández, S. M. y Guerrero, C. R. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 17, 129-136.

Lopez, P. (2003). Análisis de Políticas Públicas – La Minería y su Pasivo Ambiental. Serie APP N° 24, Diciembre 2003. Chile.

Martinez, P.J. y Rus, E. (2004). Operaciones de separación en ingeniería química, métodos de cálculo, Edit, Prentice Hall, Madrid, España

Martín, Domínguez, A.; Rivera, Huerta, M.; Piña Soberanis, M.; & Pérez Castrejón, S. (2008). Incidencia del gradiente de velocidad en la eficiencia de la electrocoagulación para remover arsénico. *Asociación Interciencia*, 496-502.

- Matlock, M.M. Howerton, B.S. y Atwood, D.A. (2001). Irreversible precipitation of mercury and lead, *journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 73-82

AWWA. *Metodos standares* (1998). Examen de Aguas y Aguas Residuales. 20^{ava} Edición. US.

Miranda, L. y Medina, E. (2015). *Investigando en Ingeniería.*, Arequipa, Perú. Editorial UNSA.

Miranda, Zea, N. (2012). *Tecnología de aguas y Control de Calidad.* Puno, Perú., Editorial Centro papelero del Norte S.A.

Morin, L. & Dean, A. (1989). Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals: uptake by immobilized cells and application to the treatment



of liquid wastes. En: Mizrahi, A (ed) *Biological Waste Treatment*, Alan R. Liss, New York, pp. 150-201.

Montgomery, D.C. (2004). *Diseño y Análisis de experimentos*. Editorial Limusa S.A: Ed. 2da. México.

Pacco, M, Nelyda. (2012). *Biosorción del Plomo en Medio Acuoso Utilizando la Semilla del Tarwi (Lupunos mutabilis)*. Tesis Pregrado, para optar el título Profesional de Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería Química UNA. Puno.

Pagnanelli, Papini, M.P. Toro, L. Trifoni, M. y Veglio, F. (2000). Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomasa characterization and biosorption modeling; *Environmental Science & Technology*, 34, (13), 2773-2778.

Pavón, T. Campos, E. Olguín, T. (2000). Remoción de Níquel, Cadmio, Zinc del Agua, Utilizando Clinoptilolita Heulandita. *Ciencia Ergo Sum*, Noviembre, Vol.7, N° 3. Univ. Autónoma del Estado de México Toluca, México.

PELT, (2007). *Evaluaciones Ambientales, Aguas Residuales en la Cuenca del Río Ramis Puno*. Informe Técnico (I) junio 2007. Proyecto Especial Lago Titicaca – Perú.

PecoCorp S.A.; (2005). *Micro encapsulación Zeolítica. Fundamentos Técnicos Informe Técnico II-2005*.

Raven K.P., Jain A. y Loeppert R. H. (1998). “El arsenito y arseniato de adsorción en ferrihydrate: cinética, equilibrio y sobres de adsorción. *Environmental Ciencia y Tecnología*, Pág. 32, 344-349”.

Rivera, T. M., & Avila, M. M. (1998). *Extensión del Hidroarsenismo en zonas Rurales de México*. México: IMTA Mor. Mexico.

Rodier, J. (1981). *Manual de Disposición de Aguas Residuales*. IPES/OPS España.



Rodríguez, fuentes, G. Rodríguez, Iznaga, I. (2001). Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. 6ta Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales. Nápoles.

Rodríguez, Roberto y Echeverría, Milena. (2008). Reducción de Arsénico en agua. Uso de un método doméstico. Seminario AGUA.2008. Argentina. Universidad Tecnológica Nacional- U.T.N.

Rodríguez, Irene. (2013). Exceso de cobre en el organismo, Centro Médico de la Universidad de Rochester , Estados Unidos. Revista, Proceedings of The National Academy of Sciences (PNAS).

Romero, Rojas, Jairo, A. (2002) Tratamiento de aguas residuales. Colombia. Editorial, Escuela Colombiana de Ingeniería.

Sonune, A. y Ghate, R. (2004). Developments in wasterwater treatment methodos, desalination, 167(15), 55-63.

Sheppard, R. A. (1975). Zeolite in sedimentary rocks: Industrial Mineral and Rocks. AIME, 1257-1262.

Smedley, P. I. y Kinninbeurg, D.G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry. Vol. 17 pp 517-568.

Smith, A, H.; Arroyo, A, P.; Mazumder, D, N.; Kosnett, M. J. Hernadez, A, L.; Beeris, M. (2000). Arsenic-induced skin lesions among Atacameño people in Northern Chile despite good nutrition and centuries of exposure. Environ. Health. Persp. 108, 617-620.

Vaca, M.; López, R.; Gehr, R. Jiménez, B. y Álvarez, P. (2001). Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. Water Res, 35, 373-378.



Vaca, Mier, M. Magdaleno Ch. Sosa, Carrera, M. (1996). Tratamiento terciario de aguas residuales por filtración e intercambio iónico. Universidad autónoma Metropolitana Azcapotzalco. XXI Congreso ANIAC, 1996.

Tapia, Callata, Lidia, Rut. (2017). Evaluación de Arsénico con Chacko (hidralgirita) en aguas subterráneas contaminadas del Distrito de Taraco – Puno. Tesis de pre grado, Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno.

Treybal, R (1998). Operaciones de Transferencia de Masa. Edit. CIESA, México.

Trgo, M. Peric J. y Vukojevic-Medvidovic, N. (2006). Investigations of different kinetic models for zinc by a natural zeolitic tuff. *J. Environ. Manage.* 79, 298-304.

Vidal. C, (2007). Super Zeolitas. *Indu-Ambiente*, Revista N° 89-2007. Chile.

Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.

Zamzow, H., Eichbaum, B., Sandgren, K., Shanks, D. (1990). Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites; *Separation Science and Technology*, Vol. 25, 1555-1569.

Zeocat. (2006). Resumen Técnico. Que es la Zeolita Natural. Barcelona, España. Edit Zeocad.

Zeomex, (2002). La Zeolita para el Tratamiento y Filtración del Agua. Fundamentos Básicos Zeomex. México.

Zhang, Y. Y Banks, C.; A. (2006). Comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous – flowpacked columns; *Water Research*, Volume 40 (40), 788-798.

Zhou, D. Zhang, L. & Guo, S. (2005). Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research*, Vol. 39, (16), 3755-3762.



Welch, A, H. Westjohn, D, B. Helsel, D, R. Wanty, R, B. (2000). Arsénico en el agua subterránea de los Estados Unidos: ocurrencia y geoquímica. *Agua Subterránea*, 38-589, 604.

WWW. Lenntech B.V. (1998-2020). *Tabla Periodica – Propiedades Químicas del Cobre-Efectos del Cobre sobre la salud-Efectos Ambientales del Cobre.*

WWW. Lenntech B.V. (1998-2020). *Tabla Periódica – Propiedades Químicas del Arsénico-Efectos del Arsénico sobre la salud-Efectos Ambientales del Arsénico.*



ANEXOS

- Anexo 1** : Certificado del material adsorbente Zeolita Natural análisis físico-químicos realizados en el Laboratorio de Análisis Químico, Consultoría e Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias LABICER- UNI, Lima Perú.
- Anexo 2** : Certificado de análisis de muestra Cantidad Optima de Adsorbente Zeolita.
- Anexo 3** : Certificado de análisis de muestra Tiempo Optimo.
- Anexo 4** : Certificado de análisis de muestra pH Optimo de Adsorción de la Zeolita.
- Anexo 5** : Certificado de análisis de muestra de AR mina blanco.
- Anexo 6** : Certificado de análisis de muestra Remoción de Cobre Cu (II) y Arsénico (v) de Agua Residual Minero Metalúrgico.
- Anexo 7** : Trabajo de campo, recolección (in situ) de muestras yacimientos de arcilla zeolitica.
- Anexo 8** : Trabajo en los laboratorios de la facultad de Ingeniería Química UNAP.



Anexo 1: Certificado del material adsorbente Zeolita Natural análisis físico-químicos realizados en el Laboratorio de Análisis Químico, Consultoría e Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias LABICER- UNI, Lima Perú.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
LABICER (Laboratorio N° 12)
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



INFORME TÉCNICO N° 2246 – 18 – LABICER

1. DATOS DEL SOLICITANTE
 - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : JOSÉ A. ORDOÑO BELLIDO/ ADELAIDA MENDOZA ANCCORI
 - 1.2 DNI : 44262503/ 47446103
2. CRONOGRAMA DE FECHAS
 - 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 16 / 11 / 2018
 - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 21 / 11 / 2018
 - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 22 / 11 / 2018
3. ANÁLISIS SOLICITADO : ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA
4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN SOLICITANTE
 - 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE ZEOLITA NATURAL
5. LUGAR DE RECEPCIÓN : LABORATORIO LABICER - FACULTAD DE CIENCIAS
6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 23.6°C; Humedad relativa: 65%
7. EQUIPOS UTILIZADOS : DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X. PANALYTICAL, EMPYREAN.
8. RESULTADOS

COMPUESTO	FÓRMULA	RESULTADOS %	MÉTODO UTILIZADO
Carbonato de calcio (Calcita)	CaCO ₃	79.30	Difracción de Rayos X ⁽¹⁾
Óxido de silicio	SiO ₂	11.27	
Silicato de potasio, sodio y aluminio	(K _{0.92} Na _{0.08})((AlSi ₃)O ₈)	8.36	
Silicato de calcio y aluminio hidratado (Gismondina)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O	1.08	

⁽¹⁾ Ver difractograma en Anexo.

9. VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

Los resultados de este Informe técnico son válido solo para la muestra proporcionada por el solicitante del servicio en las condiciones indicadas del presente informe técnico.

Bach. Nadia Rodríguez
Analista
LABICER –UNI



Otilia Acha de la Cruz
Responsable de Análisis
Jefa de Laboratorio
CQP 202

El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.



ANEXO

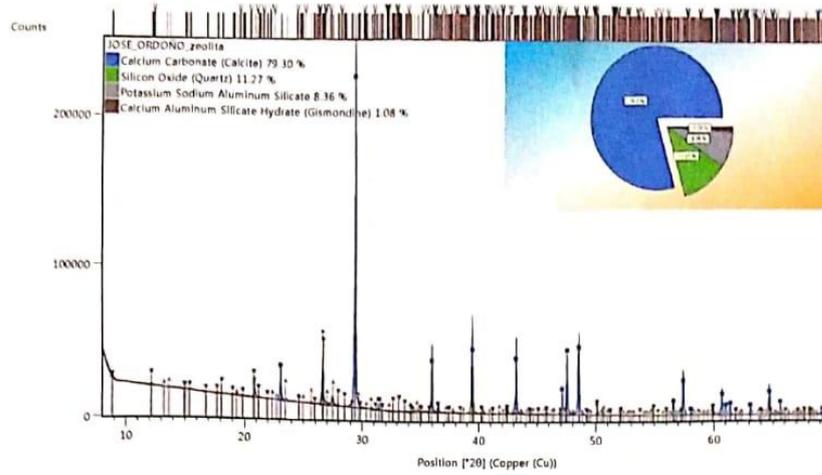


Figura N°1. Difractograma obtenido de la muestra



Figura N°2. Muestra analizada





Anexo 2: Certificado de análisis de muestra Cantidad Optima de Adsorbente Zeolita.



UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD

Urb. San José S/N Umacofo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 • 51 54 332038 ANEXO 1168
laboratoriodeensayo@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Aptdo. 1350
AREQUIPA - PERU



INFORME DE ENSAYO
N° DE INFORME: ANA03E19.003959

Nombre del Cliente	: José Alberto Ordone Bellido Adelaida Mendoza Ancori
Dirección del Cliente	: Facultad de ingeniería química UNA Puno
RUC	: No corresponde
Condición del Muestreado	: Por el cliente
Descripción	: Muestras varias
Tamaño de muestra	: 100 mL
Fecha de Recepción	: 03/05/2019
Fecha de Inicio del Ensayo	: 03/05/2019
Fecha de Emisión de Informe	: 08/05/2019
Página	: 1 de 1

I. ANALISIS FISICO – QUIMICO:

ANÁLISIS DETERMINACIÓN DE METALES TOTALES (mg/L) Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7 Revision 4.4	RESULTADO	
	Arsénico (As)	Cobre (Cu)
Muestra M01	0,213	0,18
Muestra M02	0,220	0,13
Muestra M03	0,214	0,11
Muestra M04	0,185	0,10
Muestra M05	0,190	0,09
Muestra M06	0,178	0,08
Muestra M07	0,190	0,11
Muestra M08	0,196	0,12

OBSERVACIONES:

- Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL –DA.
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad


Q.F. Ricardo A. Abril Ramírez
CQFDA 00824
ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD LECC





Anexo 3 : Certificado de análisis de muestra Tiempo Optimo.



UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD

Urb. San José S/N Umacollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 • 51 54 382038 ANEXO 1168
laboratoriodeensayo@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Apto. 1350
AREQUIPA - PERU



INFORME DE ENSAYO
N° DE INFORME: ANA03E19.003959

Nombre del Cliente	: José Alberto Ordonó Bellido
Dirección del Cliente	: Adelaida Mendoza Ancorri
RUC	: No corresponde
Condición del Muestreado	: Por el cliente
Descripción	: Muestra AR Mina
Tamaño de muestra	: 100 mL
Fecha de Recepción	: 11/04/2019
Fecha de Inicio del Ensayo	: 11/04/2019
Fecha de Emisión de Informe	: 17/04/2019
Página	: 1 de 1

I. ANALISIS FISICO - QUIMICO:

ANÁLISIS DETERMINACIÓN DE METALES TOTALES (mg/L) Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7 Revision 4.4	RESULTADO	
	Arsénico (As)	Cobre (Cu)
Muestra M01	0,103	0,21
Muestra M02	0,096	0,12
Muestra M03	0,090	0,10
Muestra M04	0,083	0,13
Muestra M05	0,082	0,20
Muestra M06	0,083	0,23
Muestra M07	0,080	0,21
Muestra M08	0,081	0,24

OBSERVACIONES:

- Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL -DA.
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad


Q.F. Ricardo A. Abril Ramírez
CQFDA 00824
ESPECIALISTA BN CONTROL DE
CALIDAD LECC





Anexo 4 : Certificado de análisis de muestra pH Optimo de Adsorción de la Zeolita.



UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD

Urb. San José S/N Umazollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204205 + 51 54 382038 ANEXO 1108
laboratoriodensayo@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Acódo. 1350
AREQUIPA - PERU



INFORME DE ENSAYO
Nº DE INFORME: ANA27E19.004010

Nombre del Cliente	: José Alberto Ordonó Bellido
	: Adelaida Mendoza Ancori
Dirección del Cliente	: Facultad de ingeniería química UNA Puno
RUC	: No corresponde
Condición del Muestreado	: Por el cliente
Descripción	: Muestras varias
Tamaño de muestra	: 50 mL
Fecha de Recepción	: 27/05/2019
Fecha de Inicio del Ensayo	: 27/05/2019
Fecha de Emisión de Informe	: 31/05/2019
Página	: 1 de 1

I. ANALISIS FISICO – QUIMICO:

ANÁLISIS DETERMINACIÓN DE METALES TOTALES (mg/L) Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7 Revision 4.4	RESULTADO	
	Arsénico (As)	Cobre (Cu)
Muestra M01	0,039	0,007
Muestra M02	0,042	0,001
Muestra M03	0,040	0,001
Muestra M04	0,042	0,012
Muestra M05	0,036	0,001
Muestra M06	0,032	0,001
Muestra M07	0,037	0,001
Muestra M08	0,031	0,001

OBSERVACIONES:

- Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL –DA.
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad


Q.F. Ricardo A. Abril Ramirez
CQFCA 00024
ESPECIALISTA EN CONTROL DE
CALIDAD LECC





Anexo 5 : Certificado de análisis de muestra de AR mina blanco



**UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD**

Urb. San José S/N Umacollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 ☎ + 51 54 382038 ANEXO 1168
laboratoriodeensayo@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Aptdo. 1350
AREQUIPA - PERÚ



**INFORME DE ENSAYO
Nº DE INFORME: ANA11D19.003913**

Nombre del Cliente : José Alberto Ordoño Bellido
Adelaida Mendoza Anccori
Dirección del Cliente : Facultad de Ingeniería Química UNA Puno
RUC : No corresponde
Condición del Muestreado : Por el cliente
Descripción : Muestra AR Mina blanco
Tamaño de muestra : 100 mL
Fecha de Recepción : 11/04/2019
Fecha de Inicio del Ensayo : 11/04/2019
Fecha de Emisión de Informe : 17/04/2019
Página : 1 de 1

I. ANALISIS FISICO – QUIMICO:

ANÁLISIS	RESULTADO
DETERMINACIÓN DE METALES TOTALES (mg/L) Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7	
Arsénico (As)	0,326
Cobre (Cu)	0,038

OBSERVACIONES:

- Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL –DA.
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad


Q.F. Ricardo A. Abril Ramírez
CQFDA 00824
ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD LECC





**Anexo 6 : Certificado de análisis de muestra Remoción de Cobre Cu (II) y
Arsénico (v) de Agua Residual Minero Metalúrgico.**



**UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD**

Urb. San José S/N Umacollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 • 51 54 382038 ANEXO 1166
laboratoriodensayo@ucsm.edu.pe | http://www.ucsm.edu.pe | Apto. 1350
AREQUIPA - PERU



INFORME DE ENSAYO N° ANA18G19.004133

INFORMACIÓN PROPORCIONADA POR EL CLIENTE

Nombre del cliente : José Alberto Ordoño Bellido
Dirección del cliente : Chavin de Huantar 208 Urb Los Olivos J L B y R
RUC : No corresponde
Identificación del contacto : Adelaida Mendoza Ancori
Descripción de la muestra : Varios

INFORMACIÓN DEL ENSAYO

Condición del muestreo : Por el cliente
Tamaño de muestra : 500 mL
Fecha de recepción : 18/07/2019
Fecha de ejecución de ensayo : 18/07/2019 al 25/07/2019
Fecha de emisión de informe : 31/07/2019
Página : 1 de 1

I. ANALISIS FISICO – QUIMICO:

ANÁLISIS DETERMINACIÓN DE ARSENICO		
Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7 Revision 4.4	UNIDADES	RESULTADO
Agua residual As con tratamiento	mg/L	0.017
Agua residual As sin tratamiento	mg/L	0.036

ANÁLISIS DETERMINACIÓN DE COBRE		
Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7 Revision 4.4	UNIDADES	RESULTADO
Agua residual Cu con tratamiento	mg/L	0.018
Agua residual Cu sin tratamiento	mg/L	2.841

OBSERVACIONES:

- La información proporcionada por el cliente es de responsabilidad exclusiva del mismo.
- El muestreo, las condiciones de muestreo, tratamiento previo y transporte de la muestra hasta el ingreso al LECC son responsabilidad del solicitante y los resultados emitidos en el presente informe se refieren a la muestra tal como se recibió.
- Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas y no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad


Q.F. Ricardo A. Abril Ramírez
COPDA 00824
ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD LECC



Anexo 7 : Trabajo de campo, recolección (in situ) de muestras yacimientos de arcilla zeolítica.



FOTO 01: En la imagen se aprecia el yacimiento de arcilla zeolítica, Cantera Perhua Perhuyani.



FOTO 02: En la imagen podemos apreciar, ubicación UTM del yacimiento de arcilla zeolítica.

Anexo 8 : Trabajo en los laboratorios de la facultad de Ingeniería Química UNAP.



FOTO 01: Trabajos en el laboratorio tecnología de aguas de la facultad de Ingeniería Química UNAP.



FOTO 03: Trabajos en el laboratorio tecnología de aguas de la facultad de Ingeniería Química UNAP.



FOTO 04: En la imagen se aprecia, el acondicionamiento de la zeolita natural.



FOTO 05: En la imagen podemos apreciar, preparación de muestras para los distintos diseños experimentales de Cobre (Cu) y Arsénico (As).



FOTO 06: En la imagen se aprecia, agitación de las muestras con cantidades diferentes de arcilla zeolítica.

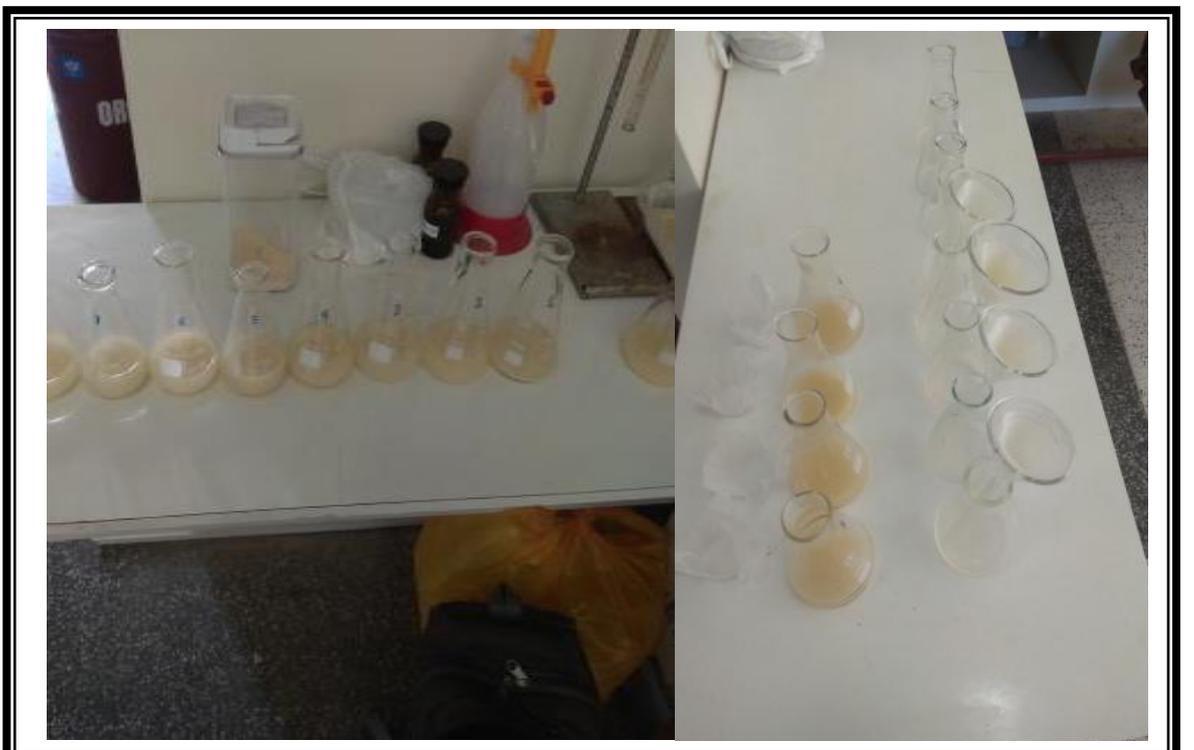


FOTO 07: En la imagen podemos apreciar, Filtración de las muestras luego de la agitación.

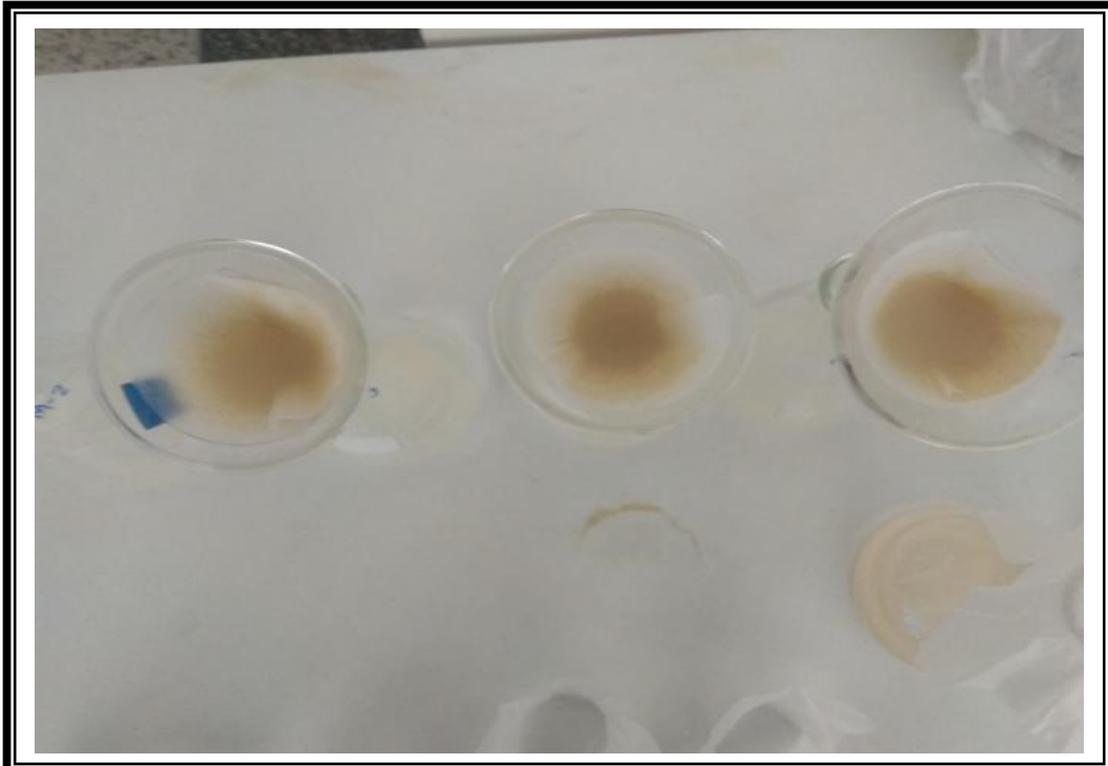


FOTO 08: En la imagen se aprecia, filtración de las muestras luego de la agitación.



FOTO 09: En la imagen podemos apreciar, decantación de la zeolita para luego ser vertidas en los envases, para el envío de las muestras al laboratorio.