



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN
ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA
CARRERA DE INGENIERÍA BIOQUÍMICA



Determinación de las isotermas y cinéticas de adsorción de metales pesados (Zn, Cr, Pb, Ni, Cu) sobre adsorbentes de zeolita y piroclasto volcánico para el tratamiento de aguas residuales de lavadoras automotrices del cantón Ambato

Trabajo de Titulación, Modalidad de Proyecto de Investigación, previo a la obtención del Título de Ingeniero Bioquímico, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

AUTOR: Diter David Arguello Rodríguez

TUTOR: Dr.-Ing. Rodny David Peñafiel Ayala

Ambato – Ecuador

Septiembre 2023

APROBACIÓN DEL TUTOR

Dr. – Ing. Rodny David Peñafiel Ayala

Certifica:

Que el presente trabajo de titulación ha sido prolijamente revisado. Por lo tanto, autorizo la presentación de este trabajo de titulación bajo la modalidad de proyecto de investigación, el mismo que responde a las normas establecidas en el Reglamento de Títulos y Grados de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología.

Ambato, 28 de Mayo del 2023

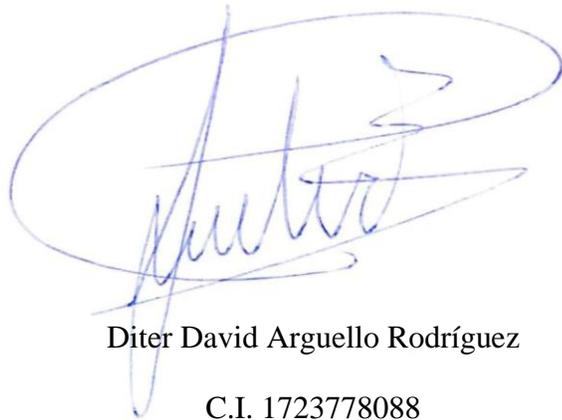
Dr. – Ing. Rodny David Peñafiel Ayala

C.I. 171228352-0

TUTOR

AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Yo, Diter David Arguello Rodríguez, manifiesto que los resultados obtenidos en el presente trabajo de titulación, modalidad Proyecto de Investigación, previo a la obtención del título de Ingeniero Bioquímico, son absolutamente originales, auténticos y personales, a excepción de las citas bibliográficas.



Diter David Arguello Rodríguez

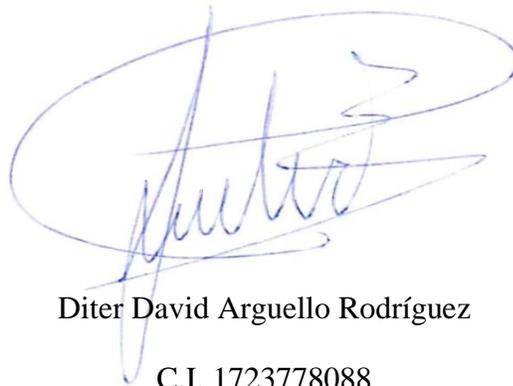
C.I. 1723778088

AUTOR

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que haga de este Trabajo de Titulación o parte de él, como documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los Derechos en línea patrimoniales de mi Trabajo de Titulación, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este, dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor.



Diter David Arguello Rodríguez

C.I. 1723778088

AUTOR

APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE GRADO

Los suscritos Docentes Calificadores, aprueban el trabajo de titulación, modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que ha sido elaborado de conformidad con las disposiciones emitidas por la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología de la Universidad Técnica de Ambato.

Para la constancia firman:

.....

Presidente del tribunal

.....

Mg. Lander Vinicio Pérez Aldás

C.I. 1802706596

.....

Mg. Daniel Alfonso Cabrera Valle

C.I. 1802561595

Ambato, 07 de Agosto del 2023

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos

A mi esposa Lissbeth y su familia

A mi hija

AGRADECIMIENTO

El mayor agradecimiento se lo lleva Dios, por ser el ente que guía y muestra el camino en los momentos más difíciles.

Agradezco a la Universidad Técnica de Ambato por haberme permitido ser parte de la familia universitaria, en especial a la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología por poseer a los mejores docentes y autoridades que han sabido impartir conocimiento a lo largo de mi carrera universitaria.

Al Dr. -Ing. Rodny Peñafiel por haberme permitido ser parte del proyecto y guiarme durante la elaboración de mi tesis, así como impartirme los conocimientos necesarios para el desarrollo de la misma.

En fin, expreso mi mayor agradecimiento a cada persona que he llegado a conocer dentro y fuera de la universidad, ya que de todo se aprende.

INDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DEL TUTOR	ii
AUTORÍA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	iii
DERECHOS DE AUTOR	iv
APROBACIÓN DEL TRIBUNAL DE GRADO	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTO	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
RESUMEN EJECUTIVO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO	1
1.1. Antecedentes investigativos	1
1.1.1. Agua.....	1
1.1.2. Tratamiento de aguas residuales	1
1.1.3. Metales pesados	1
1.1.4. Contaminación automotriz.....	2
1.1.5. Adsorción.....	2
1.1.6. Procesos de adsorción.....	3
1.1.8. Isoterma de adsorción	4
1.1.9. Modelos de adsorción	5
1.1.10. Cinética y modelos de cinética de adsorción	6
1.1.11. Adsorbentes	8
1.1.12. Absorción atómica	8
1.1.13. Fotometría.....	8
1.2. OBJETIVOS	9
1.2.1. Objetivo General.....	9
1.2.2. Objetivos específicos	9
1.3. Hipótesis	9
1.3.1 Hipótesis nula.....	9

1.3.2. Hipótesis alternativa.....	9
1.4. Variables de la hipótesis.....	10
1.4.1. Variables dependientes	10
1.4.2. Variables independientes	10
CAPITULO II.- MATERIALES Y METODOS	11
Materiales y equipos	11
2.1.1. Materia prima	11
2.1.2. Equipos.....	12
2.1.3. Materiales de laboratorio.....	13
2.1.4. Reactivos	13
2.2. Métodos	15
2.2.1. Preparación de los materiales adsorbentes	15
2.2.2. Preparación de muestras y sistemas de adsorción.....	15
2.2.3. Métodos para determinar la concentración de metales	18
2.2.4. Balance y determinación de coeficientes de isothermas	19
2.2.5. Balance y determinación de coeficientes de cinéticas de adsorción	19
CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3. Análisis y discusión de resultados.....	21
3.1. Concentraciones obtenidas en la preparación de muestras.....	21
3.2. Ajuste lineal e isothermas de adsorción	22
3.2.1. Piroclasto	23
3.2.2. Zeolita Mordenita y Cliptonilolita	26
3.3. Determinación de cinéticas de adsorción	30
3.3.2. Comparación de la eficiencia de adsorción por ponderación en los adsorbentes	33
3.4. Validación de la hipótesis.....	34
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	35

Conclusiones	35
3.5. Recomendaciones	36
BIBLIOGRAFÍA.....	37
ANEXOS	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Lavadoras automotrices muestreadas	11
Tabla 2. Equipos y fabricantes de los equipos utilizados	12
Tabla 3. Materiales utilizados en el desarrollo del proyecto	13
Tabla 4. Materiales y agentes reactivos del proyecto.	13
Tabla 5. Descripción de materiales adsorbentes	14
Tabla 6. Parámetros para la preparación de muestras en isotermas de adsorción	15
Tabla 7. Parámetros para la elaboración de las muestras usadas en matriz de adsorción	16
Tabla 8. Parámetros para la elaboración de muestras usadas en cinéticas de adsorción	17
Tabla 9. Kits de determinación de metales por HI83399	18
Tabla 10. Concentración inicial de las soluciones metálicas	21
Tabla 11. Resultados de correlación al realizar el ajuste lineal	22
Tabla 12. Comparación entre la concentración de metal y el tiempo	31
Tabla 13. Ajuste del tipo de cinética de adsorción	32
Tabla 14. Ponderaciones los materiales adsorbentes	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ajuste lineal de Cr VI en piroclasto	23
Figura 2. Ajuste lineal de Cu en piroclasto	23
Figura 3. Ajuste lineal de Cu en piroclasto	23
Figura 4. Ajuste lineal Ni en piroclasto	23
Figura 5. Ajuste lineal de Pb en piroclasto	23
Figura 6. Ajuste lineal de Cd en piroclasto	23
Figura 7. Ajuste lineal de Cr VI en Zeolita mordenita	26
Figura 8. Ajuste lineal de Cu en Zeolita mordenita	26
Figura 9. Ajuste lineal de Zn en Zeolita mordenita	26
Figura 10. Ajuste lineal de Ni en Zeolita mordenita	26
Figura 11. Ajuste lineal de Pb en Zeolita mordenita	26
Figura 12. Ajuste lineal de Cd en Zeolita mordenita	26
Figura 13. Ajuste lineal de Cr VI en Zeolita Cliptonilolita	26
Figura 14. Ajuste lineal de Cu en Zeolita Cliptonilolita	26
Figura 15. Ajuste lineal de Zn en Zeolita Cliptonilolita	26
Figura 16. Ajuste lineal de Ni en Zeolita Cliptonilolita	27
Figura 17. Ajuste lineal de Pb en Zeolita Cliptonilolita	27
Figura 18. Ajuste lineal de Cd en Zeolita Cliptonilolita	27
Figura 19. Aplicación de cinéticas de Lagergren, los metales se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden.	30

RESUMEN EJECUTIVO

El agua residual proveniente de la actividad humana y de la industria en su mayoría termina en efluentes hídricos sin ningún tratamiento previo, lo que agudiza el nivel de contaminación de este recurso, estas prácticas ocasionan la disminución de la disponibilidad del agua. Las lavadoras automotrices generan altas cargas de hidrocarburos y metales pesados de los cuales están compuestos los vehículos, es por tal motivo que, el objetivo del proyecto fue la determinación de isotermas y cinéticas de adsorción de materiales adsorbentes sobre las aguas residuales de lavadoras automotrices del cantón Ambato.

El presente proyecto de investigación experimental se compone por un análisis de las isotermas de adsorción sobre metales pesados con concentraciones iniciales conocidas de metales pesados, aplicando ajuste lineal y modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, para lo cual se evaluó la capacidad de adsorción de un material poroso (piroclasto) y materiales con alto grado de intercambio iónico (zeolita mordenita y cliptonilolita), además se comprobó la eficiencia de adsorción de los materiales sobre una muestra de agua sintética (agua destilada y metal) y una de agua matriz (agua residual y cationes metálicos), ejecutando así un proceso de adsorción simple y un sistema de adsorción competitiva, para la preparación de muestras se tomó como referencia las normativas del Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA).

Finalmente, se demostró que los materiales adsorbentes son capaces de disminuir la concentración de metales pesados en agua residual, removiendo hasta un 95 por ciento de la carga inicial de contaminantes.

Palabras clave: Gestión ambiental, contaminación ambiental, aguas residuales, tratamiento de aguas, Isotermas de adsorción, metales pesados, monocapa y multicapa.

ABSTRACT

Wastewater from human activity and industry mostly ends up in water effluents without any prior treatment, which exacerbates the level of contamination of this resource, these practices cause the decrease in water availability. Automotive washing machines generate high loads of hydrocarbons and heavy metals of which vehicles are composed, which is why the objective of the project was the determination of isotherms and kinetics of adsorbent materials on the wastewater of automotive washing machines in the Ambato canton.

The present experimental research project consists of an analysis of adsorption isotherms on heavy metals with known initial concentrations of heavy metals, applying linear adjustment and models of Langmuir and Freundlich isotherms, for which the adsorption capacity of a porous material (pyroclast) and materials with a high degree of ion exchange (mordenite zeolite and cliptonilolite) was evaluated. In addition, the adsorption efficiency of the materials was verified on a sample of synthetic water (distilled water and metal) and one of matrix water (wastewater and metal cations), thus executing a simple adsorption process and a competitive adsorption system, for the preparation of samples the regulations of the Unified Text of Secondary Environmental Legislation (TULSMA) were taken as reference.

Finally, it was shown that adsorbent materials are able to decrease the concentration of heavy metals in wastewater, removing up to 95 percent of the initial load of contaminants.

Keywords: Environmental management, environmental pollution, wastewater, water treatment, adsorption isotherms, heavy metals, monolayer and multilayer.

CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes investigativos

1.1.1. Agua

El agua es el componente más importante del ecosistema. Plantas, animales y seres humanos dependen de la misma para cumplir con sus funciones básicas, por tal motivo encontrar maneras de alargar, preservar, tratar y proteger el agua se han vuelto temas de prioridad durante los últimos años (Vazquez, 2015). En el Ecuador se estima que un 80% del agua residual del país no recibe tratamientos adecuados que ayuden a disminuir la carga de contaminantes en los efluentes, lo que conlleva a la propagación de enfermedades y contaminación al ecosistema (Avalos, 2018).

1.1.2. Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales es un proceso por el cual es posible depurar de contaminantes y residuos orgánicos e inorgánicos el agua, en estos procesos de depuración se conjugan varias ciencias aplicadas e ingenierías (química, eléctrica, mecánica), básica (física y química), biológicas (microbiología y biología), de la tierra (geología, oceanografía e hidrografía), además se complementan con ciencias administrativas y económicas con la finalidad de crear proyectos sostenibles y que sean capaces de establecer proyectos de acuerdo a la ley, es por ello que para un correcto tratamiento de aguas residuales es necesario complementar lo técnico con lo administrativo.

1.1.3. Metales pesados

Las masas de agua y efluentes hídricos transportan metales pesados provenientes de la corteza terrestre hacia los océanos, a estas concentraciones naturales se le suman los desagües de las ciudades y de la industria productiva, algunos metales en cantidades mínimas son esenciales para la salud humana, sin embargo en altas concentraciones este tipo de metales llega a ser perjudicial para el ambiente permaneciendo por cientos de años hasta ser degradados, la toxicidad de estos compuestos es alta para la salud ocasionando problemas cardiovasculares, dolencias renales, artritis, a su vez se han relacionado con varios tipos de cáncer y afecciones al sistema nervioso. Controlar la

presencia de metales en fuentes de agua es difícil por el constante crecimiento de la población y su industria (Herrera & Naranjo, 2019).

Los metales a analizar en específico se han determinado que afectan directamente a la salud:

- **Zinc:** dolor de estómago e infección de las mucosas.
- **Níquel:** la exposición a largo plazo puede producir dolencias cardíacas, irritación de la piel y daños en el hígado.
- **Cromo:** este metal pesado está asociado a cáncer de pulmón, hepatotoxicidad y nefrotoxicidad.
- **Plomo:** afecta al sistema nervioso, está asociado a anemia, esclerosis, fatiga y a cáncer de riñón
- **Cobre:** malestares estomacales, náusea y diarrea
- **Cadmio:** irritación al estómago provocando náuseas y vomito, además la exposición a bajas concentraciones de este metal puede conllevar a su acumulación en los riñones

(Avalos, 2018)

1.1.4. Contaminación automotriz

Los vehículos de transporte son capaces de acumular metales como compuestos férricos en un 69%, cobre en un 1,3%, plomo proveniente de las baterías en un 0,84%, zinc en un 0,22% proveniente de las llantas y finalmente otros metales como el níquel, cromo y manganeso se estima que componen un 3,5%, por otro lado el resto se encuentra compuesto de aleaciones como el bronce y el acero, en la actualidad se cuenta con infinidad de técnicas para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo ninguna asegura la eliminación de este tipo de metales, por lo cual encontrar y desarrollar técnicas para el tratamiento específico de este tipo de contaminantes que cumplan de manera eficiente es sumamente importante para contar con este recurso hídrico de una manera sostenible (Rivera, 2017).

1.1.5. Adsorción

Las técnicas de adsorción se fundamentan en la remoción por adherencia de las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie del adsorbente, sin embargo, la adsorción se

considera un tipo de filtración muy fina por acción de atracciones electro-químicas, por lo cual también se conoce como quimisorción (Sahoo & Prelot, 2020).

En la actualidad los adsorbentes más usados son:

- Carbón activado
- Resinas adsorbentes de intercambio iónico
- Óxidos metálicos
- Hidróxidos
- Carbonatos
- Arenas
- Alúmina activada

1.1.6. Procesos de adsorción

Se pueden diferenciar varios tipos de sorción, los cuales dependen de la naturaleza con la que atraen moléculas del soluto al adsorbente, sin embargo, estos procesos se reducen a dos tipos en general que son:

- **Adsorción por fisorción:** Están caracterizadas por la existencia de fuerzas de Van Der Waals y por la baja resistencia con la que mantienen unidas las moléculas a las superficies del adsorbente. Este es un proceso no selectivo debido a las fuerzas que intervienen, por lo tanto, la adsorción no es específica entre adsorbato y adsorbente. En la práctica se ha demostrado que los gases muy polarizables son adsorbidos de mejor manera.
- **Adsorción por quimisorción:** En este tipo de procesos se forman enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y lugares específicos del adsorbente, los cuales llevan el nombre de sitios activos, como consecuencia de este mecanismo se obtienen uniones más fuertes que las obtenidas mediante fisorción.

1.1.7. Factores que influyen en la adsorción

Los sistemas de adsorción pertenecen a la química de superficies, siendo necesario conocer las características que pueden llegar a mejorar los procesos a tal grado de lograr sistemas óptimos para la adsorción. En general los factores que influyen directamente son:

- Área superficial
- Tamaño del poro
- pH
- Temperatura
- Afinidad por el adsorbato

1.1.8. Isotherma de adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un compuesto o material sobre una superficie a temperatura constante, en sí representa la cantidad de material unido a la superficie del adsorbente en el equilibrio, mientras que las cinéticas de adsorción describen la velocidad con la que los compuestos se unen a los sitios activos o a la superficie del material adsorbente (Mihara et al., 2019).

El balance de dicha reacción es expresado como:

Ec (1)

$$q = V(C_i - C_e)/S$$

Dónde:

q: cantidad de soluto adsorbido

V : volumen de la solución en contacto con el adsorbente en L

C_i & C_e : concentraciones iniciales y de equilibrio de los cationes en la solución, respectivamente (mg/L)

S: la cantidad de adsorbente utilizado (g)

1.1.9. Modelos de adsorción

- **Isoterma de Langmuir**

El modelo propuesto por Langmuir se basa en el modelo de Gibbs para los procesos de adsorción en fase acuosa, es el más común y describe el equilibrio entre la superficie del material adsorbente y la solución en contacto como un equilibrio reversible, además este modelo expresa que cada sitio activo del adsorbente debe ser capaz de adherir al menos una molécula de adsorbato dando así origen a una especie de monocapa.

Las características principales a determinar mediante este modelo son:

- La superficie del sólido (adsorbente) posee un número finito de sitios activos distribuidos de manera homogénea.
- La sustancia o molécula absorbida reacciona con un sitio activo.
- La saturación se obtiene cuando se forma una única capa mono molecular en la superficie del sólido adsorbente.

Langmuir expreso este fenómeno como:

Ec: (2)

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Dónde:

q_e : cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de adsorbente sólido en el equilibrio

C_e : concentración del ion metálico en la fase líquida en equilibrio

q_m : capacidad de adsorción máxima

K_L : constante de adsorción

(Rivas & Nuñez, 2013)

- **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich asume que la superficie del material adsorbente posee sitios heterogéneos, donde relaciona la concentración del analito en el equilibrio que ha sido adsorbido por cada unidad de masa del adsorbente.

La expresión matemática del modelo de Freundlich es:

Ec: (3)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Dónde:

q_e : cantidad de ion metálico absorbido por cada unidad de masa en equilibrio

C_e : concentración de ion metálico en el equilibrio de la solución

K_F y $1/n$: constantes empíricas de Freundlich correspondientes a la energía de enlace.

Representando de manera gráfica los resultados de la siguiente ecuación es posible determinar las constantes isotérmicas

$$\log q = \log K_F + n \log c$$

(Rivas & Nuñez, 2013)

Sin embargo, el modelo de Freundlich tiene más afinidad con sustancias orgánicas (adsorbatos) y carbón orgánico como material adsorbente, por otro lado, la capacidad de absorbancia dependerá del tratamiento y la concentración en la cual se encuentre la solución y el material adsorbente.

1.1.10. Cinética y modelos de cinética de adsorción

La cinética de adsorción nos permite conocer la variación de concentración del compuesto adsorbible en función del tiempo de contacto con el material adsorbente. Esta medición debe realizarse desde que el adsorbente entra en contacto con la muestra hasta el momento de alcanzar el equilibrio, además la adsorción se da de manera

interna y externa en el material adsorbente, por lo tanto, la cinética dependerá del tamaño de las partículas y su afinidad con los compuestos sometidos al proceso, también se estima que al aumentar la superficie del adsorbente y disminuir la concentración de adsorbato se aumenta la velocidad de adsorción (Izquierdo & Torres, 2004).

Lagregren (1898) se basó en la adsorción del ácido oxálico sobre carbón, describiendo así un proceso cinético entre la superficie de un sólido y una solución en estado acuoso, además sus modelos iniciales fueron denominados con el prefijo pseudo y han sido sumamente utilizados para los análisis de adsorción en sistemas de agua residual.

- **Lagergren de primer orden**

Ec: (4)

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

Donde:

qt (mg/g): cantidad de iones adsorbidos en función del tiempo t (min)

qe: cantidad de iones absorbidos en el equilibrio

k1: constante de velocidad

- **Lagergren de segundo orden**

Ec: (5)

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t$$

Donde:

q: cantidad de iones metálicos adsorbidos en el equilibrio (mg/g)

qt: cantidad de iones adsorbidos en el tiempo t (min)

k2: constante obtenido de la gráfica n relación t/qt

t: corresponde a la pendiente 1/qe

(Sahoo & Prelot, 2020)

1.1.11. Adsorbentes

Por el momento la zeolita y el piroclasto volcánico se han probado como filtros, en el presente trabajo se prevé el uso de estos materiales como adsorbentes evaluando su eficiencia sobre los siguientes metales pesados Zn, Cr, Cu, Cd, Pb y Ni, los cuales son metales que forman parte de la estructura y composición de los automotores (Mastinu et al., 2019). Las zeolitas son minerales aluminosilicatos altamente cristalinos, cuyo mayor uso radica en la absorción, sin embargo, se busca su implementación en técnicas de adsorción, por otro lado, el piro-clasto es un material proveniente del enfriamiento de la lava o aquellos que hayan sido expulsados de forma sólida y se han evidenciado características de adsorción como la formación de enlaces atómicos en su interior y exterior (Alberto et al., n.d.).

Zeolita: Es un mineral de estructura poco común por sus propiedades magnéticas capaces de atraer metales pesados (Díaz, 2021).

Piroclasto volcánico: Son fragmentos sólidos de material volcánico, los cuales pueden ser clasificados por su tamaño como: ceniza (<0,001 - 2 mm), lapilli (2 - 64 mm) y bombas o bloques (>64mm), además este material tiende a ser poroso (Cunalata G, 2017).

1.1.12. Absorción atómica

Es una técnica cuyo fundamento se basa en absorber la radiación del medio, por acción de los átomos presentes, ocasionando una disminución en la lectura del espectrofotómetro, para posterior ser transformado a una concentración, dependiendo de la cantidad de luz absorbida es posible determinar de manera cuantitativa la concentración de analito en la muestra o solución, además mediante una variación en la longitud de onda compuestos específicos son fácilmente determinados (Molina, 2013).

1.1.13. Fotometría

Es una técnica de detección mediante la medición de la intensidad de luz absorbida después de haber pasado por una solución o muestra, estas determinaciones son en base a la longitud de onda. El fotómetro multiparamétrico es un instrumento creado

por HANNA Instruments, al ser un equipo multiparamétrico cuenta con un sin número de funciones, sin embargo, para la detección de compuestos de interés se requiere el uso de kits de reacción los cuales se mezclan con la solución problema para obtener un resultado específico (HANNA, 2016).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General

Determinar la capacidad adsorbente de metales pesados de los materiales (zeolita y piro clasto) en las aguas residuales provenientes de lavadoras automotrices del cantón Ambato.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar isotermas de adsorción de metales pesados sobre adsorbentes de zeolita (clinoptilolita y modernita) y piroclasto volcánico.
- Obtener la velocidad de adsorción de metales pesados sobre adsorbentes de zeolita (clinoptilolita y modernita) y piro clasto volcánico.
- Identificar el efecto de la matriz sobre la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para remover metales disueltos en agua residual de lavadoras de autos del cantón Ambato.

1.3. Hipótesis

1.3.1 Hipótesis nula

Las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita y piroclasto, **NO** son eficientes en el tratamiento de aguas residuales por adsorción de metales pesados provenientes de efluentes residuales de la industria automotriz del cantón Ambato.

1.3.2. Hipótesis alternativa

Las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita y piroclasto, **SI** son eficientes en el tratamiento de aguas residuales por adsorción de metales pesados provenientes de efluentes residuales de la industria automotriz del cantón Ambato.

1.4. Variables de la hipótesis

1.4.1. Variables dependientes

Concentración final de metales pesados

Capacidad de adsorción

Velocidad de adsorción

Equilibrio de adsorción

1.4.2. Variables independientes

Materiales adsorbentes: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita, y piroclasto.

CAPITULO II.- MATERIALES Y METODOS

Materiales y equipos

2.1.1. Materia prima

El muestreo fue realizado en diferentes entidades dedicadas a las actividades relacionadas con el sector automotriz como lo son:

Tabla 1. *Lavadoras automotrices muestreadas*

No.	NOMBRE	DIRECCIÓN	COORDENADAS	
			X	Y
1	B & B	LA JOYA, FRENTE A JUANCHO'S GRILL	765314	9858772
2	SCARLET	AV. VICTOR HUGO S/N Y ANTONIO ANTE	764652	9860117
3	BANDYS	AV. JULIO JARAMILLO Y LOS CHASQUIS	764015	9858905
4	CARWASH	AV. LOS ATIS Y GREGORIO ESCOBEDO	764341	9860230
5	AMBATO	AV. RUMILAHUI Y PICHINCHA	762999	9854929
7	ZURITA	AV. VICTOR HUGO Y MANUEL ISAIAS SANCHEZ	763666	9859944
8	OCTOPUS	AV. MANUELA SAENZ Y NIBRIJA	762558	9860816

Fuente: Elaboración propia

Parámetros de muestreo:

- El muestreo se realizó durante cada hora en un lapso de 5 horas hasta completar 4 litros por cada lavadora y almacenadas en botellas ámbar.
- Las muestras se mezclaron para obtener una solución madre de 32 L en un tanque plástico.

2.1.2. Equipos

Los equipos usados para la preparación de soluciones y la ejecución de sistemas de adsorción fueron los siguientes:

Tabla 2. *Equipos y fabricantes de los equipos utilizados*

EQUIPO	MARCA DE ORIGEN
Fotómetro multiparamétrico HI 83399	HANNA
Espectrómetro de absorción atómica AA500	PG instruments
Floculador	VELP SCIENTIFICA
pH metro	Mettler Toledo
Campana de extracción de gases	LABOMERSA
Digestor	ETHOS LEAN
Balanza analítica	Radwag

2.1.3. Materiales de laboratorio

Tabla 3. *Materiales utilizados en el desarrollo del proyecto*

MATERIALES	
Balones de aforo (5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 500 ml y 1000 ml)	Espátula
Pipetas volumétricas (1 ml y 10 ml)	Piseta
Micropipetas (100µl, 200 µl y 1000 µl)	Papel filtro
Botellas ámbar	Matraz Erlenmeyer
Tubos Eppendorf	Bureta
Pera de succión	Vasos de precipitación
Probeta	Puntas para micropipeta
Mortero y pistilo	Papel filtro

2.1.4. Reactivos

Tabla 4. *Materiales y agentes reactivos del proyecto.*

Agentes reactivos	
Cloruro de níquel NiCl₂	Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄
Cloruro de cobre CuCl₂	Agua destilada
Cloruro de zinc ZnCl₂	Ácido nítrico HNO ₃
Nitrato de plomo Pb(NO₃)₂	Agua residual
Nitrato de cadmio Cd(NO₃)₂	Piro clasto volcánico
Dicromato de potasio K₂Cr₂O₇	Zeolita mordenita

Hidróxido de sodio Na(OH)

Zeolita cliptonilolita

Tabla 5. Descripción de materiales adsorbentes

Material	Imagen de referencia	Características
Zeolita mordenita		<ul style="list-style-type: none">• Pertenece al grupo de los aluminosilicatos.• Material sedoso.• Superficie irregular.• Material quebradizo.• Color blanco amarillento.
Zeolita cliptonilolita		<ul style="list-style-type: none">• Pertenece al grupo de los aluminosilicatos.• Carga negativa.• Color blanquecino.• Material granular.
Piroclasto		<ul style="list-style-type: none">• Material volcánico.• Color negro o marrón.• Material poroso.• Densidad de 0,4 a 0,7 g/cm³

2.2. Métodos

2.2.1. Preparación de los materiales adsorbentes

Para el desarrollo del proyecto se requirió realizar un proceso previo a cada material adsorbente granular por sus dimensiones de 0,5 cm de diámetro aproximadamente, que consistió en:

1. Pesar 100 g de material adsorbente
2. Moler o pulverizar los granos
3. Obtener un producto fino y polvoriento

2.2.2. Preparación de muestras y sistemas de adsorción

Isotermas

Preparar soluciones con concentración específica de iones metálicos según las siguientes indicaciones:

Tabla 6. *Parámetros para la preparación de muestras en isotermas de adsorción*

Volumen	Compuesto	Peso molecular g/mol	Cantidad Compuesto (mg)	Metal	Concentración mg _{metal} /l	pH ajustar con HNO ₃
3 litros	Pb(NO ₃) ₂	331.2	9.595	Pb	2	6
3 litros	CuCl ₂ 2H ₂ O	170.48	80.5	Cu	10	6
3 litros	ZnCl ₂	136.30	312.7	Zn	50	6
3 litros	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18	42	Cr	5	6
3 litros	NiCl ₂ *6H ₂ O	237.69	243	Ni	20	6
3 litros	Cd(NO ₃) ₂	236.42	1.262	Cd	0.20	6

Matriz

Tomar 3 litros de agua residual filtrada y dopar de metales pesados a las siguientes concentraciones:

Tabla 7. *Parámetros para la elaboración de las muestras usadas en matriz de adsorción*

Volumen	Compuesto	Peso molecular g/mol	Cantidad Compuesto (mg)	Metal	Concentración mg _{metal} /l	pH ajustar con HNO ₃
3 litros	Pb(NO ₃) ₂	331.2	9.595	Pb	2	6
	CuCl ₂ 2H ₂ O	170.48	80.5	Cu	10	
	ZnCl ₂	136.30	312.7	Zn	50	
	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18	42	Cr	5	
	NiCl ₂ *6H ₂ O	237.69	243	Ni	20	
	Cd(NO ₃) ₂	236.42	1.262	Cd	0.20	

Sistema de adsorción para Isotermas y Matriz

- Distribuir los 3 litros de solución en alícuotas de 100 mL en botellas ámbar.
- Añadir las siguientes cantidades de material adsorbente: 0,05 g / 0,10 g / 0,20 g / 0,30 g / 0,50 g / 0,80 g / 1,00 g / 2,00 g.
- Agitar y privar de luz las muestras por el lapso de 7 días
- Filtrar el material adsorbente.

Medir la concentración final de cada ion metálico en la solución

Repetir este procedimiento para cada material adsorbente: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita y piro clasto volcánico.

Cinética

Para los procesos de cinética de adsorción es necesaria la preparación de soluciones de 1,5 litros que cumplan con los parámetros que se indican en la tabla a continuación;

Tabla 8. *Parámetros para la elaboración de muestras usadas en cinéticas de adsorción*

Volumen	Compuesto	Peso molecular g/mol	Cantidad Compuesto (mg)	Metal	Concentración mg _{metal} /l	pH ajustar con HNO ₃
1.5 litros	Pb(NO ₃) ₂	331.2	4,797	Pb	2	6
1.5 litros	CuCl ₂ 2H ₂ O	170.48	40,25	Cu	10	6
1.5 litros	ZnCl ₂	136.30	156,35	Zn	50	6
1.5 litros	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18	21	Cr	5	6
1.5 litros	NiCl ₂ *6H ₂ O	237.69	121,5	Ni	20	6
1.5 litros	Cd(NO ₃) ₂	236.42	0,631	Cd	0.20	6

Sistema de adsorción

- Determinar la concentración inicial de la solución sin adsorbentes.
- Tomar un volumen de 500 mL de solución del ion metálico.
- Añadir 10 g del material adsorbente.
- Colocar la muestra en el equipo de agitación a 150 rpm (*Floculador VELP SCIENTIFIC*), cronometrar la agitación.
- Filtrar y tomar muestras periódicamente cada: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos.
- Determinar la concentración de las muestras.

Repetir este procedimiento para cada material adsorbente: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita y piro clasto volcánico.

2.2.3. Métodos para determinar la concentración de metales

Metales por espectrofotometría visible

Los metales a determinar por espectrofotometría visible HI83399 son: Cu, Zn y Cr.

Tabla 9. Kits de determinación de metales por HI83399

Compuesto a determinar	Rango de detección mg/L	Kit HANNA INSTRUMENTS	Presentación
Cobre alto rango	0 a 5	HI 93702	Sobre
Zinc	0 a 3	HI 93731A-0	Sobre
		HI 93731B-0	Gotero
Cromo alto rango	0 a 1	HI 93723	Sobre

La metodología se encuentra detallada en el manual de HANNA INSTRUMENTS para HI83399.

(HANNA, 2016)

Absorción atómica

Con el fin de determinar Pb, Ni, y Cd, se utiliza el equipo de absorción atómica con horno de grafito PG Instruments (AA500). Se aplica las programaciones de temperatura sugeridas por *Analytical Cookbook PG Instruments*, además de brindar ayuda en la preparación de rectas de calibración con el uso de patrones comerciales correspondientes a cada metal con límites de detección |de 0 a 200 ppb Ni, 0 a 10 ppb para Cd y de 0 a 150 ppb para Pb, brindados por el equipo. Cabe mencionar que para su determinación es necesario inyectar un volumen de 10 µL de blanco, estándar y muestra en el equipo AA500 con el fin de obtener las mediciones de absorbancia (Peñafiel & Muñoz, 2021).

2.2.4. Balance y determinación de coeficientes de isotermas

Balance

El balance del sistema de adsorción (q) se determinó en base a la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbente, mediante la aplicación de **Ec: (1)**.

Los coeficientes y parámetros requeridos para los modelos de isotermas, fueron desarrollados con la siguiente secuencia:

Para Langmuir:

- Obtener los inversos de la concentración experimental obtenida ($1/c_f$) y de la concentración de metal adsorbido ($1/q$), para cada punto.
- Representar en una gráfica de regresión lineal los valores de $1/c_f$ vs $1/q$.
- Determinar la constante de equilibrio y la concentración máxima aplicando **Ec: (2)**.

Para Freundlich:

- Obtener el logaritmo decimal de la concentración obtenida ($\log c_f$) y del metal adsorbido ($\log q$) en todos los puntos de reacción.
- Representar en el plano cartesiano y obtener la regresión lineal de los puntos representados.

Determinar la fuerza de adsorción y la capacidad de adsorción con la ecuación obtenida de la regresión en base a la **Ec: (3)**.

2.2.5. Balance y determinación de coeficientes de cinéticas de adsorción

Balance

El balance del sistema de adsorción (q) se determinó en base a la cantidad de contaminante adsorbido por gramo de adsorbente, mediante la aplicación de **Ec: (1)**.

Lagergren de primer orden

- Determinar q_t en cada punto de la reacción.
- Obtener el logaritmo decimal del sistema en equilibrio menos el sistema en un punto del tiempo [$\log(q_e - q_t)$].
- Representar en una gráfica de regresión tiempo vs $\log(q_e - q_t)$
- Despejar y obtener la constante cinética k_1 de la **Ec: (4)**.

Lagergren de segundo orden

- Determinar q_t en cada punto de la reacción.
- Obtener la relación entre el tiempo y la capacidad de adsorción (t/q_t).
- Representar en una gráfica de regresión lineal (t vs t/q_t).
- Despejar y obtener la constante cinética de Ec: (5).

CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Análisis y discusión de resultados

3.1. Concentraciones obtenidas en la preparación de muestras

Al preparar las soluciones siguiendo los parámetros indicados en el apartado de materiales y métodos se obtuvieron los siguientes resultados de concentración

Tabla 10. *Concentración inicial de las soluciones metálicas*

Metal	Concentración mg/L		
	Agua residual sintética	Agua residual real	Cinética
Cromo	8,5	8,9	5,1
Cobre	11,8	10,8	10,3
Zinc	42,0	41,6	42,3
Níquel	21,1	21,8	21,2
Plomo	2,92	2,6	2,9
Cadmio	0,3	0,3	0,2

Se prepararon soluciones dopadas de contaminantes metálicos con la finalidad de evaluar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes, fueron utilizadas soluciones con las concentraciones presentadas en la Tabla 7. La determinación de concentraciones se llevó a cabo mediante el uso de equipos espectrofotométricos HI83399 y AA500, el HI83399 es un equipo que posee múltiples funciones dentro de las cuales se encuentra la determinación de Cromo, Cobre y Zinc de alto rango, es decir que el equipo es capaz de determinar soluciones de entre 0 a 5 mg/L de iones metálicos, por otro lado se encuentra el espectrofotómetro de absorción atómica, es un equipo con una precisión más alta pero con la característica que requiere de concentraciones en partes por billón (ppb), para lo cual es de suma importancia disminuir los errores técnicos en la preparación de muestras, diluciones y estándares de calibración (Peñafiel & Muñoz, 2021).

3.2. Ajuste lineal e isothermas de adsorción

A continuación, se presentan los resultados de correlación obtenidos al aplicar los modelos de adsorción y el análisis de linealidad, con respecto a los ajustes de Langmuir y Freundlich se encuentran en la sección de ANEXOS debido a que sus resultados no son los óptimos para representar los procesos de adsorción del trabajo.

Los sistemas de adsorción presentaron tendencia por reducir una gran cantidad de concentración con la primera cantidad de adsorbente colocada correspondiente a 0,05 g, esto puede estar sujeto al tamaño de partícula, debido a que cuando el material adsorbente se encuentra en un estado de pulverización aumenta el número de sitios activos, factor que influye en el proceso adsorptivo.

Tabla 11. Resultados de correlación al realizar el ajuste lineal

	Modelo	PIROCLASTO		ZEOLITA MORDENITA		ZEOLITA CLIPTONILOLITA	
		Agua residual sintética	Agua residual real	Agua residual sintética	Agua residual real	Agua residual sintética	Agua residual real
		R ²	R ²	R ²	R ²	R ²	R ²
Cromo	Lineal	0,97	0,96	0,99	0,95	0,82	0,94
Cobre	Lineal	0,90	0,92	0,97	0,98	0,87	0,90
Zinc	Lineal	0,97	0,97	0,85	0,85	0,89	0,91
Níquel	Lineal	0,39	0,93	0,97	0,95	0,95	0,89
Plomo	Lineal	0,56	0,66	0,81	0,95	0,83	0,95
Cadmio	Lineal	0,85	0,95	0,95	0,92	0,90	0,85

3.2.1. Piroclasto

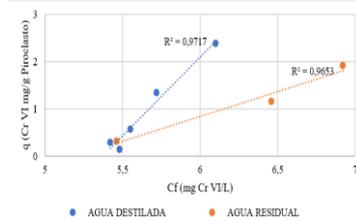


Figura 1. Ajuste lineal de *Cr VI* en piroclasto

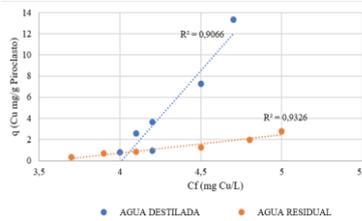


Figura 2. Ajuste lineal de *Cu* en piroclasto

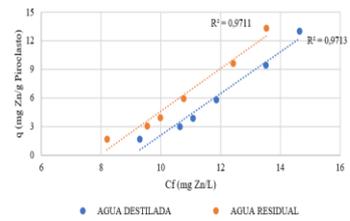


Figura 3. Ajuste lineal de *Cu* en piroclasto

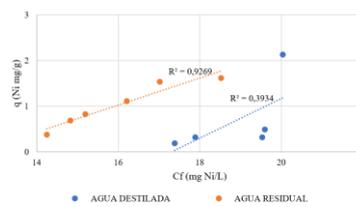


Figura 4. Ajuste lineal *Ni* en piroclasto

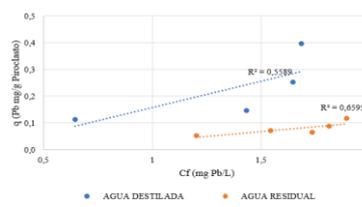


Figura 5. Ajuste lineal de *Pb* en piroclasto

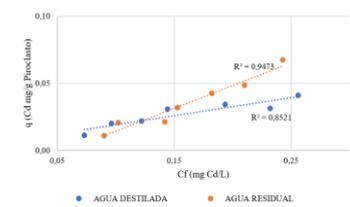


Figura 6. Ajuste lineal de *Cd* en piroclasto

Cromo

El ajuste lineal para cada material fue realizado en una solución preparada con agua destilada para simular una adsorción simple y una solución de agua residual dopada de metales para emular una adsorción competitiva. En la Tabla 11 se representa la correlación obtenida en la adsorción de cromo para cada material adsorbente donde se verificó que el piroclasto es capaz de adsorber 2,5 mg/g *Figura 1*. dentro de un sistema de 8,5 mg/L en el lapso de 7 días, valores que se encuentran dentro de los expuestos por Fekadu & Assaye (2018), que obtuvieron 1,56 mg/g con un tiempo de contacto de 24 horas.

Al hablar de correlaciones se obtuvieron buenos valores comprendidos entre 0,95 y 0,99 por lo cual se puede decir que el sistema de adsorción entre el cromo y los

materiales adsorbentes se identifica con el ajuste lineal. Dentro de este sistema se pudo determinar que el piroclasto no posee gran afinidad de adsorción puesto que alcanzo un 35% de remoción, en el estudio realizado para piroclasto Amaya en el 2021 enuncia que el piroclasto posee capacidades filtrantes y afinidad por grasas y contaminantes con lo cual se justifica la baja afinidad.

Cobre

Al analizar los resultados obtenidos por Isagai en el 2008, determinó que el tamaño de las partículas influye en el proceso de adsorción, donde obtuvo un porcentaje de remoción entre 90,27% y 66,29% utilizando una columna con 7000 gramos de piroclasto, mientras que en la práctica se llevó un proceso similar donde se obtuvo un 87,92% de remoción y finalmente se evidenció una diferencia entre las linealidades del sistema elaborado con agua residual sintética y el sistema de agua residual *Figura 2*, por lo que a partir de un análisis fue posible determinar que el cobre tiende a perder afinidad al encontrarse en un sistema comprendido por otros contaminantes, el piroclasto en mayor concentración dentro del sistema alcanza un grado de saturación donde pese a que adsorbe no lo realiza de una forma relevante (Isagai, 2008).

Zinc

La adsorción de zinc en el piroclasto resultó similar entre la solución de agua residual sintética y agua residual *Figura 3*, sin embargo, este fenómeno puede estar sujeto a que el zinc en estado acuoso puede formar sales, mismas que pueden ser incrustadas en los poros del piroclasto, además los resultados de correlación no reflejan diferencia por lo que se puede afirmar que la adsorción de Zn no se ve afectada por la presencia de otros contaminantes en el sistema (Cheng et al., 2002).

Níquel

La relación entre el níquel y el piroclasto fue casi nula en el agua residual sintética *Figura 4*, puesto que el material adsorbente no logró remover el compuesto de la solución, sin embargo, al evaluarse su potencial adsortivo en el agua residual se consiguió una posible estabilidad del elemento al encontrarse con otro tipo de contaminantes, lo que aumentó la capacidad de adsorción del piroclasto. Pivarčiová y colaboradores proponen que la adsorción en un material piroclástico depende del pH, mismo que debe estar oscilando las 8 unidades puesto que a mayor pH existirá la

presencia de precipitaciones mientras que a un pH inferior a 8 se prevé la formación de hidróxidos, motivo por el cual al ocupar un pH 6 en el estudio se asume una formación de hidróxidos desfavoreciendo la adsorción con el piroclasto.

Plomo

El plomo fue el contaminante que presentó mayor problema para generar la unión con los sitios activos del material adsorbente, además los resultados de correlación fueron sumamente bajos tanto para el sistema de agua residual sintética como para el de agua residual *Figura 5*, Prasad y colaboradores, enuncian que para que este tipo de contaminantes realice de mejor manera el proceso de adsorción y mejore los resultados es necesaria una temperatura de entre 30 y 60 °C con la finalidad de generar el desorden molecular que permita ocupar sitios activos, mientras que el proceso realizado en laboratorio fue a temperatura ambiente con lo cual se justifica en parte la diferencia obtenida.

Cadmio

El ajuste lineal para la adsorción de cadmio resultó mejor en el agua residual, este efecto puede estar sujeto a que el compuesto se estabiliza en un ambiente más variado mejorando así la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes, por otro lado, en un estudio realizado en Corea sobre escoria (material volcánico) determinaron que se alcanza valores de 0,1 mg/g, al comparar estos resultados con los obtenidos se complementan ya que el adsorbente alcanza esos valores *Figura 6*, por otro lado, enuncian que la adsorción depende del tamaño de la partícula adsorbente por lo cual es necesario realizar un tratamiento previo para favorecer la actividad de los materiales adsorbentes (Kwon & Yun, 2002).

3.2.2. Zeolita Mordenita y Cliptonilolita

Las zeolitas presentaron resultados similares en lo que corresponde a porcentajes de remoción, sin embargo, los valores de correlación se ven diferenciados;

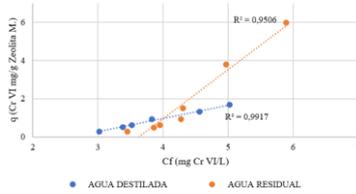


Figura 7. Ajuste lineal de Cr VI en Zeolita mordenita

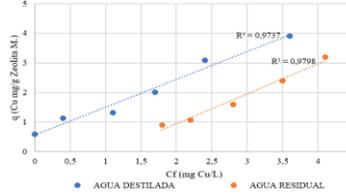


Figura 8. Ajuste lineal de Cu en Zeolita mordenita

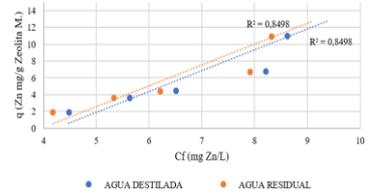


Figura 9. Ajuste lineal de Zn en Zeolita mordenita

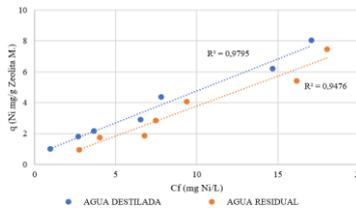


Figura 10. Ajuste lineal de Ni en Zeolita mordenita

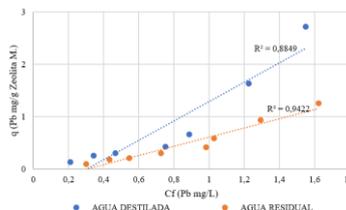


Figura 11. Ajuste lineal de Pb en Zeolita mordenita

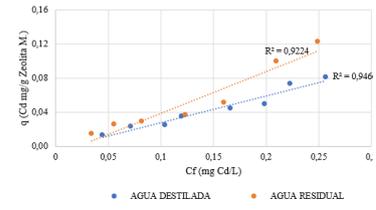


Figura 12. Ajuste lineal de Cd en Zeolita mordenita

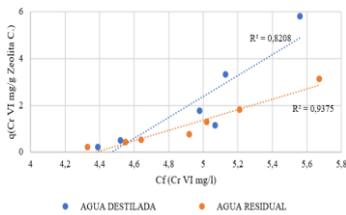


Figura 13. Ajuste lineal de Cr VI en Zeolita Cliptonilolita

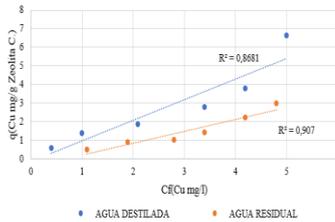


Figura 14. Ajuste lineal de Cu en Zeolita Cliptonilolita

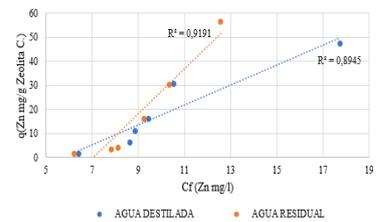


Figura 15. Ajuste lineal de Zn en Zeolita Cliptonilolita

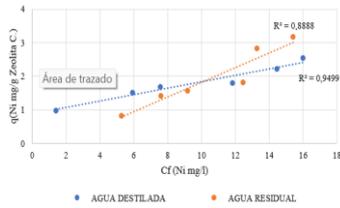


Figura 16. Ajuste lineal de Ni en Zeolita Cliptonilolita

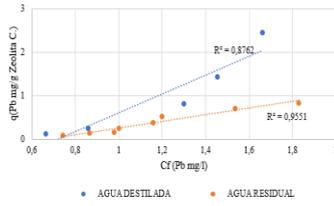


Figura 17. Ajuste lineal de Pb en Zeolita Cliptonilolita

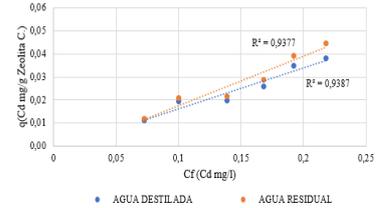


Figura 18. Ajuste lineal de Cd en Zeolita Cliptonilolita

Cromo

Las zeolitas tuvieron comportamientos similares con respecto a la remoción, en el estudio realizado por Ramos (2018), en donde se determinó que la capacidad máxima de adsorción para zeolitas está entre 2,3 y 3,6 mg/g en el lapso de 1 a 72 horas, valores que al comparar con los resultados obtenidos llegan hasta un máximo de 6 mg/g. En el lapso de 7 días, además los resultados dependerán de las condiciones del sistema como la agitación, pH y temperatura (Valduvina et al., 2018). El sistema de adsorción realizado con agua residual presenta una disminución en el efecto de remoción de metales debido a la competitividad para el caso de la zeolita cliptonilolita, mientras que en las zeolita mordenita tiende a adsorber mejor al encontrarse en un sistema complejo *Figuras 7 y 13* diferencia que puede verse explicada por la estructura de los adsorbentes ya que poseen diferente cantidad de anillos.

Cobre

En el ajuste lineal entre los materiales adsorbentes y el cobre *Figuras 8 y 14* se encontraron valores máximos de 5 mg/g, mientras que en el estudio realizado por Ramos, (2018) respecto la adsorción de cobre, se determinó un valor máximo de 24 mg/g para las zeolitas, pero con la diferencia de que se utilizó 4 veces del material adsorbente, lo que aumentaría el número de sitios activos y por lo tanto existiría un mayor valor de adsorción.

La zeolita al ser un material con alto nivel de intercambio iónico en mayor concentración adsorberá de mejor forma los metales en solución, tanto en el agua destilada como en el agua residual el mejor adsorbente fue la zeolita mordenita, puesto que logró remover el 95% de cobre de la solución, mientras que la cliptonilolita alcanzó un 90% de remoción, el estudio realizado por Mungathia et al., (2013) indica que las zeolitas alcanzan un valor de 6 mg/g, similar a los obtenidos que oscilan entre 3 y 8 mg/g.

Zinc

Las zeolitas demostraron un comportamiento de similitud en las linealidades hasta llegar a aproximadamente 10 mg/g donde el agua residual supera al agua residual sintética para el caso de zeolita cliptonilolita *Figura 15*, este fenómeno se comparó con Lihareva et al., (2009), estudio que presentó semejanza al inicio del equilibrio de adsorción y al aumentar las concentraciones de adsorbente presenta mejor uniformidad, mientras que la zeolita mordenita *Figura 8* no presentó diferencia entre adsorber Zn en un sistema simple o compuesto.

El adsorbente que mejor efectuó el proceso de adsorción fue la zeolita mordenita con 0,28 mg/g y 0,14 mg/g para agua sintética y residual respectivamente, al comparar con el estudio realizado por Lihareva y colaboradores este alcanzó un porcentaje de remoción de entre 81% a 100%, mientras que en la práctica realizada se logró un 90% de remoción utilizando zeolita mordenita y un 85% con zeolita cliptonilolita, además siendo el zinc un catión puede formar una multicapa sobre la superficie de las zeolitas (Ćurković et al., 2011).

Níquel

Las zeolitas mostraron comportamientos similares con un valor máximo de hasta 8 mg/g para el agua residual y sintética en zeolita cliptonilolita y mordenita respectivamente *Figuras 9 y 16*, al comparar los resultados con el estudio realizado por Al-Haj & El-Bishtawi, se encontró similitud en los resultados pues proponen que la remoción de níquel por la zeolita se encuentra entre un 65% a 91% y en la práctica se obtuvo hasta un 96% de remoción, valores superiores a los del estudio en

comparación, sin embargo, esto puede explicarse por el tratamiento que recibieron las zeolitas para facilitar la adsorción que hacen referencia al proceso pulverizado y tamizado de zeolitas previo al contacto con la solución contaminante.

Plomo

Para el caso del plomo el ajuste lineal tiende a obtener mayor grado de adsorción en el agua sintética simple para ambos materiales adsorbentes, con lo cual se puede determinar que el plomo en un sistema competitivo o complejo no logra ocupar todos los sitios activos del adsorbente *Figura 10 y 17*, en el estudio realizado por Prasad et al., (2000) se determinó que mediante un proceso de adsorción es posible remover entre el 30% y 80% de plomo en solución acuosa, sin embargo, este estudio se enfoca en la variación de temperatura como optima de entre 30 a 60 °C, en los datos obtenidos se aplicó temperatura ambiente de entre 18 a 23 °C obteniéndose un porcentaje de remoción entre 50% y 93%, esto debido a la variación en la cantidad de adsorbente que se introdujo en el sistema de adsorción.

Cadmio

Al ajustar mediante modelos de adsorción no se relacionan, pero en base al ajuste lineal se puede decir que el cadmio tiene mayor tendencia a ser adsorbido en un sistema mixto ya que se presentaron mejores resultados al ejecutar la adsorción con el agua residual *Figuras 12 y 18*, para lo cual se compara con el estudio realizado por Ramos, quien obtuvo 0,05 mg/g, para agregar el porcentaje de remoción de cadmio del sistema alcanzó un 85% como máximo al utilizar la mayor cantidad de adsorbente en agua destilada y un 89% en el agua residual finalmente en base a los resultados es evidente que la zeolita mordenita adsorbe la mayor cantidad de cadmio alcanzando una valor de q de 0,1 mg/g.

3.3. Determinación de cinéticas de adsorción

Al aplicar el procedimiento descrito en el Capítulo II sección 2.2.2. de cinética se obtuvieron las gráficas presentadas a continuación:

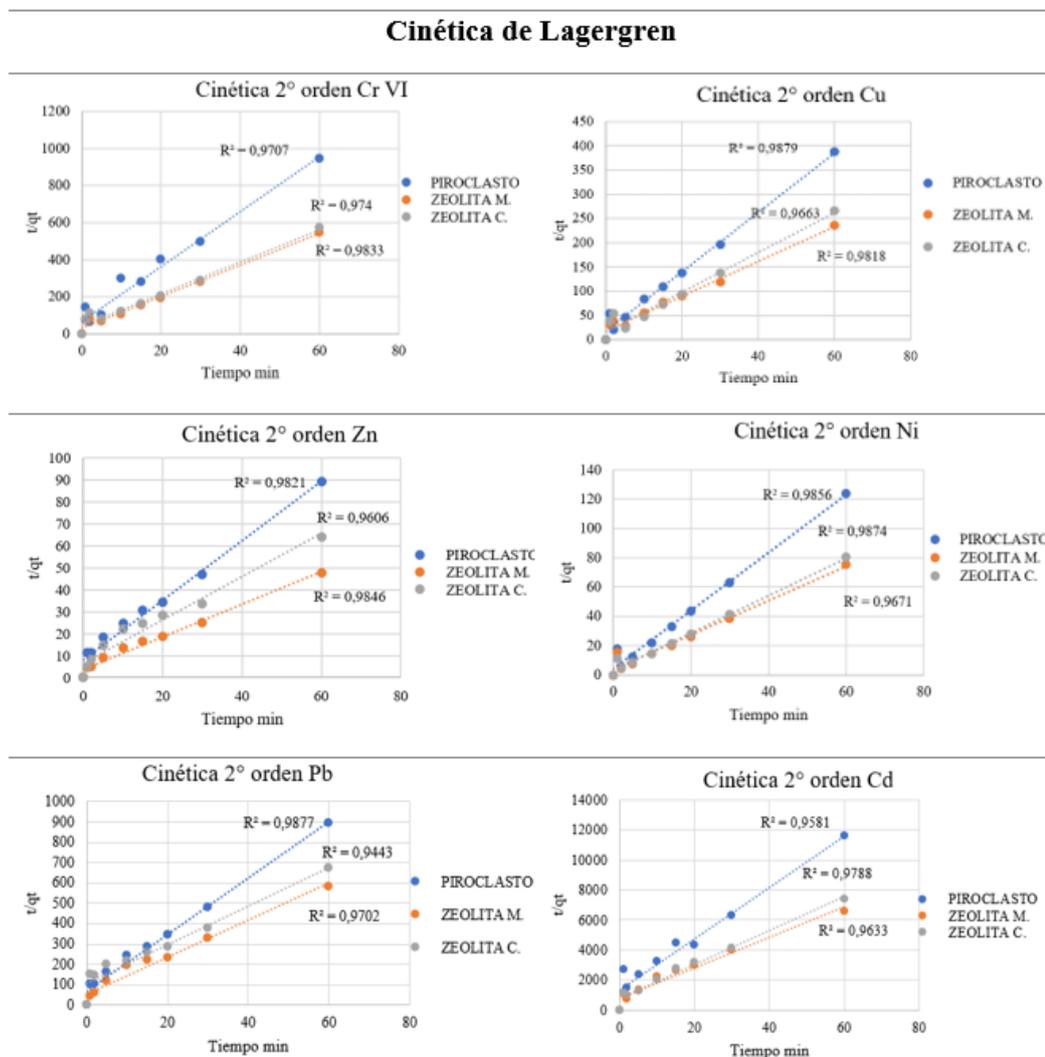


Figura 19. Aplicación de cinéticas de Lagergren, los metales se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden.

Los resultados obtenidos en los procesos cinéticos afirman que la Zeolita Mordenita es el mejor adsorbente para todos los metales, logrando reducir toda la concentración del contaminante, estos resultados pueden corroborarse debido a que el sistema presenta agitación constante por 60 minutos y a su vez una gran cantidad del material adsorbente, factores que influyen directamente en el proceso de adsorción.

El estudio cinético se realiza con la finalidad de determinar la fase limitante de la velocidad de adsorción, donde se dice que la adsorción sucede en 4 fases a) migración del adsorbato a la superficie del adsorbente b) difusión del adsorbato a través de la capa límite de la superficie del adsorbente c) adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente d) difusión intraparticular del adsorbato hacia el interior de la estructura porosa del adsorbente. En estas 4 fases existen dos que ocurren a gran velocidad y no influyen en la velocidad de difusión a) y d), por lo tanto, la velocidad de adsorción estará definida por las fases b) y c).

En los sistemas cinéticos de adsorción otros estudios mencionan que la mayoría de resultados se ajustan a los modelos de pseudo segundo orden, debido a que se encuentran mejores valores de correlación de entre 95 y 100% *Figura 20*, además mencionan que al encontrarse en contacto el contaminante con el adsorbente concluyen que durante la primera hora se encuentra la difusión en la capa superficial y simultáneamente difusión a través de la capa límite

La Tabla 12 muestra una comparación del porcentaje de remoción del metal a los 10 minutos de contacto con el adsorbente en el análisis de cinética de adsorción, con el objeto de determinar los sistemas de mayor velocidad de adsorción, dando así:

Tabla 12. *Comparación entre la concentración de metal y el tiempo*

Adsorbente/[Conc] tiempo 10 min	Metales [mg/l]											
	Cr		Cu		Zn		Pb		Ni		Cd	
	%	Ct	%	Ct	%	Ct	%	Ct	%	Ct	%	Ct
Piroclasto	20,9	4,05	23,2	7,89	19,2	34,23	28,2	2,10	42,8	12,09	21,8	0,22
Zeolita mordenita	37,3	3,21	35,1	6,67	34,9	27,56	35,1	1,90	64,8	7,45	31,3	0,19
Zeolita cliptonilolita	32,6	3,45	40,5	6,12	21,3	33,34	31,3	2,01	64,9	7,42	35,2	0,18

Se evaluó el porcentaje de remoción de metales a los 10 minutos de contacto con el adsorbente, el piroclasto presentó una adsorción mínima del 19,2% en contacto con el zinc, mientras que su máxima capacidad se dio en contacto con el níquel alcanzando un 42,8% de remoción, este resultado se diferencia al obtenido en los procesos de isoterma, que puede estar debido a la agitación constante que se le proporcionó al proceso cinético, por lo tanto se puede deducir que la agitación favorece la adsorción de metales, por otro lado, las zeolitas presentaron un alto porcentaje de afinidad por los metales alcanzando hasta un 64% de remoción para el níquel, mientras que para el resto de metales osciló entre 21% y 40% (ver Tabla 13), al comparar estos resultados con los obtenidos por Bruemmer, quien demostró que en un tiempo de aproximadamente 2 horas el porcentaje de remoción se encontraba entre 40% y 60% a una temperatura ambiente y un pH entre 5 y 6.

A continuación, se presenta el modelo que mejor se ajusta al sistema de adsorción para cada metal:

Tabla 13. *Ajuste del tipo de cinética de adsorción*

Metal	Ajuste
Cromo	Pseudo-segundo orden
Níquel	Pseudo-segundo orden
Plomo	Pseudo-segundo orden
Cadmio	Pseudo-segundo orden
Zinc	Pseudo-segundo orden
Cobre	Pseudo-segundo orden

El modelo cinético que más se ajustó a los resultados fue el modelo de pseudo-segundo orden (véase Tabla 13 y Figura 19), debido al gran intercambio catiónico que ejercen los materiales adsorbentes sobre los metales, por lo tanto, se puede decir que la velocidad de adsorción de metales depende de la disponibilidad de sitios activos en la superficie de los materiales adsorbentes, por otro lado, el níquel fue el único metal que se ajustó al modelo de pseudo-primer orden al encontrarse en contacto con la zeolita

mordenita, este fenómeno puede deberse a que el metal tenga tendencia por ocupar tanto los espacios porosos como los sitios activos de los adsorbentes, lo que como consecuencia aumentaría la capacidad de adsorción (Ho & McKay, 1999).

3.3.2. Comparación de la eficiencia de adsorción por ponderación en los adsorbentes

Tabla 14. *Ponderaciones los materiales adsorbentes*

Metal	Adsorbente	Ponderación		
		Malo 0 a 45%	Bueno 46 a 85%	Excelente 86 a 100%
Cr	Piroclasto	✓		
	Zeolita M.		✓	
	Zeolita C.		✓	
Cu	Piroclasto		✓	
	Zeolita M.			✓
	Zeolita C.			✓
Zn	Piroclasto		✓	
	Zeolita M.			✓
	Zeolita C.		✓	
Pb	Piroclasto		✓	
	Zeolita M.			✓
	Zeolita C.		✓	
Ni	Piroclasto	✓		

	Zeolita M.		✓
	Zeolita C.		✓
	Piroclasto	✓	
Cd	Zeolita M.	✓	
	Zeolita C.	✓	

Mediante la tabulación del porcentaje de remoción de los adsorbentes sobre los distintos metales pesados es posible conocer, que adsorbente es el más óptimo para un sistema, en el presente estudio se determinó que la zeolita mordenita presentó las mejores características para todos los metales, lo que se puede justificar por la estructura porosa y alto grado de intercambio iónico que poseen las zeolitas, características que benefician la adsorción sobre los metales (Sand & Mumpton, 1978).

3.4. Validación de la hipótesis

$H_0 \neq 0$ Se rechaza la hipótesis nula

$H_a = 0$ Se acepta la hipótesis alternativa concluyendo que las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes: zeolita mordenita, zeolita cliptonilolita y piroclasto, si son eficientes en el tratamiento de aguas residuales por adsorción de metales pesados provenientes de efluentes residuales de la industria automotriz del cantón Ambato.

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Se determinó la capacidad adsorbente del piroclasto, zeolita mordenita y cliptonilolita sobre el agua residual de las diferentes lavadoras automotrices del cantón Ambato, los resultados indicaron que es posible remover entre un 60% y 95% de los metales, además se comprobó que los materiales adsorbentes poseen cualidades de adsorción ya sea por sus características físicas o químicas que pueden ser la presencia de sitios activos, la porosidad y el grado de intercambio iónico que posea la superficie de los adsorbentes.

Los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de las isotermas de adsorción demostraron que el mejor ajuste para los datos de la investigación es el lineal, puesto que se obtuvieron correlaciones cercanas a la unidad y valores lógicos para los procesos de adsorción estudiados, mientras que el modelo de Langmuir presentó valores negativos que no justifican los resultados del proceso, estos resultados se pueden justificar por el tiempo de residencia o contacto que tuvo el adsorbente con los metales ya que al ser un tiempo de 7 días alcanza un estado de equilibrio donde no existe gran variación aunque se aumente la cantidad de material adsorbente y los resultados de Freundlich pese a no presentar valores negativos la correlación entre datos experimentales y del ajuste no son congruentes.

Las cinéticas de adsorción se determinaron a los 10 minutos, donde se obtuvo que el adsorbente que más rápido removía los metales se encontraba entre las zeolitas, sin embargo, la zeolita mordenita presentó un porcentaje mayor para todos los metales, siendo este material el más efectivo para el sistema, además se determinó que el mejor ajuste para los datos cinéticos es el modelo de pseudo-segundo orden debido a que las zeolitas poseen un alto grado de intercambio iónico y estructura porosa, que favorece la adhesión de los cationes metálicos, para agregar se verificó que la agitación constante y la cantidad de adsorbente (10 g) favorece los procesos de adsorción.

El efecto de la matriz (agua residual+metales), se comparó con los resultados obtenidos en isotermas, donde se identificó que la solución matriz disminuye la adsorción con una diferencia mínima a comparación de las isotermas, debido a que se forma una competencia entre los metales en el sistema por ocupar un sitio activo o las cavidades porosas del adsorbente, ya que estos tienden a formar monocapa o multicapas sobre la superficie de los adsorbentes, por lo tanto se puede concluir que los adsorbentes tienen su eficiencia sobre los metales y que es posible remover metales en soluciones mixtas.

Los parámetros que mayor influencia tienen sobre la adsorción fueron pH, temperatura, tiempo de contacto y cantidad de adsorbente, mediante estas características se puede justificar los resultados obtenidos con los referenciales, ya que en varios estudios se presentaron pH ácidos y temperatura de 30 a 60 °C como óptimos, ya que favorecen al intercambio iónico entre la superficie del adsorbente y los cationes en solución.

3.5. Recomendaciones

- Se recomienda que la determinación de concentraciones sea realizada por un mismo equipo, ya que puede existir variación entre las calibraciones que estos posean, además se tendría una mejor justificación para los datos.
- Estudiar otros modelos de adsorción hasta encontrar uno que se ajuste a la variabilidad que se presenta en el estudio, ya que no todos los metales tienen la misma tendencia de afinidad por los adsorbentes.
- Elaborar una planta piloto donde se aplique el adsorbente que mayor eficiencia presentó con la finalidad de determinar el tiempo en que tarda en saturarse los sitios activos.
- Evaluar el efecto de la temperatura sobre los procesos de adsorción, puesto que en varios estudios se menciona que este es un parámetro a tener en cuenta para este tipo de procesos.
- En el equipo AA500 de absorción atómica, se recomienda verificar los parámetros de calibración y la disponibilidad de las soluciones estándar, además se recomienda configurar el auto muestreador para minimizar errores técnicos.

BIBLIOGRAFÍA

- Alberto, C., Sierra, S., Castillo Bertel, M. E., Leonor, R., & Barrios, A. (n.d.). 326 *Manual de Métodos Analíticos para la Determinación de Parámetros Físicoquímicos Básicos en Aguas*. Retrieved August 31, 2021, from <http://www.eumed.net/libros-gratis/2013a/1326/index.htm>
- Alberto Molina, C. (n.d.). *VALIDACIÓN DE LAS TECNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO, CROMO Y NIQUEL EN AGUA POR EAA*.
- Al-Haj Ali, A., & El-Bishtawi, R. (1997). Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff. In *J. Chem. Tech. Biotechnol* (Vol. 69).
- Amaya, A. (2021). Determinación de las características físicas de sustancias reactivas: piroclastos volcánicos, zeolita clinoptilolita, zeolita modernita, de origen ecuatoriano para el tratamiento de agua. *Repositorio UTA*.
- Amaya Díaz, A. M. (2021). *Determinación de las características físicas de sustancias reactivas: piroclastos volcánicos, zeolita clinoptilolita, zeolita modernita, de origen ecuatoriano para el tratamiento de agua*. <https://repositorio.uta.edu.ec:8443/jspui/handle/123456789/32615>
- Avalos Rodríguez, K. D. (2018). *Análisis de carbón activado como filtro en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la lavadora y lubricadora de autos "Heredia" de la ciudad de Riobamba*. <https://repositorio.uta.edu.ec:8443/jspui/handle/123456789/27016>
- Bruemmer, G. (1988). *Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals*.
- Cheng, S., Grosse, W., Karrenbrock, F., & Thoennessen, M. (2002). Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18(3), 317–325. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(01\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(01)00091-X)
- Cunalata Guachamboza, E. J. (2017). *Análisis del Piroclasto Volcánico como filtro en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria láctea "Aproleq"*

ubicada en el cantón Quero provincia de Tungurahua.
<https://repositorio.uta.edu.ec:8443/jspui/handle/123456789/26850>

Ćurković, L., Trgo, M., Rožić, M., Nediljka, &, & Medvidović, V. (2011). Kinetics and thermodynamics study of copper ions removal by natural clinoptilolite. In *Indian Journal of Chemical Technology* (Vol. 18).

Fekadu, :, & Assaye, M. (2018). *Adsorptive and freezing technologies for water purification*.

HANNA, I. (2016). *Fotometro multiparamétrico con COD HI83399*.
www.hannacolombia.com.

Herrera, G. C. G., & Naranjo, S. I. L. (2019). Evaluación del impacto ambiental de los sistemas de alcantarillado sanitario y planta de tratamiento de aguas residuales en Ecuador. *Ciencia Digital*, 3(3.2.1), 73–87.
<https://doi.org/10.33262/cienciadigital.v3i3.2.1.783>

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

ISAGAI, H. (2008). Adsorption of Zinc(II) and Copper(II) to Shirasu (Pyroclastic Flow). *Analytical Sciences*, 24(3), 395–399.
<https://doi.org/10.2116/analsci.24.395>

Izquierdo, J., & Torres, J. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*.
[https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=IdJ03bLyxH4C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Izquierdo,+J.+F.,+%26+Torres,+J.+F.+I.+\(2004\).+Cin%C3%A9tica+de+las+reacciones+qu%C3%ADmicas+\(Vol.+16\).+Edicions+Universitat+Barcelona.+&ots=TCXIXdQAvw&sig=Hw0wzC8SRpOFQ7-yhP078uXtP8E&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=IdJ03bLyxH4C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Izquierdo,+J.+F.,+%26+Torres,+J.+F.+I.+(2004).+Cin%C3%A9tica+de+las+reacciones+qu%C3%ADmicas+(Vol.+16).+Edicions+Universitat+Barcelona.+&ots=TCXIXdQAvw&sig=Hw0wzC8SRpOFQ7-yhP078uXtP8E&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)

Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M., Bomke, A. A., Paul, J., Canada, A.-F., Agri-, P., Lavkulich, L., & Bomke, A. (n.d.). *Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite*.

Kwon, J.-S., & Yun, S.-T. (2002). *Equilibrium Sorption of Heavy Metals (Pb, Cu, Zn, Cd) onto Scoria -Proceedings of the Korean Society of Soil and Groundwater*

- Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., & Tzvetanova, Y. (2009). *Investigation of Zn sorption by natural clinoptilolite and mordenite.*
- Mastinu, A., Kumar, A., Maccarinelli, G., Bonini, S. A., Premoli, M., Aria, F., Gianoncelli, A., & Memo, M. (2019). Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. *Molecules*, 24(8).
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES24081517>
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2013). Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(2), 303–316.
<https://doi.org/10.1007/s10098-012-0522-1>
- Mungathia, T., Thumbi, G. M., & Mwangi, J. K. (2013). Extended langmuir model fitting to the filter column adsorption data of copper and zinc. In *Extended Langmuir model JAGST* (Vol. 15, Issue 1).
- Peñafiel Rodny, & Muñoz Diana. (2021). *Sistema integral de tratamiento de drenajes ácidos de roca provenientes de las actividades de minería metálica en Ecuador.*
- Pivarčiová, L., Krajňák, A., Rosskopfová, O., Galamboš, M., & Rajec, P. (2015). Adsorption of nickel on andesitic bentonite Lieskovec. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304(2), 851–858.
<https://doi.org/10.1007/s10967-014-3896-1>
- Prasad, M., Saxena, S., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2000). Kinetics and isotherms for aqueous lead adsorption by natural minerals. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(8), 3034–3037.
<https://doi.org/10.1021/ie9909082>
- Ramos, D. C. (2018). *Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics.* 23(3), 252–273. <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>

- Rivas, C., & Nuñez, O. (2013). *ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH COMO MODELOS PARA LA ADSORCIÓN DE COMPONENTES DE ÁCIDO NUCLEICO SOBRE WO₃*.
- Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 161–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
- Sand, L. B., & Mumpton, F. A. (1978). *Natural zeolites : occurrence, properties, use*. Pergamon Press.
- Valduvina, C.-R., Garcell-Puyáns, L. R., & Rodríguez-Iznaga, I. (2018). Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo. *Tecnología Química*, 38(2), 210–222. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852018000200001&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Vazquez, K. B. (2015). *Medio ambiente y residuos*. <https://repositorio.uade.edu.ar/xmlui/handle/123456789/5514>

ANEXOS

ANEXO 1

Isotermas y parámetros de adsorción de cromo

Solució n	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		q _{máx.} mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilad a	Piroclasto	-0,026	-0,167	0,954	0,00000000	0,039	0,9997
				8	4	2	
	Zeolita mordenita	-0,247	-0,191	0,742	0,2073	4,822	0,9973
				6		2	
Agua residual	Zeolita cliptonilolit a	-0,066	-0,187	0,919	0,00012	0,075	0,9988
				4		6	
	Piroclasto	-0,072	-0,141	0,706	0,00023	0,095	0,999
				9		8	
Agua residual	Zeolita mordenita	-0,183	-0,189	0,768	0,02052	0,161	0,9944
				1		0	
	Zeolita cliptonilolit a	-0,105	-0,173	0,660	0,00172	0,109	0,9978
				8		7	

Isotermas y parámetros de adsorción de cobre

Solución	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		qmáx. mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilada	Piroclasto	-0,192	-0,210	0,415	0,00743	0,1185	0,827
	Zeolita mordenita	1,946	5,043	0,499	1,1524	0,9578	0,9997
	Zeolita cliptonilolita	8,969	0,197	0,97	1,1544	1,1490	0,9983
	Piroclasto	-0,226	-0,182	0,6700	0,0125	0,1436	0,872
Agua residual	Zeolita mordenita	3,634	0,387	0,911	0,9098	0,9506	0,9997
	Zeolita cliptonilolita	5,824	0,068	0,995	0,5887	1,6044	0,986

Isotermas y parámetros de adsorción de zinc

Solución	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		qmáx. mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilada	Piroclasto	-1,314	-0,064	0,7822	0,00445	0,1740	0,826
	Zeolita mordenita	-4,250	-0,075	0,9205	0,28742	0,4142	0,9807
	Zeolita cliptonilolita	-2,335	-0,078	0,8739	0,09548	0,2938	0,9884
	Piroclasto	-1,507	-0,068	0,7872	0,00974	0,1910	0,902
Agua residual	Zeolita mordenita	-3,323	-0,090	0,7959	0,1497	0,3030	0,9901
	Zeolita cliptonilolita	-1,501	-0,091	0,6696	0,01492	0,1824	0,9893

Isotermas y parámetros de adsorción de níquel

Solución	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		q _{máx.} mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilada	Piroclasto	-0,023	-0,051	0,8935	0,0406	0,4406	0,999
	Zeolita mordenita	5,821	0,211	0,881	1,0053	1,5622	0,9823
	Zeolita cliptonilolita	3,109	0,310	0,8428	0,8160	1,6299	0,9794
Agua residual	Piroclasto	-0,220	-0,049	0,8803	0,00105	0,176	0,963
	Zeolita mordenita	53,476	0,007	0,999	1,4997	1,053	1
	Zeolita cliptonilolita	-4,577	-0,029	0,978	0,2578	0,6018	0,996

Isotermas y parámetros de adsorción de plomo

Solución	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		q _{máx.} mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilada	Piroclasto	0,194	2,673	0,7468	0,45763	1,3154	0,9919
	Zeolita mordenita	-2,712	-0,228	0,9878	0,9737	0,7412	0,9959
	Zeolita cliptonilolita	-0,537	-0,457	0,925	0,8162	0,4778	0,9956
Agua residual	Piroclasto	-0,067	-0,343	0,9661	0,1894	0,3362	0,9969
	Zeolita mordenita	-0,702	-0,423	0,9061	0,7727	0,674	0,9943

	Zeolita cliptonilolita	-0,537	-0,457	0,8688	0,8162	0,477	0,9951
--	---------------------------	--------	--------	--------	--------	-------	--------

Isotermas y parámetros de adsorción de cadmio

Solución	Material adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		qmáx. mg/g	K _L L/mg	R ²	K _F mg/g	n	R ²
Agua destilada	Piroclasto	1,696	0,102	1	0,4089	1,18	0,9992
	Zeolita mordenita	1,539	0,184	0,999	0,5909	0,9719	1
	Zeolita cliptonilolita	-0,151	-0,974	0,9956	0,5797	0,8021	0,9988
Agua residual	Piroclasto	-0,033	-3,191	0,8875	1,0448	0,5278	0,995
	Zeolita mordenita	0,382	1,108	0,997	0,6635	0,9931	1
	Zeolita cliptonilolita	-0,100	-1,498	0,987	0,7115	0,7020	0,9972

ANEXO 2

Concentraciones permisibles de descarga al alcantarillado

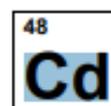
TABLA 8. LÍMITES DE DESCARGA AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO PÚBLICO			
Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sust. solubles en hexano	mg/l	70,0
Explosivos o inflamables	Sustancias	mg/l	Cero
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	1,0
Cinc	Zn	mg/l	10,0
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo	mg/l	0,1
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Compuestos organoclorados	Organoclorados totales	mg/l	0,05
Cromo Hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	DBO ₅	mg/l	250,0
Demanda Química de Oxígeno	DQO	mg/l	500,0
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Fósforo Total	P	mg/l	15,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20,0
Hierro total	Fe	mg/l	25,0
Manganeso total	Mn	mg/l	10,0
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	60,0
Organofosforados	Especies Totales	mg/l	0,1
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Selenio	Se	mg/l	0,5
Sólidos Sedimentables	SD	ml/l	20,0
Sólidos Suspendidos Totales	SST	mg/l	220,0
Sólidos totales	ST	mg/l	1 600,0
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	mg/l	400,0
Sulfuros	S	mg/l	1,0
Temperatura	°C		< 40,0
Tensoactivos	Sustancias Activas al azul de metileno	mg/l	2,0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1,0

ANEXO 3

Absorción atómica

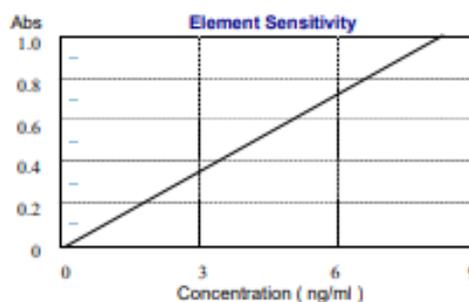
AA500 Series Cook Book

Cadmium



Analysis Parameters

Analytical Line: 228.8nm
Bandwidth: 0.4nm
Filter Factor: 0.1
Lamp Current: 5.0ma
Integration Time: 3.0sec
Background: D2
Graphite Type: Platform coated
Sample size: 10ul
Acidity: 0.1% Nitric
Sensitivity: 0.4pg/ml
Detection Limit: 0.25pg/ml
Working Range: 0.10– 6.0ng/ml



Stage	Temp	Ramp	Hold	Int	Gas
1	90	5	10		high
2	120	5	10		high
3	500	5	10		high
4	1800	0	3	yes	off
5	1900	1	2		high

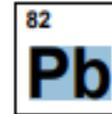
Standard Solution

Standard Solutions should be made up from stock solution of 1000mg/l. Dilutions should be Carried out in stages and acidified using Nitric Acid > 1% to avoid precipitation.
1000mg/l Standard solution: Part no.

Interferences

It is advisable to use D2 background correction when analysing this element. A matrix modifier of 100ug/ml Ammonium Phosphate can be used to stop the element from releasing prior to the atomisation

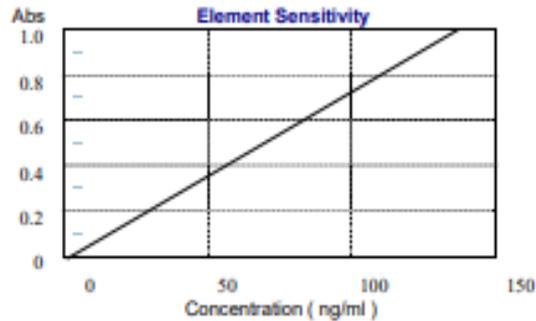
pg instruments



Lead

Analysis Parameters

Analytical Line:	283.3nm
Bandwidth:	0.4nm
Filter Factor:	0.1
Lamp Current:	3.0ma
Integration Time:	3.0sec
Background:	None
Graphite Type:	Platform coated
Sample size:	10ul
Acidity:	0.1% Nitric
Sensitivity:	5.18pg/ml
Detection Limit:	3.88pg/ml
Working Range:	1.00– 100.0ng/ml



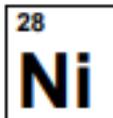
Stage	Temp	Ramp	Hold	Int	Gas
1	70	10	10		high
2	110	10	10		high
3	450	10	15		high
4	1800	0	3	yes	off
5	1900	1	2		high

Standard Solution

Standard Solutions should be made up from stock solution of 1000mg/l. Dilutions should be Carried out in stages and acidified using Nitric Acid > 1% to avoid precipitation.
1000mg/l Standard solution: Part no.

Interferences

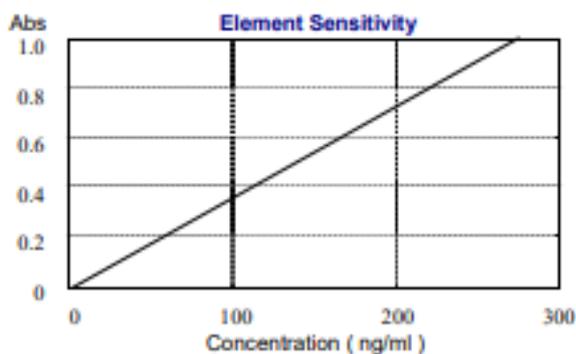
Lead is a difficult element to analyse as it requires an accurate ashing temperature which should be optimised for the individual analysis. Adding 0.01% Lanthanum nitrate will improve the problem.



Nickel

Analysis Parameters

Analytical Line:	232.0nm
Bandwidth:	0.2nm
Filter Factor:	0.1
Lamp Current:	4.0ma
Integration Time:	3.0sec
Background:	D2
Graphite Type:	Platform coated
Sample size:	10ul
Acidity:	0.1% Nitric
Sensitivity:	8.97pg/ml
Detection Limit:	8.57pg/ml
Working Range:	1.00– 150.0ng/ml



Stage	Temp	Ramp	Hold	Int	Gas
1	80	5	10		high
2	110	10	15		high
3	800	15	10		high
4	2000	0	3	yes	off
5	2100	1	2		high

Standard Solution

Standard Solutions should be made up from stock solution of 1000mg/l. Dilutions should be Carried out in stages and acidified using Nitric Acid > 1% to avoid precipitation.
1000mg/l Standard solution: Part no.

Interferences

There are no major interferences with this element.

ANEXO 4

Foto 1. Balanza analítica para el pesaje de metales y adsorbentes



Foto 2. Fotómetro multiparamétrico



Foto 3. *Equipo de adsorción atómica*

