

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**RECUPERACIÓN DE ZINC DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA CIUDAD
DE JULIACA POR ADSORCIÓN CON SALMUERA DE NaCl Y ASERRIN DE**

PINO (*pinos sylvestris*)

TESIS

PRESENTADA POR:

HILDA MARGARITA QUISPE SOTO

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PROMOCIÓN 2013 – II

PUNO – PERÚ

2016

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO – PUNO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

“RECUPERACIÓN DE ZINC DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA CIUDAD DE JULIACA POR ADSORCIÓN CON SALMUERA DE NaCl Y ASERRIN DE PINO (*pinos sylvestris*)”

TESIS PRESENTADA POR:

HILDA MARGARITA QUISPE SOTO

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE DE JURADO

:

.....
Dr. Walter Alejandro Zamalloa Cuba

PRIMER MIEMBRO

:

.....
M. Sc. Roger Huanqui Pérez

SEGUNDO MIEMBRO

:

.....
Dr. Gregorio Palomino Cuela

DIRECTOR DE TESIS

:

.....
M. Sc. Cirio Hernán Vera Alatrística

PUNO - PERÚ

Área: Tecnología ambiental

2016

Tema: Tratamiento de aguas

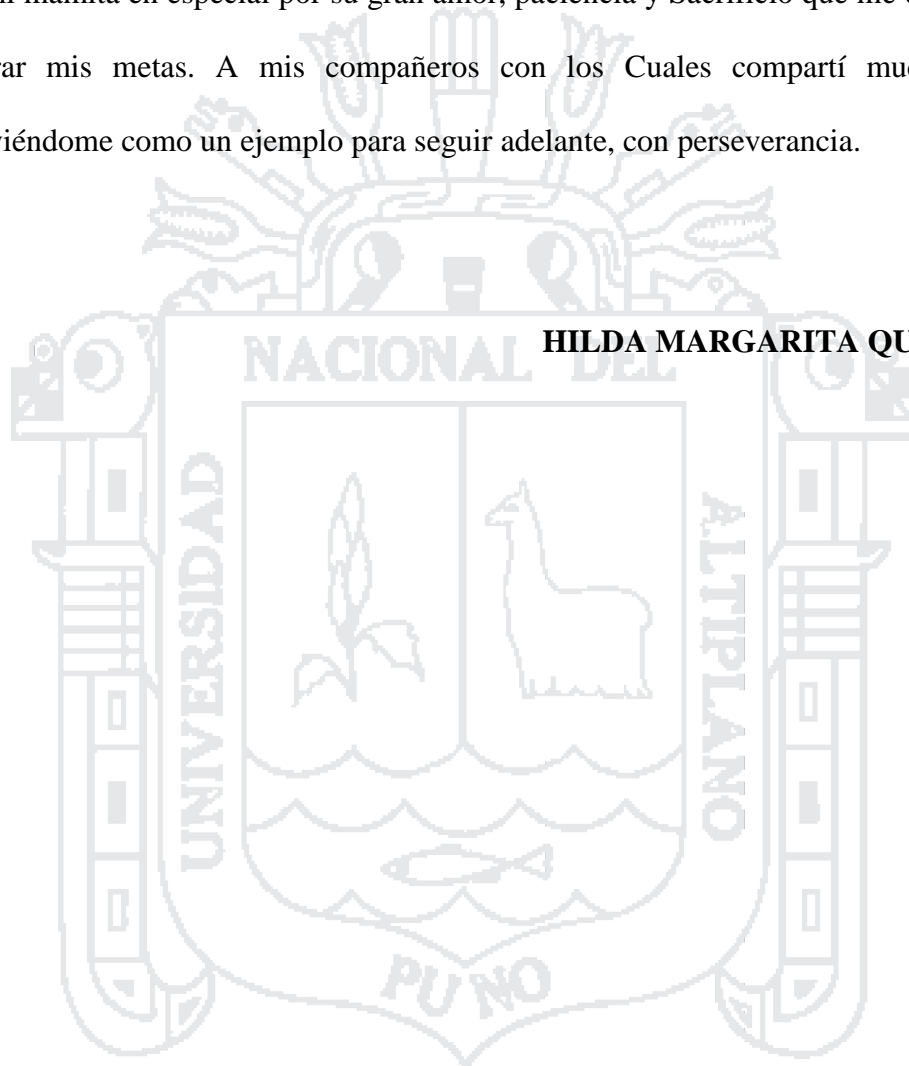
Línea: Tecnología ambiental y recursos naturales

DEDICATORIA

Con mucho cariño a mis padres: Alejandro y Octavia que me dieron la vida, a mis hermanos Alcides, Marcelino y principalmente a Dios al cual le debo todo lo que tengo.

A mi mamita en especial por su gran amor, paciencia y Sacrificio que me dio valor para lograr mis metas. A mis compañeros con los Cuales compartí muchas alegrías Sirviéndome como un ejemplo para seguir adelante, con perseverancia.

HILDA MARGARITA QUISPE SOTO



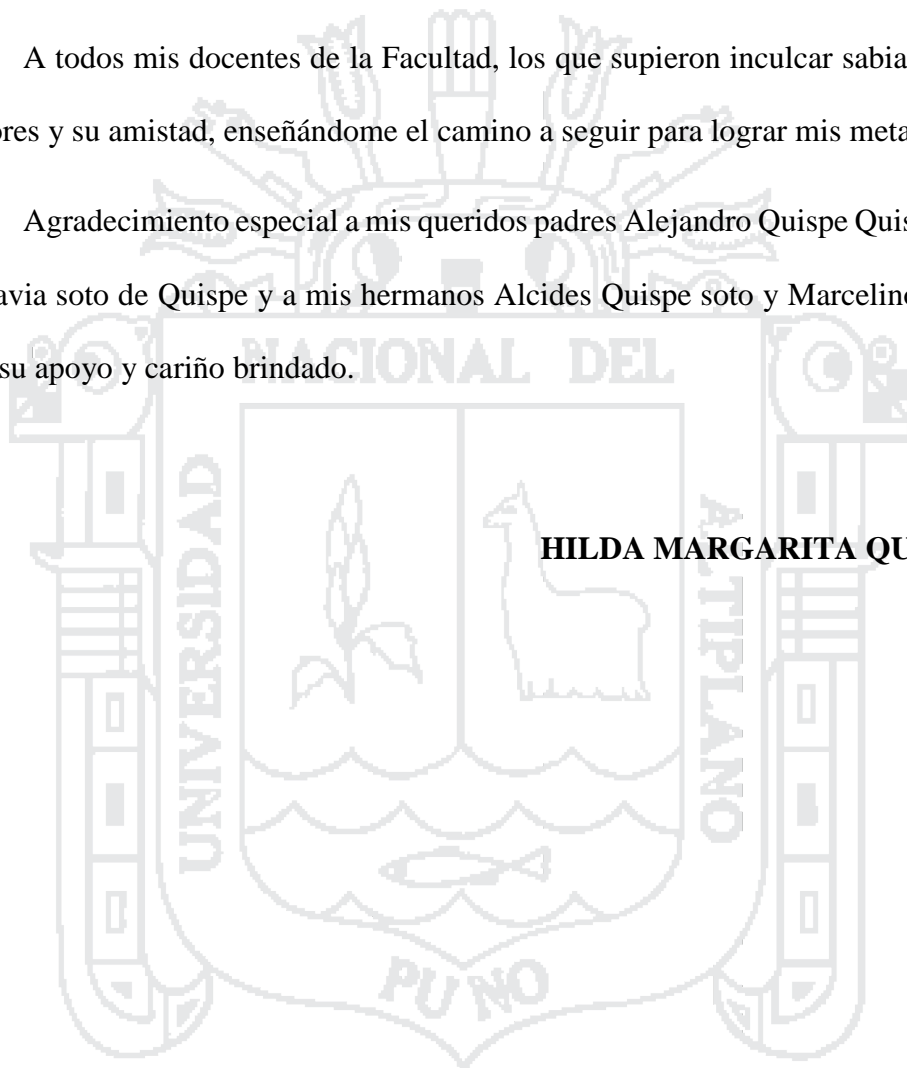
AGRADECIMIENTOS

A la primera casa de estudios, Universidad Nacional del Altiplano por haberme dado una oportunidad para poder estudiar y ser una profesional y a la facultad de Ingeniería Química

A todos mis docentes de la Facultad, los que supieron inculcar sabias enseñanzas, valores y su amistad, enseñándome el camino a seguir para lograr mis metas.

Agradecimiento especial a mis queridos padres Alejandro Quispe Quispe y Felicitas Octavia soto de Quispe y a mis hermanos Alcides Quispe soto y Marcelino Quispe soto por su apoyo y cariño brindado.

HILDA MARGARITA QUISPE SOTO



ÍNDICE

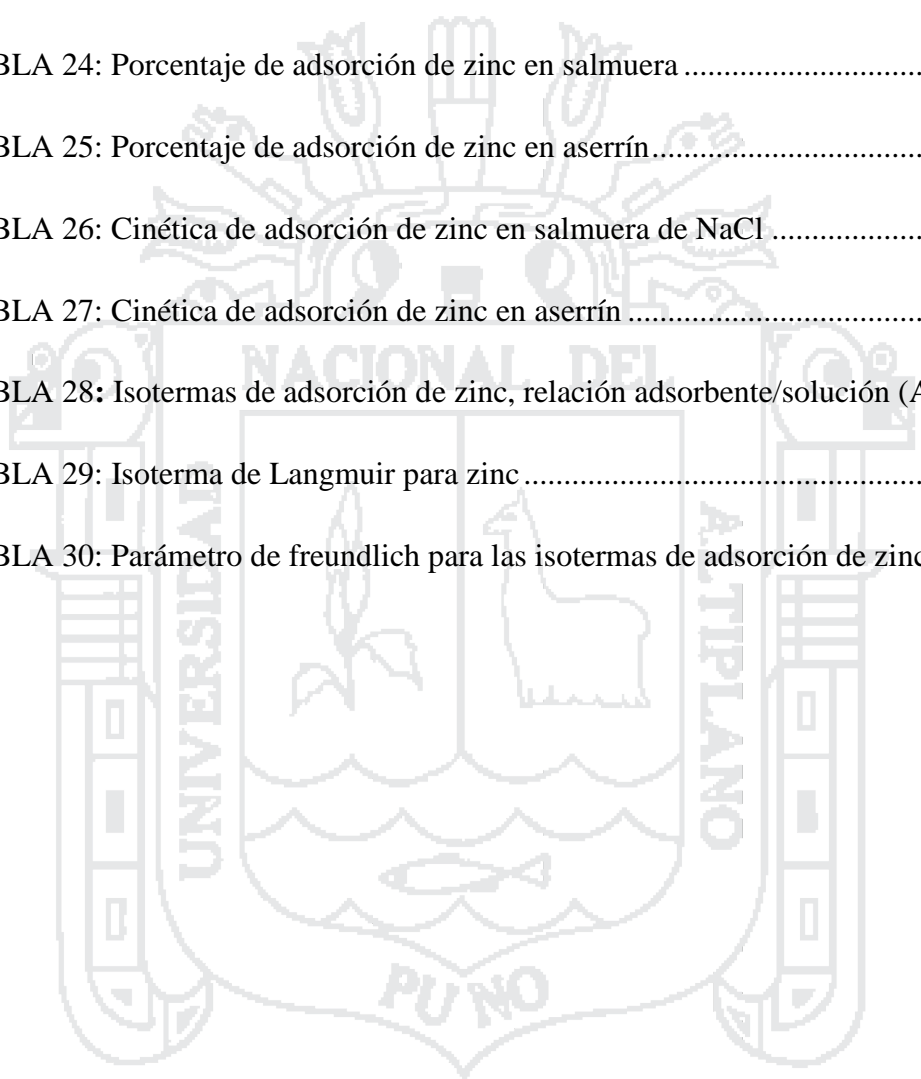
RESUMEN	11
ABSTRACT.....	12
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO I.....	15
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
1.1.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	17
1.1.2. PROBLEMAS ESPECÍFICOS.....	17
1.2. ANTECEDENTES	18
1.3. OBJETIVOS	20
1.3.1. Objetivo general.....	20
1.3.2. Objetivos específicos.....	20
1.4. JUSTIFICACIÓN	21
CAPÍTULO II.....	22
2.1. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1.1. Aguas residuales.....	22
2.1.3. Metales pesados.....	26
2.1.4. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados.....	27
2.1.5. Zinc.....	32
2.1.6. Propiedades físico-químicas del zinc.....	34
2.1.7. Método de análisis de zinc en agua.....	35
2.1.8. Tratamiento de aguas residuales.....	36
2.2. MARCO CONCEPTUAL.....	43
2.2.1. Adsorción.....	43
2.2.2. Calor isostérico de adsorción.....	44
2.2.3. Las características principales de la adsorción	44
2.2.4. Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua	45
2.2.5. Diferencias entre adsorción y absorción	47
2.2.6. Isotermas de adsorción.....	48
2.2.7. Medio Ambiente.....	56
2.2.8. Materiales adsorbentes.....	57
2.2.9. Cinética de adsorción	61
2.3. HIPÓTESIS	66

2.3.1. Hipótesis General	66
2.3.2. Hipótesis específicos	66
CAPÍTULO III.....	67
3.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	67
3.2. GENERALIDADES	67
3.3. ÁMBITO DEL ESTUDIO	67
3.4. MÉTODO EXPERIMENTAL	68
3.4.1. Materia Prima	68
3.4.2. Caracterización físico-química de las aguas residuales	68
3.4.3. Materiales, equipos y reactivos	71
3.5. DESARROLLO EXPERIMENTAL POR ADSORCIÓN.....	72
3.5.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y ADSORBATO ..	72
3.5.2. ENSAYOS BATH.....	73
3.5.3. PRUEBAS EXPERIMENTALES UTILIZANDO SOLUCIÓN DE Zn^{2+}	74
3.5.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	76
3.5.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	77
3.5.6. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADÍSTICA.....	77
CAPÍTULO IV	90
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
4.2. Adsorción de zinc utilizando solución de zinc a diferentes concentraciones. .	92
4.3. Cinética de adsorción	96
4.4. Isotermas de adsorción	98
RECOMENDACIONES.....	103
BIBLIOGRAFÍA	104
ANEXOS	108

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: Características físicas, químicas y biológicas del agua residual y sus procedencias.....	24
TABLA 2: Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual	25
TABLA 3: Principales metales pesados	31
TABLA 4: Propiedades físico-químicas del zinc	34
TABLA 5: Límites máximos permisibles de parámetros de calidad organoléptica	36
TABLA 6: Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados.	38
TABLA 7: Precipitación de metales pesados mediante diferentes reactivos	39
TABLA 8: Capacidad de remoción de metales pesados por aserrín de distintos orígenes	61
TABLA 9: Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados.....	69
TABLA 10: Valores límite de las aguas residuales	70
TABLA 11 : Análisis químico de aguas residuales del rio T'toro Q'ocha.....	71
TABLA 12: Variables naturales-datos del diseño experimental	79
TABLA 13: Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial.....	80
TABLA 14: Identificación de variables y niveles de operación.....	81
TABLA 15: Matriz de diseño factorial $2^3 = 8$	82
TABLA 16: Codificación de variables	82
TABLA 17: Corridas experimentales para el diseño factorial con tres puntos centrales	83
TABLA 18: Efectos estimados para Y	84
TABLA 19: Datos óptimos del diseño experimental.....	84

TABLA 20: Resultados de la estimación para Y	87
TABLA 21: Ruta ascendente para Y	88
TABLA 22: Análisis de la Varianza para Y	89
TABLA 23. Porcentaje de adsorción de zinc en salmuera y en aserrín.....	108
TABLA 24: Porcentaje de adsorción de zinc en salmuera	108
TABLA 25: Porcentaje de adsorción de zinc en aserrín.....	109
TABLA 26: Cinética de adsorción de zinc en salmuera de NaCl	109
TABLA 27: Cinética de adsorción de zinc en aserrín	110
TABLA 28: Isotermas de adsorción de zinc, relación adsorbente/solución (A/S).....	110
TABLA 29: Isoterma de Langmuir para zinc	111
TABLA 30: Parámetro de freundlich para las isotermas de adsorción de zinc	111



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.....	30
FIGURA 2: Representación esquemática de los procesos de adsorción	45
FIGURA 3: Diferentes procesos de sorción	48
FIGURA 4: Clasificación de isotermas de adsorción.....	52
FIGURA 5: Tipos de isotermas de adsorción.....	53
FIGURA 6: Aserrín utilizando en las diferentes experiencias .	73
FIGURA 7: Salmuera seca y pulverizada.....	73
FIGURA 8: Efectos principales.....	85
FIGURA 9: Gráfica de parapeto. Variable respuesta Y	86
FIGURA 10: Interacción para rendimiento	86
FIGURA 11: Contorno de superficie de la respuesta estimada.....	87
FIGURA 12: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20 y 1/40	91
FIGURA 13: Porcentaje de zinc en aserrín. Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20 y 1/40	91
FIGURA 14: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/10.....	93
FIGURA 15: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/20.....	94
FIGURA 16: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/40.....	94
FIGURA 17: Porcentaje de zinc en aserrín Relación adsorbente/solución 1/20	95
FIGURA 18: Porcentaje de zinc en aserrín Relación adsorbente/solución 1/10	95
FIGURA 19: Porcentaje de zinc en aserrín. Relación adsorbente/solución 1/40	95

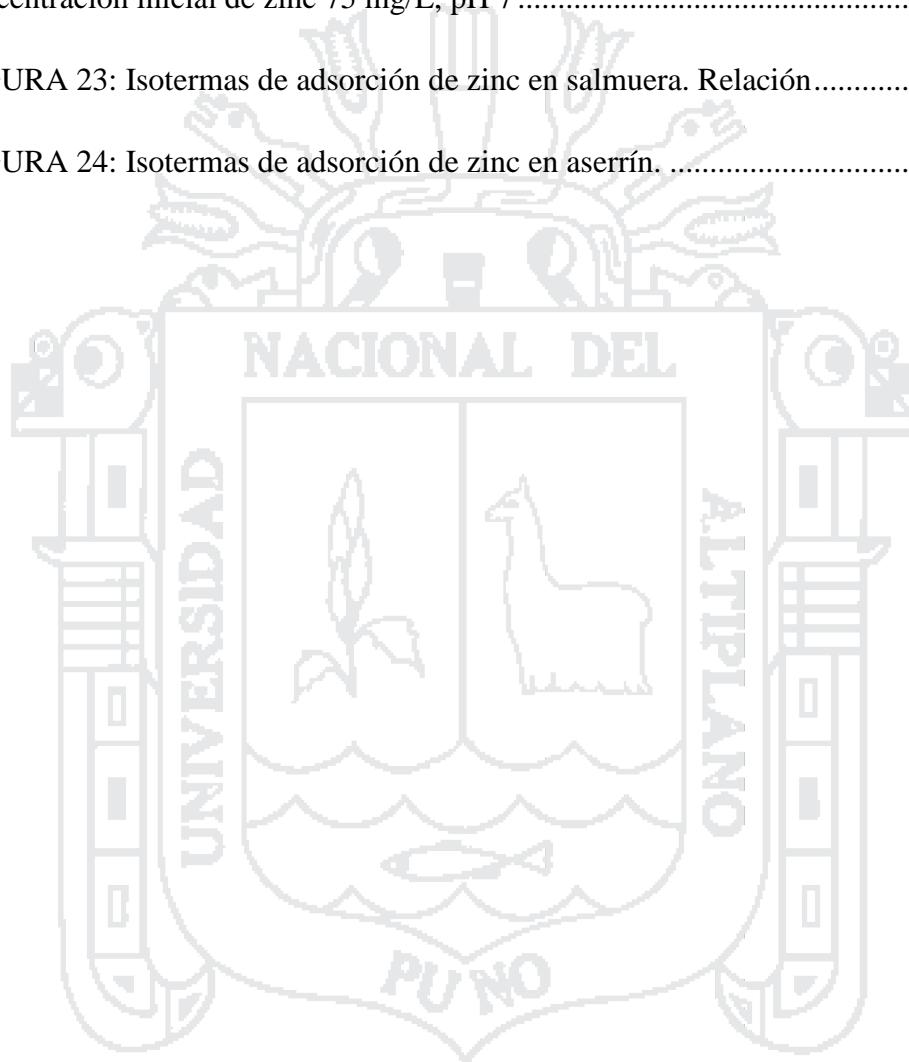
FIGURA 20: Residuo obtenido luego de filtrar las muestras trabajadas a) pH 7 y b) pH 4 96

FIGURA 21: Cinética de adsorción de zinc en salmuera. Relación..... 97

FIGURA 22: Cinética de adsorción de zinc en aserrín. Relación A/S 1/10, 1/20, 1/40; concentración inicial de zinc 75 mg/L; pH 7 98

FIGURA 23: Isotermas de adsorción de zinc en salmuera. Relación..... 99

FIGURA 24: Isotermas de adsorción de zinc en aserrín. 100



RESUMEN

La remoción de zinc en salmuera (NaCl), aserrín de pino (*pinus sylvestris*) fue investigada por medio de experimentos Bath. La capacidad de adsorción de zinc en la salmuera como en el aserrín, fueron 2,29 y 5,59 (mg/g) para las relaciones adsorción/solución (A/S) 1/20 y 1/40, respectivamente. La fijación máxima de zinc fue obtenida, utilizando salmuera de NaCl con relaciones adsorbente/solución (A/S) 1/10, 1/20 y 1/40 se logró la remoción a pH 4, siendo 41,7 %; 34,2 %; 36,5 % respectivamente y a pH 7 la remoción es del 99,8%; del 99,7% y del 99,6%, respectivamente y con aserrín de pino (*pinus sylvestris*) la remoción a pH 4 siendo 40,5 %; 25,1 %; 15,9 % respectivamente y a pH 7 el porcentaje de remoción es del 99,8%; del 99,8% y del 82,3% respectivamente. En las curvas de cinética obtenidas para el zinc con salmuera se logró la remoción de 1,7 mg Zn²⁺/g de adsorbente y con aserrín 2,25 mg/g. La cinética de adsorción de ambos materiales presenta un comportamiento similar al alcanzado por la salmuera. En las isotermas de adsorción para los distintos materiales adsorbentes se observa que en la relación A/S 1/10 nunca se alcanzó el equilibrio dinámico. Esto se debe principalmente a que las concentraciones de 25, 50 y 75 mg/L pueden no haber sido lo suficientemente altas como para lograr la saturación del adsorbente. Las isotermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir, asumiéndose con esto que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos. El presente trabajo utilizó los laboratorios de la Empresa minera Minsur S.A. (San Rafael), que está a 4500 a 5000 msnm, cordillera oriental de los andes, ubicado en el Distrito de Antauta, Provincia de Melgar, Departamento de Puno.

PALABRAS CLAVES: Adsorción, Salmuera y aserrín de pino (*pinus sylvestris*)

Zinc

ABSTRACT

The removal of zinc in brine (NaCl), pine (*pinus sylvestris*) sawdust was investigated by means of experiments Bath. The capacity of adsorption of zinc in the brine like in the sawdust, they were 2,29 and 5,59 (mg / g) for the relationships adsorption / solution (A/S) 1/20 and 1/40, respectively. The maximum fixation of zinc was obtained, using brine of NaCl with relationships adsorbent / solution (A/S) 1/10, 1/20 and 1/40 were achieved the removal to pH 4, being 41,7%; 34,2%; 36,5% respectively and to pH 7 the removal is of 99,8%; of 99,7% and of 99,6%, respectively and with pine (*pinus sylvestris*) sawdust the removal to pH 4 being 40,5%; 25,1%; 15,9% respectively and to pH 7 the removal percentage is of 99,8%; of 99,8% and of 82,3% respectively. In the kinetics curves obtained for the zinc with brine the removal of 1,7 mg adsorbent Zn^{2+}/g it was achieved and with sawdust 2,25 mg / g. The kinetics of adsorption of both materials presents a similar behavior to the one reached by the brine. In the isotherms of adsorption for the material different adsorbents is observed that in the relationship A/S 1/10 the dynamic balance was never reached. This owes you mainly to that the concentrations of 25, 50 and 75 mg / L cannot have been the sufficiently high ones as to achieve the saturation of the adsorbent. The isotherms of adsorption were adjusted to the pattern of Langmuir, being assumed with this that the molecules are adsorbed in very defined places. The present work used the laboratories of the mining Company Minsur S.A. (San Rafael) that is at 4500 to 5000 msnm, oriental mountain range of you walk they, located in the District of Antauta, County of Melgar, Department of Puno.

KEY WORDS: Adsorption, Brine and sawdust of pine (*pinus sylvestris*) Zinc

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados provenientes de efluentes industriales ponen en riesgo la salud humana, lo que conlleva a los gobiernos a establecer normatividades cada vez más estrictas, motivando de esta manera un aumento en la investigación y desarrollo de métodos más efectivos para la remoción de estos metales pesados (Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), entre otros, que involucren abaratar costos y el uso de recursos naturales disponibles. El zinc es un metal pesado tóxico que, a bajas concentraciones en los humanos, puede causar enfermedades en el sistema gastrointestinal, neuromuscular, sistema nervioso central, enfermedades hematológicas, renales y reproductivos; está asociado a la esterilidad y muerte neonatal, y también tiene efectos teratogénicos y cancerígenos (Moreno, 2008).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) estableció el límite máximo permisible de zinc en agua potable de 0,001 ppm. Asimismo, debido al daño que puede producir su ingesta y su alta toxicidad, lo ha clasificado entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana, por lo que su remoción es importante. (*Selatina et al., 2004*)

Comparando dichos tratamientos la adsorción presenta la ventaja de poseer las siguientes características: fácil operación, mayor fijación de metales en presencia de otros cationes y la posibilidad de recuperar los metales pesados. Los carbones activos pueden obtenerse por dos métodos: activación química y activación física. Sin embargo, la activación química, mediante un control adecuado de los parámetros de activación, permite obtener carbones activos con mayores áreas superficiales y con un buen desarrollo de la porosidad a temperaturas de activación relativamente bajas, así como mayores rendimientos en comparación con los activados físicamente. (Mellis, 2009)

Algunos metales pesados son elementos sumamente tóxicos aun a concentraciones muy bajas y su exposición ocasiona un sin número de enfermedades. La presencia de metales pesados en el medio ambiente se debe a fuentes naturales y antropogénicos. El antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y zinc son metales y metaloides considerados contaminantes prioritarios porque se encuentran comúnmente en aguas residuales y representan un serio problema de salud. (*Selatina et al., 2004*).

Diversos métodos se han aplicado exitosamente para remover metales pesados presente en soluciones acuosas ácidas o alcalinas, entre éstos se pueden mencionar a los siguientes: cementación, intercambio iónico, extracción con solvente, deposición electroquímica y adsorción. La precipitación química y sedimentación es el método más comúnmente utilizado para remover metales en solución acuosa; sin embargo, la efectividad de este proceso depende considerablemente de la composición y naturaleza de los contaminantes presentes en las aguas residuales. (*Selatina et al., 2004*)

La adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre varios adsorbentes orgánicos e inorgánicos se ha investigado ampliamente. La lista de adsorbentes es muy larga; sin embargo, entre éstos cabe destacar los siguientes: quitosana, perlas de quitosana acilada en el grupo amino y entrecruzada poliméricamente; óxidos de manganeso; sílica gel; y carbón activado fabricado de varias materias primas. (*Selatina et al., 2004*)

El objetivo es recuperar zinc de las aguas residuales del río T'toro Q'ocha de la ciudad de Juliaca por adsorción, utilizando salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*).

CAPÍTULO I

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La descarga de efluentes industriales contaminados con metales pesados en los cursos de agua son un grave problema a resolver, puesto que su presencia y acumulación provoca efectos tóxicos en las especies vivientes ; sobre todo en la salud humana y medio ambiente. La adsorción ha demostrado ser un proceso eficiente para la eliminación de metales de aguas residuales. Entre los materiales adsorbentes los carbones activados son especialmente útiles para el tratamiento de aguas y su empleo ha sido recomendado por organismos internacionales con este propósito. (*Selatina et al., 2004*).

La ciudad de Juliaca considerada como la zona industrial del Departamento de Puno tiene concentrada el 90 % de las diferentes industrias, entre las que podemos citar:

Bebidas no alcohólicas

Fábrica de conservas

Productos lácteos

Galvanoplastia

Cemento

Industria metal mecánica

Curtiembres (peleterías)

Fábrica de hilados

Fábrica de textiles

Fábrica de teñidos

Este proceso de contaminación se inició desde la década de los 60, pero es a partir de los 80 es donde se incrementa y se manifiestan los primeros síntomas, a consecuencia del crecimiento de la población de la Ciudad de Juliaca y a una falta de adecuados servicios públicos de alcantarillado, tratamiento de aguas y gestión de residuos sólidos.

La ciudad de Juliaca tiene como receptor de los efluentes al río T'oro Q'ocha, cuyas aguas son afluentes del río Coata, cuyas aguas desembocan en el Lago Titicaca contribuyendo de esta manera a contaminar sus aguas.

Para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados existen diferentes métodos de remediación, siendo los de mayor aplicación los siguientes: precipitación, intercambio iónico, osmosis inversa y adsorción. (*Taty Costodes et al., 2003*).

La remoción de metales pesados por medio de procesos tales como el intercambio iónico (resinas) y la adsorción (carbón activado), es una alternativa eficiente. Sin embargo, la utilización de estos materiales convencionales puede resultar prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación (*Koby et al., 2005*). Es por esta razón, que durante las últimas décadas diversas investigaciones se han centrado en la búsqueda de adsorbentes no

convencionales de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola. Entre los materiales de origen agrícola considerado como promisorio para la remoción de zinc de aguas residuales, se encuentra el aserrín de pino (*pinus sylvestris*). Una de las principales ventajas que presenta este material es su bajo costo, ya que requiere poco procesamiento, es abundante en industrias forestales (Taty Costodes et al., 2005).

1.1.1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La generación de aguas residuales es un problema común en las ciudades y requiere especial atención. Este perjudica severamente la vida acuática de los ríos, lagos y la ecología de su entorno. Es necesario promover la utilización de productos naturales que no resulten nocivos, el presente proyecto de investigación se basa en esta premisa y está definida por la siguiente interrogante.

¿En qué medida se podrá determinar la eficacia del método de adsorción del zinc de las aguas residuales del río T'toro Q'ocha de Juliaca utilizando salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*)?

1.1.2. PROBLEMAS ESPECÍFICOS

- ¿Será posible determinar la cinética de adsorción del zinc en salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*)?
- ¿Se podrá determinar a través de la isoterma de adsorción la capacidad máxima de remoción de zinc en salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*)?
- ¿En qué medida se podrá definir la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de pH, tiempo de adsorción y Concentración de x/m (mg Zn²⁺/g adsorbente) para la recuperación de zinc?

1.2. ANTECEDENTES

Gavilán K. (2004). El propósito es utilizar microorganismos como biosorbente de metales pesados, ofrece una alternativa potencial a los métodos ya existentes para la destoxificación y recuperación de metales tóxicos o valiosos presentes en aguas residuales industriales, los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción de Zn (II) por microorganismos, mostraron que el rango óptimo de pH se encontraba entre 4,5- 5.

Del estudio de la cinética del proceso de biosorción, se determinó que el equilibrio se alcanzó a las 4 horas del inicio del proceso de biosorción logrando un porcentaje de remoción de Zn (II) del 40%.

Los resultados de los experimentos en Bath se procesaron con la ayuda de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción de Zn (II) por el proceso de biosorción (q máximo) fue de 141,05 mg/g.

Vega Arciniegas et al (2011). La remoción de zinc y cobre en borras de salmuera, aserrín y la mezcla de ambos residuos fue investigada por medio de experimentos Batch simples y ensayos en columnas.

La fijación máxima de zinc alcanzo valores de 2,29 y 5,59 mg/g para relaciones adsorbente/solución 1/20 y 1/40 respectivamente. En el caso del cobre, la máxima fijación fue obtenida en las borras de salmuera en donde se llegó a valores de 3,35 y 4,69 mg/g para las relaciones adsorbente/solución 1/20 y 1/40 respectivamente, siendo el modelo de Langmuir el que mejor se ajustó a las isothermas de adsorción.

Vega Arciniegas et al (2011). Validó el método de espectroscopia de absorción atómica de llama para la determinación de Cobre y Zinc presentes en agua cruda y tratada.

Las muestras fueron suministradas por el laboratorio previamente codificadas como 332-2 y 322-1 para agua cruda y agua tratada respectivamente; en el laboratorio se preservaron añadiendo HNO_3 concentrado hasta obtener un $\text{pH} < 2$, se almacenaron en envases plásticos previamente lavados con una solución nítrica al 10% (v/v) y enjuagados varias veces con agua destilada y finalmente, fueron conservadas a 4 °C hasta el momento de su análisis.

Para el desarrollo de la validación, se hizo uso de material volumétrico calibrado lavado adecuadamente con HNO_3 al 10% (v/v) y enjuagado con agua destilada.

Las determinaciones se efectuaron con un espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AA-7000, mediante la técnica llama de aire-acetileno. Se usaron lámparas de cátodo hueco de Zinc y Cobre operando a 213,9 nm, corriente de 10 mA, ancho de banda de 0,7nm y 324,8 nm, corriente de 6 mA, ancho de banda de 0,7 nm respectivamente.

Álvaro Orjuela, Paola (2007). Evaluaron dos variedades de aserrín de pino (*Pinus cupresus*, *Pinus caribae*) para la remoción de Ni^{2+} presente en efluentes industriales. Un estudio comparativo a través de operaciones *batch* permitió establecer la influencia de la concentración inicial del metal, la relación adsorbente a efluente y la velocidad de agitación en el proceso de remoción. La variedad *Pinus cupresus* arrojó la mayor adsorción, 0,53 mg Ni/g, y esto, sumado a su fácil adquisición y bajo costo, lo hacen un adsorbente con gran potencial. Se ajustó un modelo cinético para la adsorción del metal y de modo paralelo se demostró que el fenómeno se da principalmente por intercambio iónico con Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el aserrín. La torta húmeda residual puede disponerse por incineración ya que aproximadamente el 44% del níquel queda depositado en las

cenizas. Finalmente se implementó una columna de adsorción piloto y se alcanzó una eficiencia de remoción del 57%.

Rodrigo Navia D. (2008). La remoción de zinc por medio de borras de salmuera, las borras están constituidas principalmente por NaCl (Halita) y CaCO₃ (calcita), siendo el sodio seguido por el calcio los principales cationes de intercambio. Las isotermas de adsorción se ajustaron de mejor manera al modelo de Langmuir, presentando la mezcla valores de fijación máxima de 2,29 y 5,59 mg/g para relaciones adsorbente/solución 1/20 y 1/40 respectivamente. El principal mecanismo implicado en la renovación de zinc en ambos materiales es el intercambio iónico sodio y calcio presentes en las borras y entre H⁺ presentes en grupos funcionales del aserrín.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Recuperación de zinc de las aguas residuales de la ciudad de Juliaca por adsorción, con salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinos sylvestris*).

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar la cinética de adsorción del zinc en salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinos sylvestris*).
- Determinar, a través de las isotermas de adsorción la capacidad máxima de remoción de zinc en salmuera de NaCl, aserrín de pino (*pinos sylvestris*).
- Definir la tecnología propuesta, dando a conocer los parámetros óptimos de pH, tiempo de adsorción y concentración de Zn²⁺/g adsorbente, para la recuperación de zinc.

1.4. JUSTIFICACIÓN

Los efectos tóxicos al ambiente causados por la presencia de zinc, está bien documentado. Se cuenta con procesos para remover el zinc de cuerpos de agua, pero éstos en ocasiones resultan costosos, por lo que métodos alternativos comienzan a ser estudiados.

Los efectos tóxicos del zinc a la biota son bien conocidos, y estos se deben a su habilidad para unirse a ligandos orgánicos causando desnaturalización de proteínas, disyunción de membranas y descomposición de metabolitos, además actúa como antimetabolito hacia nutrientes esenciales (Gavilán, 2004).

Cuando la gente absorbe demasiada cantidad de Zinc puede causar problemas de salud eminentes, como es úlcera de estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas y anemia. Niveles altos de Zinc pueden dañar el páncreas y disturbar el metabolismo de las proteínas, y causar arterioesclerosis. Exposiciones al clorato de Zinc intensivas pueden causar desordenes respiratorios. (Gavilán, 2004).

CAPÍTULO II

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Aguas residuales

Las aguas residuales son las aguas usadas y los sólidos que por uno u otro medio se introducen en las cloacas y son transportados mediante el sistema de alcantarillas.

En general, se consideran aguas residuales domesticas (ARD) los líquidos provenientes de las viviendas o residencias, edificios comerciales e institucionales. Se denominan aguas residuales municipales los residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratados en una planta de tratamiento municipal, y se llama aguas residuales industriales las aguas residuales provenientes de las descargas de industrias de manufactura. También se acostumbra denominar aguas negras a las aguas residuales provenientes de inodoros, es decir, aquellas que transportan excrementos humanos y orina, ricas en solidos suspendidos, nitrógeno y coliforme fecales, esto es, aguas residuales domésticas, excluyendo las de los inodoros.

Aunque el precio del agua es un factor de gran incidencia en el consumo, la cantidad de agua de consumo doméstico no debería superar los 200L/c.d con un promedio de 60 a

70% para baño, lavandería, cocina y aseo, y un 30 a 40 % para arrastre sanitario de excrementos y orina. Sin embargo, este último porcentaje puede disminuirse con el fomento de los inodoros de volumen más eficientes. (Jairo, 2013)

2.1.2. Características de las aguas residuales

La expresión de las características de un agua residual puede hacerse de muchas maneras, dependiendo de su propósito específico, sin embargo, vale la pena anotar que toda caracterización de aguas residuales implica un programa de muestreo apropiado para asegurar representatividad de la muestra y un análisis de un laboratorio de conformidad con normas estándar que aseguren precisión y exactitud en los resultados. En general, un programa de muestreo para caracterización y control de calidad aguas supone un análisis cuidadoso de tipo de muestras, número de ellas y parámetros que se deben analizar, en especial en un medio como el colombiano en el que no se justifica asignar más recursos de los estrictamente necesarios para satisfacer el objetivo propuesto.

Aunque en la práctica, como se verá a continuación, existen caracterizaciones típicas de aguas residuales, las cuales son muy importantes como referencia de los parámetros de importancia por analizar y de su magnitud, hay que recordar que cada agua residual es única en sus características y que, en lo posible, los parámetros de polución deben evaluarse en el laboratorio para cada agua residual específica.

TABLA 1: Características físicas, químicas y biológicas del agua residual y sus procedencias

CARACTERÍSTICAS	PROCEDENCIA
PROPIEDADES FÍSICA	
Color	Aguas residuales domesticas e industriales Degradación natural de materia orgánica
Olor	Agua residual en descomposición, residuos
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales domesticas e Industriales, erosión del suelo, infiltración.
Temperatura	Aguas residuales domesticas e industriales
CONSTITUYENTES QUÍMICOS ORGÂNICOS	
Carbohidratos	Aguas residuales domésticas y industriales
Grasas animales, aceites y grasa	Aguas residuales domésticas y industriales
Pesticidas	Residuos agrícolas
Fenoles	Vertidos industriales
Proteínas	Aguas residuales domésticas, industriales y comercial
Cloruros	Aguas residuales domésticas, agua de suministro
Metales pesados	Vertidos industriales
Nitrógeno	Residuos agrícolas y aguas residuales domesticas
pH	Aguas residuales, domésticas y industriales
Fósforo	Aguas residuales domésticas y industriales
Azufre	Aguas residuales domésticas y industriales
Alcalinidad	Aguas residuales domésticas, agua de suministro

Fuente: Jairo. (2013)

b) Contaminantes de Importancia en el Tratamiento del Agua Residual.

En la tabla 2 se describen los contaminantes de interés en el tratamiento del agua residual.

Cuando se pretende reutilizar el agua residual, las exigencias normativas incluyen también la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y en algunos casos, sólidos inorgánicos.

TABLA 2: Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual

CONTAMINANTE	PARÁMETROS TÍPICOS DE MEDIDA	IMPACTO AMBIENTAL Y EFECTOS
Sólidos en Suspensión	SST y SSV	Causa turbiedad en el agua, deposita lodos.
Materia orgánica Biodegradable	DBO y DQO	Desoxigenación de agua, generación de olores indeseables
Patógenos	CF	Hace el agua insegura para consumo humano y recreación
Amoniaco	NH ₄ ⁺ -N	Desoxigena Tóxico para organismos acuáticos y puede estimular el crecimiento de algas.
Fósforo	Ortofosfatos	Puede estimular el crecimiento de las algas
Materiales tóxicos	Como cada material específico	Peligroso para la vida vegetal y animal.
Metales pesados		Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y puede ser necesario eliminarlos
Zinc		Tóxico agudo y crónico
Plomo		Acumulativo en seres humanos y ganado
Mercurio		Tóxico para los seres vivos
Antimonio		Se acumula en el hígado, afecta al corazón
Arsénico		Tóxico agudo orgánico para los seres vivos

Fuente: Jairo, (2013)

2.1.3. Metales pesados

Los metales se definen en base a sus propiedades físicas en el estado sólido como son: alta reflectividad, alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, propiedades mecánicas como fuerza y ductilidad. Otra definición más práctica, desde el punto de vista de la toxicidad, se basa en sus propiedades cuando están en solución: “metal es un elemento que bajo condiciones biológicas puede reaccionar perdiendo uno o más electrones para formar un catión” (Cornelis y Nordberg, 2007). Los metaloides poseen propiedades físicas semejantes a las de los metales y no metales, éstos son el arsénico, germanio, antimonio, selenio y telurio. Los compuestos metálicos y metaloides se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.

La definición rigurosa de metal pesado todavía no es establecida por los científicos y es tema de discusión y polémica. Una de sus definiciones se basa en la gravedad específica: “metal pesado es aquel metal con gravedad específica $> 5 \text{ g/cm}^3$ ”, sin embargo esta definición no es útil respecto al estudio de los efectos toxicológicos que algunos metales tienen sobre el ambiente y los seres vivos, así que otra definición de metal pesado que se ha adoptado es “grupo de metales o metaloides asociados con contaminación y toxicidad potencial” (Cornelis y Nordberg, 2007).

Los metales pesados tóxicos más conocidos son el mercurio, el plomo, el zinc, el cadmio y el talio. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y, en raras ocasiones, algún no metal como el selenio. A veces también se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el berilio o el aluminio. (Gavilan, 2004).

2.1.3.1. Importancia del análisis de los metales pesados

La contaminación en los ríos se produce, bien por la presencia de compuestos o elementos que normalmente no estarían sin la acción del hombre, o por un aumento o descenso de la concentración normal de las sustancias ya existentes debido a la acción humana. Uno de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. (Duffus, 2002).

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Sus efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque sí puede haber una incidencia muy importante a mediano y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, en los que se acaban manifestando. (Barroso, 2009).

2.1.4. Contaminación de aguas superficiales por metales pesados

Los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, formación de combinaciones químicas, etc., por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de ríos, lagos y mares.

Estos elementos por otra parte, pueden pasar fácilmente de fases sólida y líquida de los sistemas acuáticos y viceversa, debido tanto a variaciones de los componentes bióticos como abióticos, lo que hace que los sedimentos no sean compartimentos estancos de metales.

Las altas concentraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el As, Cd, Cu, Pb y Zn pueden atribuirse a la minería y son causa del fuerte impacto en el medio ambiente. En cambio, otros metales no-sulfurosos como el Cr, Ni y Hg posiblemente indican una contaminación antropogénica de metales pesados que están estrechamente asociados con las descargas industriales. (Selatnia *et al.*, 2004).

2.1.4.1. Toxicidad y Bioacumulación de los metales pesados y los factores que la modifican.

El grado de toxicidad potencial y la biodisponibilidad que un metal pesado presente en un ambiente dado depende de una serie de factores que si bien están muy interrelacionados, se pueden clasificar en dos grupos: (Banerjee *et al.*, 2003)

- Factores Abióticos

Las cuales se dividen a su vez en dos subgrupos:

A. Factores inherentes al metal, entre los que se encuentran la naturaleza del metal, su abundancia de disponibilidad en el medio, su estado molecular específico y su tiempo de permanencia en el sistema.

La toxicidad depende en primer lugar de la propia naturaleza del metal y de su disponibilidad en el ambiente. Atendiendo a estos dos factores Wood (1974) clasificó los metales en tres categorías:

No crítico: Na, K, Mg, Ca, H, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si, Mn y Al*.

*El aluminio es tóxico para la biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza a un pH bajo (Banerjee, 2003).

Tóxicos pero muy insolubles: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, Os, Rh, Ir, Ru y Ba.

Muy tóxicos y relativamente disponibles: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb y Bi. (*Banerjee et al., 2003*)

B. Factores físico-químicos ambientales, principalmente el pH, potencial redox, presencia de iones inorgánicos (tanto aniones, como cationes), existencia de minerales de arcilla e hidróxidos metálicos, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc.

Todos los factores inherentes al metal son modificables por factores físico-químicos ambientales. (*Banerjee et al., 2003*).

c. Factores bióticos, el comportamiento de los metales no depende solo de parámetros físico-químicos, si no que se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilización e insolubilización de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos. La toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos está condicionada de forma importante a su vez por. (*Banerjee et al., 2003*)

2.1.4.2. Vías de entrada y origen de los metales pesados en los sistemas acuáticos

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

a) La vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).

b) La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.

c) La vía directa, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

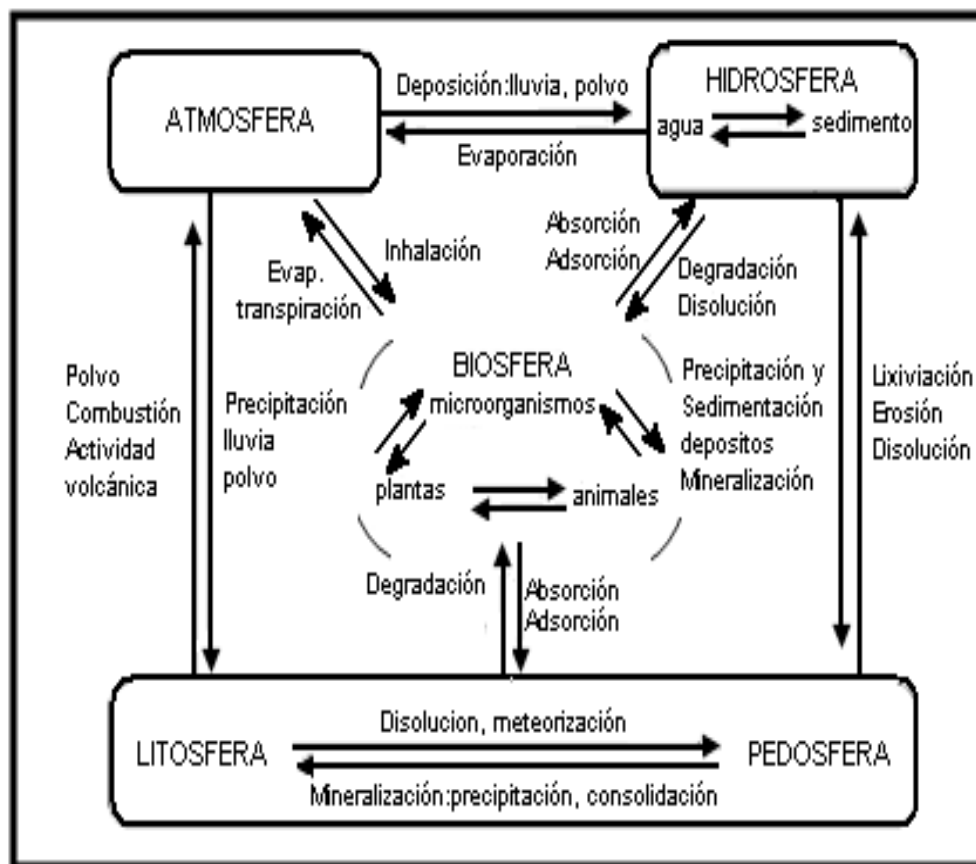


FIGURA 1: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.

(Banerjee et al., 2003)

En los sistemas acuáticos continentales (ríos, lagos, embalses, etc.) los metales pesados son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos. Por ello, vamos a distinguir entre un origen natural de metales pesados y otro antropogénico. (Banerjee et al., 2003)

2.1.4.3. Origen natural

El contenido de elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo, la acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales (niveles de fondo) de metales pesados en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota).

TABLA 3: Principales metales pesados

METALES	FUENTES DE CONTAMINACIÓN	EFECTO SOBRE LA SALUD
cadmio	Plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte.
Zinc	Industrias galvanizado, y la fábrica de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos.	La ingestión de niveles altos de zinc durante varios meses puede producir anemia y vómitos y disminución del tipo de colesterol.
Cromo	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones.	Erupciones cutáneas, malestares de estómago y úlceras, problemas respiratorios, daño en los riñones e hígado, incluso la muerte.
níquel	Fabricación de aceros, en baterías y en la producción de algunas aleaciones	Dolores de estómago y efectos adversos en la sangre, los riñones, o bronquitis
mercurio	Minería, producción de cloro soda cáustica, poli cloruro de vinilo, espuma de poliuretano	Daño en los riñones, ataxia, temblores, daños neurosensoriales y cognitivos

Fuente: candelaria, et al (2015)

2.1.5. Zinc

El Zinc es el primer elemento del grupo doce del Sistema Periódico, no se encuentra libre en la naturaleza debido a su elevada reactividad. El metal es de color blanco azulado, encontrándose en suelos, agua, aire, y en la mayoría de los alimentos.

Forma una gran cantidad de compuestos estables, entre los que destacan los cloruros, los óxidos y los sulfatos. Su comportamiento anfótero le permite mostrar una fuerte tendencia a reaccionar tanto con compuestos ácidos como básicos. Es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, con una concentración media de 60 mg/kg. Se conocen más de 50 minerales distintos, pero los más importantes son: esfalerita (ZnS), smithsonita ($ZnCO_3$) y hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). En aguas naturales (ríos y lagos) su concentración oscila entre 0,86 y 200 $\mu g/L$ y entre 0,01 y 0,62 $\mu g/L$ para agua de mar, mientras que oscila entre 0,1 y 1,7 $\mu g/L$ en partículas aéreas. (Moreno C, García, 2008).

Se considera un elemento esencial, ya que participa en un gran número de enzimas presentes en el organismo, encontrándose en todos los tejidos y fluidos biológicos. También se encuentra de manera natural en la dieta, tanto en alimentos como el agua, estimándose un consumo medio de unos 5 mg de zinc al día para mantener su concentración en los niveles apropiados en el cuerpo humano. No obstante, una ingesta excesiva puede provocar efectos adversos sobre la salud.

2.1.5.1. Efectos en la Salud

En el hombre los efectos adversos en la salud producidos por zinc pueden manifestarse por una gran variedad de síntomas, entre los que pueden citarse vómitos, diarreas, dolor abdominal, pérdida de apetito, etc. Por otro lado, su deficiencia también

puede provocar trastornos en el organismo, entre los que pueden citarse retraso en el crecimiento, dermatitis, anorexia, pérdida de memoria, etc. En este sentido, es necesario mantener los niveles de concentración de zinc en el organismo dentro de los límites recomendables para evitar sus efectos nocivos sobre la salud. (Moreno C, García, 2008).

2.1.5.2. Fuentes de Zinc

Como se ha mencionado anteriormente, dado que el zinc se encuentra en todos los compartimentos medioambientales, su acumulación a través de la cadena alimentaria vendrá provocada tanto por factores naturales como antropogénicos. Entre los primeros pueden citarse los incendios forestales (no provocados), las erupciones volcánicas, los aerosoles marinos, la lixiviación de suelos y rocas, etc. Entre los factores antropogénicos, los más importantes, destacan la producción de aceros, las aguas residuales industriales y urbanas, los fertilizantes, insecticidas, fungicidas, cosméticos, pinturas, etc. Su incorporación y acumulación a través de la cadena trófica ocurre de forma similar a la mencionada anteriormente para el cobre. (Moreno C, García, 2008).

2.1.6. Propiedades físico-químicas del zinc

TABLA 4: Propiedades físico-químicas del zinc

NOMBRE	ZINC
Número atómico	30
Valencia	2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,6
Radio covalente (Å)	1,31
Radio iónico (Å)	0,74
Radio atómico (Å)	1,38
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	9,42
Masa atómica (g/mol)	65,37
Densidad (g/ml)	7,14
Punto de ebullición (°C)	906
Punto de fusión (°C)	419,5

Fuente: (Moreno C, García., 2008).

2.1.7. Método de análisis de zinc en agua

Puesto que el contenido de zinc en aguas naturales se encuentra generalmente en niveles de concentración de ppb, ha sido necesario desarrollar métodos analíticos con precisión y exactitud que fueran lo suficientemente sensibles como para permitir su análisis a dichas concentraciones.

Entre los métodos más utilizados para la determinación de zinc y cobre se encuentran la espectroscopia de absorción atómica de flama y la espectroscopia de absorción atómica con atomización electro térmico. Esta última además de ser necesario más tiempo para el análisis de cada elemento, tiene un límite de detección muy bajo, y la normatividad para agua permite valores relativamente altos para Zinc. (Moreno C, García, 2008).

2.1.7.1. Espectroscopia de absorción atómica

El análisis de metales es importante en diferentes áreas; puede ser necesario determinar el contenido de metales en aguas de desecho para ver sus efectos en la contaminación del área en que se descargan, monitorear el contenido de metales pesados, alcalinos y alcalinotérreos en agua potable, en alimentos como carnes, leche, aceites, frutas, empacados, en productos en contacto con humanos como juguetes, lápices, análisis de plomo en sangre, metales en tejidos humanos o de animales, etc. La absorción atómica es una técnica que ha demostrado su exactitud y eficiencia para estas determinaciones.

El agua potable requiere del análisis en niveles de concentración muy bajos de metales pesados (Partes por billón o menores); es indispensable controlar que la calidad del agua de consumo humano no exceda los límites permitidos de metales, y para este caso el uso de Absorción Atómica sigue siendo la alternativa más confiable y económica

En la espectroscopia de absorción atómica, el vapor del analito es sometido a una fuente de radiación, la cual debe tener una longitud de onda apropiada para ser absorbida por los átomos del analito y así promover a estados excitados.

Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano DS N° 031-2010-SA.

TABLA 5: Límites máximos permisibles de parámetros de calidad organoléptica

PARÁMETROS	UNIDAD DE MEDIDA	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE
Olor	-	Aceptable
Sabor	-	Aceptable
Color	UCV	15
Turbiedad	UNI	5
pH	Valor de pH	6,5 a 8,5
Conductividad (25°C)	Umho/cm	1500
Sólidos totales disueltos	mgL ⁻¹	1000
Cloruros	mg Cl L ⁻¹	250
Sulfatos	mg SO ₄	250
Dureza total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	500
Amoniaco	mg N L ⁻¹	1,5
Hierro	mg FeL ⁻¹	0,3
Manganeso	mg Mn L ⁻¹	0,4
Aluminio	mg Al L ⁻¹	0,2
Cobre	mg Cu L ⁻¹	0,2
Zinc	mg Zn L ⁻¹	0,3
Sodio	mg Na L ⁻¹	200

Fuente: DIGESA 2011

2.1.8. Tratamiento de aguas residuales

Uno de los grandes retos de nuestro tiempo consiste en asegurar la conservación y regeneración de los recursos naturales. De entre los recursos que se han mostrado finitos

y extremadamente frágiles destaca el agua. Por esta razón, en los últimos años se han ido estableciendo los principios fundamentales de la ordenación jurídica del agua, que posteriormente se han ido aplicando en los planes nacionales de saneamiento y depuración en muchos países. La legislación es cada vez más exigente con las características del agua que debe ser vertida a las aguas continentales y se hace cada vez más necesaria su reutilización para riego, a escala industrial, etc. Esto está obligando a la puesta en marcha de procesos de tratamiento de aguas cada vez más especializados que permitan adaptar el agua a las exigencias gubernamentales. Técnicas como la adsorción con precursores renovables, intercambio iónico, ultrafiltración o la ósmosis inversa empiezan a imponerse como único medio para la eliminación de compuestos altamente refractarios al tratamiento biológico como los metales pesados, compuestos poliméricos, etc. (Farajzadeh, 2004).

2.1.8.1. Métodos de eliminación de iones metálicos pesados

Los metales pesados constituyen casi siempre un problema de importancia mayor, Se pueden eliminar por métodos químicos y fisicoquímicos, los métodos químicos corresponden fundamentalmente a precipitación, con algún reactivo adecuado. Por ejemplo, el mercurio se hace reaccionar con Na_2S (soluble), dando origen al HgS insoluble. Muchos otros metales formadores de sulfuros (por ejemplo Pb y Zn) pueden precipitarse de la misma manera. (Farajzadeh, 2004).

TABLA 6: Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados.

TIPOS DE ADSORBENTES	BIOSORBENTES
organismos vivos	Penicillium, Aspergillus, rizopus y Paecilomyces
Biomاسas	Cáscara de tamarindo, naranja, Cebada, semilla de naranja
Biopolímeros	Bentonita quitosano y Quitosano epiclorhidrinatrifo
Carbón activados	Carbón activado a partir de escherichia Coli y carbón activado a partir de arthrobacter viscous, Carbón activo a partir de cas Cáscara cara de naranja, Carbón activo a partir de Cáscara de coco
Modificaciones químicas	Biomasa reticulada con glutaraldehido, Biomasa reticulada con cloruro de calcio, Biomasa modificada con ácido cítrico
Otros materiales	Arena, Zoelita, Cenizas volantes y Aserrín de eucalipto

Fuente: (candelaria T. et al., 2015)

Los métodos físico-químicos se basan en la captación del metal por compuestos con capacidades “sorcitivas”: susceptibles de incorporar el metal a su estructura cristalina, en unos casos sustituyendo a algún otro catión no tóxico (intercambio iónico), en otros casos precipitando sobre el compuesto que actúa como trampa para el metal.

TABLA 7: Precipitación de metales pesados mediante diferentes reactivos

RESIDUO	METALES	REACTIVO	%RECUPERACIÓN
Recubrimientos	Cd, Cu, Zn	Sulfuro	> Cd, Cu, Zn
Acabados metálicos	Cu, Cr, Ni	NaOCl, NaOH	88 Cu, Cr, Ni
Agua residual	Cr, Ni	Na ₂ CO ₃	98 Ni
Soluciones metálicas	Cu	CaCO ₃	75-80 Cu
Fango Cu electrolítico	Au, Ag, Cu, Se, As, Cu	Cloración	99,7 Au
Compuestos Cu/As		Sulfuro	99,9 As, 99 Cu
Minería	Al, Cu, Ca, Mg, Mn, Ni, Fe, Zn	Sulfuro+ hidróxido + agente oxidante	>85 metales
Cu no electrolítico	Cu	NH ₃	90-96 Cu
Impresión	Cu	NH ₃	99,5 Cu
Residuo eléctrico	Cu, Ni, W	Carbonato, hidróxido	98 Cu, Ni-100 W
Residuo industrial	Cu	Na ₂ S ₂ O ₃	99,7 Cu
Residuo electrolisis	Co, Cu, Ni	H ₂ O ₂ , ácido oxálico	93-99 Co, Cu, Ni

Fuente: (Moreno C, García., 2008).

2.1.8.2. Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados en aguas residuales

En los últimos años, la tecnología de biosorción, basada en la habilidad de ciertas biomásas de capturar especies metálicas de soluciones acuosas, ha recibido especial atención por su potencialidad para el tratamiento de aguas residuales. Varios estudios han demostrado que la biomasa de diferentes especies de bacterias, hongos y algas como por

ejemplo: (*Corallina officinalis* L., *Porphira columbina*, y *Codium fragile*) son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos que se encuentran en ambientes acuáticos.

A nivel internacional, se ha estudiado con particular interés el comportamiento de varias algas marinas como biosorbentes de metales tóxicos, por su carácter renovable y bajo costo, con el objeto de utilizarlas de manera más económica que los adsorbentes convencionales para el tratamiento de efluentes en gran escala. Sin embargo, se han encontrado diferencias considerables dependiendo de la especie de alga empleada.

El comportamiento de las algas en la biosorción de las especies metálicas se compara con el de una muestra de carbón activado comercial utilizado como referencia. Se determinan y analizan las isothermas de equilibrio para la sorción de los iones metálicos pesados como níquel, cromo, cadmio mediante la aplicación de modelos de adsorción.

Las tres especies de algas son menos efectivas en la biosorción de níquel en concordancia con el comportamiento determinado para el carbón comercial. (Gavilán 2004).

2.1.8.3. Eliminación por intercambio iónico con zeolitas naturales

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoideos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otro átomo.

En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la propiedad intrínseca que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa,

pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes:

Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.

- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente -agua, solventes orgánicos- Estructura de la zeolita -topología de la red, densidad de carga de la red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita 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 Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

Bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio

Disponibilidad de grandes volúmenes

Excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos. (Gavilán, 2004).

2.1.8.4. Método de eliminación mediante membranas de filtración

Hasta el momento actual se han usado en la industria química los filtros y las columnas rellenas para la separación de sólidos, líquidos o gases. Sin embargo, en los últimos decenios se han ido introduciendo cada vez más las membranas de distintos tipos en los procesos industriales con diversas ventajas, energéticas, de calidad, económicas y tecnológicas. Las membranas cubren rangos de filtración que no son cubiertos habitualmente por otros elementos filtrantes tradicionales. Ellas logran separaciones de tipo físico con tamaños de corte muy exactos, desde varios micrones (μm) hasta fracciones de nanómetro (nm), denominándose sucesivamente membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa de acuerdo con el rango abarcado. En la práctica, se trata de láminas muy delgadas de polímeros, geles, vidrio, metal, cerámica, carbón o materiales compuestos de éstos; con alta permeabilidad y estructura uniforme de poros. Esta textura les proporciona propiedades muy valiosas para los procesos de separación de fases, de moléculas en estado líquido o gaseoso, de microorganismos, e incluso, de radioisótopos; con mayor eficiencia y menor costo que con las técnicas convencionales. A diferencia de otros sistemas de separación mecánica, tales como la centrifugación, tamizado o filtración tradicional, las membranas pueden operar continuamente, ahorrar energía, son fáciles de escalar y se combinan con otros procesos. (Gavilán, 2004).

La adsorción puede ser resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisorción la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, mientras

que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta (Dabrowski, 2001).

2.2. MARCO CONCEPTUAL

2.2.1. Adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. (Josefina, 2013).

Hay una clara diferencia entre el fenómeno de adsorción y el de absorción, en el segundo existe una penetración física de una fase en la otra; sin embargo es factible que ambos sucedan simultáneamente, y en este caso puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, inclusive un fenómeno puede afectar al otro

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. El proceso de adsorción de átomos y moléculas en las interfaces, es una de las principales formas en que las interfaces de alta energía pueden modificarse para disminuir la energía total del sistema.

a) La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interface (L-G, S-G, L-S), sin embargo las diferentes características de las interfaces sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso.

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados;

1) El efecto de la adsorción sobre la energía intefacial del sistema en el equilibrio (termodinámica)

2) La rapidez del proceso de adsorción (cinética), (Josefina, 2013).

2.2.2. Calor isostérico de adsorción

La adsorción es un proceso habitualmente exotérmico (aunque hay excepciones), tanto para el caso de la quimisorción como de la fisorción, con la diferencia de que en el primer caso la entalpía de adsorción se encuentra en el rango comprendido entre -10 y -200 kcal mol⁻¹, mientras que en el segundo se encuentra normalmente entre -1 y -10 kcal mol⁻¹. La variación de entalpía en cada etapa del proceso de adsorción depende del grado de recubrimiento alcanzado en esa etapa del proceso; esto es, de la fracción de superficie de sustrato recubierta por el adsorbato. A la entalpía molar de adsorción, cambiada de signo, para un determinado grado de recubrimiento, se la denomina calor isostérico de adsorción (el calificativo de isostérico proviene de “a recubrimiento constante”). (Josefina, 2013).

2.2.3. Las características principales de la adsorción

La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se halla sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.

Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida.

Es un proceso espontáneo, es decir, que ΔG es negativo, y en general está asociada con un aumento en el orden del adsorbato, lo que significa que ΔS es negativa, por lo cual, y de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{Ec.2.3}$$

Es generalmente exotérmica, lo que quiere decir que ΔH es negativo. El cambio en la entalpía cuando un mol de adsorbato es adsorbido por la cantidad apropiada del adsorbente se conoce como la entalpía de adsorción.

Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida. (Josefina, 2013).

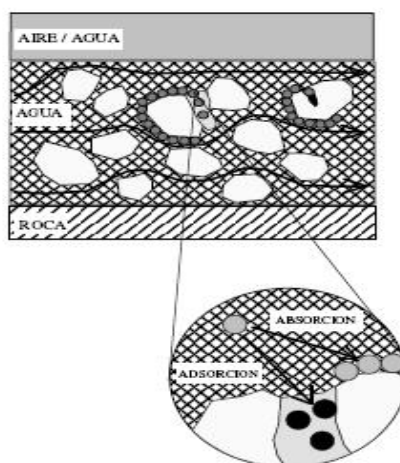


FIGURA 2: Representación esquemática de los procesos de adsorción

Fuente: Austin George T. (1992) "Manual de Procesos Químicos en la Industria"

2.2.4. Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua

La adsorción depende de la naturaleza y la estructura del adsorbente, de las propiedades físico-químicas del adsorbido y del medio en el cual la adsorción debe efectuarse. El medio puede intervenir modificando las propiedades físico-químicas del adsorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrófilo, etc.), modificando la accesibilidad a los sitios de adsorción por recubrimiento de la superficie externa del adsorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competición con la molécula cuya eliminación se busca. Además el tipo de compuesto que desee ser

eliminado. Los compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad se absorben más fácilmente. (Josefina, 2013).

La concentración del compuesto que desea ser eliminado. Cuanta más alta sea la concentración, más carbón se necesitará.

Presencia de otros compuestos orgánicos que competirán con otros compuestos por los lugares de adsorción disponibles.

El pH del agua; por ejemplo, los metales pesados se eliminan más fácilmente a pH ácidos.

2.2.4.1. Influencia del pH

La naturaleza de ácidos de Lewis de los cationes derivados de los metales pesados conlleva que se vea influenciados por el pH del medio. Así, en función de la acidez o basicidad del medio y de los aniones presentes en la disolución, pueden estar formando multitud de sales neutras, ácidas o básicas. Realizan un estudio sobre la solubilidad de níquel (II), zinc (II), cobre (II) y hierro (III), en aguas de origen residual urbano en función del pH. Se observa una importante influencia del pH en relación a la concentración de los iones en solución ya que en rango de 5 y 3,5 existe la mayor retención de Zn (116-85 ppm) mientras que a partir de 3,5 la concentración de los iones Cd es mínima, esto significa que existe un efecto de intercambio iónico; habría que trabajar con una mayor cantidad de biosorbentes por la saturación de los sitios en este rango de pH. (Bauju et al., 2003).

2.2.5. Diferencias entre adsorción y absorción

- **Absorción**

Es retener una sustancia dentro de otra. En este caso, la sustancia se adhiere a la superficie interna del carbón activo. Cuando un gas es atraído dentro de una solución se habla de absorción.

La absorción se utiliza para eliminar uno o varios componentes de una corriente gaseosa utilizando un disolvente. La absorción puede perseguir diversos objetivos:

Recuperar un componente gaseoso no deseado.

Eliminar un componente gaseoso no deseado. Se puede tratar, por ejemplo, de la eliminación de una sustancia nociva de una corriente de gases residuales.

Obtención de un líquido; un ejemplo sería la producción de ácido clorhídrico por absorción de HCl gaseoso en agua. En la absorción participan por lo menos tres sustancias: el componente gaseoso a separar (absorbato), el gas portador y el disolvente (adsorbente).

- **Adsorción**

Es retener una sustancia en la superficie de otra.

La adsorción se utiliza para eliminar de forma individual los componentes de una mezcla gaseosa o líquida. El componente a separarse liga de forma física o química a una superficie sólida.

El componente eliminado por adsorción de una mezcla gaseosa o líquida puede ser el producto deseado, pero también una impureza. Este último es el caso, por ejemplo, de la depuración de gases residuales.

- **Activación**

Tratamiento químico con ácido mineral para dar origen a una superficie insaturada

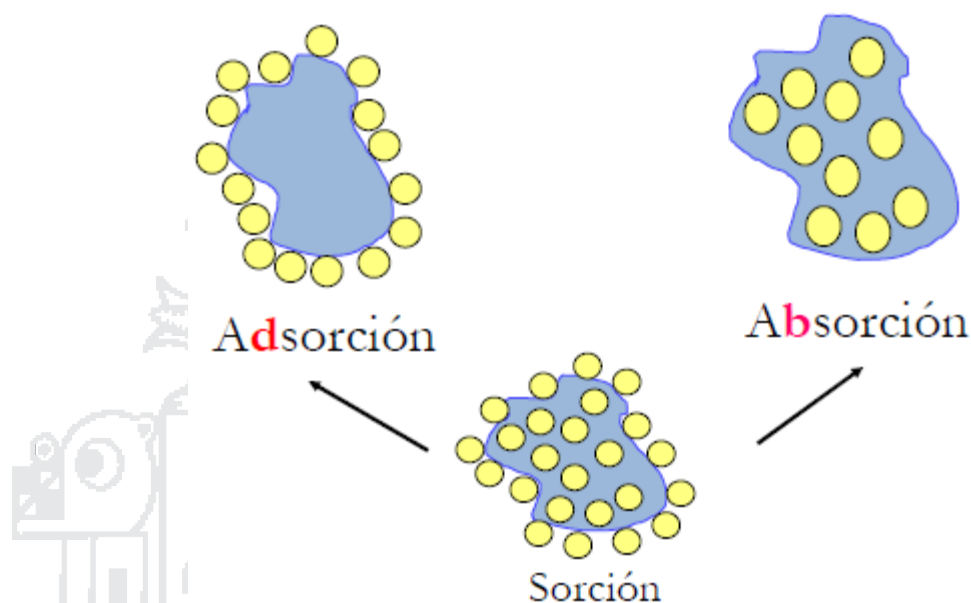


FIGURA 3: Diferentes procesos de sorción

Fuente: (Josefina, 2013). “Manual de Procesos Químicos en la Industria”

2.2.6. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante. (Josefina, 2013).

La cantidad adsorbida de un líquido por un sólido depende de la temperatura y concentración de la sustancia adsorbida, así como de la naturaleza del líquido y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la concentración constituye una isoterma de adsorción.

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida (x) y la concentración de la disolución en el equilibrio C , se conoce también como isoterma de adsorción. Sólo a muy bajas concentraciones x es proporcional a la concentración C . Por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad a la concentración, lo que se debe a la gradual saturación de la superficie y, en muchos casos, la isoterma se puede representar por una ecuación de la forma: (Josefina, 2013).

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad \text{Ec. 2.4}$$

Siendo:

m : La cantidad de sustancia adsorbente

K y n : constantes para el sistema y temperatura dados. La constante n es, generalmente, menor que la unidad. Esta expresión se conoce como isoterma de adsorción.

C : Concentración

x : Cantidad adsorbida

El hecho de que la energía potencial de una molécula de un líquido disminuya en las cercanías de una superficie, implica que la concentración será mayor en ella que en el propio líquido, es decir que se habrá adsorbido.

Con ello, la cantidad adsorbida no se limitará a una sola capa, en la que se produce un mínimo de potencial de adsorción, sino que irá aumentando conforme lo haga la concentración del sistema

Clasificación

Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Si un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas concentraciones. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la Interfase sólido-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que son aceptadas en la actualidad como las más adecuada son las propuestas por: Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas, si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años y por la IUPAC, la cual también reconoce seis tipos de isotermas de adsorción. Los seis tipos de isotermas de adsorción se dan en la Figura 4. (Latham, 2001)

Tipo I (Tipo Langmuir)

Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Como se verá extensamente, es el caso típico de los carbones activos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de adsorción. (Latham, 2001)

Tipo II (Tipo BET)

Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en monomulticapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el método de BET. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbones blacks. (Latham, 2001)

Tipo III

Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B.

El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas o sólido-líquido.

Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos. (Latham, 2001)

Tipo IV

Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos. (Latham, 2001)

Tipo V

Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni

de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente. (Latham, 2001)

Tipo VI

Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Son poco comunes, entre otras razones, porque la gran mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; no obstante, la adsorción de Kr sobre “papyex” o “graphoil” (dos grafitos exfoliados) constituyen ejemplos típicos. (Latham, 2001)

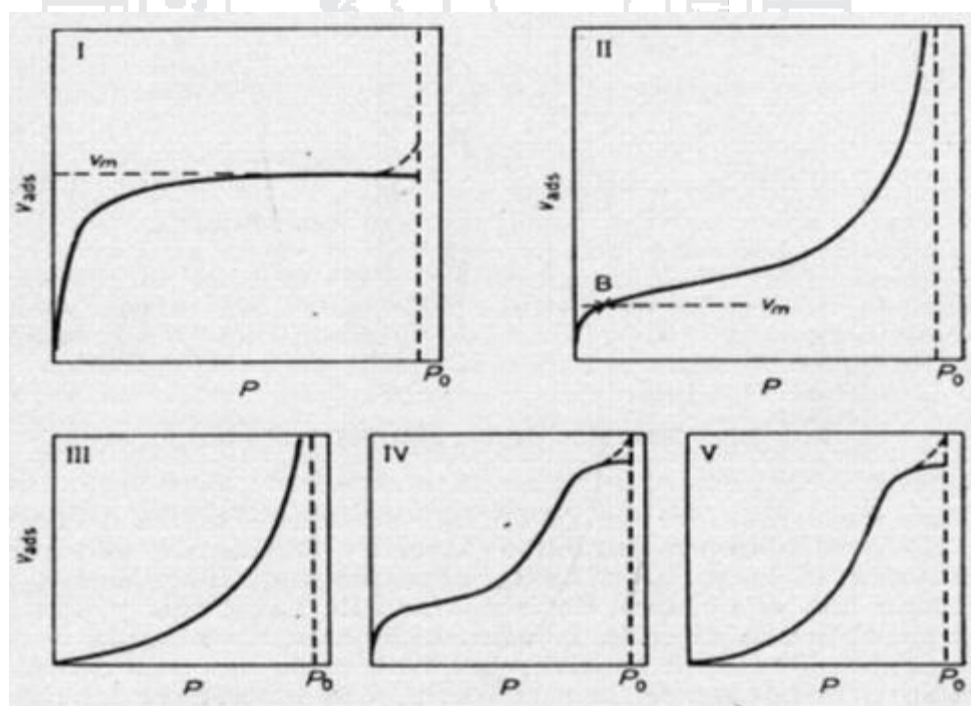


FIGURA 4: Clasificación de isothermas de adsorción

Desde el punto de vista experimental de distinguir entre los diferentes tipos de adsorción consiste en obtener una isoterma de adsorción, la cual no es más que una representación a temperatura constante de q_e , el número de moles adsorbidos del adsorbato, frente a C_e , su concentración en el equilibrio de reacción. En el caso de tratarse de adsorción química pura, al ser una adsorción monocapa, la gráfica tiende asintóticamente a un límite (gráfica Tipo I), correspondiente a q_{\max} , el llamado límite de adsorción, independiente de la concentración. En una adsorción física pura no existe este límite y el número de moles adsorbidos aumenta de forma continua con la concentración.

En las situaciones intermedias se alcanza un cierto límite a concentraciones moderadas, donde tiene lugar la adsorción química en monocapa, para posteriormente incrementarse la adsorción sin límite a concentraciones más altas (gráfica Tipo II).

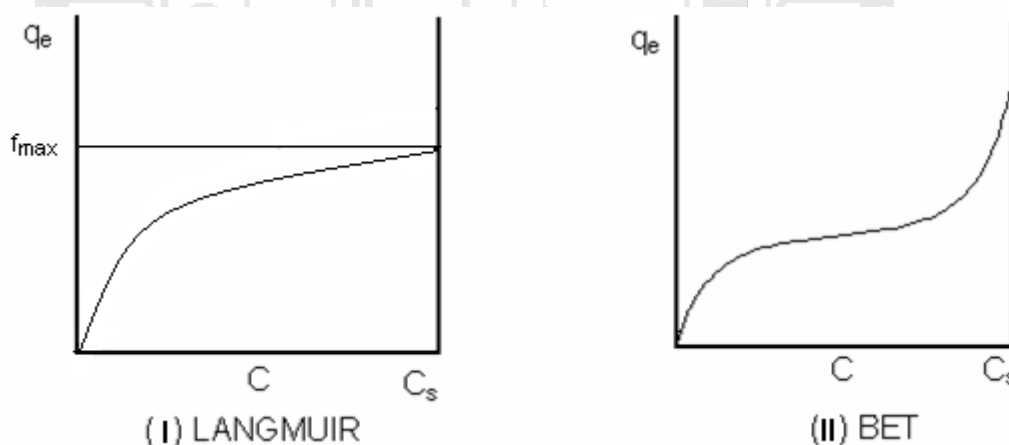


FIGURA 5: Tipos de isotermas de adsorción

q_e : Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente sólido.

C : Concentración de soluto que permanece en la solución en equilibrio.

C_s : Concentración de saturación del soluto

Modelo de Adsorción de Langmuir

Es el modelo más simple y el más antiguo formulado por Langmuir en 1918. Supone que las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa la adsorción, y que la superficie es homogénea. (Austin, 1992)

La adsorción es frecuentemente descrita en términos de isoterma el cual muestra una relación entre la actividad de la fase acuosa (concentración) de adsorbato y cantidad adsorbida a temperatura constante, asumimos que los sitios de adsorción S , en la superficie de un sólido (adsorbente) son ocupados por el adsorbato A de la solución. Podemos derivar la ecuación de Langmuir de la aplicación de la ley de masa



Esto implica que las actividades de las especies superficiales son proporcionales para sus concentraciones. La ecuación del modelo de Langmuir es como sigue:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})} \quad \text{Ec.2.6}$$

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para sistemas en que la adsorción de zinc es realizada sobre una capa simple de soluto en la superficie de un adsorbente. A bajas superficies cubiertas, la isoterma de Langmuir se reduce a una relación lineal de calibración del modelo de una serie de datos experimentales que pueden ser realizados por una simple regresión de la forma linealizada del modelo.

La fórmula general de la isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación (2.7)

$$\frac{x}{m} = \frac{V_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ec.2.7}$$

Donde:

x/m = Cantidad de adsorbida por unidad de masa adsorbente (mg/g)

C_e = Concentración de equilibrio del metal en la solución luego de la adsorción (mg/L).

Por medio de la gráfica de $C_e/x/m$ versus C_e se obtiene el término K que representa la constante de equilibrio (L/mg) y el término V_m que representa la cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg/g), este valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente.

La forma lineal de la ecuación de Langmuir puede ser escrita como (2.8):

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{KV_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad \text{Ec. 2.8}$$

2.2.6.1. Modelo de Adsorción de Freundlich

La Isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución. (Austin, 1992)

Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción, solo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios. La ecuación de Freundlich se expresa a través de la ecuación:

$$q_e = KC_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec.2.9}$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Ec.2.10}$$

Nomenclatura:

q_e = representa los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente.

C_{eq} = concentración residual de lo adsorbido.

K y n = son constantes experimentales sin ningún significado físico (no siempre es >1)

2.2.7. Medio Ambiente

El interés en procesos de descontaminación se debe a que los metales pesados son considerados perjudiciales para el medio ambiente. Los valores límite para las emisiones de metales se van reduciendo de forma constante según la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Actualmente en lo que respecta a bioremediación existen parámetros que indican cuales son los valores de límite máximo permisibles de estos contaminantes en el agua potable, según la OMS los valores límite para los metales pesados de las aguas residuales puede variar de acuerdo a los sectores industriales y a las regulaciones nacionales.

Es decir, estos materiales perjudiciales no tendrían que llegar a ser posible, al medio ambiente de manera que aquí también se tiene que tener en cuenta una nueva reducción del valor límite de las aguas residuales. (Gavilán, 2004).

- Técnicas de Adsorción

La tecnología del uso del carbón activado comprende 3 técnicas de aplicación y son el carbón en pulpa (CIP), el carbón en columna (CIC) y el carbón en lixiviación. (Dabrowski, 2001)

La técnica de adsorción varía dependiendo del tipo de cianuración:

CIC

Aplicable A pulpas salientes de cianuración por agitación, se trata sin separación sólido/líquido, en tanques separados en varias etapas y en contracorriente.

CIP

Aplicable a soluciones claras salientes de lixiviación por precolación en bateas o pilas, normalmente en varias etapas y en contracorriente.

CIL

Consiste en absorber el oro en carbón durante y no después de, la lixiviación, llevándose a cabo la misma en los mismos estanques lixivadores, pero moviendo el carbón en contracorriente con la pulpa de mineral.

2.2.8. Materiales adsorbentes

2.2.8.1. Carbón activado

El carbón activado es el nombre comercial de un grupo de carbones que se caracterizan por tener una estructura porosa y una superficie interna elevada. El uso del carbón activado está muy vinculado a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente.

En general, cualquier material carbonoso puede ser utilizado como precursor de carbones activados. Sin embargo, en la práctica son utilizados materiales con un alto contenido de carbono y bajo contenido de componentes inorgánicos tales como la madera, cáscaras de nueces, cáscaras de frutas, turba, entre otros (Dabrowski, 2001).

El carbón activado puede ser activado de forma física o química. La activación física normalmente se lleva a cabo a través de una etapa de carbonización del material precursor en una atmósfera inerte y de una etapa de gasificación controlada del carbonizado. En el proceso de carbonización se eliminan elementos como el hidrógeno y

el oxígeno del precursor, para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria.

En la actualidad, el carbón activado es ampliamente utilizado en la remoción de metales pesados desde aguas residuales. Entre los factores que controlan el proceso de adsorción se encuentran propiedades del metal pesado tales como la química del ión metálico (especiación) y el tamaño de la especie a ser adsorbida (radio de hidratación) y propiedades del carbón activado, tales como el punto de carga cero, área superficial, porosidad y la composición de su superficie.

En general, el carbón activado puede ser utilizado en forma granular, en polvo o en forma de pellets, siendo la forma granular la más utilizada en la remoción de metales pesados tales como Cd, Cr, Hg, Cu, Fe, Zn y Ni (Dabrowski, 2001).

2.2.8.2. Adsorbentes no convencionales

La utilización de carbón activado y de resinas de intercambio, como adsorbente e intercambiador iónico respectivamente, es prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación (Koby et al., 2005).

Es por esta razón que durante las últimas décadas diversas investigaciones han estado centradas en la búsqueda de materiales no convencionales de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola, que permitan reemplazar el carbón activado y las resinas de intercambio como materiales a utilizar en la remoción de metales pesados desde aguas residuales.

En general, los adsorbentes no convencionales utilizados para la remoción de metales pesados pueden ser orgánicos o inorgánicos y de origen industrial o agrícola.

2.2.8.3. Salmuera de NaCl

Los residuos industriales normalmente no se revalorizan y simplemente son dispuestos de acuerdo a las normativas vigentes en el país de origen. En muchas situaciones el carácter mineral, inerte y no tóxico de los residuos generados hace que la disposición en determinados lugares, tales como vertederos, sea una alternativa simple y económica. Sin embargo, cuando la producción del residuo es elevada (miles de kg/mes) los costos de disposición se incrementan, situación que ha generado el interés de algunas industrias de revalorizar sus residuos. (*Selatnia et al., 2004*).

Una planta de cloro soda produce cloro, hipoclorito de sodio, soda cáustica, ácido clorhídrico e hidrógeno como subproducto, empleando como materias primas, sal y energía eléctrica, principalmente. La obtención de cloro y soda se realiza mediante electrólisis de una salmuera de cloruro de sodio, para lo cual se emplean celdas electrolíticas de membrana donde se realiza el intercambio iónico, que permiten que se separen los componentes de salmuera en los productos deseados. Además, la empresa produce cloruro de calcio en un proceso independiente al anterior. (*Selatnia et al., 2004*).

2.2.8.4. Aserrín

El aserrín es considerado como un material promisorio para la remoción de contaminantes tales como tinturas, aceites, sales y metales pesados desde aguas residuales. Una de las principales ventajas que presenta este material es su bajo costo, ya que requiere un procesamiento mínimo y es abundante como residuo de la industria forestal. Diversas investigaciones han señalado que los principales mecanismos implicados en la adsorción de metales pesados en el aserrín son el intercambio iónico y los puentes de hidrógeno.

Con el fin de aumentar tanto la capacidad y eficiencia de la adsorción de contaminantes en el aserrín, pueden ser necesarios pre-tratamientos tales como la adición de algún compuesto químico o la mezcla con otro material. El hecho de que el aserrín no sea tratado no necesariamente implica que éste no sea limpiado, reducido de tamaño o haya sufrido alguna preparación mecánica previa. En general, el efecto de los tratamientos preliminares es subjetivo, debido a que estos pueden o no incrementar la eficiencia de remoción de un contaminante desde un efluente determinado (*Taty-Costodes et al., 2003*).

Entre los factores que pueden influir en el proceso de adsorción de metales pesados en el aserrín se encuentran la dosis y la distribución de tamaño del adsorbente, tiempo de contacto, velocidad de agitación, además del pH y la fuerza iónica de la solución acuosa. Generalmente, la eficiencia de adsorción se ve incrementada con un aumento de la dosis del adsorbente, del tiempo de contacto, y de la velocidad de agitación, sin embargo esto puede diferir para diferentes materiales. El efecto del pH de la solución acuosa es considerado como uno de los factores que controla el proceso de adsorción, fundamentalmente debido a la posible competencia, a bajos valores de pH, de iones H_3O^+ con los metales por los sitios activos del sorbente y a la carga positiva o negativa que puede presentar el aserrín bajo un valor determinado de pH (*Taty-Costodes et al., 2003*).

TABLA 8: Capacidad de remoción de metales pesados por aserrín de distintos orígenes

FUENTE DE ASERRÍN	METAL	CANTIDAD REMOVIDA (mg/g)	REFERENCIA
Aserrín de pino silvestre(<i>pinus sylvestri</i>)	Pb Cd	9,7 9,2	Taty costodes et al, (2003)
Sal (<i>shorea robusta</i>)	Cr	3,6	Baral et al, (2006)
<i>Dalbergia sissoo</i> (árbol)	Ni	10,4	Rehman et al, (2006)
Alamo	Cu	13,9	Acar y eren (2006)
Abeto	Cu	12,7	Sciban et al,(2006)
Cedro deodar	Cd	73,6	Memon et al, (2007)
Nogal	Ni	6,4	Bulut y tez (2007)

Fuente: (Taty-Costodes et al., 2003).

2.2.8.5. Propiedades del aserrín

Las propiedades más importantes de la celulosa se relacionan, en primer lugar, con la susceptibilidad de la molécula a la hidrólisis y, en segundo lugar, con su capacidad de absorber agua. La celulosa puede presentarse en dos variedades: la celulosa ordinaria que es la natural, y la celulosa mercerizada que resulta de tratar la celulosa ordinaria por álcalis concentrados eliminando luego La celulosa presenta un alto grado de cristalinidad, pero no es 100% cristalina, dependiendo de la materia prima de donde proviene. La presencia de hemicelulosas en la celulosa de las maderas parece causar disturbios en la cristalinidad. Cuanto más cristalina es la celulosa mayor es su densidad. (Traybal ,2000)

2.2.9. Cinética de adsorción

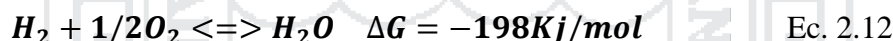
El estudio de una reacción química puede hacerse desde el punto de vista termodinámico o desde el cinético. El estudio termodinámico permite conocer la posición

en la cual la reacción alcanzará el equilibrio. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la constante de equilibrio, que representa el cociente de las actividades de productos y reaccionantes:



$$K = \frac{c^c D^d}{A^a B^b}$$

El valor de la constante es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Los criterios termodinámicos no incluyen la variable tiempo, puesto que sólo consideran la diferencia de propiedades del sistema entre los estados inicial y final y, por lo tanto, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre. Debido a esto, existen procesos termodinámicamente espontáneos que no se producen a velocidad apreciable o que lo hacen a velocidades muy pequeñas. Un ejemplo es la formación de agua a temperatura ambiente a partir de la combustión de hidrógeno:



A temperatura ambiente, este proceso prácticamente no tiene lugar a pesar de que la variación de energía libre a 25 °C es muy negativa. Para que la reacción se produzca, el proceso debe acelerarse utilizando un catalizador (tal como negro de platino) o bien iniciarse en algún punto con una chispa que produzca un aumento de temperatura suficiente. (Latham, 2001)

2.2.9.1. Determinación experimental de la ecuación de velocidad

Cuando se aborda el estudio cinético de una reacción, el primer objetivo es establecer la ecuación de velocidad. Lo cual supone la determinación de los órdenes de reacción y de la constante de velocidad. Así, si se estudia una reacción de la forma:



Como primera aproximación, podemos suponer una ley general del tipo:

$$v = k[A]^n[B]^m \quad \text{Ec. 2.14}$$

Para determinar los órdenes de reacción se puede hacer uso del método de las velocidades iniciales, el cual se basa en la medida de la velocidad inicial v_0 , para a diversas mezclas de reacción en las que se mantienen constantes todas las concentraciones. En esas condiciones la velocidad aparece como una función de la única concentración variable y, por lo tanto, se puede determinar fácilmente el orden de reacción respecto a dicha especie. Así, en la reacción anterior, para determinar “n” se mantendría constante la concentración de B y se haría uso de la expresión:

$$v_0 = K'[A]_0^n \quad \text{Ec. 2.15}$$

Donde k' incluye el término constante de concentración de B. Tomando logaritmos resulta:

$$\log v_0 = \log K' + n \log [A]_0 \quad \text{Ec. 2.16}$$

Que es la ecuación de una recta. Una serie de experiencias realizada para diversas concentraciones iniciales de “A” nos permitirá obtener diversos puntos de la recta. El orden de reacción, “n”, es la pendiente de la recta, que puede obtenerse ajustando por mínimos cuadrados. (Latham, 2001)

➤ Integración de leyes de velocidad sencillas

Reacciones de orden cero:

En este caso la velocidad de formación del producto viene dada por una ecuación del tipo:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \quad \text{Ec. 2.17}$$

Cuya integración conduce a: $[P] = [P]_0 + kt$

Y por tanto a una variación lineal de la concentración con el tiempo. Reacciones de orden cero se encuentran frecuentemente en catálisis heterogénea, cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo. Y en reacciones catalizadas con suficiente exceso de sustrato para saturar el catalizador. (Latham, 2001)

Reacciones de primer orden:

Corresponden a procesos elementales unimoleculares



La ley de velocidad es del tipo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{Ec. 2.19}$$

La integración de esta ecuación conduce a una expresión logarítmica:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

Representando $\ln[A]$ frente al tiempo se obtiene una recta de pendiente igual a $-k$ y con ordenada en el origen igual a $\ln[A]_0$. En procesos gobernados por leyes de primer orden la concentración de reactivo, A , disminuye exponencialmente y, de manera simultánea, la concentración de producto aumenta también exponencialmente:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$[P] = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

Un concepto importante en cinética es el tiempo de vida media o período de semireacción. Se define como el tiempo necesario para que la concentración del reactivo se reduzca a la mitad. En el caso de una reacción de primer orden resulta:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \quad \text{Ec. 2.21}$$

Y por tanto, la vida media viene dada por:

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

Reacciones de segundo orden:

Pueden darse dos casos, dependiendo de que la ecuación de velocidad sea función de la concentración de un solo reactivo o de dos. El primer caso corresponde a una reacción elemental del tipo: (Latham, 2001)



Que podrá describirse mediante la ecuación de velocidad de segundo orden siguiente:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \text{Ec. 2.23}$$

La integración de esta ley de velocidad conduce a:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{Ec. 2.24}$$

Y por tanto, la representación de $1/[A]$ frente al tiempo da lugar a una recta de pendiente k y ordenada en el origen $1/[A]_0$. La concentración de A experimenta una variación hiperbólica con el tiempo:

$$[A] = [A]_0 / (1 + [A]_0 kt) \quad \text{Ec. 2.25}$$

El tiempo de vida media para este tipo de reacciones tiene la expresión:

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

Ec. 2.26

2.3. HIPÓTESIS

2.3.1. Hipótesis General

Utilizando salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*) se demuestra la eficacia del método de adsorción del zinc de las aguas residuales del río T'toro Q'ocha de la ciudad de Juliaca

2.3.2. Hipótesis específicos.

La adsorción del zinc en salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*) determina su cinética.

A través de las isotermas de adsorción se determina, la capacidad máxima de remoción de zinc en salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*).

La tecnología propuesta definirá los parámetros óptimos de pH, tiempo de adsorción y Concentración de mg de Zn_2^+ /g adsorbente para la recuperación de zinc.

CAPÍTULO III

3.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.2. GENERALIDADES

La meta del trabajo experimental es determinar la eficacia del método de adsorción del zinc de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca utilizando salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinos sylvestris*), determinando la cinética y modelo matemático para este proceso.

Con el objeto de poder demostrar la eficiencia del modelo propuesto para la eliminación de iones metálicos de zinc en las aguas contaminadas, se ha visto por conveniente que el mejor método para demostrar que el trabajo experimental es el adecuado se ha preparado soluciones con Zn^{2+} a diferentes concentraciones.

3.3. ÁMBITO DEL ESTUDIO

Para el presente trabajo se utilizó los laboratorios de la Empresa minera Minsur S.A. (San Rafael), que está a 4500 a 5000 msnm, cordillera oriental de los andes.

- Los análisis y preparación de muestras se realizaron en el laboratorio de Control y Calidad de la Empresa minera Minsur S.A. (San Rafael).

Ubicación:

Distrito : Antauta

Provincia : Melgar

Departamento : Puno

3.4. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.4.1. Materia Prima

Para determinar el material adsorbente que presenta el mejor desempeño, así como la relación de adsorbente respecto de la solución, se utilizó las aguas residuales contaminada del río T´toro Q´ocha de la ciudad de Juliaca, aguas residuales contaminadas con metales pesados como iones de zinc.

De igual manera con el objeto de comprobar si estos adsorbentes podían ser efectivos a otras concentraciones, se ha propuesto efectuar diferentes pruebas a través de soluciones de zinc.

3.4.2. Caracterización físico-química de las aguas residuales

Esta parte de la metodología se basó en caracterizar la muestra de las aguas del río T´toro Q´ocha de la ciudad de Juliaca, departamento de Puno en los laboratorios de MINSUR, de acuerdo a la normatividad siguiente: Ley General de Aguas D.L. N° 17752 y sus modificaciones al reglamento de los Títulos I Y II según el Decreto Supremo N° 007-83-S.A.

a. Ley general de aguas (OMS)

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), los valores máximos permisibles para uso de consumo humano y aguas residuales se muestran en tabla 9.

TABLA 9: Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados

METAL	VALOR LÍMITE DE AGUAS RESIDUALES (mg/l)	VALOR LÍMITE DE AGUA POTABLE (mg/l)
Hg (*)	0,05	0,001
Cd (*)	0,2	0,003
Cu	0,05	0,05
Ni	2,0	0,05
Cr (*)	2,0	0,05
Zn	5,0	2,0

Fuente: Ramalho, (1991)

b. Ley general de aguas-valores límites

Según el D.S: N° 007 – 83 – S.A. estipulado en el Reglamento de la Ley General de Aguas, D.L. 17752. , los valores máximos permisibles para aguas residuales se muestran en el siguiente cuadro.

TABLA 10: Valores límite de las aguas residuales

Parámetro	Unidad (mg/L)	Uso de Cursos de Agua	
		I	II
Niveles de Sustancias potencialmente peligrosas			
Mercurio	mg/L	0,01	0,0002
Cadmio	mg/L	0,05	0,004
Cromo	mg/L	1,0	0,05
Cobre	mg/L	0,03	---
Plomo	mg/L	0,1	0,03
Zinc	mg/L	5	0,03

Fuente: Nuevo texto dado por D.S. - N° 007 - 83 - S.A.

Clase I: Aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección

Clase II: Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración.

c. Análisis químicos de las aguas residuales del río T´toro Q’ocha de la ciudad de Juliaca

De acuerdo al análisis químico efectuado en las aguas residuales del río T´toro Q’ocha de la ciudad de Juliaca, la cantidad de zinc supera los límites máximos permisibles para la Clase I, es decir para aguas de abastecimiento doméstico con simple desinfección y para la Clase II, Aguas de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración. La metodología aplicada se muestra en el anexo 8.

TABLA 11 : Análisis químico de aguas residuales del río T´toro Q’ocha

Parámetro	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Ley general de aguas
	Zn (mg/L)	Zn (mg/L)	Zn (mg/L)
Ley de Aguas Clase I y II	2, 38	0,1	0,03

Fuente: Elaboración propia (2015)

3.4.3. Materiales, equipos y reactivos

A continuación se detallan los Equipos, Materiales y Reactivos que han sido utilizados en la realización de los experimentos; todas las disoluciones se prepararon en la Facultad de Ingeniería Química.

3.4.3.1. Materiales y equipos

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- pH-metro
- Agitador mecánico
- Equipo de filtración.
- Balanza analítica.
- Fiolas de 100 ml, Clase A
- Vasos de precipitado de 100, 400,1000 MI
- Matraces Erlenmeyer de 100,250 mL
- Pipetas volumétricas (5mL, 10mL, 15mL y 25 mL)

- Baguetas de vidrio
- Embudos de vidrio de vástago largo
- Espátula de acero inoxidable
- Buretas
- Papel filtro
- Soporte de madera para embudos.

3.4.3.2. Reactivos

- Zn^{2+} (como $ZnCl_2$)
- Salmuera ($NaCl$)
- HNO_3

3.5. DESARROLLO EXPERIMENTAL POR ADSORCIÓN

3.5.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y ADSORBATO

En este trabajo de investigación los adsorbentes utilizados en este estudio se prepararon a partir de aserrín de pino (*pinus sylvestris*) y salmuera de cloruro de sodio ($NaCl$).

➤ El aserrín de pino (*pinus sylvestris*)

Fue obtenido de un aserradero de la ciudad de Juliaca (ver figura 7). Previamente a su utilización, el aserrín fue lavado varias veces con agua destilada, secado a $70^{\circ}C$ y posteriormente tamizado por medio de tamices N°18 (1 mm) y N°14 (1,4 mm).



FIGURA 6: Aserrín utilizando en las diferentes experiencias



FIGURA 7: Salmuera seca y pulverizada

- **La salmuera de NaCl**, fue preparada con NaCl.

3.5.2. ENSAYOS BATH

Para determinar la máxima concentración de zinc a la cual se mantiene la actividad adsorptiva de la salmuera, aserrín (concentración máxima de zinc en la que se puede aplicar la salmuera y aserrín como adsorbentes con buen desempeño) se realizaron ensayos poniendo en contacto el material con soluciones de zinc. 20 mL de solución compuesta por la concentración inicial de zinc ($C_0=2,38$ mg/L.) y agua destilada fueron utilizadas junto con el adsorbente.

Tanto para la salmuera como para el aserrín se utilizaron relaciones adsorbente/solución (A/S) de 1/10, 1/20 y 1/40, correspondientes a 2, 1 y 0,5 gramos de adsorbente, respectivamente. El pH se mantuvo en 4 y 7 por medio de HNO₃ o NaOH para las tres relaciones adsorbente solución.

Una vez agitadas las muestras por 60 minutos a una velocidad de 100 rpm a temperatura ambiente, las muestras fueron filtradas al vacío, y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Los porcentajes de adsorción fueron determinados mediante la ecuación (3.1)

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(C_o - C_e) * 100}{C_o} \quad \text{Ec. 3.1}$$

En donde:

C_o : es la concentración inicial del metal

C_e : es la concentración de equilibrio en (mg/L).

3.5.3. PRUEBAS EXPERIMENTALES UTILIZANDO SOLUCIÓN DE ZN²⁺

Los compuestos utilizados en las distintas experiencias son de grado analítico, una solución base de 1000 mg/L de Zn²⁺ (como ZnCl₂) fueron utilizadas en las distintas experiencias y se utilizó agua destilada en todos los experimentos.

Como en el desarrollo experimental anterior (C_o=2,38 mg/L), en este trabajo de investigación los adsorbentes utilizados en este estudio fueron los mismos es decir se prepararon a partir de aserrín de pino (*pinos sylvestris*) y salmuera de cloruro de sodio (NaCl).

El estudio preliminar fue realizado en botellas de plástico de 100 mL previamente lavadas con ácido nítrico (1:1, 50 % HNO₃ y 50% de agua destilada).

Se realizaron ensayos poniendo en contacto el material con soluciones de zinc de diferente concentración. 20 mL de solución compuesta por la concentración inicial de zinc ($C_0 = 0, 25, 50, 75$ y 100 mg/L) y agua destilada fueron utilizadas junto con el adsorbente. Tanto para la salmuera como para el aserrín se utilizaron relaciones adsorbente/solución (A/S) de 1/10, 1/20 y 1/40, correspondientes a 2, 1 y 0,5 gramos de adsorbente, respectivamente. El pH se mantuvo en 4 y 7 por medio de HNO₃ o NaOH para las tres relaciones adsorbente solución.

Una vez agitadas las muestras por 60 minutos a una velocidad de 100 rpm a temperatura ambiente, las muestras fueron filtradas al vacío, y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Como se puede observar en la figuras 14, 15 y 16 en donde se grafican los porcentajes de adsorción de zinc a pH 4 y a pH 7 en salmuera y figuras 17, 18 y 19 con aserrín a diferentes concentraciones de la solución metálica.

Los porcentajes de remoción de zinc obtenidos a pH 7 tanto para la salmuera como para el aserrín fueron considerablemente más altos que los porcentajes de remoción obtenidos a pH 4.

Esta diferencia entre los porcentajes de adsorción con el aserrín obtenidos a pH 4 y pH 7, se deben posiblemente a que el aserrín tenga punto de carga cero.

3.5.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio cinético es necesario para seleccionar las condiciones óptimas de operación de un determinado proceso a escalas mayores que los que se realizan en el laboratorio. En el proceso de adsorción, los parámetros cinéticos son útiles para predecir el grado de adsorción y proporcionan importante información para el diseño y modelamiento del proceso (Anoop y Airuddhan, 2002).

Se utilizó un volumen total de 20 mL de solución compuesta por la concentración inicial del metal ($C_0 = 75$ mg/L) y agua destilada fueron incorporados al adsorbente. Tanto para el aserrín como para la salmuera (1:1) se utilizaron relaciones adsorbente/ solución (A/S) de 1/10, 1/20 y 1/40. El pH se mantuvo en rangos cercanos a 7 para el zinc por medio de HNO_3 o NaOH .

Una vez agitadas las muestras por 60 minutos a una velocidad de 100 rpm, éstas fueron filtradas al vacío, y la cantidad de metal remanente en el sobrenadante fue cuantificada por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

La cantidad adsorbida, fue determinada mediante la ecuación de adsorción de Langmuir (3.2).

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad \text{Ec. 3.2}$$

En donde:

x/m : es la cantidad adsorbida (mg/g)

C_0 : es la concentración inicial del metal, (mg/L)

C_e : es la concentración de equilibrio del metal, (mg/L)

V : es el volumen de la solución acuosa (L)

M : es la masa de adsorbente utilizado (g)

3.5.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción son de vital importancia en el diseño de sistemas de adsorción, debido a que indican qué cantidad hay de iones metálicos y cómo éstos se encuentran particionados entre el adsorbente y la fase líquida. Cuando el ión metálico se pone en contacto con el adsorbente, la concentración del metal en la superficie se comienza a incrementar hasta que se alcanza un equilibrio dinámico, es en este punto que la distribución del ión metálico entre las fases sólida y líquida se encuentra claramente definida.

Las isotermas de adsorción para el zinc fueron determinadas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para la cinética. Las soluciones con el metal fueron preparadas a concentraciones de 0, 25, 50 y 75 mg/L. Posteriormente, y una vez obtenidos los datos experimentales, éstos fueron ajustados por medio del modelo de Langmuir.

3.5.6. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO POR EXPERIMENTACIÓN Y ESTADÍSTICA

3.5.6.1. Diseño factorial 2^k con 3 réplicas en el punto central de diseño

El diseño factorial de experimentos es una técnica estadística que permite planificar eficientemente la experimentación de modo que con un número mínimo de ensayos se logre determinar la significancia de cada una de las variables independientes evaluadas, el efecto de sus interacciones y se obtiene un modelo matemático empírico, que constituye la base para un proceso posterior de optimización.

Por lo tanto: El número total de experimentos a llevarse a cabo viene definido por la relación:

$$N = 2^K$$

Donde:

N: Numero de Experimentos.

K: Numero de Variables.

Por lo que este diseño estadístico será utilizado en las dos etapas de la investigación por adecuarse a los ensayos a realizar.

3.5.6.2. Influencia de las variables: Tiempo de adsorción, concentración de soluto y pH

El modelo factorial asume cierta linealidad y debe predecir adecuadamente todos los puntos de diseño, incluyendo el central. Por lo que elegimos 3 variables que según muestras pruebas exploratorias intervienen y mejoran la recuperación de Zn con salmuera y aserrín. Estas variables son: Tiempo, concentración de soluto y pH.

Puesto que se desea determinar el efecto de las tres variables sobre el rendimiento de la recuperación de Zn, para ello experimentalmente se realizaron pruebas preliminares para determinar los niveles de cada variable, las que se indican en la siguiente tabla.

TABLA 12: Variables naturales-datos del diseño experimental

SIMBOLO	NOMBRE DE LOS FACTORES	UNIDAD	X mín. (-)	X máx. (+)
X ₁	Tiempo de adsorción	Minuto	1	60
X ₂	Concentración de soluto	mg/g	10	100
X ₃	pH	Escalar	4	7

Fuente: Elaboración propia (2015)

La variable respuesta del diseño factorial se cuantifica en el porcentaje de rendimiento del zinc recuperado (ver resultados en la tabla N° 13), el cual se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{w_2}{w_1} \times 100$$

Donde:

%R = Rendimiento de recuperación de Zn

W₁ = Peso inicial de Zn

W₂ = Peso de Zn recuperado

TABLA 13: Cálculo % de rendimiento para el diseño factorial

N° DE PRUEBA	Peso inicial de zinc (g) (W ₁)	Peso de Zn recuperado (g) (W ₂)	RENDIMIENTO %
1	25	0,97	3,88
2	50	2,04	4,08
3	75	4,85	6,46
4	100	1,32	1,32
5	25	1,95	7,8
6	50	2,58	5,16
7	75	2,29	3,05
8	100	5,59	5,59

Fuente: Elaboración propia (2015)

Conforme a lo establecido, el diseño factorial es de 08 corridas experimentales previamente combinadas, lo que nos da una visión de los efectos de las variables que permitirá visualizar los efectos y resultados finales.

3.5.6.3. DISEÑO FACTORIAL EXPERIMENTAL

Según Luis F. Miranda 1998, una metodología a seguir en el desarrollo de un modelo matemático empleando el diseño de experimentos del tipo factorial, es el siguiente:

➤ **Formulación y propósito**

Para un diseño factorial 2³ para tres factores o variables originales que son pH, temperatura y tiempo, y cada factor con dos niveles k = 2, se tiene el siguiente modelo matemático:

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_1X_2+b_5X_1X_3+b_6X_2X_3+b_7X_1X_2X_3 \quad (3.3)$$

Donde:

Y = Variable respuesta Rendimiento

X₁, X₂, X₃ = Variables codificadas de entrada de tiempo de

X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃ Adsorción, concentración de soluto y pH.

,X₁X₂X₃ = Interacciones entre las tres variables principales

Primero se halló los valores de X₁, X₂ y X₃ en función a las variables de entrada del proceso y luego los valores b₀, b₁, b₂, b₃... b₇ (estimadores de los coeficientes de regresión) en función a la variable respuesta Rendimiento de extracción [Y].

➤ **Identificación de las variables de trabajo**

En el presente trabajo de investigación se ha efectuado la optimización eficaz del proceso, encontrando los rangos de trabajo más óptimos de dicho proceso, se trabajó en función a los factores y niveles establecidos anteriormente de la siguiente tabla:

TABLA 14: Identificación de variables y niveles de operación

FACTOR	UNIDAD	NIVEL (-) INFERIOR	NIVEL (+) SUPERIOR	PUNTOS GENERALES
Tiempo de adsorción	minutos	1	60	30,5
Concentración de soluto	mg/g	10	100	55
pH	escalar	4	7	5,5

Fuente: *Elaboración propia (2015)*

➤ **Matriz de diseño**

Determinamos con lo anterior el número de pruebas experimentales a realizar (combinando los valores máximo y mínimo de tres factores establecidos). Para un diseño

2³ se tiene 8 pruebas experimentales. Así se tiene las siguientes combinaciones en la siguiente tabla.

TABLA 15: Matriz de diseño factorial 2³ =8

N° DE PRUEBA	DISEÑO	COMBINACIÓN DE NIVELES			VARIABLE RESPUESTA (RENDIMIENTO %) "Y"
		X1	X2	X3	
1	[1]	1	10	4	3,88
2	a	60	10	4	4,08
3	b	1	100	4	6,46
4	ab	60	100	4	1,32
5	c	1	10	7	7,8
6	ac	60	10	7	5,16
7	bc	1	100	7	3,05
8	abc	60	100	7	5,59

Fuente: Elaboración propia (2015)

Si agregamos una variable ficticia X₀ = 1, en la que todos sus elementos son "+1", resulta el siguiente cuadro.

TABLA 16: Codificación de variables

N°	Relación de variables	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	[1]	+1	-1	-1	-1	Y ₁ = 3,88
2	A	+1	+1	-1	-1	Y ₂ =4,08
3	B	+1	-1	+1	-1	Y ₃ =6,46
4	Ab	+1	+1	+1	-1	Y ₄ =1,32
5	C	+1	-1	-1	+1	Y ₅ =7,8
6	Ac	+1	+1	-1	+1	Y ₆ =5,16
7	Bc	+1	-1	+1	+1	Y ₇ =3,05
8	Abc	+1	+1	+1	+1	Y ₈ =5,59

Diseño que cumple la condición de ortogonalidad en tanto la sumatoria de sus vectores X_1 , X_2 , X_3 de su producto es cero, efectuando la matriz de diseño incluyendo los tres puntos centrales, este diseño puede expresarse de acuerdo al siguiente cuadro:

TABLA 17: Corridos experimentales para el diseño factorial con tres puntos centrales

N° DE PRUEBAS	TIEMPO DE ADSORCIÓN (min)		CONCENTRACIÓN DE SOLUTO (mg/g)		pH	RENDIMIENTO (%)
1	-	1	-	10	4	3,88
2	+	60	-	10	4	4,08
3	-	1	+	100	4	6,46
4	+	60	+	100	4	1,32
5	-	1	-	10	7	7,8
6	+	60	-	10	7	5,16
7	-	1	+	100	7	3,05
8	+	60	+	100	7	5,59

Fuente: Elaboración propia (2015)

3.5.6.4. Evaluación de resultados

De acuerdo al procedimiento de análisis factorial, según (medina, 1998) se procede con los siguientes cálculos:

La ecuación de regresión ajustada a los datos es la siguiente:

$$Y = -0,597156 + 0,00771186 * \text{Tiempo} + 0,0281111 * \text{Concentración} + 0,633333 * \text{pH}$$

TABLA 18: Efectos estimados para Y

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	4,6675	0,514499	
A:Tiempo	0,455	1,029	1,0
B:Concentración	2,53	1,029	1,0
C:Ph	1,9	1,029	1,0

Fuente: *Elaboración propia (2015)*

Errores estándar basados en el error total con 4 g.l

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Gráficamente se puede visualizar (fig. 8) que el efecto medio del vector respuesta nos indica que en el orden de mayor significancia está el factor concentración.

A continuación se muestran los datos optimizados.

TABLA 19: Datos óptimos del diseño experimental

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	1,0	60,0	60,0
Concentración	10,0	100,0	100,0
pH	4,0	7,0	7,0

Fuente: *Elaboración propia (2015)*

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Y sobre la región indicada.

Meta: maximizar Rendimiento

Valor Optimo = 7,11

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que maximiza Y por encima de la región indicada. (fig. 8)

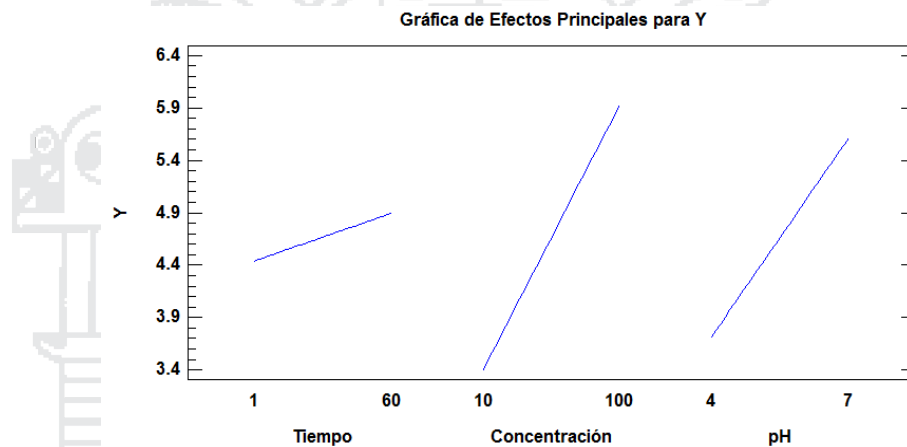


FIGURA 8: Efectos principales

3.5.6.5. Bondad de ajuste del modelo de regresión

Esta figura ha sido elaborada en base a los datos de la tabla 17, la cual muestra cada uno de los efectos estimados e interacciones, entre las variables, Tiempo, concentración y pH, la más significativa para la variable respuesta es la concentración, cualquier cambio en ésta afecta a la variable respuesta Y en mayor grado.

La línea azul indica el margen sobre el que varía el sistema.

Los colores indican cuan representativos son las variables y sus combinaciones. No hay indicios de correlación de serie en los residuos.

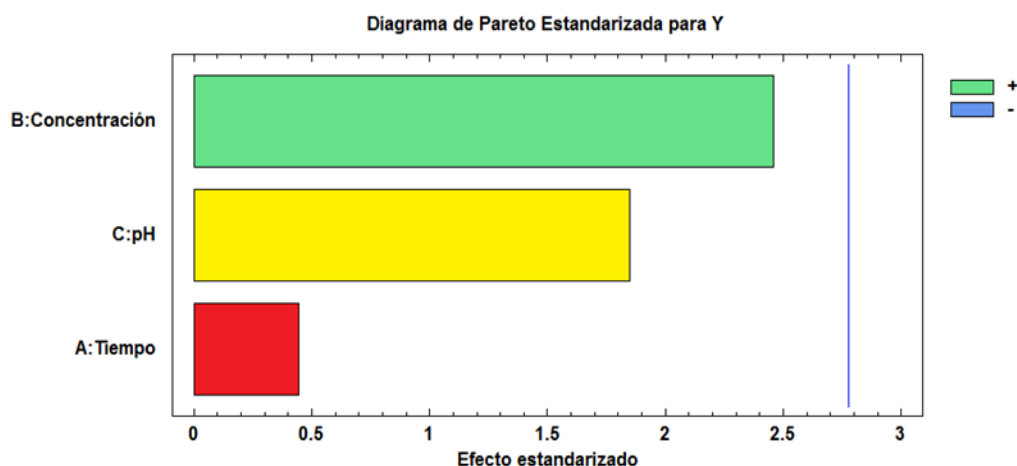


FIGURA 9: Gráfica de parapeto. Variable respuesta Y

En la fig. 10 se puede visualizar que no existe interacción entre los factores, por lo que estas variables son independientes lo que corresponde a la superficie respuesta, nos indica que la pendiente correspondiente a las variables todas son positivas.

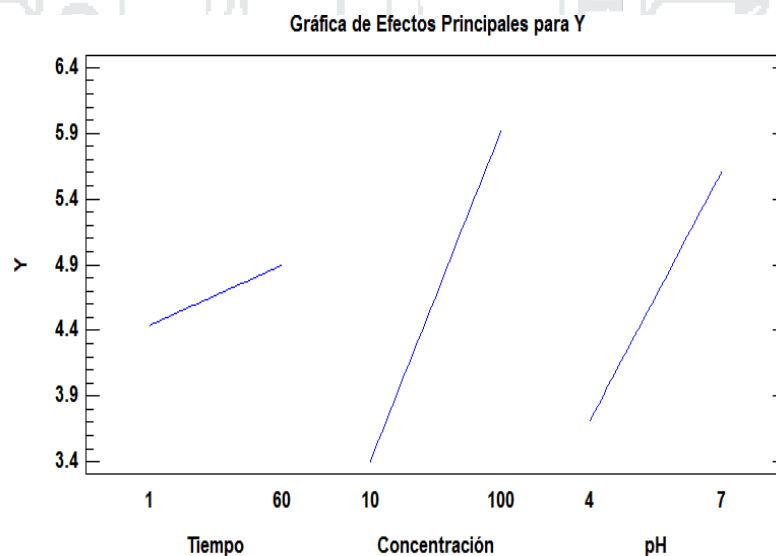


FIGURA 10: Interacción para rendimiento

Visualizando el gráfico (isolineas), podemos interpretar lo siguiente: El valor óptimo para la concentración es de 40 a 70 y que está a un pH de 6,6.

Esta ventana muestra la ruta ascendente. Este es el camino del centro de la región experimental actual a lo largo de la cual la respuesta estimada varía rápidamente con una variación mínima en los factores experimentales. Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir Rendimiento. Actualmente, se han generado 6 puntos cambiando pH en incrementos de 1,0.

La mejor respuesta o rendimiento nos indica el color azul con valores de 7,2 a 8 %

FIGURA 11: Contorno de superficie de la respuesta estimada

Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada
pH= 6.6

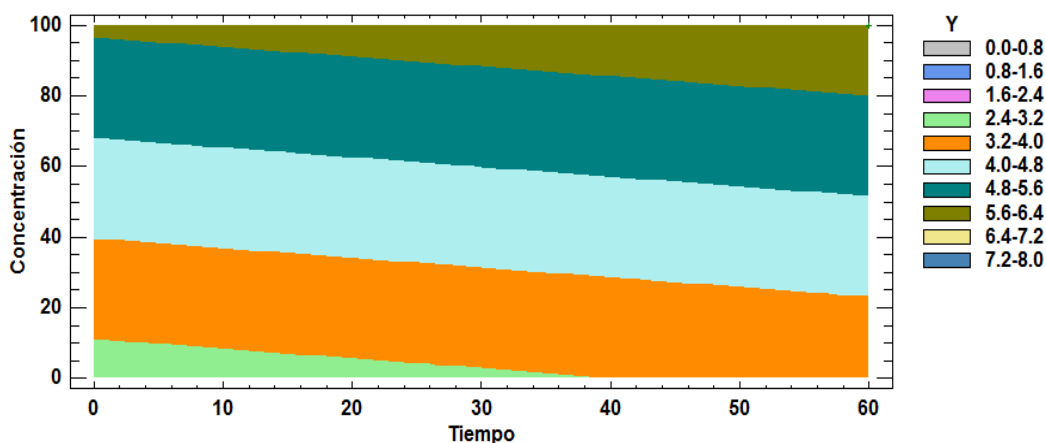


TABLA 20: Resultados de la estimación para Y

Fila	Valores Observados	Valores Ajustados	Inf. 95,0% CL para la Media	Sup. 95,0% CL para la Media
1	1,32	2,225	-0,631966	5,08197
2	4,08	2,68	-0,176966	5,53697
3	5,59	4,755	1,89803	7,61197
4	3,88	5,21	2,35303	8,06697
5	3,05	4,125	1,26803	6,98197
6	5,16	4,58	1,72303	7,43697
7	7,8	6,655	3,79803	9,51197
8	6,46	7,11	4,25303	9,96697

Esta tabla contiene información acerca de los valores de Y generados usando el modelo ajustado. La tabla incluye:

- (1) los valores observados de Y (si alguno)
- (2) el valor predicho de Y usando el modelo ajustado
- (3) intervalos de confianza del 95,0% para la respuesta media

Cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de su archivo de datos.

TABLA 21: Ruta ascendente para Y

Tiempo	Concentración	pH	Predicción para Y
30,5	55,0	5,5	4,6675
31,5	63,482	5,71	5,04813
32,5	71,9641	5,92	5,42875
33,5	80,4461	6,13	5,80938
34,5	88,9281	6,34	6,19001
35,5	97,4101	6,56	6,57063

Fuente: *Elaboración propia utilizando programa Statgraphics*

Esta ventana muestra la ruta ascendente. Este es el camino del centro de la región experimental actual a lo largo de la cual la respuesta estimada varía rápidamente con una variación mínima en los factores experimentales. Indica localizaciones buenas para ejecutar experimentos adicionales si su objetivo es aumentar o disminuir Y. Actualmente, se han generado 6 puntos cambiando pH en incrementos de 1,0.

TABLA 22: Análisis de la Varianza para Y

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0,41405	1	0,41405	0,20	0,6812
B:Concentración	12,8018	1	12,8018	6,05	0,0698
C:Ph	7,22	1	7,22	3,41	0,1386
Error total	8,4707	4	2,11767		
Total (corr.)	28,9065	7			

R-cuadrada = 97,6963 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 91, 7185 por ciento

Error estándar del est. = 0,45522

Error absoluto medio = 0,19

Estadístico Durbin-Watson = 1,96734 (P=0,3968)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,0569552

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 97, 6963% de la variabilidad en Y. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 91, 7185%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,35. El error medio absoluto (MAE) de 0,19 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo.

CAPÍTULO IV

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se analiza e interpreta los datos obtenidos en la ejecución del diseño experimental; por lo tanto se plantea la utilización de parámetros estadísticos junto con la determinación de un modelo matemático, con la finalidad de describir satisfactoriamente el presente proceso; los cuales se analizarán de acuerdo a los objetivos planteados para posteriormente presentar las conclusiones que validarán la hipótesis planteada.

En primer lugar se presentan los resultados correspondientes a las condiciones de equilibrio, para a continuación presentar los resultados de los ensayos cinéticos.

Adsorción de zinc de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca (Ensayos Bath)

Para demostrar la eficiencia de los materiales adsorbentes como la salmuera y aserrín de pino en la absorción de iones zinc de las aguas residuales del río T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca, se han efectuado dos tipos de pruebas, uno con la muestra de las

aguas residuales y otra con la preparación de solución de zinc a diferentes concentraciones.

Se observa en las figuras 12 y 13 los porcentajes de adsorción de zinc a pH 4 y pH 7 en salmuera y aserrín, donde el pH 7 es el que presenta mayor porcentaje de remoción del metal para las tres relaciones adsorbente/solución (A/S) en ambos materiales (tabla 24). Anexo 2.

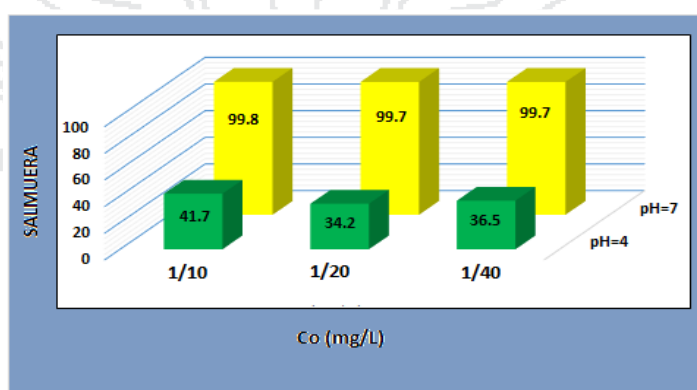


FIGURA 12: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20 y 1/40

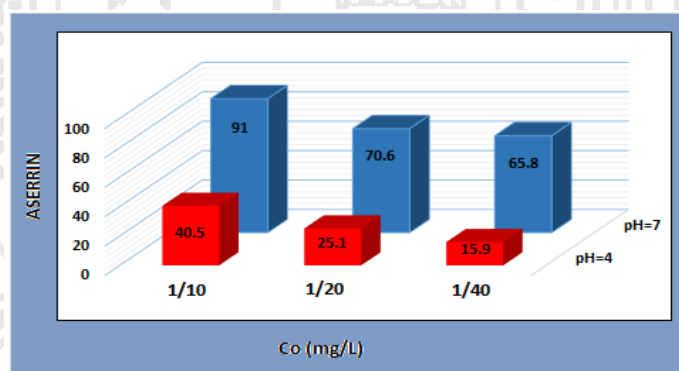


FIGURA 13: Porcentaje de zinc en aserrín. Relación adsorbente/solución 1/10, 1/20 y 1/40

En el caso de la salmuera, trabajar a pH 4 implicó agregar una gran cantidad de HNO₃. Esta situación pudo provocar modificaciones en la estructura del material adsorbente.

En la figura 20 se puede observar la diferencia existente entre el residuo obtenido luego de filtrar las muestras trabajadas a pH 7 y a pH 4, siendo la precipitación el principal mecanismo implicado en el proceso de remoción.

La diferencia entre los porcentajes de adsorción a pH 4 y a pH 7 en el aserrín puede ser explicada en términos del punto de carga cero del aserrín.

➤ **Con salmuera**

A las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40 durante esta primera fase de retención se logró la remoción a pH 4 es de 41,7 %; 34,2 %; 36,5 % respectivamente y a pH 7 la remoción es del 99,8%; del 99,7% y del 99,6%, respectivamente (tabla 23). Anexo 1.

➤ **Con aserrín**

Durante la primera fase de retención se logró la remoción a pH 4 40,5 %; 25,1 %; 15,9 % respectivamente y a pH 7 la remoción fue se lograron porcentajes de remoción del 91 %; del 70,6% y del 65,8%, (tablas 23). Anexo 1.

4.2. Adsorción de zinc utilizando solución de zinc a diferentes concentraciones.

El estudio preliminar fue realizado en botellas de plástico de 100 mL previamente lavadas con ácido nítrico (1:1, 50 % HNO₃ y 50% de agua destilada). Se utilizó un volumen total de 20 mL de solución compuesta por el metal zinc (C₀= 0, 25, 50, 75 y 100 mg/L.) y agua destilada fueron utilizadas junto con el adsorbente. Tanto para la salmuera como para el aserrín se utilizaron relaciones adsorbente/solución (A/S) de 1/10, 1/20 y 1/40, correspondientes a 2, 1 y 0,5 gramos de adsorbente, respectivamente. El pH se mantuvo en 4 y 7 por medio de HNO₃ o NaOH para las tres relaciones adsorbente solución.

➤ **Con salmuera**

Se observa en la figura 14, 15 y 16 los porcentajes de adsorción de zinc a pH 4 y a pH 7 en salmuera a diferentes concentraciones de la solución metálica, el pH 7 es el que presenta mayor porcentaje de remoción del metal para las tres relaciones A/S en ambos materiales (tabla 24). Anexo 1.

A la concentración de 25 mg/L y pH 7, el porcentaje de adsorción de zinc utilizando la salmuera como adsorbente tiene un promedio de 99,9 %, a medida que aumenta la concentración va disminuyendo el porcentaje de adsorción.

En el caso de la salmuera como en el caso anterior (aguas residuales), trabajar a pH 4 implicó agregar una gran cantidad de HNO₃, para mantener el pH a este valor. Esta situación pudo provocar modificaciones en la estructura del material adsorbente. En la figura 20 se puede observar la diferencia existente entre el residuo obtenido luego de filtrar las muestras trabajadas a pH 7 y a pH 4.

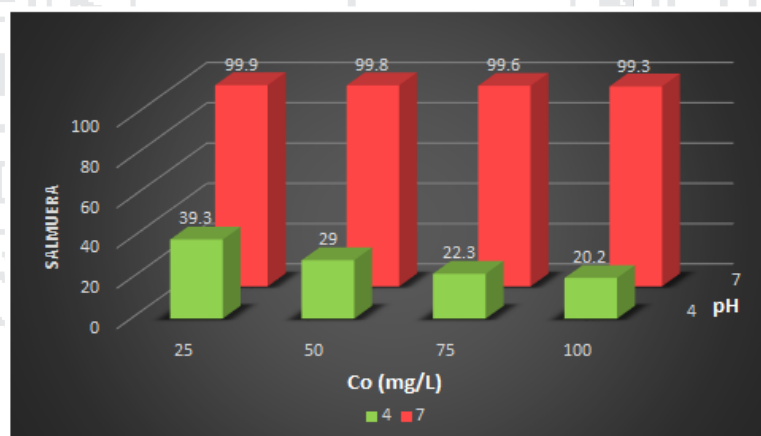


FIGURA 14: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/10

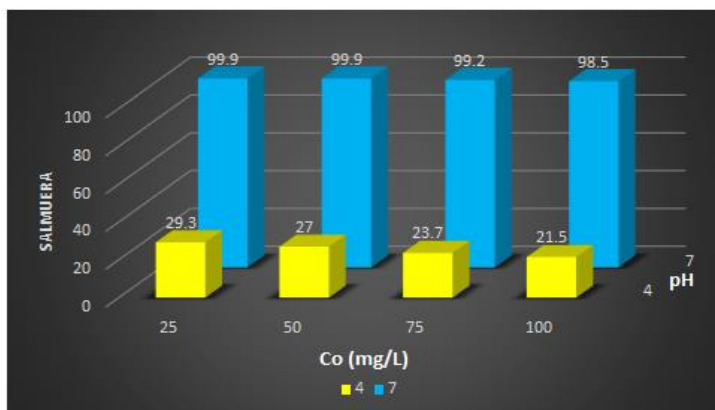


FIGURA 15: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/20.

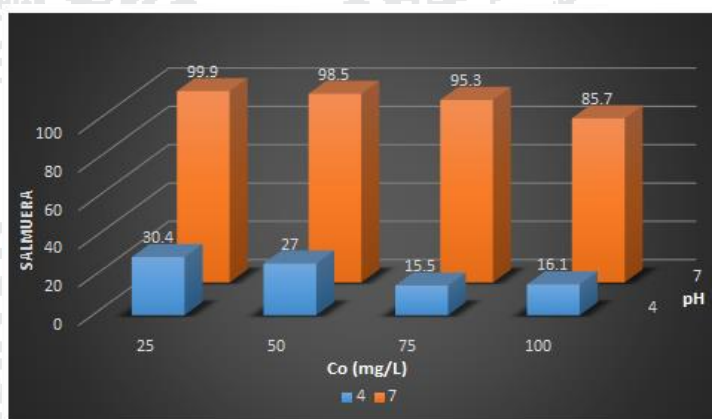


FIGURA 16: Porcentaje de zinc en salmuera. Relación adsorbente/solución 1/40

➤ **Con aserrín**

Los porcentajes de remoción de zinc obtenidos a pH 7 para el aserrín fueron considerablemente más altos que los porcentajes de remoción obtenidos a pH 4, la diferencia entre los porcentajes de adsorción con el aserrín obtenidos a pH 4 y pH 7, se deben posiblemente a que el aserrín tenga punto de carga cero.

Como en el caso de la salmuera los porcentajes de adsorción de zinc con aserrín a bajas concentraciones (25 mg/L) y diferentes relaciones de adsorción/solución (A/S) fueron mayores, a medida que la concentración era mayor los porcentajes de adsorción eran menores, (tabla 27) anexo 1.

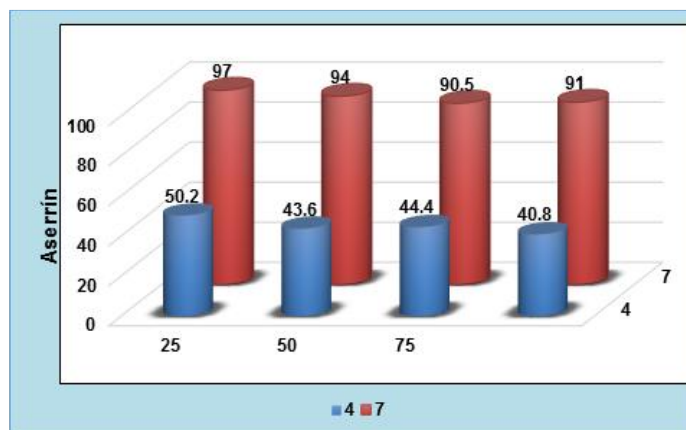


FIGURA 17: Porcentaje de zinc en aserrín Relación adsorbente/solución 1/20

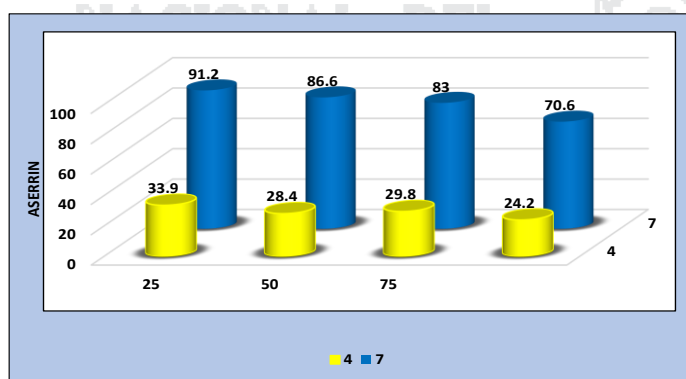


FIGURA 18: Porcentaje de zinc en aserrín Relación adsorbente/solución 1/10

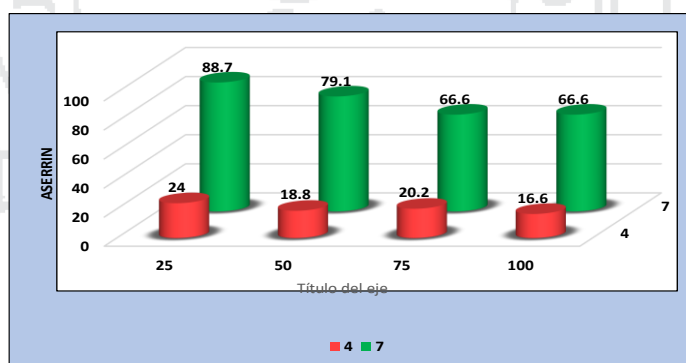


FIGURA 19: Porcentaje de zinc en aserrín. Relación adsorbente/solución 1/40

En el caso de la salmuera, trabajar a pH 4 implicó agregar una gran cantidad de HNO_3 , para mantener el pH a este valor. Esta situación pudo provocar modificaciones en

la estructura del material adsorbente. En la figura 20 se puede observar la diferencia existente entre el residuo obtenido luego de filtrar las muestras trabajadas a pH 7 y a pH4.

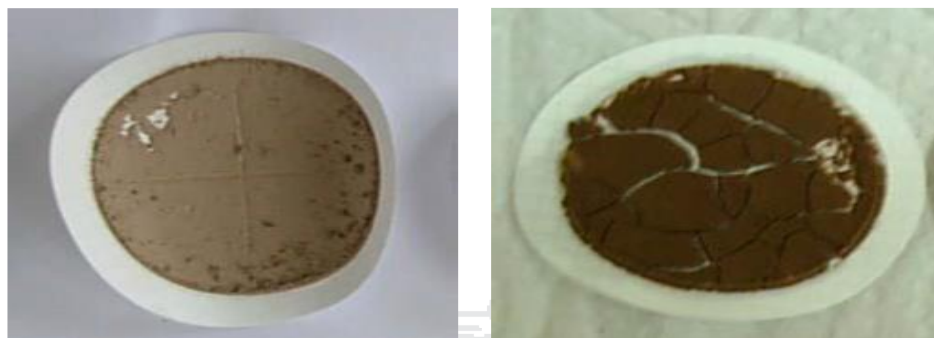


FIGURA 20: Residuo obtenido luego de filtrar las muestras trabajadas a) pH 7 y b) pH 4

4.3. Cinética de adsorción

➤ cinética de adsorción con salmuera

En las curvas de cinética obtenidas para el zinc en la salmuera (figura 21) se puede observar principalmente dos fases: Una primera fase de retención, en donde el tiempo de contacto es de 4, 30 y 50 minutos para las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40, respectivamente; y una segunda fase de fijación en donde se alcanza el equilibrio, a partir del minuto 50.

La cantidad absorbida de zinc en salmuera es mayor a los 60 minutos (1,7 mg/g) para la relación adsorbente/solución (A/S)= 1/40.

En términos de cantidad removida de zinc (tablas 27) se puede inferir que en el caso de la salmuera a las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40 durante esta primera fase de retención se logró la remoción de 1,10 mg Zn^{2+} /g adsorbente; 1,68 mg Zn^{2+} /g de adsorbente y de 1,7 mg Zn^{2+} /g de adsorbente, respectivamente.

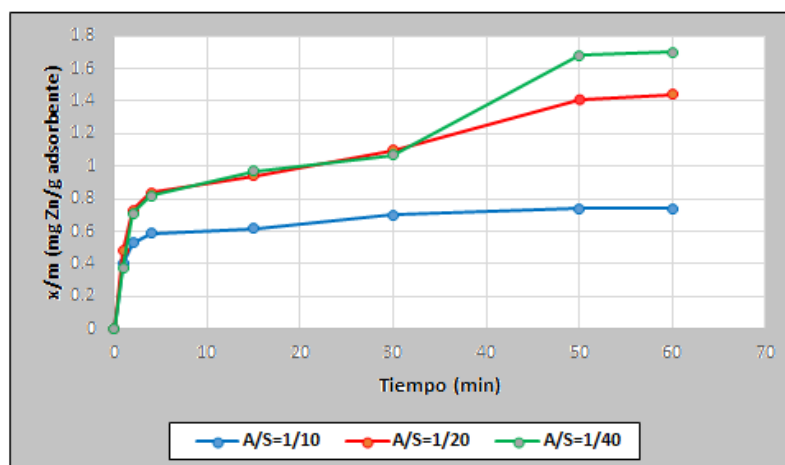


FIGURA 21: Cinética de adsorción de zinc en salmuera. Relación A/S 1/10, 1/20, 1/40; concentración inicial de zinc 75 mg/L; pH 7

Fuente: *Elaboración propia*

➤ cinética de adsorción con aserrín

En el caso del aserrín se puede observar tres fases (figura 22): una primera fase de retención rápida, en donde el tiempo de contacto es de 1 min para las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40; una segunda fase de fijación a los 15 minutos en donde se alcanza el equilibrio y una tercera fase, en donde parte del zinc previamente adsorbido se desorbe a los 30 minutos.

La cantidad absorbida de zinc en aserrín es mayor a los 60 minutos (2,25 mg/g) para la relación adsorbente/solución (A/S)= 1/40.

En el caso del aserrín durante la primera fase de retención se lograron porcentajes de remoción de 0,69 mg Zn²⁺/g adsorbente; de 1,49 mg Zn²⁺/g de adsorbente y de 2,25 mg Zn²⁺/g de adsorbente respectivamente.

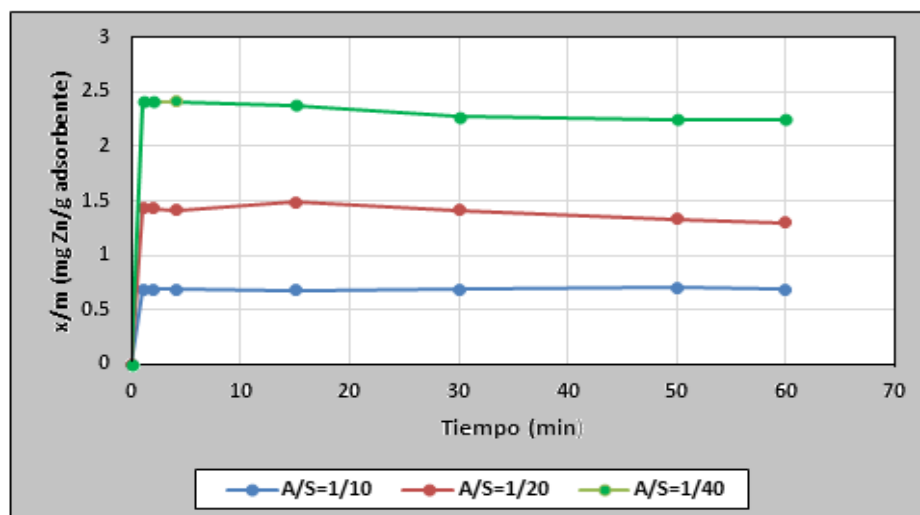


FIGURA 22: Cinética de adsorción de zinc en aserrín. Relación A/S 1/10, 1/20, 1/40; concentración inicial de zinc 75 mg/L; pH 7

Fuente: Elaboración propia

4.4. Isotermas de adsorción

En la figura 23 y 24 las isotermas de adsorción para los distintos materiales adsorbentes se puede observar que en la relación A/S 1/10 nunca se alcanzó el equilibrio dinámico. Esto se debe principalmente a que las concentraciones de 25, 50 y 75 mg/L pueden no haber sido lo suficientemente altas como para lograr la saturación del adsorbente. En el caso de la relación A/S 1/40, y en menor medida en la relación A/S 1/20, la forma preponderante, corresponde a las isotermas tipo L o isoterma Langmuir.

En la isoterma tipo L o isoterma de Langmuir, la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido decrece a medida que se incrementa la concentración de soluto, obteniéndose una curva cóncava. Esta forma cóncava puede ser observada principalmente a la relación A/S 1/40.

Los parámetros K (constante de equilibrio) y V_m (cantidad máxima que puede ser absorbida en mg/g) de las isotermas de Langmuir (tabla 30- anexo 1), al igual que el coeficiente de regresión (R^2), fueron obtenidos a través de la gráfica de C_e vs $C_e/x/m$

(figuras anexo 1). Como se puede ver a través de los coeficientes de regresión (R^2) (tabla 30- anexo1), los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir.

En la tabla 30- anexo 1 se puede observar a través del parámetro V_m , que la capacidad máxima de adsorción (o cantidad máxima que puede ser adsorbida) de zinc en salmuera fue de 0,97, 2,04 y 4,85 mg/g para las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40, respectivamente. Mientras que en el aserrín, el valor obtenido fue de 1,32, 1,95 y 2,58 mg/g para las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40, respectivamente. La capacidad máxima de adsorción de zinc fue mayor que la capacidad máxima de adsorción obtenida tanto en la salmuera como en el aserrín, obteniéndose valores de 2,29 y 5,59 para las relaciones A/S 1/20 y 1/40, respectivamente.

Tiempo de contacto en salmuera=20 min (relación A/S 1/10), 60 min (relación A/S 1/20) y 60 min (relación A/S 1/40); tiempo de contacto en aserrín=30 min (relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40).

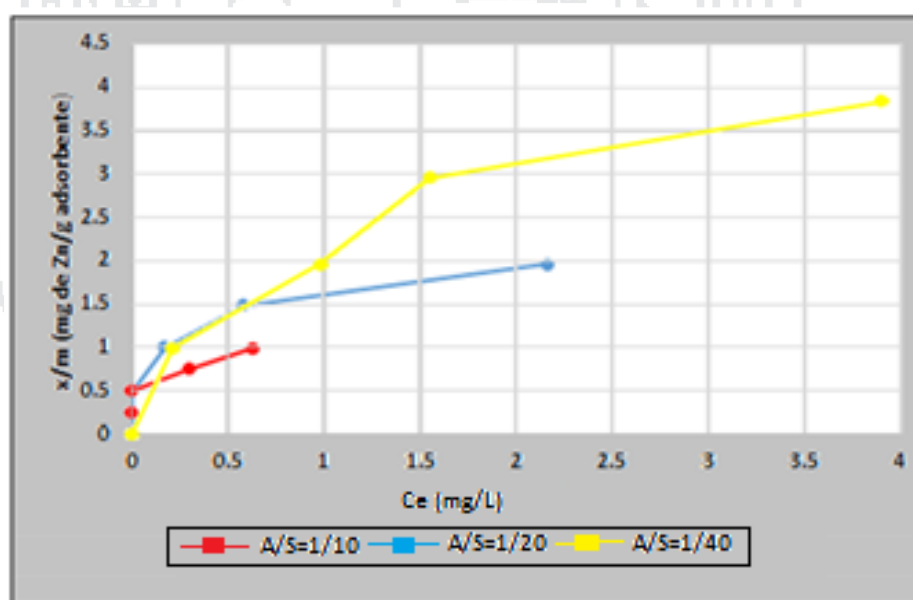


FIGURA 23: Isotermas de adsorción de zinc en salmuera. Relación

A/S 1/10, 1/20, 1/40; concentración inicial de zinc 75 mg/L; pH 7

Fuente: Elaboración propia

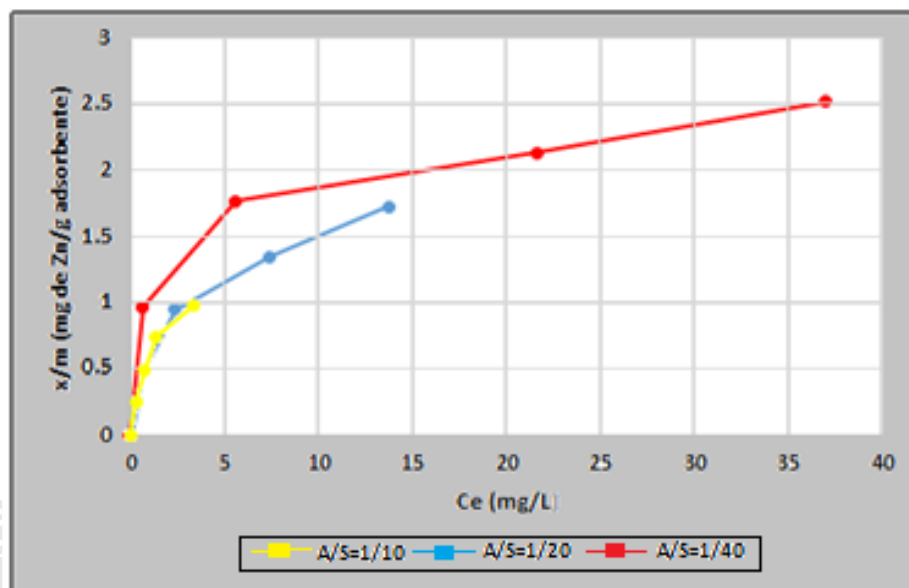


FIGURA 24: Isotermas de adsorción de zinc en aserrín.

Relación A/S 1/10, 1/20, 1/40; concentración inicial de zinc 75 mg/L; pH 7

Fuente: Elaboración propia

Por medio de la gráfica de C_e/x_m versus C_e se obtiene el término K que representa la constante de equilibrio (L/mg) y el término V_m que representa la cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg/g), este valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente. (Ver anexo 1)

CONCLUSIONES

- La recuperación de zinc de las aguas residuales en el río T'toro Q'ocha de la ciudad de Juliaca por adsorción, utilizando salmuera de NaCl con las relaciones A/S 1/10, 1/20 y 1/40 durante esta primera fase de retención se logró la remoción a pH 4, siendo 41,7 %; 34,2 %; 36,5 % respectivamente y a pH 7 la remoción es del 99,8%; del 99,7% y del 99,6%, respectivamente.
- Utilizando aserrín de pino (*pinus sylvestris*) durante la primera fase de retención se logró la remoción a pH 4 siendo 40,5 %; 25,1 %; 15,9 % respectivamente y a pH 7 el porcentaje de remoción es del 91 %; del 70,6% y del 65,8% respectivamente.
- En las curvas de cinética de remoción de metales pesados obtenidos en la salmuera, se puede observar principalmente dos fases:

Una primera fase de retención y una segunda fase de fijación. Sin embargo, en el caso del aserrín se puede observar tres fases: Una primera fase de retención rápida, una segunda fase de fijación en donde se alcanza el equilibrio, y una tercera fase, en donde parte del metal previamente adsorbido se desorbe, se utilizó la ecuación de adsorción de Langmuir.

- La ecuación de regresión generada representa a los datos experimentales que le dieron origen y describe el sistema bajo estudio.
- La concentración, es la variable más significativa en el proceso de recuperación de zinc utilizando salmuera y aserrín.

- Las isothermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir, asumiéndose con esto que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos.
- Durante la primera fase de retención se logró la remoción del 0,32 mg Zn²⁺/g adsorbente; del 1,06 mg Zn²⁺/g de adsorbente y del 1,89 mg Zn²⁺/g de adsorbente para las relaciones A/S 1/10; 1/20 y 1/40, respectivamente.
- Los parámetros óptimos de la tecnología propuesta demuestra que el pH, tiempo de adsorción y Concentración de x/m (mg Zn²⁺/g adsorbente) para la recuperación de zinc vienen dadas según la tabla 21.

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 97, 6963% de la variabilidad en Y. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 91, 7185%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,35. El error medio absoluto (MAE) de 0,19 es el valor promedio de los residuos.

RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, y con el objetivo de mejorar y completar el tratamiento de recuperación de zinc de las aguas residuales del río T'toro Q'ocha de la ciudad de Juliaca por adsorción, utilizando salmuera de NaCl y aserrín de pino (*pinus sylvestris*), se realizan las siguientes recomendaciones en trabajos futuros.
- La Facultad de Ingeniería Química y la Universidad como institución científica y técnica debe seguir promoviendo el desarrollo de trabajos de tesis e investigación sobre tratamiento de aguas residuales.
- Incentivar a las empresas formales e informales de la importancia de tratar las aguas residuales implementando pequeñas plantas de tratamiento.
- Hacer una campaña de difusión de todos los males que ocasionan los contaminantes arrojados a los ríos.
- Se hace necesario promover la utilización de la salmuera y aserrín de pino y de otras clases de aserrín de diferentes árboles que se encuentra en el Departamento de Puno y su utilización en la adsorción de metales pesados.

BIBLIOGRAFÍA

- Agouborde, M.L (2008) Remocion de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales, tesis para optar elgrasode academico de magisteren ciencias de recursos materiales. Universida de frontera, chile”.
- Alvaro Orjuela, Paola (2007). Evaluaron dos variedades de aserrín de pino (*Pinus cupresus*, *Pinus caribaeae*) para la remoción de Ni^{2+} presente en efluentes industriales.
- Banerjee, S., Janaram R. and Ilvaro Orjuela, Paola (2007). Evaluaron dos variedades de aserrín de pino (*Pinus cupresus*, *Pinus caribaeae*) para la remoción de Ni^{2+} presente en efluentes industriales.
- Banerjee, S., Jayaram, R. and Joshi, M. (2003). "Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash". Separation and Purification Technology.
- Barroso, M. Fátima, A. S.-T.-M. (2009). Food chemistry. Volume 116, Issue 2. Flavoured versus natural waters: Macromineral (Ca, Mg, K, Na) and micromineral (Fe, Cu, Zn) contents. pp. 10.
- Bouju, M. (2003) relation between extracellulas polymers composition andist ability tocomplex Cd, Cuand Pb.
- Castro, J. Blanco (2001) PINMATE, Universidad de Buenos Aires, Argentina
“Activación química del bagazo de caña para la obtención de carbones activados”
activado de bagazo con ácido fosfórico frente a licores industriales”.

- Candelaria T.Tovar, A villaboa O. (2015) “adsorción de metales pesados en agua residuales usando materiales de origen biológico”, *tecnológico* vol. 18 n° 34 pp 109-123, 2015.
- Cornelis, R., M. Nordberg. (2007.) *General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. Handbook on the toxicology of metals.* pp 29-35.
- Dabrowski, A. (2001). "Adsorption - from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science* 93: 135-224.
- Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals-a meaningless term?" *Pure and Applied Chemistry*.
- Farajzadeh, M. A. and Monji, A. B. (2004). "Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations". *Separation and Purification Technology*.
- Gavilán K. (2004) “Selección de los mejores microorganismos para la biosorción del Ion Zn (II): Modelamiento y Cinética”. Edit. Interamericana S.A. México.
- Jairo R. (2013) “tratamiento de aguas residuales”. 4a. Edición. Editorial escuela colombiana de ingeniería
- Josefina, (2013) “manual de procesos quimicos en la industria.
- Kartal, S. N. and Imamura, (2005). "Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan". *Bioresource Technology* 96: 389–392.
- Koby, M., Demirbas, E. , Senturk, E. and Ince, M. (2005). "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone".

- Latham, J.L. (2001) “Elementos de Cinética de Reacciones” Ed. La Manual Moderna S.A. México.
- Levenspiel, O.(1986) “Cinética de las Reacciones Químicas “Edit. Reverte, Barcelona.
- Mc Cabe / Smith (2002) “Operaciones Básicas de Ingeniería Química” Editorial Reverté S.A.- México, México.
- Metcalf & Eddy. (1995) “Ingeniería de las Aguas Residuales”. 3ra Ed. Vol. 1 y 2. Mc Graw-Hill.
- Medina, L.F. (1998) “Investigando en Ingeniería” Edit. UNAS, Arequipa
- Mellis Rivera Alfredo, Medina Gonzales Lorena (2009) “Investigación para la obtención de carbón activo a Partir de bagazo de maíz”
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C. y Biswas, M. N. (2005). Preparation and characterization of activated carbons from Terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater, Industrial Engineering Chemistry Research, 44(11), 4128-4138.
- Montgomery – Runger (1996) “Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería” Edit. Mc Graw Hill. México.
- Moreno C, García M. (2008). Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales.
- Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía PINMATED de Industrias (2001) “Tratamiento de aguas contaminadas con metales Pesados mediante carbones activados obtenidos de un Precursor renovable”

Ramalho, (1991) Análisis Químico e Industrial Moderno”Metal tóxico, sumamente perjudicial según la OMS.

Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano DS N° 031-2010-SA.
Dirección General de Salud Ambiental Ministerio de Salud Lima – Perú 2011.

Rodrigo Navia D. (2008) “Retención de” zinc presente en aguas residuales mediante un adsorbente no convencional desarrollado a partir de residuos industriales”.
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia.

Selatnia, A., Boukazoula, N., Kechid, M. Z. , Bakhti, A. and Chergui, A. (2004).
"Biosorption of Zn from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass". *Process Biochemistry* 39: 1643-1651.

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A. (2003). "Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinussylvestris*". *Journal of Hazardous Materials B105*: 121-142.

Treybal, Robert E. “Operaciones de Transferencia de Masa”. 2a. Edición. Editorial McGraw-Hill. México, 2000.

Vega Arciniegas A. y Vélez Valencia P. (2011) “Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada”

ANEXOS

ANEXO 1

TABLA 23. Porcentaje de adsorción de zinc en salmuera y en aserrín

pH	A/S	Concentración inicial de la solución metálica (Co=2,38 mg/L) Salmuera	Concentración inicial de la solución metálica (Co=2,38 mg/L) Aserrín
		%	%
4	1/10	41,7	40,5
	1/20	34,2	25,1
	1/40	36,5	15,9
7	1/10	99,8	91,0
	1/20	99,7	70,6
	1/40	99,6	65,8

Relaciones adsorbente/solución(A/S): 1/10, 1/20 y 1/40; Tiempo de contacto =60 minutos. C_o zinc = 2,38 mg/L; pH = 4 y 7

TABLA 24: Porcentaje de adsorción de zinc en salmuera

pH	A/S	Concentración inicial utilizada de la solución metálica (Co)			
		25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
4	1/10	36,5	26,0	19,1	18,6
	1/20	26,1	24,0	20,4	18,4
	1/40	27,5	24,0	15,5	13,4
7	1/10	99,7	99,7	99,4	99,1
	1/20	99,7	99,6	99,3	98,3
	1/40	99,8	98,2	95,3	85,4

Relaciones adsorbente/solución(A/S): 1/10, 1/20 y 1/40; Tiempo de contacto = 60 min. C_0 zinc = 25, 75, 75; pH = 4 y 7

TABLA 25: Porcentaje de adsorción de zinc en aserrín

		Concentración inicial de la solución metálica (C_0)			
pH	A/S	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
4	1/10	48,3	40,4	41,5	37,3
	1/20	31,5	25,2	26,7	21,1
	1/40	21,0	16,3	18,3	13,7
7	1/10	96,0	93,0	88,2	88
	1/20	90,3	83,5	80,0	67,5
	1/40	86,2	75,1	61,4	63,6

Relaciones adsorbente/solución(A/S): 1/10, 1/20 y 1/40; Tiempo de contacto = 60 min. C_0 zinc = 25, 75, 75, 100 mg/L; pH = 4 y 7

TABLA 26: Cinética de adsorción de zinc en salmuera de NaCl

Tiempo (min)	Cantidad adsorbida (mg/g)		
	A/S =1/10	A/S =1/20	A/S =1/40
0	0,0	0,0	0,0
1	0,40	0,41	0,38
2	0,53	0,73	0,71
4	0,59	0,84	0,82
15	0,62	0,94	0,97
30	0,70	1,10	1,07
50	0,74	1,41	1,68
60	0,74	1,44	1,7

TABLA 27: Cinética de adsorción de zinc en aserrín

Tiempo (min)	Cantidad adsorbida (mg/g)		
	A/S =1/10	A/S =1/20	A/S =1/40
0	0,0	0,0	0,0
1	0,69	1,44	2,41
2	0,69	1,43	2,41
4	0,69	1,41	2,41
15	0,68	1,49	2,38
30	0,69	1,41	2,27
50	0,70	1,33	2,25
60	0,69	1,30	2,25

TABLA 28: Isotermas de adsorción de zinc, relación adsorbente/solución (A/S)

	A/S=1/10 A/S=1/210 A/S=1/40						
	Co	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)	(mg/L)	(mg/g)
Salmuera	0	0	0	0	0	0	0
	25	0	0,22	0	0,50	0,18	0,96
	50	0	0,48	0,14	1	0,96	1,87
	75	0,30	0,68	0,54	1,45	1,45	2,73
Aserrín	0	0	0	0	0	0	0
	25	0,26	0,23	0,49	0,44	0,68	0,91
	50	0,72	0,46	2,18	0,90	5,15	1,32
	75	1,22	0,71	6,59	1,28	18,48	2,03

TABLA 29: Isoterma de Langmuir para zinc

	C ₀ (mg/L)	A/S=1/10		A/S=1/20		A/S=1/40	
		C _e (mg/L)	C _e /x/m (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /x/m (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /x/m (g/L)
Salmuera	25	0	0	0	0	0,19	0,19
	50	0	0	0,15	0,15	0,96	0,48
	75	0,28	0,38	0,56	0,37	1,52	0,51
Aserrín	25	0,26	1,01	0,56	1,17	0,68	0,70
	50	0,75	1,52	2,29	2,39	5,63	3,18
	75	1,32	1,81	7,35	5,43	21,65	10,14

Fuente: Elaboración propia en base a los datos de la tabla 18

TABLA 30: Parámetro de freundlich para las isotermas de adsorción de zinc

Metal pesado	Adsorbente	Relación Adsorbente/solución (A/S)	Parámetros de Langmuir		
			V_m (mg/g)	K (L/g)	R²
Zn²⁺	Salmuera	1/10	0,95	51,11	0,97
		1/20	1,98	7,38	0,98
		1/40	3,98	0,89	0,96
	Aserrín	1/10	1,12	0,79	0,99
		1/20	1,64	0,41	0,98
		1/40	2,45	0,39	0,98

Fuente: Elaboración propia en base a los datos del anexo 1

ANEXO 2

Cálculos para encontrar el porcentaje de adsorción de zinc en las aguas del río

T'oro Q'ocha de la ciudad de Juliaca

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(C_o - C_e) * 100}{C_o}$$

pH = 4 (salmuera)

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 1,387) * 100}{2,38} = 41,7 \%$$

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 1,566) * 100}{2,38} = 34,2$$

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 1,511) * 100}{2,38} = 36,5 \%$$

pH = 7 (salmuera)

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 0,00476) * 100}{2,38} = 99,8 \%$$

$$\text{Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 0,00714) * 100}{2,38} = 99,7$$

$$\% \text{ Porcentaje de adsorción} = \frac{(2,38 - 0,00952) * 100}{2,38} = 99,6 \%$$

pH	A/S	Concentración inicial	Concentración inicial
		de la solución metálica (Co=2,38 mg/L) Salmuera	de la solución metálica (Co=2,38 mg/L) Aserrín
		%	%
4	1/10	41,7	40,5
	1/20	34,2	25,1
	1/40	36,5	15,9
7	1/10	99,8	91,0
	1/20	99,7	70,6
	1/40	99,6	65,8

ANEXO 3

Cálculos para encontrar el porcentaje de adsorción de zinc en salmuera y aserrín

Tiempo (min)	A/S	Salmuera	Aserrín
		Porcentaje de Adsorción	Porcentaje de Adsorción
0	1/10	0,0	0,0
	1/20	0,0	0,0
	1/40	0,0	0,0
1	1/10	59,63	99,16
	1/20	28,11	99,23
	1/40	11,79	81,15
2	1/10	76,02	99,10
	1/20	49,21	99,00
	1/40	22,37	81,18
3	1/10	83,65	99,36
	1/20	57,17	98,31
	1/40	26,14	82,36
5	1/10	89,12	99,21
	1/20	63,26	96,63
	1/40	31,18	81,07
15	1/10	90,61	97,18
	1/20	70,01	91,27
	1/40	32,17	76,27
30	1/10	93,49	99,11
	1/20	87,67	90,87
	1/40	52,56	77,07
45	1/10	93,21	98,15
	1/20	89,14	88,87
	1/40	61,09	74,70
60	1/10	93,61	98,29
	1/20	91,02	86,67
	1/40	95,13	70,27

ANEXO 4

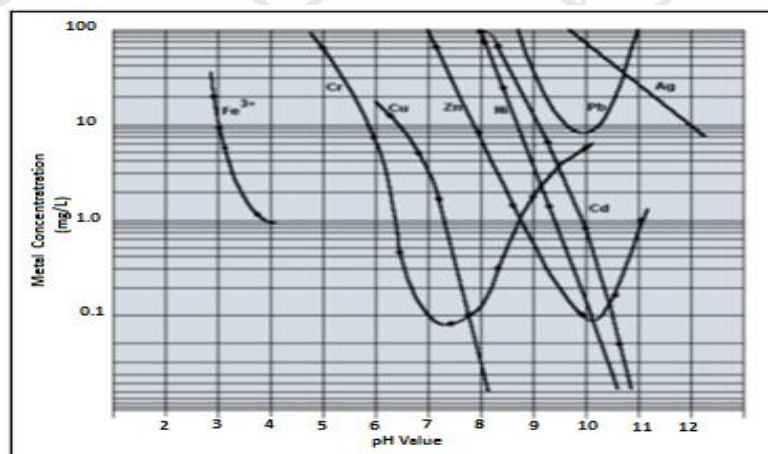
PRUEBAS EXPERIMENTALES EN LOS DIFERENTES EQUIPOS



ANEXO 5

Curva de solubilidad de iones metálicos

FIGURA 25: Curva de solubilidad de iones metálicos (Navia, 2004)



ANEXO 6

Equipos utilizados en el diseño experimental



FIGURA 26 Equipo de agitación



FIGURA 27 Sistema de filtrado

ANEXO 7

Equipo Perkin Elmer 3110B de absorción atómica



ANEXO 8

Método de análisis de zinc y cobre en agua

Puesto que el contenido de zinc y cobre en aguas naturales se encuentra generalmente en niveles de concentración de ppb, ha sido necesario desarrollar métodos analíticos con precisión y exactitud que fueran lo suficientemente sensibles como para permitir su análisis a dichas concentraciones.

Entre los métodos más utilizados para la determinación de zinc se encuentran la espectroscopia de absorción atómica y la espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica.

Espectroscopia de absorción atómica

El análisis de metales es importante en diferentes áreas; puede ser necesario determinar el contenido de metales en aguas de desecho para ver sus efectos en la contaminación del área en que se descargan, monitorear el contenido de metales pesados, alcalinos y alcalinotérreos en agua potable, en alimentos como carnes, leche, aceites, frutas, empacados, en productos en contacto con humanos como juguetes, lápices, análisis

de plomo en sangre, metales en tejidos humanos o de animales, etc. La absorción atómica es una técnica que ha demostrado su exactitud y eficiencia para estas determinaciones.

El agua potable requiere del análisis en niveles de concentración muy bajos de metales pesados (Partes por billón o menores); es indispensable controlar que la calidad del agua de consumo humano no exceda los límites permitidos de metales, y para este caso el uso de Absorción Atómica sigue siendo la alternativa más confiable y económica.

Solución stock

Se utiliza agua destilada y se prepara una solución stock de zinc ($1,00 \text{ ml} \equiv 0,100 \text{ mg de Zn} \equiv 100 \text{ } \mu\text{g de Zn}$). Se pesó exactamente $0,1000 \text{ g}$ de zinc metálico para análisis y se disolvió en una solución formada por 20 ml de agua destilada libre de zinc a la que previamente se le agregó 5 ml de ácido nítrico concentrado.

Se transfirió todo esto a un matraz aforado de $1\ 000 \text{ ml}$ y luego se llevó a enrase con agua destilada libre de zinc.

Preparación del estándar de zinc.

Se tomaron 5 mL de la solución madre de Zinc trazable ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 $0,5 \text{ mol/l}$. de concentración 1000 mg/L y se aforaron a 500 mL con agua destilada obteniéndose una solución de 10 mg/L .

Posteriormente se prepararon los patrones adicionando con una bureta de 25 mL y una tolerancia de $\pm 0,03 \text{ mL}$), el volumen de la solución estándar de zinc indicado en la siguiente tabla:

Patrón	Concentración (mg/L)	Volumen de solución estándar a tomar. (mL)
Blanco	0,00	0,0
1	0,05	0,5
2	0,10	1,0
3	0,15	1,5
4	0,20	2,0
5	0,30	3,0
6	0,50	5,0
7	0,80	8,0
8	1,00	10,0
9	1,50	15,0

Fuente: Elaboración Propia (2015)

Consecutivamente, se les agregó 0,15 mL de ácido nítrico concentrado a los patrones para luego ser aforados con una solución de hierro de concentración 0,3 mg/L

- Preparación de soluciones para verificación de Zinc Para la preparación de cada uno de estos patrones, se tomó el volumen correspondiente de solución de zinc de concentración 10 mg/L como lo muestra la siguiente tabla:

Patrón	Concentración (mg/L)	Volumen de solución estándar a tomar. (mL)
Blanco	0,00	0,0
Estándar de concentración baja (0,15 mg/L)	0,15	1,5
Estándar de concentración media (0,8 mg/L)	0,8	8,0

Posteriormente se agregaron 0,15 mL de ácido nítrico concentrado para su conservación y se aforaron a 100 mL con una solución de hierro de concentración 0,3 mg/L



INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS

N° DE INFORME: 11966-16

NOMBRE DEL CLIENTE : BACH. HILDA MARGARITA QUISPE SOTO
DIRECCIÓN DEL CLIENTE :
ASUNTO : ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO
CANTIDAD DE MUESTRAS : 01
LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN : EMPRESA MINERA MINSUR S.A. (SAN RAFAEL). 2015-09-17.
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS : 2015-09-29
PROCEDENCIA : AGUAS DEL RÍO T'TORO Q'OCHA DE LA CIUDAD DE JULIACA

1. ANÁLISIS FÍSICO – QUÍMICO

ANÁLISIS	RESULTADOS
DETERMINACIÓN DE ZINC TOTAL (mg/L) Determination of metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7	
Zinc (Zn)	0.1
pH	8.2
Sólidos suspendidos mg/L	19.0

- LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
- ESTE FORMATO NO SERA REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO Minlab

Ricardo
 Oro, Ricardo Flores Votlanque
 CGPDA 00624
 ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD

Jr. España 931 La Perla - Callao Telfs. (51-1) 420-6389 420-5280 457-5173 420-4933 457-6301
 Fax: 457-5815 Nextel: 826*1071 / 823*3148 E-mail: servicioalcliente@minlab.com.pe www.minlab.com.pe



INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS

Nº DE INFORME: 11966-15

NOMBRE DEL CLIENTE : BACH. HILDA MARGARITA QUISPE SOTO
DIRECCIÓN DEL CLIENTE :
ASUNTO : ANALISIS FISICO QUIMICO
CANTIDAD DE MUESTRAS : 01
LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN : EMPRESA MINERA MINSUR S.A. (SAN RAFAEL). 2015-09-17.
FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS : 2015-09-25
PROCEDENCIA : AGUAS DEL RÍO T´TORO Q´OCHA DE LA CIUDAD DE JULIACA

1. ANALISIS FISICO - QUIMICO

ANALISIS	RESULTADOS
DETERMINACION DE ZINC TOTAL (mg/L) Determination of metals in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry EPA METHOD 200.7	
Zinc (Zn)	2,38
pH	7.23
Sólidos suspendidos mg/L	128.20

- LOS RESULTADOS OBTENIDOS CORRESPONDEN AL ANÁLISIS SOLICITADO EN LA MUESTRA RECIBIDA.
- ESTE FORMATO NO SERA REPRODUCIDO SIN AUTORIZACIÓN DEL LABORATORIO Minlab

Ricardo Flores Volante
 Cco. Ricardo Flores Volante
 -CEFDA 00624
 ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD

Jr. España 931 La Perla - Callao Telfs. (51-1) 420-6389 420-5280 457-5173 420-4933 457-6301
 Fax: 457-5815 Nextel: 826*1071 / 823*9148 E-mail: servicioalcliente@minlab.com.pe www.minlab.com.pe