

# ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO FACULTAD DE CIENCIAS CARRERA DE QUÍMICA

# REMOCIÓN DE PLOMO (Pb) EN MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA MEDIANTE UN BIOFILTRO EMPACADO CON ADSORBENTES NATURALES

# Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

# QUÍMICO

# **AUTORES:** SEBASTIÁN ANSELMO LLUILEMA LLUILEMA MARITZA ARACELY SUÁREZ TOSCANO

DIRECTOR: Dr. JORGE EFRÉN YUMI SILVA PhD.

Riobamba – Ecuador

2021



# ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO FACULTAD DE CIENCIAS CARRERA DE QUÍMICA

# REMOCIÓN DE PLOMO (Pb) EN MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA MEDIANTE UN BIOFILTRO EMPACADO CON ADSORBENTES NATURALES

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

# QUÍMICO

AUTORES: SEBASTIÁN ANSELMO LLUILEMA LLUILEMA MARITZA ARACELY SUÁREZ TOSCANO

DIRECTOR: Dr. JORGE EFRÉN YUMI SILVA PhD.

Riobamba – Ecuador

2021

# ©2021, Sebastián Anselmo Lluilema Lluilema & Maritza Aracely Suárez Toscano

Autorizamos la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca los Derechos de Autor.

Nosotros Sebastián Anselmo Lluilema Lluilema y Maritza Aracely Suárez Toscano, declaramos que el presente Trabajo de Integración Curricular es de nuestra autoría y los resultados de este son auténticos. Los textos del documento provienen de otras fuentes y se encuentran debidamente citados y referenciados.

Como autores asumimos la responsabilidad legal y académico de los contenidos de este trabajo de integración curricular; El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 26 de agosto del 2021.

Sebastián Anselmo Lluilema Lluilema CI: 060491372-3

Maritza Aracely Suárez Toscano CI: 050389148-3

# ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO FACULTAD DE CIENCIAS CARRERA DE QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular: Tipo: Proyecto de Investigación: **"REMOCIÓN DE (Pb) EN MUESTRAS DE AGUA SINTÉTICA MEDIANTE UN BIOFILTRO EMPACADO CON ADSORBENTE NATURAL"**, realizado por **SEBASTIÁN ANSELMO LLUILEMA LLUILEMA y MARITZA ARACELY SUÁREZ TOSCANO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.



# TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS	iiiv
ÍNDICE DE GRÁFICOS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE ANEXOS	xii
RESUMEN	xii
INTRODUCCIÓN	1

# CAPÍTULO I

1.	MARCO DE REFERENCIA	5
1.1.	Antecedentes de la investigación	5
1.2.	Marco Teórico	7
1.2.1.	El Agua	7
1.2.2.	Filtración	8
1.2.3.	Metales Pesados	8
1.2.4.	Toxicología de los metales pesados	8
1.2.5.	El Plomo	8
1.2.6.	Efectos a la salud y el medio ambiente	8
1.2.7.	Tecnologías convencionales para el tratamiento de efluentes	9
1.2.8.	Adsorción	10
1.2.9.	Bioadsorción	11
1.2.10.	Factores que afectan el proceso de adsorción	11
1.2.10.1.	Propiedades del adsorbente	11
1.2.10.2.	Propiedades de la disolución	12
1.2.10.3.	Operación	
1.2.11.	Adsorción en columnas de lecho fijo	12
1.2.12.	Principio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo	12
1.2.13.	Etapas de la adsorción de metales pesados	13
1.2.13.1.	Etapas en el seno de la disolución	13
1.2.13.2.	Etapas en el interior de la partícula	13
1.2.14.	Curva de ruptura	14
1.2.15.	Saturación de la Columna	15
1.2.16.	Comportamiento del proceso de adsorción en la columna	15
1.3.	Modelado matemático de la adsorción en columnas	16

1.3.1.	Modelo de Thomas	16
1.3.2.	Modelo de Dosis-Respuesta Modificado	17
1.3.3.	Modelo de Yoon y Nelson	17
1.4.	Equilibrio de adsorción	17
1.4.1.	Procesamiento de los datos	17
1.4.2.	Modelos de isotermas de adsorción	
1.5.	Cinética de adsorción	19

# CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	21
2.1.	Cálculo de Porosidad de los absorbentes	21
2.1.1.	Densidad real de los adsorbentes	21
2.1.2.	Densidad aparente	21
2.2.	Determinación del punto de carga cero	22
2.3.	Estudio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo	22
2.3.1.	Tipo de investigación	22
2.3.2.	Por el método de investigación	22
2.3.3.	Diseño Experimental	23
2.3.4.	Delimitación de la investigación	24
2.3.5.	Origen del material absorbente	24
2.3.6.	Preparación de los absorbentes naturales	25
2.3.7.	Preparación de la solución sintética	26
2.3.8.	Montaje experimental	26
2.4.	Curvas de ruptura	26
2.4.1.	Datos del estudio para la curva de ruptura	27
2.5.	Estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de parti	<b>cula</b> 27
2.5.1.	Diseño Experimental	28

# CAPÍTULO III

3.	DATOS EXPERIMENTALES	
3.1.	Propiedades físicas de los adsorbentes	
3.1.1.	Densidad real	
3.1.2.	Densidad aparente	
3.1.3.	Porosidad	

3.2.	Propiedades químicas de los adsorbentes	31
3.2.1.	Punto de carga cero	31
3.3.	Estudio de adsorción de lecho fijo a caudales diferentes	32
3.3.1.	Modelado matemático de la curva de ruptura	33
3.3.1.1.	Modelo de Thomas	33
3.3.1.2.	Modelo de Yoon y Nelson	34
3.3.1.3.	Modelo Dosis respuesta modificado	34
3.4.	Estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de particula	35
3.4.1.	Datos experimentales del Tratamiento 1	36
3.4.2.	Datos experimentales del Tratamiento 2	36
3.5.	Equilibrio de adsorción	37
3.5.1.	Concentración en el equilibrio Ce[mg/L] de plomo Pb <sup>2+</sup>	37
3.5.2.	Modelado matemático del equilibrio de adsorción	37
3.5.2.1.	Concentración en el equilibrio del Tratamiento 1 y 2	37
3.5.3.	Modelos de isotermas de adsorción	38
3.5.3.1.	Isoterma de adsorción de Langmuir .para el tratamiento 1 y 2	38
3.5.3.2.	Isoterma de adsorcion de Freundlich para el tratamiento 1y 2	38
3.5.4.	Modelado de la cinética de adsorción	40
3.5.4.1.	Porcentaje de reducción de concentración dePb <sup>2+</sup> en función del tiempo	40
3.5.4.2.	Modelo pseudo primer orden	40
3.5.4.3.	Modelo pseudo segundo orden	41

# CAPÍTULO IV

4	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	42
4.1	Propiedades físicas de los adsorbentes	42
4.1.1	Análisis de la porosidad	42
4.2	Propiedades químicas de los adsorbentes	42
4.2.1	Análisis de punto de carga cero	42
4.3	Estudio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo	43
4.3.1	Análisis de varianza a diferentes caudales	43
4.3.2	Análisis de la influencia de tiempo de contacto	44
4.3.3	Modelos matemáticos de las curvas de ruptura en columna	45
4.4.1	Estudio de la influencia del tiempo de adsorcion y el tamaño de particula	49
4.4.1	Análisis de varianzas	49
4.4.2	Modelado del equilibrio	51

4.4.3	Modelado de la cinética	53
4.5	Influencia del tamaño de partícula	55

CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Estudios locales de presencia plomo en aguas, plantas y alimentos	5
Tabla 2-1:	Tecnologías convencionales de remoción de metales pesados en efluentes	10
Tabla 1-2:	Matriz de tratamientos 1	23
Tabla 2-2:	Parámetros de operación 1	27
Tabla 3-2:	Parámetros de operación 2	27
Tabla 4-2:	Matriz de tratamientos 2	28
Tabla 1-3:	Método del picnómetro	30
Tabla 2-3:	Método de la probeta	30
Tabla 3-3:	Porosidad de los adsorbentes según el tamaño de la partícula	31
Tabla 4-3:	Valores de pH inicial y pH final	31
Tabla 5-3:	Datos de adsorción en lecho fijo a caudales diferentes, caudal 1, $Q_1 = 40 \text{cm}^3/\text{m}$	iin
		32
Tabla 6-3:	Datos de adsorción en lecho fijo a caudal caudales diferentes, caudal 2, $[Q_2=$	
	80cm <sup>3</sup> /min]	32
Tabla 7-3:	Media del tratamiento 1, (1 mm) y porcentaje de remoción de plomo	36
Tabla 8-3:	Media del tratamiento 2, (500 µm) y porcentaje de remoción de plomo	36
Tabla 9-3.	Concentración en el equilibrio Ce[mg/L]	37
Tabla 10-3.	Capacidad de adsorción en el equilibrio qe (mg/g)	37
<b>Tabla 11-3</b> .	Coordenadas lineales del modelo de Langmuir	38
<b>Tabla 12-3</b> .	Coordenadas lineales del modelo del Freundlich	39
<b>Tabla 13-3</b> .	Coordenadas lineales del modelo de pseudo primer orden	40
<b>Tabla 14-3</b> .	Coordenadas lineales del modelo de pseudo segundo orden	41
Tabla 1-4:	ANOVA	44
Tabla 2-4:	Parámetros característicos de los modelos de curva de ruptura	46
Tabla 3-4	Parámetros de los modelos matemáticos de la curva de ruptura, R <sup>2</sup> , a caudal	
	$Q_1 = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$	46
Tabla 4-4:	Comportamiento del proceso de adsorción en las columnas de lecho fijo	47
Tabla 5-4:	Parámetros de los modelos matemáticos de la curva de ruptura a un caudal de	
	Q <sub>1</sub> =80 cm <sup>3</sup> /min	47
Tabla 6-4:	ANOVA	50
Tabla 7-4:	Modelo de equilibrio y coeficiente de ajuste	51
Tabla 8-4.	Parámetros de la isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Pb	2+
	en adsorbentes naturales	51
Tabla 9-4.	Modelos de la cinética de adsorción	53

3

# ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3:	Regresión Modelo de Thomas	33
Gráfico 2-3:	Regresión Modelo de Yoon-Nelson	34
Gráfico 3-3:	Regresión Modelo de Dosis Respuesta modificado	35
Gráfico 4-3:	Forma lineal de la isoterma de adsorción de Pb <sup>2+</sup>	38
Gráfico 5-3:	Regresión lineal del modelo de Freundlich	39
Gráfico 6-3:	Regresión Modelo pseudo primer orden (Tratamiento 1, 2)	40
Gráfico 7-3:	Regresión lineal del modelo pseudo segundo orden	41
Gráfico 1-4:	Punto de carga cero del adsorbente	42
Gráfico 2-4:	Influencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción	45
Gráfico 3-4:	Modelos de curvas de ruptura para Q1=40 cm3/min	48
Gráfico 4-4:	Modelos de curvas de ruptura para Q2=80 cm3/min	48
Gráfico 5-4:	Comparación de las curvas de ruptura	52
Gráfico 6-4:	Isotermas de adsorción Modelo de Langmuir y Freundlich tratamiento 1	52
Gráfico 7-4:	Isotermas de adsorción Modelo de Langmuir y Freundlich tratamiento 2	52
Gráfico 8-4:	Capacidad de adsorción Modelo pseudo primer orden, tratamiento 1 y 2	53
Gráfico 9-4:	Capacidad de adsorción del modelo pseudo segundo orden, tratamiento 1 y 2.	54
Gráfico 10-4	: Influencia del tamaño de partícula, tratamiento 1 y 2	54

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1:	Ciclo de contaminación de metales pesados	9
Figura 2-1:	Esquema general de los mecanismos del proceso de bioadsorción en columna de	
	lecho fijo	14
Figura 3-1:	Curva de ruptura típica del carbón activado	14
Figura 1-2:	Mapa de la zona donde se sustrajo el estróbilo de pino	24
Figura 2-2:	Mapa de la zona donde se sustrajo el limón	24
Figura 3-2:	Esquema de la columna de lecho fijo con flujo descendente para el proceso de	
	adsorción	

# ÍNDICE DE ANEXOS

- ANEXO A: PUNTOS CRÍTICOS AL 5% DE LA DISTRIBUCIÓN F, P (X > X) =0.05
- **ANEXO B:** PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y RESULTADOS DEL EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

#### RESUMEN

En este trabajo se evaluó la remoción de plomo en muestras de agua residual sintética, mediante un biofiltro empacado con adsorbentes naturales (cascara de limón, pimienta dioica y estróbilo de pino), construyeron columnas de lecho fijo, siguiendo un diseño experimental de bloques completamente al aleatorio. Se realizaron dos estudios para describir el proceso de adsorción de los iones plomo en columnas. En el primer estudio los factores de variabilidad fueron: el tiempo de contacto y caudal volumétrico, con una concentración inicial de 6.1411 (mg/L) y tamaño de partícula de 500 micrómetros; se construyeron modelos matemáticos como Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta para obtener curvas de ruptura y ecuaciones de ajuste. El segundo estudio describe el equilibrio y la cinética de adsorción, se trabajó a concentración inicial de 6.7166 (mg/L) y tamaño de partícula de 1mm y 500 micrómetros, las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro de adsorción atómica. Los datos experimentales de equilibrio de adsorción fueron evaluados aplicando las isotermas de Langmuir y Freundlich, mientras que los datos cinéticos fueron evaluados utilizando los modelos de pseudo primer y segundo orden. Los resultados del primer estudio muestran que a medida que el caudal volumétrico aumenta, la retención del metal también. En el estudio de equilibrio, el modelo de Freundlich tiene un mejor ajuste a los datos experimentales, mientras que en la cinética de adsorción el modelo de mejor ajuste fue el de pseudo primer orden. Se concluye que dos estudios realizados brindan una solución viable, económica y sustentable al tratamiento de medios acuosos contaminados por iones plomo. Se recomienda probar el producto de la calcinación de nuestro adsorbentes naturales en columnas de carbón con el objetivo de remover otro tipo de metales pesados como el cadmio, zinc y cromo.

Palabras clave: <CONTAMINACIÓN>, <METALES PESADOS>, <PLOMO (Pb)>, <ADSORCIÓN >, < COLUMNAS DE LECHO FIJO>, < MODELOS MATEMÁTICOS>, <ISOTERMAS DE ADSORCIÓN>, <CINÉTICA>

LEONARDO FABIO MEDINA MEDINA NUSTE NUSTE Firmado digitalmente por LEONARDO FABIO FABIO MEDINA MEDINA NUSTE Fecha: 2021.10.04 16:41:15 -05'00'



#### ABSTRACT

In this study, the removal of lead in synthetic wastewater samples was evaluated, through a biofilter packed with natural adsorbents (lemon peel, dioecious pepper and pine strobilus), Fixed bed columns were built, following a completely randomized block experimental design. Two studies were carried out to describe the adsorption process of lead ions in columns. In the first study, the variability factors were contact time and volumetric flow, with an initial concentration of 6.1411 (mg / L) and particle size of 500 microns, mathematical models such as Yoon-Nelson, Thomas and Dose-Response were constructed to obtain breakdown curves and fit equations. The second study describes the equilibrium and adsorption kinetics, it was worked at an initial concentration of 6.7166 (mg / L) and a particle size of 1mm and 500 microns, the samples were analysed in an atomic adsorption spectrophotometer. The experimental data of adsorption equilibrium were evaluated by applying the Langmuir and Freundlich isotherms, while the kinetic data were evaluated using the pseudo-first and second-order models. The results of the first study showed that as the volumetric flow rate increases, also the retention of the metal. In the equilibrium study, the Freundlich model has a better effect on the experimental data, while in adsorption kinetics the best fit model was the pseudo-first-order. It is concluded that two studies were carried out to provide a viable, economical, and sustainable solution to the treatment of aqueous media contaminated by lead ions. It is recommended to test the calcined natural adsorbents in coal columns to remove other types of heavy metals such as cadmium, zinc, and chromium.

Keywords: <CONTAMINATION>; <HEAVY METALS>; <LEAD (Pb)>; <ADSORPTION>; <FIXED BED COLUMNS>; <MATHEMATICAL MODELS>; <ISOTHERMALS OF ADSORPTION>; <KINETICS>.

# INTRODUCCIÓN

El plomo (Pb) es un metal gris, blando y maleable, presente en forma natural en la corteza terrestre. Su uso generalizado ha tenido gran impacto en la contaminación ambiental, debido a la explotación minera, metalurgia y en algunos países el uso persistente de pinturas, gasolinas y aditivos (Isabel, 2015, pp.72-73).

El plomo es transportado por las lluvias y las aguas negras entre 100 - 500  $\mu$ g/L en áreas industriales, asimismo los provenientes de las emisiones vehiculares que alcanzan diferentes niveles de la capa de la atmosfera y luego precipitan a los cuerpos acuáticos, cabe recalcar que el óxido de plomo atmosférico procedentes de varias fuentes (pintura, fundición, industria, etc.) se depositan o almacenan en (suelo, agua, frutas y entra fácilmente a la cadena trófica), debido a la facilidad de absorción por las plantas y otros organismos vivos (Minger, 2020, pp.23).

La exposición severa al plomo se ha asociado con esterilidad, aborto, y muerte neonatal. Para la eliminación de iones de plomo de soluciones acuosas, la adsorción ha dado lugar a resultados importantes y, por lo tanto, es una alternativa que vale la pena explorar. La conveniencia económica y la eficiencia de la adsorción dependen en gran medida del tipo de adsorbente (Sinchi, 2019, pp.10).

El plomo es un agente toxico, que al entrar en contacto y rebasar los niveles permisibles puede causar daños severos a nuestro sistema neurológico, renal, cardiovascular, inmunológico y reproductivo, las partículas de plomo ingresan generalmente por la boca, seguida por el sistema respiratorio y por penetración cutánea, el daño de este metal pesado dependerá de la concentración y el tiempo de exposición (Luis, 2020, pp.37).

Se realizó un diseño experimental que permite describir el proceso de adsorción del plomo en columnas de lecho fijo cargadas con absorbentes naturales, aplicando modelos matemáticos y estadísticos se predijo el comportamiento de las columnas de adsorción a condiciones experimentales diferentes, se obtuvieron resultados óptimos para la remoción de plomo en solución acuosa

#### Planteamiento del Problema

El plomo es el componente principal de la corteza terrestre, encontrándose distribuido en la naturaleza. Cuando nos enfocamos en el medio acuoso, el plomo presenta carácter antropogénico, procedente de las descargas de sustancias contaminantes industriales emitidas de manera ilegal a los ríos. Dentro de los principales daños al medio ambiente se menciona la pérdida y perturbación de fitoplancton que se encuentra en el medio acuático. Este metal es transportado por las lluvias y aguas negras, provenientes de emisiones vehiculares alcanzando diferentes niveles de la capa atmosférica y luego precipitan a los cuerpos acuáticos (Minger, 2020, pp.25-26).

Una solución al problema es ejecutar un tratamiento con adsorbentes naturales que se puede obtener dentro del país a bajo costo, que en su mayoría son restos de otras actividades humanas. Para la adsorción de plomo se han utilizado un sin números de bioadsorbentes debido a que sus paredes celulares contienen lípidos, polisacáridos y proteínas. Sus grupos funcionales: hidroxilo, sulfónico, carboxilos y amino son capaces de enlazar metales pesados en la superficie (Gutiérrez, 2015, pp.3).

# JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se realizara para evaluar la remoción de plomo en muestras de agua sintética con adsorbentes naturales, debido a que existe un incremento excesivo de contaminación en afluentes, hay que tener presente que el límite de concentración permitido de plomo es de 5.0 mg/L para riego agrícola, 0,01 mg/L para consumo humano y 0.2 mg/L para consumo doméstico, esto según la Norma de calidad ambiental y descarga de afluentes (Norma Anexo 1AM 97A, 2015, pp. 8-17).

La adsorción es un proceso reversible mediante el cual un medio acuoso se fija en un sólido, habitualmente un material poroso, cuando el flujo pasa alrededor de la partícula, el soluto se expande desde el volumen del flujo hacia la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se expande desde el interior del poro hasta la superficie. Al final, el soluto se adsorbe sobre la superficie de la partícula (Universidad Salesiana, 2018).

El Río Cutuchi abastece de agua a provincias como Cotopaxi y Tungurahua, este afluente tiene una palpable contaminación con plomo, detergentes y otros metales pesados. Esto según el análisis de cuerpos de agua dulce que realizó el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (Inamhi), teniendo en cuenta que el Río Cutuchi tiene contaminación media de plomo (SENAGUA, 2020).

En el último estudio que realizó la Corporación Francesa en la obra "Plan Maestro de Alcantarillado" se evidencio que cerca de 300 descargas industriales salen de manera ilegal al Rio Cutuchi (La Hora, 2020).

La concentración de plomo encontrada en muestras de agua del Río Cutuchi no sobrepasan los límites permisibles (LMP) de la norma ecuatoriana para agua de riego, pero las muestras de hortalizas cultivadas con regadío de esta agua, determina el grado de contaminación con estos metales debido a bioacumulación en los tejidos vegetales y el paso a través de la cadena alimenticia (Jimenez, 2015, p.109).

Por lo tanto, nuestro trabajo tiene un enfoque netamente ambiental que propone alternativas medioambientales cada vez más viables, como es el uso de adsorbentes naturales para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. (Lara, 2016, p.2).

# **OBJETIVOS**

## **Objetivo general**

• Evaluar la remoción de metal pesado Pb en muestras de agua sintética medianteun biofiltro empacado con adsorbentes naturales.

# **Objetivos específicos**

- Obtener curvas de ruptura para predecir el proceso de adsorción en las columnas de lecho fijo en diferentes caudales volumétricos.
- Diseñar experimentalmente las condiciones adecuadas de la columna, para obtener una máxima adsorción de ion Pb<sup>2+</sup> en la solución acuosa.
- Utilizar modelos de adsorción y su formulación matemática para describir los equilibrios de adsorción que ocurre en el adsorbente adsorbato.

# **CAPÍTULO I**

#### 1. MARCO DE REFERENCIA

#### 1.1. Antecedentes de la investigación

El año pasado en Ecuador la Universidad Regional Amazónica (IKIAM) realizó un estudio en la cual se monitorio la cuenca alta del Amazonas. En el estudio se identificaron los impactos de múltiples fuentes de contaminación de metales pesados. Se evaluó el grado de contaminación por metales en agua y sedimentos, se realizaron análisis de fitotoxicidad de semillas en muestras tomadas de 14 sitios ubicados en afluentes superiores del río Napo. Los resultados sugieren que las actividades antropogénicas están introduciendo metales al ecosistema acuático, ya que algunos metales estuvieron hasta 500 veces por encima de los límites máximos permisibles para la preservación de la vida acuática, establecidos por los lineamientos ecuatorianos y norteamericanos. Los sitios ubicados cerca de la minería de oro en pequeña escala y los rellenos sanitarios presentaron concentraciones de 100 a 1000 veces más altas que los sitios clasificados como "pocas amenazas". En el agua, el Cd, Pb, Cr, Cu, Zn y Hg estuvieron mayormente por encima de los límites máximos permisibles según legislación vigente, mientras que el Cd en el sedimento alcanzó concentraciones 5 veces superiores al nivel de efecto probable (Capparelli et al., 2020: pp.1-10).

A la fecha existe diversos estudios realizados en el país con el fin de determinar la presencia de plomo en cuerpos de agua, alimentos y suelos (Tabla 2-4).

Estudio	Resultados
Absorción de plomo de suelos altamente contaminados en especies vegetativas usadas para consumo animal y humano	Semillas de amaranto, alfalfa y acelga fueron sembradas en suelos con plomo (concentración de plomo controlado). La alfalfa y acelga adsorben permanentemente plomo, el amaranto presenta etapas de desintoxicación.
Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera	El plomo en pescados es el indicador más preocupante en cuanto a salud se refiere. Presentan concentraciones de 0.4 a 1.3ug/g de peso fresco, los límites de ingestión diaria son del orden de 30ug, este límite se alcanzaría fácilmente con la ingesta diaria de apenas 30 a 60 gramos de pescado.

 Tabla 1-1: Estudios locales de presencia plomo en aguas, plantas y alimentos

# Determinación de plomo en suelo y arroz (oryza sativa l.) en dos cantones de la provincia del Guayas

Los resultados de plomo en el grano de arroz (Oryza sativa L.) del cantón Daule solo 4 de 6 muestras no presentaron concentración, más las 6 muestras del cantón Nobol sobrepasan los límites máximos permisibles de 0.2 mg/L de acuerdo con la normativa de la Unión Europea y el Codex Alimentarios.

Fuente: (Anchundia et al., 2017: pp.49-55). Realizado por: Lluilema & Suarez 2020.

La Federación de Comunas Unión de Nativos de la Amazonía Ecuatoriana presentó en el 2020 el Informe de Monitoreo Ambiental, realizado por laboratorios LABSU asociado al vicariato de Aguarico. En este documento se corrobora que la contaminación continúa presente en los suelos de al menos, seis de las 105 comunidades afectadas por el derrame de crudo y combustible de los ríos Coca y Napo. El informe concluyó: Que la presencia de contaminantes como hidrocarburos y metales pesados como Níquel, Plomo y Vanadio sobrepasan incluso los límites legales permisibles. Una de las muestras indica presencia de plomo 191 veces por encima de la norma mientras los hidrocarburos totales 184 veces por encima de lo permitido (Federación de Comunas Unión de Nativos de la Amazonía Ecuatoriana, 2020, pp.2-4).

Existe también evidencia de la presencia de plomo en suelos agrícolas. Se estudiaron cultivos de arroz en Daule y Nobol en la Provincia del Guayas. Se encontraron altas concentraciones de Pb en el suelo de dos estaciones de Daule (47.65±8.93 mg/L y 46.93±4 mg/L) y una en Nobol (40.34±7.77 mg/L) (Hidalgo Sinchi, 2019, pp. 33). Los resultados evidencian concentraciones que sobrepasan los límites máximos establecidos en normativa nacional e internacional.

El proyecto de investigación titulado estudio de determinación de la concentración de metales en sedimentos de seis ríos de la provincia Pichincha, exponen que los ríos Machángara, San Pedro y Monjas, pertenecientes a la subcuenca Guayllabamba, presentan concentraciones de Ca, Mg, Zn y Pb elevadas. El plomo presenta  $8.28 \pm 1.72 \ \mu g/g$  en el Machángara;  $10.26 \pm 1.00 \ \mu g/g$  en San Pedro y  $12.53 \pm 1.07 \ 72 \ \mu g/g$  en el Monjas (Pazmiño, 2018, p.23).

Romero (2020) en su trabajo de tesis "Contaminación por metales pesados en alimentos en Ecuador: meta-análisis". Afirma que el 70% de los alimentos estudiados superaron el límite máximo permisible para Cd y Pb, y que el 50% superó el límite de Hg, se destaca el queso fresco por sus altos contenidos de Cd y Pb, también se identificaron los alimentos de origen vegetal con altos contenidos de metales, las mayores concentraciones se evidenciaron cómo se indica a continuación: frutos > gramíneas > raíz y tubérculos > vegetales > leguminosas > cereales. Romero concluye que la población ecuatoriana está expuesta al consumo de alimentos contaminados con metales pesados y hace un llamado a las autoridades de salud a controlar los

niveles de As, Cd, Hg y Pb en los alimentos y hacer obligatorio para las empresas el cumplimiento de las normas INEN y las normas del MERCOSUR.

Los relaves de Vivanco (Zaruma) y Chancha Gerais (Portovelo) en la provincia del Oro, muestran concentraciones de plomo (Pb) (1796.8- 4060.0 mg/L), zinc (Zn) (513.0-2670.0 mg/L), cadmio (Cd) (27.0-44.1 mg/L), y mercurio (Hg) (1.0-35.9 mg/L), que rebasan el máximo permisible señalados en la norma "calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados" (Anchundia et al., 2017: pp.439-440).

Lo estudios mencionados reflejan la cantidad de contaminación que pueden afectar los ecosistemas que tiene el Ecuador, afectando directamente los cuerpos hídricos, la flora o la fauna; que, a pesar de tantas regulaciones existentes, las descargas residuales no disminuyen su carga contaminante. La falta de tratamientos en aguas residuales con métodos no convencionales (bajo costo, abundancia y disponibilidad) abre un horizonte para posibles soluciones a tratamientos de aguas contaminadas por metales pesados.

Debido a esto la academia asumió investigar a profundidad y proponer métodos alternativos como la utilización de biomasa para mitigar y reducir los efectos ocasionados por la presencia de metales pesados en ecosistemas.

Tanto Marshall y Espinoza (2016), estudiaron y determinaron que el limón tiene en su cáscara más grupos funcionales disponibles para la captura, que otro tipo de cítrico. Trabajaron con cáscaras de cítricos molidas sin reticulación, reguladas a un pH ligeramente acido entre 4-6 con (HCl 0.1M). Concluye que la cascara de limón puede capturar 96.08% de iones de Pb con 1.5 g de bioadsorbente y tamaño de partícula de 630 µm en una solución estándar de 20 mg/L.

Tanto Tejada y colaboradores (2016), estudiaron la cáscara de naranja (Citrus sinensis) y zuro de maíz (Zea mays) para remover plomo. Obteniendo una eficiencia de remoción equivalente a 495.33 49.98 mg/g para la cascara de limón y 152.63 mg/g para el zuro de maíz.

Para Ofomaja y colaboradores (2009), en Sudáfrica utilizaron las piñas de los árboles de pino trituradas y calentadas con el objeto de eliminar Cu. La remoción alcanzada fue de 8.0 g/L obteniéndose una mayor eficiencia a un pH= 5. Mencionan que se puede trabajar también con Pb y Cd en condiciones similares.

### 1.2. Marco Teórico

# 1.2.1. El Agua

El agua es el centro del desarrollo socioeconómico, energético, alimentario y ecológico, además de ser fuente de supervivencia de los seres humanos. Este líquido vital es crucial en la adaptación al cambio climático, forma un decisivo vínculo entre la sociedad y el medioambiente (Organización de las Naciones Unidas, 2020).

### 1.2.2. Filtración

La Filtración, es el proceso en el cual las partículas sólidas en un líquido o fluido gaseoso se eliminan mediante el uso de un medio filtrante que permite que el fluido pase, pero retiene las partículas sólidas (Enciclopedia Británica et al., 2020).

Para Payán Gómez (2016), la filtración es un proceso físico destinado para clarificar un líquido que contenga materia sólida en suspensión, haciéndolo pasar por un medio poroso.

## 1.2.3. Metales Pesados

Son elementos que se caracterizan por su persistencia, bioacumulación, biotransformación y toxicidad elevada. Son elementos de elevado peso atómico, muy tóxicos, el cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg) y níquel (Ni) que aún en bajas concentraciones pueden ser nocivos para plantas y animales (Heredia, 2017, pp.3372).

#### 1.2.4. Toxicología de los metales pesados

La toxicidad de los metales pesados es la capacidad que tienen para perturbar negativamente alguna función biológica en relación con las concentraciones existentes y el tipo de sustancia que puede formarse dentro de un determinado ambiente (Areco, 2011, pp.12).

#### 1.2.5. El Plomo

Es un metal color gris, con brillo blanco azulado en superficies recientemente cortadas, dúctil y maleable, peso atómico 207.21, número atómico 82, punto de fusión 327 °C, punto de ebullición 1525°C, presión de vapor 0 hPa. Los compuestos inorgánicos derivados del plomo son implícitamente insolubles en agua, con excepción del nitrato de plomo y acetato de plomo (Lenntech Water Treatment Solutions, 2020).

Tiene una persistencia en el ambiente alta; con una concentración media en la tierra de 1.6 g por cada 100 kg de suelo (Kuffó, 2013, pp.9).

#### 1.2.6. Efectos a la salud y el medio ambiente

El plomo es un metal que carece de valor biológico, por lo que no se considera apto para los seres vivos y al no ser biodegradable su presencia puede durar miles de años. El plomo en las plantas limita la síntesis clorofílica (Espinoza et al., 2016: pp.30-35).

En la

Figura **1-1** se muestra a detalle el ciclo de contaminación de los metales pesados en ecosistemas limpios.



**Figura 1-1.** Ciclo de contaminación de metales pesados. **Fuente:** (Reyes et al., 2016: p.10).

## Salud Humana

El plomo inorgánico en el organismo humano no se metaboliza, sino que se absorbe y se distribuye. El plomo que es inhalado se deposita en las vías respiratorias bajas donde se absorbe por completo (Organización Internacional del Trabajo -OIT et al., 2012: pp.2606-2607). Según la OIT este metal causa varios efectos no deseados en la salud humana como:

- Inhibición de la biosíntesis de la hemoglobina y la anemia
- Variación de la presión sanguínea
- Agravio a los riñones y al cerebro
- Problemas abortivos
- Alteración del sistema nervioso
- Infertilidad de hombres y mujeres
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños (Sánchez, 2008, p.6)

## 1.2.7. Tecnologías convencionales para el tratamiento de efluentes

A partir de un análisis general de tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas y según la Clasificación Internacional de Patentes, se han identificado las principales tecnologías patentadas para el tratamiento de efluentes contaminadas por metales pesados (Tabla 2-1).

Método	Definición
	Los microorganismos aprovechan sus mecanismos
Tratamiento biológico usando	biológicos y bioquímicos para generar cambios en
microorganismos	las propiedades de los contaminantes.
	Las plantas al ser expuestas a metales pesados
	pueden acumular el metal en sus estructuras, así la
Tratamiento biológico usando plantas	concentración en la es menor que la concentración
	en el suelo.
	Uso de floculante para producir agregación de
	partículas coloidales, permitiendo una rápida
Floculación o precipitación	separación sólido-líquido.
	Se basan en reacciones oxidación – reducción, con
	la ayuda del ánodo y cátodo, son sometidos a una
Métodos electroquímicos	energía eléctrica externa todo esto dentro de una
	disolución.
	Uso de una membrana selectiva de unos
Osmosis	determinados tipos de iones para realizar una
	separación física de los solutos que se encuentran
	en solución.
	Su objetivo es intercambiar determinados iones
	que se encuentran en la sustancia a tratar con otros
Intercambio iónico	iones diferentes que se encuentran en una
	disolución

Tabla 2-1: Tecnologías convencionales de remoción de metales pesados en efluentes

Fuente: (Terrel, 2019, pp.5).

Realizado por: Lluilema & Suarez 2020.

## 1.2.8. Adsorción

Para Viades (2013), la adsorción es la tendencia de una sustancia a fijarse en una superficie, donde la composición entre los dos medios es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. Este proceso consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido, este proceso se denomina adsorbato a las moléculas adsorbidas y adsorbente al solido sobre la cual se acumula. Las moléculas adsorbidas quedan en la superficie del solido mediante fuerzas físicas de Van der Waals (Romero, 2014, p.24).

### 1.2.9. Bioadsorción

Proceso fisicoquímico que involucra los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas y iones. Este es un método poco convencional se basa principalmente en la reducción de metales pesados en medios acuosos, usando como adsorbente diferentes materiales de origen natural. Son materiales de bajo costo y se encuentran en gran abundancia (Tovar et al., 2015: p.112).

#### 1.2.10. Factores que afectan el proceso de adsorción

Los siguientes parámetros pueden aumentar o disminuir las captaciones de iones metálicos en el proceso de adsorción: el potencial de hidrogeno (pH), la temperatura del medio, la naturaleza del sólido (adsorbente), la concentración de adsorbato, entre otros.

## 1.2.10.1. Propiedades del adsorbente

A continuación, se presentan las propiedades principales de un adsorbente.

- Tipo del material adsorbente: Los adsorbentes debe poseer ciertas características para ser capaces de unirse a iones metálicos, puesto que iones con baja electronegatividad tienen predilección por grupos funcionales o ligandos con oxígeno dando lugar a uniones de tipo electrostático y los iones con alta electronegatividad se unen con grupos que contengan nitrógeno o sulfuros a través de enlaces covalentes (Crespo, 2019, p.25).
- 2. Las paredes celulares de los adsorbentes contienen proteínas, lípidos, polisacáridos, que a su vez contienen numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en su superficie. Poseen grupos funcionales amino, fosfato, carboxílico, hidroxílico, y tiol que difieren en su tendencia respecto a la susceptibilidad para acercarse a los diferentes iones metálicos (Pinzón y Cardona, 2008, p.5).
- 3. Tamaño de partícula: Para Ramírez (2016), el área de transferencia de masa tiene una relación directa con la velocidad del proceso de adsorción y para aumentar la misma se requiere disminuir el tamaño de partícula. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es proporcional al volumen, y por tanto una partícula pequeña tiene mayor área superficial (Tovar et al., 2015: p. 113).
- 4. Punto de carga cero (PZC): Es el valor del potencial de hidrogeno (pH) donde la carga de las partículas en la monocapa del adsorbente es neutral (Villa y Anaguano, 2013, p.10). Es importante mencionar que el pH en el que se encuentre la disolución puede afectar la concentración de los grupos funcionales disociados con carga positiva y carga negativa (Campos, 2016, p.35).

5. *Porosidad:* Según Sánchez (2015), es la propiedad física de un sólido que vincula el volumen no ocupado por las partículas para el volumen total del lecho.

### 1.2.10.2. Propiedades de la disolución

Dentro de las propiedades de la disolución tenemos al:

pH y fuerza iónica: Según Izquierdo (2010), el pH en la solución es el factor más importante para la adsorción de cationes como de aniones. La adsorción de cationes tiene mayor rendimiento a valores de pH superiores a 4.5, en tanto que la adsorción de aniones tiene mayor afinidad a un valor bajo de pH, entre 1.5 y 4.

### 1.2.10.3. Operación

La operación juega un papel relevante en el proceso de adsorción de columnas y contra de tres factores a tomar en cuenta.

- *Tiempo de contacto*: el tiempo de contacto es importante en el proceso de retención del metal, pues el tiempo está relacionado con el diseño y operación de los procesos de adsorción (Cabezas et al., 2016: p.3). El estudio del tiempo de contacto durante la adsorción permite conocer el momento en el cual se alcanza el equilibrio entre el soluto y el material adsorbente. Es el tiempo necesario para que se complete el proceso de adsorción, el cual se alcanza normalmente en periodos de tiempo cortos, alcanzándose este equilibrio en pocas horas e incluso minutos. Además, este estudio permite la optimización del proceso sin olvidar que este es el paso anterior al estudio de la cinética de adsorción (Crespo, 2019, p.26).
- *Caudal de alimentación en columnas de lecho fijo:* Según (Izquierdo, 2010), el incremento del caudal volumétrico a lo largo de la columna de adsorción contribuye a la disminución del tiempo de contacto, incremento de la pendiente en las curvas de ruptura y tiempo de ruptura.

#### 1.2.11. Adsorción en columnas de lecho fijo

El sistema de columnas de lecho fijo es el método mayormente utilizado para el tratamiento de residuos acuosos industriales que contengan metales pesados (Volesky, 2003, p. 56).

### 1.2.12. Principio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo

Este proceso se explica a través del concepto de curva de ruptura, forma de la curva y tiempo de operación. La curva de ruptura señala el porcentaje de metal que es posible retener, usualmente,

se expresa en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre la concentración inicial y final durante la operación ( $C/C_o$ ), en función del volumen del afluente, para una altura de lecho determinada (Calero et al., 2012: pp.117).

### 1.2.13. Etapas de la adsorción de metales pesados

Para Izquierdo (2010), básicamente existen 2 etapas principales en las cuales de desarrollan la adsorción en lecho fijo (Figura 2-1).

### 1.2.13.1. Etapas en el seno de la disolución:

Las etapas que se llevan a cabo en el seno de la disolución son 2.

- *Transferencia de materia externa:* se da lugar en el seno de la disolución hasta la superficie de las partículas de adsorbente. En esta etapa la fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la interfaz sólido- líquido que rodea cada partícula y que depende de las condiciones hidrodinámicas externas.
- Mezcla o ausencia de ésta: se puede dar lugar a un flujo global no uniforme, provocado por la existencia de una distribución de velocidades y la aparición de zonas muertas en el interior del lecho.

### *1.2.13.2. Etapas en el interior de la partícula:*

- Difusión a través de los poros: refiere al transporte del adsorbato por el interior de poros de gran tamaño o macroporos. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración en el interior de los poros.
- Difusión en la fase adsorbida o difusión superficial: hace alusión a la difusión que se produce en el interior de poros pequeños donde las moléculas del adsorbato se encuentran siempre bajo la influencia del campo de fuerza de la superficie del adsorbente. Esta difusión se produce debido a la transferencia sucesiva de las moléculas entre centros activos.
- *Adsorción:* Retención de los metales en la superficie del sólido. Puede tener lugar tanto en la superficie externa como en el interior de los poros(Izquierdo, 2010, p.43).



Figura 2-1. Esquema general de los mecanismos del proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo.
Fuente:(Izquierdo, 2010, p.34).

# 1.2.14. Curva de ruptura

Se conoce como curva de ruptura a la gráfica de la concentración normalizada (C/Co) en función de un determinado tiempo o volumen. Una curva de ruptura típica permite valorar la eficiencia y el comportamiento de una columna de lecho fijo en función de condiciones hidrodinámicas externas (Campos, 2016, pp.40).

Mediante los modelos matemáticos de las curvas de ruptura se logran ecuaciones que representan las variables necesarias de diseño de una columna de lecho fijo; permitiendo la predicción en el comportamiento del flujo a caudales y concentraciones diferentes, y así se evita llevar a cabo ensayos adicionales (Boada, 2015b, pp.23).



**Figura 3-1.** Curva de ruptura típica del carbón activado **Fuente**:(Sousa et al., 2010: p.23).

La Figura **3-1** se muestra una curva de ruptura típica en los procesos de adsorción en la superficie de la columna, una vez que la cantidad de fluido pasa a través de la columna, se comienza a delinear una zona de transferencia de masa que cambia de un 0% de la concentración inicial (correspondiente al adsorbente sin soluto) al 100% por ciento de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). Durante este proceso, una vez que el metal comienza a saturarse dentro de la columna, el fluido abandona la columna (Sousa et al., 2010: pp.1635).

### 1.2.15. Saturación de la Columna

Es el momento en que ocurre la saturación, tiene lugar una vez que la concentración dentro del flujo supera valores entre el 90% y 95% de la concentración inicial ( $C_o$ ) (Bermejo Campos, 2016, p.12). La saturación de la columna se controla mediante el tiempo de contacto y longitud de la columna de operación (Yu et al., 2015: pp.1789).

#### 1.2.16. Comportamiento del proceso de adsorción en la columna

Para Bermejo (2016), existen 4 parámetros principales para describir el comportamiento del proceso de adsorción en la columna y estos son:

*Capacidad máxima de la columna (q<sub>total</sub>):* El área debajo de la curva de ruptura, entre los puntos en el tiempo del experimento, representa el porcentaje total de metal adsorbido expresado en mg, a una concentración de alimentación establecida y se calcula por integración matemática (Boada, 2015, pp.25).

$$q_{total=\frac{Q}{1000}} \int_{0}^{180} C_R dt$$
 (1)

Donde:

 $C_R$ : concentración de metal retenido en mg/L

Q: caudal volumétrico

• *Capacidad del adsorbente*  $(q_o)$ : valor de la concentración de solutos que son adsorbidos, por unidad de masa de adsorbente (Boada, 2015, pp.25).

$$q_{o} = \frac{Q * t_{10\%} * C_{o}}{m_{B}}$$
(2)

 $q_o$ : concentración de solutos retenidos por unidad de masa de adsorbente (mg/g).

 $t_{10\%}$ : tiempo en que la concentración de la solución alcanza el 10 % de la concentración original (min).

 $C_o$ : concentración inicial del ión Pb<sup>2+</sup> (mg/L)

 $m_B$ : masa de adsorbente dentro de la columna (g)

1) Porcentaje total de metal retenido durante la operación

$$\% retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100 \tag{4}$$

(Campos, 2016, pp.57-58)

### 1.3. Modelado matemático de la adsorción en columnas

Para obtener la capacidad de adsorción del adsorbente, es imperativo calcular y especificar la cinética del adsorbente, los modelos matemáticos son de gran utilidad, porque brindan facilidad para la ejecución de procesos de adsorción en distintas condiciones experimentales (Campos, 2016, pp.42).

### 1.3.1. Modelo de Thomas

Este modelo es uno de los más generales y se utilizado usualmente para explicar el comportamiento del proceso de adsorción a lo largo de las columnas, así se conoce la capacidad máxima de absorción de una biomasa y el rendimiento teórico de la columna al final de la operación (García Alvear et al., 2018, pp. 18). El modelo está delimitado por:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{k_{th}}{Q}\left(q_o m_B - CoV_{ef}\right)\right]}}$$
(5)

Donde:

 $k_{th}$ : constante de Thomas, [cm<sup>3</sup>/ (min mg)]

 $q_o$ : concentración de solutos retenidos por unidad de masa de adsorbente, [mg/g]

 $m_B$ : masa del adsorbente, [g]

 $V_{ef}$ : volumen del efluente

C: Concentración de plomo en función del tiempo [mg/L].

Q: Caudal de alimentación [cm<sup>3</sup>/min].

Modelo lineal Dosis-Respuesta modificado:

$$ln\left(\frac{c}{co} - 1\right) = \frac{k_{th}q_o m_B}{Q} - \frac{k_{th}Co}{Q} V_{ef}$$
(6)

#### 1.3.2. Modelo de Dosis-Respuesta Modificado

El modelo Dosis-Respuesta describe con exactitud la curva de ruptura, además de evitar un sin número de errores que, resultado del uso del modelo de Thomas, específicamente a cortos y largos tiempos de remoción. (Alvear et al., 2018: p.18)

El modelo está delimitado por:

$$\frac{C}{Co} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{CoV_{ef}}{q_o m_B}\right)^a} \tag{7}$$

a: constante de Dosis-Respuesta modificado, [l/min]

 $q_o$ : concentración de solutos retenidos por unidad de masa de adsorbente, [mg/g]

Forma lineal Modelo Dosis-Respuesta modificado se expresa de la siguiente manera:

$$ln\left(\frac{c}{co}-1\right) = a ln\left(\frac{q_o m_B}{co}\right) - a ln(V_{ef}) \tag{8}$$

#### 1.3.3. Modelo de Yoon y Nelson

El modelo de Yoon y Nelson considera que cada molécula de adsorbato puede disminuir a una velocidad proporcional dependiendo de la cantidad de moléculas adsorbidas, en el caso de un sistema de adsorción en lecho fijo con un solo componente (Boada, 2015, p.27). El modelo está delimitado por:

$$\frac{c}{co} = \frac{e^{(k_{YN}t - \Im k_{YN})}}{1 + e^{(k_{YN}t - \Im k_{YN})}}$$
(9)

 $k_{YT}$ : constante permanente de Yoon-Nelson, expresada en [1/min]

 $\pm$ : tiempo medio de ruptura, donde el tiempo es igual a al cociente de concentración inicial y final de la solución (C/C<sub>0</sub>=0.5), expresada en [min].

t: tiempo de muestreo, [min]

La forma lineal del modelo de Yoon-Nelson modificado se expresa de la siguiente manera:

$$ln\left(\frac{co}{c}-1\right) = k_{YN}t - \mathbf{b}k_{YN} \tag{10}$$

#### 1.4. Equilibrio de adsorción

#### 1.4.1. Procesamiento de los datos

La capacidad de adsorción se determinó mediante la ecuación (Breet et al., 2014: p.72):

$$q_e = \frac{(C_{O-} C_e)V}{m} \tag{11}$$

Co: Concentración inicial de Pb2+ en la disolución [mg/L].

Ce: Concentración de Pb<sup>2+</sup> en el equilibrio [mg/L].

V: Volumen [L].

m: Masa del adsorbente natural [g].

#### 1.4.2. Modelos de isotermas de adsorción

La adsorción de metales pesados puede modelarse en dos tipos:

- Modelo de Langmuir: Langmuir fue quien propuso la teoría de adsorción de una superficie plana mediante una perspectiva cinética, explicando dicha teoría como un continuo "bombardeo" de moléculas adsorbiéndose sobre el área superficial (Boada, 2015, p.14). Los supuestos de la teoría de Langmuir son:
- a) La energía de adsorción en los centros es constante debido a que la superficie del adsorbente es homogénea.
- b) Los centros activos de un sólido es el lugar donde ocurre la adsorción.
- c) Una molécula de adsorbato puede adherirse a cada centro activo.

Ecuación modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{e,max}bC_e}{(1+bC_e)} \tag{12}$$

Modelo Linealizado:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}*b} + \frac{C_e}{q_{max}}$$
(13)

Donde:

q<sub>max</sub>: Capacidad máxima de retención del metal por unidad de masa [mg/g]

b: Constante de Langmuir [mg/L] (>b;>afinidad)

Ce: Concentración del ion metálico al equilibrio [mg/ L].

 Modelo de Freundlich: La isoterma de Freundlich especifica una adsorción reversible. Este modelo se puede aplicar a una adsorción de multicapa, en la cual su distribución de calor, por la del adsorbato no es homogénea, respecto a la adsorción y la afinidad. Los sitios ocupados son aquellos que poseen una energía de enlace más grande y poseen una mayor afinidad por las partículas del adsorbente (Boada, 2015, p.15). Ecuación modelo de Freundlich:

$$q_e = K_{F*} C_e^{\frac{1}{n_F}} \tag{14}$$

Modelo linealizado:

$$ln(q_e) = ln(k_F) + \frac{1}{n_F}C_e \tag{15}$$

Donde:

k<sub>F</sub>: Constante de equilibrio.

 $n_F$ : Constante de afinidad entre el sorbato y el adsorbente. Un valor igual a 1, tiende un comportamiento tipo Langmuir.

Los constantes de KF y n se obtienen mediante la regresión lineal del intercepto y la pendiente de la isoterma de Freundlich.

# 1.5. Cinética de adsorción

Determina la velocidad y el tiempo necesaria para alcanzar el equilibrio de adsorción. Existen dos modelos que han sido usados como modelos simplificados en la cinética de adsorción:

1) Modelo de pseudo primer orden

El modelo pseudo primer orden o más conocido como modelo de Lagergren esta descrito matemáticamente por la ecuación (16):

$$qt = qe(1 - e^{-k1*t})$$
(16)

Modelo lineal:

$$\ln(qe - qt) = \ln(qe) - K_1 t \tag{17}$$

Donde:

K<sub>1</sub>: Constante de velocidad de Lagergren [min<sup>-1</sup>].

qe: Cantidad de sorbato adsorbido en el equilibrio, [mg/g].

qt: Capacidades de adsorción para un tiempo t determinado, [mg/g]

1) Modelo de pseudo segundo orden

La velocidad de adsorción es directamente proporcional a la fuerza, es decir elevada al cuadrado (Boada, 2015,pp.19).

Ecuación modelo de pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$
(18)

Modelo lineal:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$
(19)

Donde:

qe: Cantidad de ion metálico en el equilibrio, [mg/g].

 $q_t$ : Cantidad de ion metálico adsorbido, [mg/g].

 $K_{2:}$  Constante de velocidad,  $[g^*[mg min]^{-1}]$ .

t: Tiempo en minutos.
## **CAPÍTULO II**

## 1. MARCO METODOLÓGICO

#### 1.1. Cálculo de Porosidad de los absorbentes

La porosidad es una propiedad física básica para describir el poder adsorbente de un material y para esto es necesario conocer la densidad real y aparente.

#### 1.1.1. Densidad real de los adsorbentes

Para determinar la densidad de un material se procede de la siguiente manera:

- Pesar un matraz limpio y seco (W<sub>1</sub>)
- Colocar la muestra de partículas dentro del matraz y pesar (W<sub>3</sub>).
- Llenar el matraz cargado con partículas, con agua destilada hasta comenzar el nivel marcado en la graduación.
- Sacudir el matraz suavemente para eliminar las burbujas de aire y luego pesar (W<sub>4</sub>).
- Vaciar el matraz, limpiar, lavar y secar exteriormente y volver a llenar con agua destilada hasta alcanzar
- el nivel marcado de la graduación, pesar (W<sub>2</sub>).
- Calcular la densidad real de las partículas mediante la ecuación (2).

$$\rho_{\rm r} = \left[\frac{W^3 - W^1}{(W^3 - W^1) - (W^4 - W^3)}\right] * \rho_{\rm agua} \tag{20}$$

#### 1.1.2. Densidad aparente

Para determinar la densidad de un material se procede de la siguiente manera:

- Medir el volumen de la muestra, para esto se necesita un recipiente con volumen conocido, en este caso se utilizó una probeta graduada de 10 mL.
- Previamente se pesa la cantidad de muestra por cada tamaño de malla, y se traslada a la probeta graduada.

Porosidad: 
$$\rho_{ap} = \frac{m}{V}$$
 (21)

Con los valores obtenidos de densidad aparente  $(D_{ap})$  y densidad real  $(D_r)$  se calcula el porcentaje de porosidad (%P).

$$%P = [1 - (\rho_{ap} / \rho_r)] * 100$$
(22)

## 1.2. Determinación del punto de carga cero

Para esta prueba se siguió el método de la derivada del pH para adsorbentes, como lo indica Bermejo (2016):

- En seis Erlenmeyer de 250 mL se agregó 50 mL de agua destilada.
- Se regularon los valores de pH de cada Erlenmeyer con HCl 0.1M o NaOH 0.1M para obtener pH de 3, 4, 5, 6, 8 y 10.
- Se añadió 0,6 gramos del adsorbente a cada uno de los Erlenmeyer.
- Se colocó los Erlenmeyer en el agitador durante 48 horas a una agitación continua de 150 rpm, a temperatura ambiente.

Transcurridas las 48 horas de agitación de las muestras, se filtraron, y posteriormente se determinó el pH. Para encontrar el punto de carga cero se procedió a graficar el pH inicial vs. pH final, trazando también una recta para determinar el pH en el cual se corta la curva. El valor de pH de corte determina el pH en el punto de carga cero.

## 1.3. Estudio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo

Las columnas de adsorción de lecho fijo describen de manera general el funcionamiento de un biofiltro. Este estudio se realizó en el laboratorio, en condiciones lo más cercanas, a lo que se espera tener a nivel industrial (Leiva et al., 2012: p.51), es por eso que simular condiciones operacionales brinda la capacidad de estudio en el rendimiento de una columna.

## 1.3.1. Tipo de investigación

Cuantitativa, se utilizó herramientas estadísticas y matemáticas con el propósito de platear una solución al problema de investigación.

#### 1.3.2. Por el método de investigación

El lineamiento para seguir es científico, se tabularon datos experimentales que permitieron construir curvas de ruptura e isotermas de adsorción, que relacionan la capacidad del adsorbenteadsorbato, respecto a parámetros controlables.

## 1.3.3. Diseño Experimental

Diseño de bloques completos al azar (DBCA), se trabajó a caudales diferentes de operación y tiempos determinados como muestra la Tabla 1-2.

## Problema

¿Qué porcentaje de plomo presente en las muestras de agua sintética, es capaz de absorber el sistema de biofiltro empacado con adsorbentes naturales a diferentes caudales y tiempos?

Tiempo(min)	Q <sub>1</sub> = 40 cm <sup>3</sup> /min	Q <sub>2</sub> =80cm <sup>3</sup> /min
30	ΔPb	ΔPb
60	ΔPb	ΔPb
90	ΔPb	ΔPb
120	ΔPb	ΔPb
180	ΔPb	ΔPb

#### Tabla 1-2: Matriz de tratamientos

Δ**Pb=** Variación de la concentración de plomo, Q= Caudal volumétrico. **Realizado por:** Lluilema & Suarez, 2021.

- Factor de tratamiento: Tiempo de contacto
- Factor de bloque: Caudal volumétrico del afluyente
- Niveles: 5
- Número de bloques: Dos
- Numero de tratamientos: 10 (para cada medición de metal pesado/ total 20)
- Número de réplicas: 2 por tratamiento
- Corridas o mediciones: 20 mediciones (para cada medición de metal pesado / total 20)
- ¿Cuál es la variable respuesta?: Porcentaje de adsorción de plomo
- La unidad experimental: Agua sintética de plomo

#### Examen de hipótesis por columnas:

Hipótesis nula: Para cada flujo volumétrico, las concentraciones de iones Pb<sup>2+</sup> dentro del efluente miden un valor similar.

Hipótesis alternativa: Para cada flujo volumétrico, a un mismo tiempo, las concentraciones de iones  $Pb^{2+}$  en el efluente no son similares.

#### Prueba de hipótesis por filas:

Hipótesis nula (Ho): Las concentraciones de iones  $Pb^{2+}$  en el efluente en función del tiempo miden un valor similar. Hipótesis alternativa (Ha): Las concentraciones de iones  $Pb^{2+}$  en el efluente en función del tiempo no miden un valor similar.

#### Variables de la Hipótesis

Variable dependiente: Porcentaje de adsorción de plomo Variable independiente: Caudal volumétrico y tiempo de contacto

## 1.3.4. Delimitación de la investigación

Esta investigación se la realizo, en los laboratorios de la Facultad de Ciencias en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, panamericana Sur km 1 1/2, Riobamba-Ecuador.

## 1.3.5. Origen del material absorbente

El estróbilo de pino, la cascara de limón y la pimienta, fueron sustraídos del territorio ecuatoriano de tres lugares diferentes, específicamente de las provincias de Cotopaxi, Chimborazo. El estróbilo de pino se sustrajo de la provincia de Chimborazo, Cantón Guamote, Parroquia Palmira Coordenadas geográficas, del punto (2°03'50.20" S) (78°45'10.91" O) elevación 3287 metros.



Figura 1-2. Mapa de la zona donde se sustrajo el estróbilo de pino. Fuente: Google Earth, 2021.

El limón se sustrajo de la provincia de Cotopaxi, Cantón Salcedo, Parroquia Antonio José Holguín, Coordenadas geográficas, del punto (1°05′58.69" S) (78°36′20.88" O) elevación 2703 metros.



Figura 2-2. Mapa de la zona donde se sustrajo el limón. Fuente: Google Earth, 2021.

## 1.3.6. Preparación de los absorbentes naturales

Limpieza: se seleccionaron cascara de limón, pimienta dioica y estróbilo de pino en buen estado para luego lavarlas con agua destilada, eliminando las impurezas presentes que pudieran afectar el proceso de adsorción; luego de estos se sometió a los siguientes tratamientos.

- Troceado: luego de la limpieza se cortó la biomasa en pequeños trozos, con el fin de facilitar las posteriores etapas de secado y reducción de tamaño de partícula.
- 2) Secado: la etapa de secado se lo realizó en una estufa a una temperatura de 40 °C.
- Molienda: una vez que la cáscara de limón, estróbilo de pino y pimienta estén secas, sufren un proceso de triturado con el fin de reducir el diámetro de las partículas de los adsorbentes.
- 4) Tamizado: mediante tamices se separaron por diámetro de partícula entre 1 y 2 mm.
- 5) Almacenamiento: el adsorbente natural se guardó en fundas plásticas estériles separados según su tamaño de partícula con el fin de evitar que adquieran humedad o se contaminen para que estén en óptimo estado hasta la prueba.

## 1.3.7. Preparación de la solución sintética

La solución sintética de plomo se preparó a partir de una solución estándar de 1000 ppm. La curva de calibración se construyó a partir de una solución estándar de 7 ppm (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

## 1.3.8. Montaje experimental

La adsorción se realizó en columnas de plástico (remplazo de columnas de vidrio), sus especificaciones básicas son: diámetro interno de 4 cm y altura de 11.5 cm. La columnas se montaron como describe Bermejo Campos (2016) en su estudio de biosorción de columnas de lecho fijo:

- En la parte inferior de las columnas se colocó papel filtro (412 nm de diámetro) a modo de una grava para que las partículas del adsorbente no sean arrastradas dentro del proceso de adsorción.
- Posteriormente, se introduce el adsorbente dentro de las columnas, compactando el lecho para eliminar posibles canalizaciones, hasta la altura de lecho apreciado en cada experimento.
- El sistema fue operado con flujo descendente.



**Figura 3-2.** Esquema de la columna de lecho fijo con flujo descendente para el proceso de adsorción.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 1.4. Curvas de ruptura

La velocidad de flujo volumétrico es un parámetro que se debe estudiar al momento de describir las curvas e ruptura y sigue el siguiente procedimiento:

- Se midió la concentración inicial y el pH de solución a tratar
- Se fijó un caudal volumétrico para el paso de la solución de plomo en forma descendente para lograr un adecuado empaquetamiento de la columna.
- Se recolectaron las muestras a tiempos determinados.
- La concentración del ion Pb<sup>2+</sup> en cada experimento se decide por espectrofotometría de adsorción atómica.

- El procedimiento fue continuo, manteniendo constante el resto de las variables.
- Las pruebas se aplicaron por duplicado.

## 1.4.1. Datos del estudio para la curva de ruptura

Para predecir el proceso de adsorción en las columnas se deben establecer ciertos parámetros de operación como lo muestra la siguiente tabla.

#### Tabla 2-2: Parámetros de operación

Masa de adsorbente, [g]	6
Volumen de agua en lecho, [mL]	250
Temperatura de operación(laboratorio)	18° a 20°C
Altura de la columna, [cm]	4,2
Diámetro de la columna, [cm]	4
Concentración inicial del adsorbato, [mg/L]	6.1411
pH	3.4

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 1.5. Estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de partícula

Este estudio se realizó con el montaje experimental de la sección 2.3, modificando únicamente el tamaño de partícula del adsorbente y el tiempo de contacto con el adsorbente-adsorbato.

#### Tabla 3-2: Parámetros de operación

Masa del adsorbente, [g]	5
Volumen de agua en lecho, mL]	250
Temperatura de operación(laboratorio)	18° a 20°C
Altura de la columna, [cm]	Depende de los gramos para cada experimento
Diámetro de la columna, [cm]	4.2
Concentración inicial del adsorbato, [mg/L]	6.7166
рН	3.4

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 1.5.1. Diseño Experimental

El diseño de bloques completos al azar (DBCA), se trabajó variando el tamaño de partícula a tiempos de contacto diferentes (Tabla 4-2)

Problema

¿Qué porcentaje de Plomo presentes en las muestras de agua sintética, es capaz de absorber el sistema de biofiltro empacado con adsorbentes naturales?

Tiempo de contacto (min)	Tamaño de partícula 1 mm	Tamaño de partícula 500 µm
30	ΔPb	ΔPb
60	ΔPb	ΔPb
90	ΔPb	ΔPb
120	ΔPb	ΔPb

Tabla 4-2.	Matriz de	e tratamientos
------------	-----------	----------------

 $\Delta Pb =$  Variación de la concentración de plomo.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

- Factor de tratamiento: Tiempo de contacto con el adsorbente
- Factor de bloque: Tamaño de las partículas de la materia orgánica
- Niveles: 4
- Número de bloques: Dos
- Numero de tratamientos: 8 (para cada medición de metal pesado/ total 16)
- Número de réplicas: 2 por tratamiento
- Corridas o mediciones: 16 mediciones (para cada medición de metal pesado / total 32)
- ¿Cuál es la variable respuesta?: Porcentaje de remoción de plomo
- La unidad experimental: Agua sintética de plomo

#### Hipótesis

Hipótesis nula (Ho): El porcentaje de plomo removido de las muestras de agua sintética, varia con el tiempo de contacto en el adsorbente natural, y el tamaño de la partícula utilizados en el biofiltro.

Hipótesis alternativa (Ha): El porcentaje de plomo removido de las muestras de agua sintética, no varía con el tiempo de contacto en el adsorbente natural, y el tamaño de la partícula utilizados en el biofiltro.

## Variables de la Hipótesis

Variable dependiente: Porcentaje de remoción de Plomo

Variable independiente: Tiempo de contacto, tamaño de la partícula del adsorbente natural.

## **CAPÍTULO III**

## 2. DATOS EXPERIMENTALES

#### 2.1. Propiedades físicas de los adsorbentes

## Densidad real

Los datos experimentales de la densidad real se llevaron a cabo mediante el método del picnómetro como se muestra a continuación.

Adsorbente natural	Tamaño de	$\mathbf{W}_1$	$W_2$	<b>W</b> <sub>3</sub>	$W_4$
	particula				
Pimienta	1.00 mm	17.4382	27.6289	18.4373	27.6432
	500 µm	14.9884	25.5049	15.9885	25.6456
Estróbilo de pino	1.00 mm	17.4382	27.6289	18.5283	27.6867
	500 µm	14.9884	25.5049	16.1016	25.6246
Cascara de limón	1.00 mm	14.9884	25.5049	16.0829	25.6216
	500 µm	17.4382	27.6289	18.5010	27.6400

Tabla 1-3: Método del picnómetro

W= Peso.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## Densidad aparente

Los datos experimentales de la densidad aparente se llevaron a cabo mediante el método de la probeta como se muestra a continuación.

## Tabla 2-3: Método de la probeta

Tamaño de	Peso de la	Peso de la probeta +	Diferencia
partícula	probeta	muestra	
1.00 mm	26.6908	27.5305	0.8397
500 µm	33.9232	34.5086	0.5854
1.00 mm	26.6908	27.5770	0.8862
500 µm	33.9232	34.6740	0.7508
1.00 mm	26.6908	27.5544	0.8636
500 µm	33.9232	34.7959	0.8727
	Tamaño de         partícula         1.00 mm         500 μm         1.00 mm         500 μm         500 μm         500 μm         1.00 mm	Tamaño de partícula         Peso de la probeta           1.00 mm         26.6908           500 μm         33.9232           1.00 mm         26.6908           500 μm         33.9232           1.00 mm         26.6908           500 μm         33.9232           1.00 mm         26.6908           500 μm         33.9232	Tamaño de partículaPeso de la probetaPeso de la probeta + muestra1.00 mm26.690827.5305500 μm33.923234.50861.00 mm26.690827.5770500 μm33.923234.67401.00 mm26.690827.5544500 μm33.923234.7959

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021

## Porosidad

Los datos de la densidad real y aparente fueron calculados mediante la ecuación (19), los datos de porosidad se presentan en la Tabla 3-3.

Adsorbente	Tamaño de	Densidad real	Densidad	Porosidad
natural	partícula	[g/mL]	aparente [g/mL]	
Pimienta	1.00 mm	1.0145	0.8397	0.1723
_	500 µm	1.1577	0.5854	0.4943
Estróbilo de pino	1.00 mm	1.0559	0.8862	0.1607
_	500 µm	1.1204	0.7508	0.3298
Cascara de	1.00 mm	1.1193	0.8636	0.2284
limón	500 μm	1.0105	0.8727	0.1363

Tabla 3-3: Porosidad de los adsorbentes según el tamaño de la partícula

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 2.2. Propiedades químicas de los adsorbentes

#### 2.2.1. Punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) fue determinado por el método de la deriva del pH, en un intervalo de pH entre 3 y 10 como se muestra a continuación:

Tabla 4-3: Valores de pH inicial y pH final

Nro. De muestra	1	2	3	4	5	6
Peso [g]	0.6002	0.6050	0.6010	0.6041	0.0321	0.6019
pH inicial	3.03	3.99	5.09	5.98	8.07	9.01
pH final	5.12	5.56	6.14	6.36	6.78	7.04

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 2.3. Estudio de adsorción de lecho fijo a caudales diferentes

A continuación, se presenta los datos experimentales obtenidos durante la operación en columnas a un caudal diferente. Los parámetros de operación del equipo de adsorción atómica se pueden observar en el Anexo A.

Tiempo de	Concentración de plomo (Pb <sup>2+</sup> ) en la solución, [mg/L]				
contacto (min)					
	Experimento 1	Replica	Promedio	% remoción	
0	0	0	0	0	
30	2,5623	2.5967	2,5795	58,00	
60	1,4682	1.3954	1,4318	76,69	
90	1,1719	1.0024	1,0872	82.30	
120	0,8193	0.7990	0,8092	86,82	
180	0,6778	0.6884	0,6831	88,89	

**Tabla 5-3:** Datos de adsorción en lecho fijo a caudales diferentes, caudal 1, [Q<sub>1</sub>= 40cm<sup>3</sup>/min]

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

**Tabla 6-3:** Datos de adsorción en lecho fijo a caudal caudales diferentes, caudal 2,  $[Q_2 = 80 \text{cm}^3/\text{min}]$ 

Tiempo de contacto	Concentración de plomo (Pb <sup>2+</sup> ) en la solución, [mg/L]					
[min]						
	Experimento 2	Replica	Promedio	% remoción		
0	0	0	0	0		
30	1,0132	1.1032	1,0582	82,77		
60	0,7474	0.7234	0,7354	88,02		
90	0,6294	0.6076	0,6185	89,93		
120	0,4445	0.4688	0,4567	92,56		
180	0,3610	0.3670	0,3641	94,10		

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

#### 2.3.1. Modelado matemático de la curva de ruptura

El estudio se realizará con los siguientes parámetros  $Q_2=80 \text{ cm}^3/\text{min}$ , Co= 6,1411 mg/L, t=60 min y  $m_B=6,02$  g de adsorbente.

#### 2.3.1.1. Modelo de Thomas

Para conseguir el modelo linealizado de Thomas se grafica las coordenadas del logaritmo natural de la relación de la concentración inicial y la concentración en función del tiempo menos 1 en función del volumen de la solución (Vef) en dm3 (Sánchez Boada, 2015, pp 81).La regresión lineal del modelo de Thomas se presentan en el Grafico 1-3.

 $V_{of} = O*t$ 

$$\mathbf{V}_{\mathbf{ef}} = \mathbf{Q}^* \mathbf{t} \tag{23}$$



Gráfico 1-3. Regresión Modelo de Thomas. Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

Con respecto a la ecuación (6) se tiene que:  $ln\left(\frac{c}{co}-1\right) = 2.41 - 0.35 * V_{ef}$ Donde:  $k_{th} = 3.799 \frac{cm^3}{min*mg}$  y  $q_o = 4.66 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$ 

Con respecto a la ecuación ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se obtuvo el cálculo modelo de la concentración en función del tiempo:  $C_{60} min = 3.17 \frac{mg}{dm^3}$ 

Para todos los cálculos de los modelos la concentración de la solución es el 10% de la solución inicial (C/Co=0.1), entonces para el tiempo de uso del lecho en función de la concentración de la solución se utilizó la ecuación (6) así,  $t_{0,1}$ = - 37.07 min

#### 2.3.1.2. Modelo de Yoon y Nelson

Se grafica las coordenadas lineales del logaritmo natural con la concentración inicial y la concentración que depende del tiempo, todo esto menos 1 (Gráfico 3-4 y Gráfico 2-3).





Con respecto a la ecuación (10) se tiene que:  $ln\left(\frac{Co}{c}-1\right) = 0.0078 - 57.10t$ 

Donde:  $k_{YN} = 0.0078 \text{ min}^{-1}$ ;  $\mathfrak{B} = 57.10 \text{ min}$ 

Con respecto a la ecuación **;Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se obtuvo el cálculo modelo de la concentración final: C<sub>60 min</sub> =  $3.10 \frac{mg}{dm^3}$ 

#### 2.3.1.3. Modelo Dosis respuesta modificado

Se obtiene al graficar el logaritmo natural de la relación de magnitud de la concentración inicial con la concentración como un rendimiento de su tiempo dentro de la sección líquida ( $C_0/C$ ), menos uno en función del logaritmo natural del volumen (Gráfico 3-3).



**Gráfico 3-3**. Regresión Modelo de Dosis Respuesta modificado. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

Por analogía con la ecuación (8) se tiene que:  $ln\left(\frac{Co}{c}-1\right) = 0.9508 - 0.6723 * In(V_{ef})$ Donde:

a= 0.6723\*In(dm<sup>-3</sup>); 
$$q_o = 4.2 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$$

Con respecto a la ecuación (7) se tiene el cálculo modelo:  $c_{60 min} = 3.29 \frac{mg}{dm^3}$  y el tiempo en función de la concentración inicial  $t_{0,1} = 1.96$  min

## 2.4. Estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de partícula

El promedio de los datos experimentales y porcentaje de remoción del tratamiento 1 y 2 se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} * 100$$
(24)

Todos los cálculos del estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de partícula en la columna de lecho fijo se lo realizaron mediante una concentración inicial de 6.7166 mg/g para el tratamiento 1 y 2 a un volumen de 0.25 litros.

#### 2.4.1. Datos experimentales del Tratamiento 1

Cálculo del promedio y porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  de los datos experimentales del tratamiento 1 (Tabla10 -3).

Tiempo de contacto (min)	Concentración de plomo en la solución, [mg/L]				
	Ensayo 1	Replica	Promedio	% remoción	
30	0.9936	0.8736	0.9336	86.10%	
60	0.6827	0.6727	0.6777	89.91%	
90	0.5491	0.5523	0.5507	91.80%	
120	0.3529	0.3548	0.3538	94.73%	

Tabla 7-3: Media del tratamiento 1, (1 mm) y porcentaje de remoción de plomo

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

#### 2.4.2. Datos experimentales del Tratamiento 2

Cálculo del promedio y porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  de los datos experimentales del tratamiento 1 (Tabla 11-3).

Tiempo(min)	Concentración de plomo en la solución, [mg/L]			_]
	Ensayo 1	Replica	Promedio	% remoción
30	0.7794	0.7793	0.7793	88.40%
60	0.6069	0.6121	0.6095	90.93%
90	0.4700	0.4756	0.4728	92.96%
120	0.3248	0.3268	0.3258	95.15%

Tabla 8-3: Media del tratamiento 2, (500 µm) y porcentaje de remoción de plomo

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

## 2.5. Equilibrio de adsorción

# 2.5.1. Concentración en el equilibrio Ce[mg/L] de plomo Pb<sup>2+</sup> en la solución del tratamiento 1 y 2

Tratamiento 1	Volumen	Masa (g)	Co [mg/L]	Tiempo	Ce[mg/L]
Tamaño de	[L]			[min]	
partícula					
1 mm	0.25	5.0473	6.7166	30	0.9336
				60	0.6777
				90	0.5507
				120	0.3538
500 µm	0.25	5.0164	6.7166	30	0.7793
				60	0.6095
				90	0.4728
				120	0.3258

Tabla 9-3: Concentración en el equilibrio Ce[mg/L]

Co: concentración inicial, Ce: Concentración en el equilibrio.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

#### 2.5.2. Modelado matemático del equilibrio de adsorción

2.5.2.1. Concentración en el equilibrio del Tratamiento 1 y 2:

La capacidad de adsorción qe [mg/g] en el equilibrio se calculó mediante la ecuación (11):

Concentración promedio en el equilibrio de Pb2+	Concentración promedio en el equilibrio de
(qe) mg/g	<b>Pb2+</b> ( <b>qe</b> ) <b>mg/g</b>
Tratamiento 1	Tratamiento 2
0.2864	0.2959
0.2991	0.3044
0.3054	0.3112
0.3152	0.3185

Tabla 10-3: Capacidad de adsorción en el equilibrio qe (mg/g)

qe: Capacidad de adsorción.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

#### 2.5.3. Modelos de isotermas de adsorción

2.5.3.1. Isoterma de adsorción modelada de acuerdo con la relación de Langmuir para el tratamiento 1 y 2

La isoterma de adsorción fue modelada de acuerdo con la ecuación (13) las constantes numéricas de  $q_{e, max}$  y b se obtuvieron de las gráficas de la pendiente y el intercepto, respecto de la forma lineal de la isoterma de Langmuir:

Trata	miento 1	Trata	miento 2
Ce[mg/L]	Ce/qe [L/g]	Ce[mg/L]	Ce/qe [L/g]
0.9336	3.2593	0.7794	2.6339
0.6777	2.2657	0.6095	2.0026
0.5507	1.8032	0.4728	1.5194
0.3539	1.1228	0.3258	1.0229

Tabla 11-3: Coordenadas lineales del modelo de Langmuir

Ce: concentración en el equilibrio, qe: Capacidad de adsorción.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.



Gráfico 4-3. Forma lineal de la isoterma de adsorción de Pb<sup>2+</sup>.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

En el Gráfico **4-3** se presentan los valores experimentales de la adsorción especifica (Ce/qe) del tratamiento 1, 2 en función de la concentración adsorbida del ión metálico en el equilibrio (Ce) y la forma lineal de la ecuación de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Freundlich fue modelada de acuerdo con la ecuación (15) las constantes numéricas de  $K_F$  y n se obtuvieron de la gráfica de la pendiente y el intercepto, respecto, a la forma lineal de la isoterma de Freundlich:

Tratami	iento 1	Tratan	niento 2
Ln Ce	Ln qe	Ln Ce	Ln qe
-0.0687	-1.2502	-0.2493	-1.2178
-0.3891	-1.2069	-0.4951	-1.1896
-0.5966	-1.1861	-0.7491	-1.1674
-1.0389	-1.1547	-1.1215	-1.1441

Tabla 12-3: Coordenadas lineales del modelo del Freundlich

Ln qe: logaritmo natural de capacidad de adsorción, Ln Ce: logaritmo natural de concentración en el equilibrio..

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.





Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

El Gráfico **5-3** se presentan los valores experimentales del equilibrio de adsorción del tratamiento 1 y 2 del log qe en función del log Ce, y la forma lineal de la ecuación de Freundlich. Estos resultados muestran que la adsorción de  $Pb^{2+}$  en adsorbentes naturales (pimienta, estrobilio de pino y cascara de limón) muestran una correlación de ( $R^2$ >0.970) para el tratamiento 1, y para el tratamiento 2 muestran una correlación de ( $R^2$ >0.979) indicando una muy buena correlación del modelo de Freundlich con los resultados experimentales.

La capacidad de adsorción qe, para el modelo de Langmuir y Freundlich se representa en la Grafica 8-4 y 9-4

#### 2.5.4. Modelado de la cinética de adsorción

2.5.4.1. Porcentaje de reducción de la concentración de Pb<sup>2+</sup> en función del tiempo

El porcentaje de remoción del tratamiento 1 y 2 se calculó mediante la ecuación (24) y se muestra en la Tabla 10-3

#### 2.5.4.2. Modelo pseudo primer orden

Los valores numéricos de la constante de velocidad  $K_1$  y la capacidad de adsorción q<sub>e</sub> son obtenidos de la gráfica de la pendiente y el intercepto, respecto, a la forma lineal de la ecuación pseudo primer orden ecuación (14), la cual es utilizada para los análisis cinéticos de los datos experimentales.

Tabla 13-3: Coordenadas lineales del modelo de pseudo primer orden

Tratami	ento 1	Tratamiento
Tiempo(min)	Ln(qe-qt)	Ln(qe-qt)
30	0.52353064	0.61664732
60	0.68483001	0.73701776
90	0.78247435	0.85075539
120	0.96204517	0.99272195

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.



Gráfico 6-3. Regresión Modelo pseudo primer orden (Tratamiento 1, 2).

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

El Gráfico **6-3** muestra el ajuste del modelo de pseudo primer orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción tanto para el tratamiento 1 como para el tratamiento 2 dando muy buenos resultados en la correlación para los dos tratamientos.

La cantidad de sorbato adsorbido en cualquier tiempo qt, fue calculada mediante la ecuación (13) para el modelo pseudo primer orden y se muestra en el Grafico 6-4.

#### 2.5.4.3. Modelo pseudo segundo orden

Los valores numéricos de la constante de velocidad de  $K_2$  y qe son obtenidos de la gráfica de la pendiente y el intercepto, respecto, a la forma lineal de la ecuación pseudo segundo orden ecuación (16);Error! No se encuentra el origen de la referencia.

	Tratamiento 1	Tratamiento 2
Tiempo(min)	t/qt	t/qt
30	32.134	38.494
60	88.535	98.441
90	163.428	190.355
120	339.127	368.324

 Tabla 14-3: Coordenadas lineales del modelo de pseudo segundo orden

t= tiempo (minutos), qt=Cantidad de sorbato adsorbido en cualquier tiempo (mg/g).

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.



Gráfico 7-3. Regresión lineal del modelo pseudo segundo orden.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

El Grafico 7-3 muestra el ajuste del modelo de pseudo segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción tanto para el tratamiento 1 como para el tratamiento 2 dando buenos resultados en la correlación para los dos tratamientos.

La cantidad de sorbato adsorbido en cualquier tiempo qt, fue calculada mediante la ecuación (15) para el modelo de pseudo segundo orden y se presenta en el Grafico 7-4.

## **CAPÍTULO IV**

## 3. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1. Propiedades físicas de los adsorbentes

#### 3.1.1. Análisis de la porosidad

A medida que un absorben elevada su porosidad también incrementa su superficie interna y estas propiedades incrementan el poder adsorbente. La pimienta y el estróbilo de pino presentan mayor porosidad en su estructura que la cascara de limón a tamaño de partícula de 500 µm, esto indica una proporcionalidad directa con el porcentaje de remoción en la columna.

Los resultados no son comparables debido a que no existen estudios de porosidad donde se trabaje combinando tres biomasas para adsorber metales.

## 3.2. Propiedades químicas de los adsorbentes

#### 3.2.1. Análisis de punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) fue determinado por el método de la deriva del pH, evaluando un intervalo de pH entre 3 y 10.

Para encontrar el punto de carga cero se procedió a graficar el pH inicial vs. pH final, trazando también una recta para determinar el pH en el cual se corta la curva. El valor de pH de corte determina el pH en el punto de carga cero (

Gráfico 3-4).



**Gráfico 1-4:** Punto de carga cero del adsorbente. **Realizado:** Lluilema & Suarez, 2021.

Dado que el PZC corresponde a un punto de equilibro de cargas sobre el material absorbente se puede predecir que valores de mayores que PZC generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que PZC una superficie cargada positivamente (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013). Resulta que la determinación de este parámetro es de gran ayuda para establecer condiciones propicias del valor de pH que para alcanzar una remoción eficiente. Los resultados de PZC son comparables a los obtenidos en estudios, bajo condiciones similares pero biomasa diferente (Bermejo Campos, 2016; Sánchez Boada, 2015), 6.1 para bagazo de caña, 7.0 para cascara de cacao y 6.4 para cilantro (coriandrum sativum). Por tanto, si trabajamos con valores de pH encima de 6.8, la carga del sistema será negativa, entonces facilita la adsorción de compuestos cargados positivamente, como el caso del plomo (Pb<sup>2+</sup>).

#### 3.3. Estudio del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo

El proceso de adsorción en las columnas de lecho fijo se describe como la tendencia de una sustancia o elemento a acumularse en la interfase del adsorbente, donde la estructura interfacial es diferente a las estructuras correspondientes al seno de las fases, por lo cual es necesario describir y analizar los parámetros que involucran este proceso.

Actualmente, existen diversos estudios de adsorción en columna de lecho fijo (García Alvear et al., 2018; Sánchez Boada, 2015) para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas. La variación de las alturas de lecho, diámetros de columnas, tiempo de contacto, caudal volumétrico, tiempo de ruptura de las columnas, entre otros parámetros; han sido evaluados en la eficiencia de una columna de lecho fijo (Izquierdo, 2010), en los cuales los resultados de estas investigaciones han demostrado, de manera general, que las condiciones de operación influyen directamente la eficiencia del proceso.

#### 3.3.1. Análisis de varianza a diferentes caudales

Se aplico el diseño en bloques completos al azar, tomando en consideración como factor principal el tiempo de contacto, mientras que como factor de bloque el caudal de alimentación, el análisis se realizó con un intervalo de confianza del 95%.

La hipótesis de investigación se cumple, las concentraciones de plomo en la solución en función del tiempo son distintas durante el proceso de adsorción en columnas, la prueba estadística muestra que existe diferencia en la concentración de la solución al cambiar el caudal como muestra el siguiente ANOVA.

#### Tabla 1-4: ANOVA

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrado	Fo	Valor-p
variabilidad	cuadrados	libertad	medio		
Tiempo de contacto	2.13	k -1 = 3	0.5325	4.44	6.39
(filas)					
Caudal (columnas)	1.12	b -1 = 1	1.12	9.33	7.71
Error	0.49	(k – 1) (b - 1)	0.12		
		= 4			
Total	3.74	N - 1 = 9			

k: número de tratamientos, N: niveles, b: número de bloques, Fo: la razón F calculada..

Realizado: Lluilema & Suarez, 2021.

#### Conclusión:

Si  $\mathbf{F}_{Calculado} > \mathbf{F}_{Critico}$  la variación es significante (se cumple la hipótesis alternativa).

En las filas se puede apreciar:

 $El F_{Calculado}$  de 4.44 es mayor que  $F_{Critico}$  de 6.39?: No, por tanto, las medias son iguales, y, se cumple la hipótesis nula en la experimentación. Las concentraciones de plomo Pb<sup>2+</sup> en la solución en función del tiempo son iguales.

En las columnas se aprecia:

 $El F_{Calculado}$  de 9.3 es mayor que  $F_{Critico}$  de 7.71?: Si, por tanto, las medias son diferentes, y, se cumple la hipótesis alternativa en la experimentación. Para los dos caudales experimentales a un mismo tiempo t, donde las concentraciones de Pb<sup>2+</sup> en la solución son diferentes

#### 3.3.2. Análisis de la influencia de tiempo de contacto adsorbente-adsorbato

El análisis del tiempo de contacto es necesario para alcanzar el equilibrio, necesario como paso previo al estudio de la cinética de adsorción de metales pesados, para ello se trabajó a caudales  $Q_1=40 \text{ cm}^3/\text{min}$  y  $Q_2=80 \text{ cm}^3/\text{min}$ , variando factores como el tiempo de contacto (30 minutos a 180 minutos), concentración entrada de [6.1411 mg/L Pb<sup>2+</sup>], pH de 3.26 y altura de la columna de 4,2 cm.



**Gráfico 2-4.** Influencia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

En el grafico 2-4 se observa que existe mayor retención al aumentar tiempo de contacto y el caudal volumétrico, la retención se produce de forma acelerada en los primeros minutos aproximadamente a los 2 min, seguida de un incremento gradual de retención a los 30 min, hasta los 150 min tiempo en el cual llega al equilibrio, donde el porcentaje de adsorción de Pb<sup>2+</sup> tiende a permanecer constante.

#### 3.3.3. Modelos matemáticos de las curvas de ruptura en columnas de absorción

A continuación, se presentan parámetros característicos (Tabla 2-4) y ecuaciones (Tabla 3-4 y Tabla 5-4) resultado de los modelos matemáticos aplicados a los datos experimentales para modelos de curvas de ruptura. Los modelos permiten conocer el comportamiento de la columna durante la operación la máxima capacidad del adsorbente, rendimiento teórico de la columna, porcentaje del metal al pasar por la columna y el porcentaje total de metal que queda retenido durante la experimentación (Tabla 4-4). Además, las ecuaciones obtenidas facilitan la obtención del comportamiento de las columnas en otro tipo de condiciones experimentales, sin la necesidad de realizar experimentos adicionales manteniendo las mismas condiciones de operación de lecho fijo.

Modelo	Parámetros característicos	
	Q1=40 cm <sup>3</sup> /min	Q2=80 cm <sup>3</sup> /min
Thomas	$k_{th} = 1.79 \frac{cm^3}{min * mg}$	$k_{th} = 3.799 \frac{cm^3}{min * mg}$
	$q_o = 1.29 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$	$q_o = 4.66 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$
Yoon y Nelson		$k_{YT} = 0.0078 \text{min}^{-1}$
	$k_{YT} = 0.011 \text{min}^{-1}$	
		Ъ=57.10min
	Ъ=31.61	
Dosis-Respuesta Modificado	a= 0.9993In(dm <sup>-3</sup> )	a= 0.6723In(dm <sup>-3</sup> )
	$q_o = 1.28 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$	$q_o = 4.2 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$

#### Tabla 2-4: Parámetros característicos de los modelos de curva de ruptura

Q: caudal volumétrico;  $k_{th}$ : constante de velocidad de Thomas;  $k_{YT}$ :constante de Yoon-Nelson,  $q_o$ : máxima concentración de soluto adsorbido en la fase sólida;  $\ddot{}$ : tiempo medio de ruptura, a: constante del modelo dosis-respuesta modificado. **Realizado por:** Lluilema & Suarez, 2021.

**Tabla 3-4:** Parámetros de los modelos matemáticos de la curva de ruptura,  $R^2$ , a un caudal  $Q_1$ =40cm<sup>3</sup>/min

Modelo	Ecuación	$\mathbf{R}^2$
Thomas	$C = \frac{6.1411 \frac{mg}{dm^3}}{1 + e^{[0.347 - 0.27*V_{ef}]}}$	
	$t = 31.61 - 90.97* \ln\left(\frac{co}{c} - 1\right)$	0.84
Yoon y Nelson	$C = \frac{6.1411* \ e^{(0.011*t - 0.347)}}{1+e^{(0.011*t - 0.347)}}$	
	$t = 31.61 - \frac{1}{0.011} \ln\left(\frac{Co}{C} - 1\right)$	0.84
Dosis- Respuesta	$C = 6,1411 - \frac{6.1411}{1 + (0.797 * V_{ef})^{0.9993}}$	
Modificado	$t = 25.0* e^{0.227 - 1*ln\left(\left(\frac{Co}{C} - 1\right)\right)}$	0.98

C: concentración de plomo en función del tiempo [mg/L]; t: tiempo de ruptura.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

Parámetro	Q <sub>1</sub> =40 cm <sup>3</sup> /min	Q <sub>2</sub> =80 cm <sup>3</sup> /min
Conocidad máxima da la	$20.20 m a P h^{2+}$	$92.10 m a P h^{2+}$
	59.50 mgr b	85.19 mgr b
columna		
Capacidad del adsorbente	$1.28 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$	$4.2 \frac{mgPb^{2+}}{gbio}$
Porcentaje de metal que pasa	44.22 mg	88.43 mg
por la columna		
El porcentaje total de metal		
retenido en la experimentación	88.87	94.07
Q: caudal volumétrico.		

#### Caudal Volumétrico

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

**Tabla 5-4:** Parámetros de los modelos matemáticos de la curva de ruptura a un caudal de  $Q_1=80$ cm<sup>3</sup>/min

Modelo	Ecuación	<b>R</b> <sup>2</sup>
Thomas	$C = \frac{6,1411}{1 + e^{[1,33 - 0,29 * V_{ef}]}}$	
		0.98
	$t = 57.10 - 42.86 * \ln\left(\frac{co}{c} - 1\right)$	
Yoon y Nelson	$C = \frac{6,1411*\ e^{(0.0078*t-0.445)}}{(0.0070;t-0.445)}$	
Dosis-	$1+e^{(0.00/8*t-0.445)}$	
	$t = 56.10 - \frac{1}{0.0078} \ln\left(\frac{Co}{C} - 1\right)$	0.95
Dosis- Respuesta	$C = 6.1411 - \frac{6.1411}{2000}$	
Modificado	$1 + (0.243 * V_{ef})^{0.9508}$	
	$t = 12.5 * e^{1.42 - 1.49 * In\left(\frac{Co}{C} - 1\right)}$	0.99

C: concentración de plomo en función del tiempo [mg/L]; t: tiempo de ruptura, R<sup>2</sup>: factor de correlación. **Realizado por:** Lluilema & Suarez, 2021. Para un mejor entendimiento de las curvas de ruptura en necesario comparar con todos los modelos matemáticos y escoger el que mayor correlación presenta (Grafico 3-4).



**Granco 3-4.** Modelos de curvas de ruptura para Q<sub>1</sub>=40 cm<sup>3</sup>/mir **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

Como se observa en el Grafico 3-4 el modelo matemático que mejor se ajusta a la curva de ruptura de adsorción de  $Pb^{+2}$  a caudal 40 cm<sup>3</sup>/min es el modelo Dosis-Respuesta, con un factor de correlación R<sup>2</sup> de 0.98 (Tabla 2-4). El modelo que menos se ajusta a la curva de ruptura es el de Yoon Nelson, aunque y su R<sup>2</sup> es igual a 0,83. El modelo de que se me ajusta a a los datos experimentales es el de Dosis respuesta y su R<sup>2</sup> es igual a 0.98.



**Gráfico 4-4.** Modelos de curvas de ruptura para  $Q_2=80 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

En el Grafico 4-4 el modelo matemático que mejor se ajusta a la curva de ruptura de adsorción de  $Pb^{+2}$  a caudal 80 cm<sup>3</sup>/min es el de modelo Dosis Respuesta, con un factor de correlación R<sup>2</sup> de 0.99. El modelo Yoon Nelson es el que menos se ajusta a la curva de ruptura, aunque su R<sup>2</sup> es igual a 0.84. Los datos experimentales se ajustan de mejor manera para los dos modelos de Yoon Nelson y Thomas con un R<sup>2</sup> igual a 0.95 y 0.98.



**Gráfico 5-4.** Comparación de las curvas de ruptura. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

Se nota que a medida que el caudal volumétrico aumenta, la acumulación de Pb<sup>2+</sup> aumenta. La saturación en la columna supera los 185 min, por tanto, en el caudal de 40 cm<sup>3</sup>/min se puede prolongar el tiempo de contacto para que pueda saturarse la columna. La diferencia entre caudales es muy poca sin embargo se evidencia, mejor operación al aumentar el caudal, consiguiendo una mayor acumulación de Pb<sup>2+</sup>. Ambos caudales entonces presentan una gran capacidad de eliminación, permitiendo la operación de las columnas durante medianos periodos (Grafico 4-4).

## 3.4. Estudio de la influencia del tiempo de adsorción y el tamaño de partícula en la columna de lecho fijo

## 3.4.1. Análisis de varianzas

Se utilizo el diseño de bloques completamente al azar (DBCA), para cual se tomó en consideración como factor principal el tiempo de contacto y como factor bloque el tamaño de partícula del adsorbente, el análisis se realizó con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 6-4 ANOVA

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrado medio	Fo	Valor-p
variabilidad	cuadrados	libertad			
Tratamiento	0.2859	4-1 = 3	0.0953	0.0420	9.28
Bloques	2.8066	2-1 = 1	0.9355	0.4217	10.1
Error	2.2179	(4-1) (2-1) =3	0.5544		
Total	0.3028	8-1=7			

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

Si  $\mathbf{F}_{Calculado} e_{S} > \mathbf{F}_{Critico}$  la variación es significante (las varianzas son diferentes: Es decir se cumple la hipótesis alternativa)

En las filas se puede apreciar:

 $_{\dot{c}}$ El F<sub>Calculado</sub> 0.0420 es menor que F<sub>Critico</sub> 9,28?  $\rightarrow$  Si, por tanto, acepto la hipótesis nula donde el porcentaje de plomo removido de las muestras de agua sintética, varia con el tiempo de contacto en el adsorbente natural, y el tamaño de la partícula, y rechazo la hipótesis alternativa (las varianzas no son iguales).

Dentro de las columnas se tiene que:

 $_{c}$ El F<sub>Calculado</sub> de 0.42217 es menor que F<sub>Critico</sub> 10.1? →Si, por tanto, acepto la hipótesis nula donde el porcentaje de plomo removido de las muestras de agua sintética, varia con el tiempo de contacto en el adsorbente natural, y el tamaño de la partícula, y rechazo la hipótesis alternativa (las varianzas no son iguales).

## 3.4.2. Modelado del equilibrio

Modelos	Ecuación			
de	$a \left[ \frac{mgPb^{2+}}{mgPb^{2+}} \right]$			
equilibrio	<sup><i>Ye,L</i></sup> g adsorbente <sup>1</sup>			
	Tratamiento 1	$\mathbb{R}^2$	Tratamiento 2	$\mathbb{R}^2$
Langmuir	$q_e = \frac{0.2708 * C_e}{1 + (-17.6602) * C_e}$	0.86	$q_e = \frac{0.2814 * C_e}{1 + (-23.9626) * C_e}$	0.84
Freundlic h	$q_e = 0.2864 * Ce^{1/-10.2564}$	0.97	$q_e = 0.2910 * Ce^{1/-11.9760}$	0.98

#### Tabla 7-4: Modelo de equilibrio y coeficiente de ajuste

**qe**= capacidad de adsorción [mg/g].

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

**Tabla 8-4:** Parámetros de la isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Pb<sup>2+</sup> en adsorbentes naturales

Freundlich		Langmuir			
Tratami	Tratamiento 1		Tratamiento 1		
K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	qmax	b		
0.2864	-10.2564	0.2708	-17.6602		
Tratamiento 2		Tratamiento 2			
K <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>	qmax	b		
0.2910	-11.9760	0.2814	-23.9626		

 $\mathbf{K}_{\mathbf{F}}, \mathbf{n}_{\mathbf{F}}$  = Parámetros del isoterma de Freundlich, **qmax**= capacidad máxima de adsorción, [mg/g] **b** = Parámetros del isoterma de Langmuir o coeficiente de adsorción.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

La Tabla 8-4 muestra el parámetro de Langmuir o coeficiente de adsorción b, refleja la fuerza con la que se adsorbe el  $Pb^2$  en el adsorbente, mientras que n<sub>F</sub> revela que no existe una adsorción fuerte en la superficie del adsorbente, indicando también un bajo grado de recubrimiento.



**Gráfico 6-4.** Isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir y Freundlich. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.



**Gráfico 7-4.** Isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir y Freundlich. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

Las Gráficas 6-4 y 7-4 muestran la capacidad de adsorción  $q_e$  (mg/g) del ion metálico vs la concentración en el equilibrio Ce (mg/g) según el modelo de Langmuir y Freundlich, los resultados del coeficiente de correlación  $R^2$  revelan que los datos experimentales se ajustan a los modelos propuestos al igual que los obtenidos por (Gómez et al., 2020: pp.106-109).

Para la mayoría de los modelos matemáticos de equilibrio de adsorción se obtuvo coeficientes de ajuste relativamente altos de (R2 >0.9), por lo tanto, se demostró que los datos experimentales de equilibrio de adsorción se ajustan al modelo de Freundlich, se puede decir que este modelo representa una buena predicción del fenómeno de adsorción producido en el sistema, por lo que el uso del adsorbente natural se considera adecuado, para adsorber iones metálicos de soluciones acuosas.

## 3.4.3. Modelado de la cinética

<b>1 abia 3-4.</b> Modelos de la cilienca de ausorciol

Modelo	Ecuación		
Pseudo primer orden		$q_t = 0.9336 \frac{mg Pb^{2+}}{g \ sorbente} * (1 - e^{-0.0041})$	)
Pseudo segundo orden	a —	t (min)	
	$q_t -$	1	t(min)
	_	$0.1183 \frac{g \text{ adsorbente}}{min * mgPb^{2+}} * qe^2 \frac{mgPb^{2+}}{g \text{ adsorbente}}$	$\int qe \frac{mgPb^{2+}}{mgPb^{2+}}$

**qt=** cantidad de adsorbato adsorbido en cualquier tiempo [mg/g], qe= cantidad de sorbato adsorbido en el equilibrio [mg/g]. **Realizado por:** Lluilema & Suarez, 2021.

#### Tabla 10-4: Constantes de velocidad

Modelo	Tratamiento 1	Tratamiento 2
Pseudo primer orden	$K_1 = 0.0041$	$K_1 = 0.0047$
Pseudo segundo orden	$K_2 = 0.1183$	$K_{2} = 0.1347$

 $\mathbf{R}^2$ =coeficiente de correlación,  $\mathbf{K}_1$ ,  $\mathbf{K}2$ = constantes de velocidad.

Realizado por: Lluilema & Suarez, 2021.

La Tabla 11-4 muestra la constante de velocidad de pesudo primer orden  $K_1$  y pseudo segundo orden  $K_2$  donde la velocidad de adsorción de pseudo primer orden es más rápida que la velocidad de adsorción de pseudo segundo orden tanto para el tratamiento 1 como para el tratamiento 2.



**Gráfico 8-4.** Capacidad de adsorción, modelo pseudo primer orden tratamiento 1 y 2. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.



**Gráfico 9-4.** Capacidad de adsorción, modelo pseudo segundo orden tratamiento 1 y 2. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

El Grafico 9-4 y 8-4 muestran el mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden a los datos experimentales de la cinética, el cual tiene una capacidad de adsorción significativa para este tipo de experimentación, es decir el paso limitante de la velocidad es la transferencia de masa del ion metálico del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente al igual que los obtenidos por (Gómez et al., 2020: pp.106-109).

## 3.5. Influencia del tamaño de partícula

Muchos autores como (García, 2015, pp. 218) señala que la capacidad de adsorción disminuye en la mayoría de los casos al aumentar el tamaño de partícula debido a que las partículas más pequeñas tienen una mayor área superficial.



**Gráfico 10-4** Influencia del tamaño de partícula, tratamiento 1 y 2. **Realizado por**: Lluilema & Suarez, 2021.

El Grafico 10-4 muestra la influencia del tamaño de partícula y el tiempo de contacto con el adsorbente, dando a notar que la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el tamaño de partícula, el cual se observa en el tratamiento 2, a un tamaño de partícula de 500  $\mu$ m, representando una buena predicción del fenómeno de adsorción producido en el sistema, con un porcentaje de eficiencia de 95.15%, de acuerdo al análisis de varianzas, lo que significa que si es influenciada por el efecto de estas dos variables.

Sobre la base "el agua es el centro del desarrollo socioeconómico, energético, alimentario y ecológico, además de ser fuente de supervivencia de los seres humanos". Los dos estudios realizados brindan una solución viable y sustentable al tratamiento de medios acuosos contaminados por iones plomo, utilizando biomasa de bajo costo y ajustando las ecuaciones obtenidas a planes piloto de adsorción en columnas, asegurándose que su bioacumulación, biotransformación y toxicidad elevada no comprometa la seguridad alimentaria, los cuerpos hídricos, así como la flora y fauna.

#### CONCLUSIONES

Las curvas de ruptura obtenidas de la columna de adsorción muestran que el tiempo de ruptura y la capacidad de adsorción de los adsorbentes naturales aumentan con un incremento del caudal volumétrico y disminuyen cuando el caudal es menor. Así mismo la capacidad de retención de la columna aumenta cuando se incrementa el tiempo de contacto entre los iones  $Pb^{2+}$  y los bioadsorbentes. El modelo que presento mayor ajuste a los datos experimentales fue el modelo de Dosis Respuesta modificado con una correlación de 0,99. La capacidad máxima de la columna se dio a un caudal de 80 cm<sup>3</sup>/min con un valor de 4.2 mg Pb<sup>2+/</sup>g de adsorbente.

Los adsorbentes podrían ser usados exitosamente en la adsorción y recuperación de los iones Pb<sup>2+</sup> en soluciones acuosas. Experimentalmente se ajustaron parámetros consiguiendo una máxima capacidad de adsorción a una altura de la columna de 4.2 cm, tamaño de partícula 1 mm, pH de la solución 6.8, caudal volumétrico de 80 cm<sup>3</sup>/min y tiempo de contacto por encima de 90 minutos, estos parámetros son susceptibles a ajustes para la aplicación a escala piloto.

Estos resultados muestran que la adsorción de iones  $Pb^{2+}$  en adsorbentes naturales (pimienta, estróbilo de pino y cascara de limón) correlacionan bien los datos experimentales para el tratamiento 1 ( $R^2>0.99$ ), y para el tratamiento 2 ( $R^2>0.98$ ), lo cual sugiere que el modelo de Freundlich interpreta los resultados razonablemente bien por lo que se supone que no existen interacciones laterales entre las moléculas que fueron adsorbidas y que se define como una adsorción en monocapa.

La aplicación de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden a los datos experimentales de la cinética de adsorción del  $Pb^{2+}$  en adsorbentes naturales (pimienta dioica estróbilo de pino y cascara de limón) los resultados muestran que para el caso del tratamiento 2 se comprobó que el mejor ajuste de correlación ( $R^2>0.84$ ) obtenida mediante el modelo de pseudo primer orden, sin embargo si se engloban todos los resultados obtenidos en la cinética de adsorción no se debería aplicar este adsorbente ya que se saturaría rápidamente en la columna, y sería de más utilidad el empleo de tratamientos más conocidos como es el caso de carbón activado, por tal manera el uso de adsorbentes naturales se podría considerar como un tratamiento complementario.
## RECOMENDACIONES

Probar el producto de la calcinación de nuestro adsorbente en columnas de carbón con el objetivo de remover otro tipo de metales pesados como el cadmio, zinc y cromo.

Efectuar estudios acerca de los criterios de escalado para la aplicación a escala piloto.

## BIBLIOGRAFÍA

AMARINGO VILLA, F. A., & HORMAZA ANAGUANO, A." Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes". Revista de Investigación Agraria y Ambiental [en linea], 2013, (Colombia) 4(2), 27-35.[Consulta:21 diciembre 2020]. ISNN 2145-6097. Disponible en: https://doi.org/10.22490/21456453.982

**ARCHUNDIA OVIEDO, R.**" Contamination by heavy metals in the south of Ecuador associated to the mining activity". Revistabionatura [en linea], 2017, (Ecuador).[Consulta:5 diciembre 2020].Disponible en:http://dx.doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5

ARECO, M. DEL M. Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis Doctoral) Universidad Nacional de Buenos Aires, Argentina.2011.pp. 20-204.[Consulta:2020-11-23].Disponible en:https://repositoriosdigitales.mincyt.gob.ar/vufind/Record/BDUBAFCEN\_7acb3b2bcb90861c ac0fb989cf06abdc

**BEDOYA PINZÓN, M. L., & TAMAYO CARDONA, A. M.** "*Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente*". Bistua : Revista de La Facultad de Ciencias Básicas [en linea], 2008, (Colombia) 6(1), pp. 1–23.[Consulta:1 enero 2021].Disponible en: https://www.redalyc.org/pdf/903/90312176003.

**BERMEJO CAMPOS, D. F.** Remoción de plomo y cadmio presente en aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad de Cuenca, Facultad de Ciencias Químicas, Ecuador.2016.pp.16-106.[Consulta:2020-12-15].Disponible

en:http://dspace.ucuenca.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/25710/1/Tesis.pdf

CALERO, M., et.al." *Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso*". Afinidad [en linea], 2012, (España) 69(559), pp. 175– 184.[Consulta:14 diciembre 2020].ISSN 00019704.Disponible en: https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/268451

**CAVIEDES RUBIO, D. I., et.al.** "Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales". Una Revisión. Ingeniería y Región [en linea], 2015, (Neiva) 13(1), 73-90.[Consulta:10 diciembre 2020].ISSN 1657-6985.Disponible

en: https://doi.org/10.25054/22161325.710

**COYAGO, E., & BONILLA, S.** "Absorción de plomo de suelos altamente contaminados en especies vegetativas usadas para consumo animal y humano". La Granja [en linea], 2016, (Ecuador) 23(1), pp. 35–46.[Consulta:17 diciembre 2020].ISSN 1390-3799.Disponible en: https://doi.org/10.17163/lgr.n23.2016.04

**ENCYCLOPAEDIA BRITANICA.**[en linea].España: Chantal Dufresne, BA, 2012. [Consulta: 21 diciembre 2020]. Disponible en: https://www.britannica.com/science/filtration-chemistry/Filter-types

ESCOBAR BORJA, S. S. Determinación de la presencia de plomo y cadmio en frutilla (fragaria ananassa) y tomate (solanum lycopersicum) en el Quinche [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ciencias Agrícolas, Ecuador.2016.pp. 1-67.[Consulta:2020-11-25].Disponible en:http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/10068/1/T-UCE-0004-81.pdf

FEDERACIÓN DE COMUNAS UNIÓN DE NATIVOS DE LA AMAZONÍA ECUATORIANA."Informe de la inspeción realizada a las comunidades afectadas por el derrame de petróleo y combustibles del 7 de abril del 2020" [en linea].Orellana-Ecuador: Alianza por los derechos humanos Ecuador (Vol. 7, Issue 0), 2020.[Consulta:05 enero 2021].Disponible en: http://agenciaecologista.info/wp-content/uploads/2020/10/INFORME-DERRAME3.pdf

GARCÍA ALVEAR, N. B. "Biosorción de Cd (II) y Pb (II) en columna de lecho fijo con cáscara de cacao". Afinidad [en lineal, 2018, (Ecuador) 75(581), pp. 16-22.[Consulta:14 diciembre 2020].ISSN 0001-9704.Disponible en: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6563382

GARCÍA KUFFÓ, A. C. Niveles de cadmio, cromo, plomo, y su bioacumulación por mytella strigata delimitando la zona urbano-marginal en el estero salado de Guayaquil [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales, Ecuador.2013.pp. 16-94.[Consulta:2020-12-01].Disponible en:http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/1750/1/Niveles de cadmio y plomo en el exoesqueleto del cangrejo rojo (Ucides occidentalis)... Feys, Johanna.pdf

**GUTIERREZ, C.** "Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II)" Redalyc [en linea], 2015, (Mexico) . 17(1), pp. 1-

9.[Consulta:12 noviembre 2020], ISSN 1665-529X.Disponible en:https://www.redalyc.org/pdf/467/46729718001.pdf

HEREDIA RODRÍGUEZ, D." Intoxicación ocupacional por metales pesados". Medisan [en linea], 2017, (Cuba) 21(12), pp. 3372–3385.[Consulta:16 diciembre 2020].ISSN 1390-3799.Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S1029-30192017001200012&lng=es&tlng=es

HIDALGO SINCHI, I. G. Determinación de plomo en suelo y arroz (oryza sativa l.) en dos cantones de la provincia del Guayas [en linea] (Trabajo de titulacion).(Tesis) Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales, Ecuador.2019.pp. 1-50.[Consulta:2020-12-12].Disponible en: http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/39730

ISABEL, A., et.a. "*Efectos tóxicos del plomo*". *Revista* de Especialidades Médico-Quirúrgicas [en linea], 2015, (Mexico) 22(1), pp. 3372–3385.[Consulta:16 diciembre 2020].ISSN 1665-7330.Disponible en: https://www.redalyc.org/pdf/473/Resumenes/Resumen\_47345916012\_1.pdfv

IZQUIERDO, M.Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. evaluación de materiales y modelación del proceso [en linea] (Trabajo de titulación).(Doctorado) Universitat de València, España.2010.pp. 58-94.[Consulta:2021-01-3].Disponible en:http://www.tdx.cat/handle/10803/52130

LA HORA. (26 de febrero del 2019). El rio cutuchi en estado critico. Recuperado de :https://lahora.com.ec/cotopaxi/noticia/1102225150/el-rio-cutuchi-enestado-critico

LEIVA MAS, J., et.al. "Absorción de hidrocarburos en colunmas rellenas con bagazo:una solución sostenible". ICIDCA [en lienea], 2012, (Cuba), 46(3), pp,36–44.[Consulta:8 diciembre 2020].ISSN 0138-6204. Disponible en: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223124988005&idp=1&cid=517197

**LENNTECH WATER TREATMENT SOLUTIONS**. [en linea].Paises Bajos:Plomo (Pb) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente. Lenntech. [Consulta:16 diciembre 2020]. Disponiible en: https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm

LÓPEZ CHÁVEZ, J. D. Determinación de cadmio y plomo en soya (glycine max l.) en grano, en polvo y líquida comercializada en la ciudad de Guayaquil-Ecuador [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad de Guayaquil.2016.pp. 1-44.[Consulta:2021-01-02].Disponible en:http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/20968/1/UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL **LUIS, P.** Análisis comparativo entre un filtro de rayón acetato de cigarrillo y un filtro de lana de oveja para disminuir sustancias nocivas de plomo [en linea] (trabajo de titulacion).(Tesis) Universidad Técnica del Norte, Ecuador. 2020. pp. 1-66.[Consulta:2021-01-2]. Disponible en: http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/10695/2/04 IT 279 TRABAJO GRADO.pdf

MAFLA JIMENEZ, R. Determinación de cromo, plomo y arsénico en aguas del canal de riego Latacunga – Salcedo - Ambato y evaluación de la transferencia de dichos metales a hortalizas cultivadas en la zona; mediante espectrofotometría de absorción atómica [en linea] (Trabajo de Titulacion). (Tesis) Universidad Central del Ecuador, Quito. 2015. pp. 1-199. [Consulta: 2021-01-04]. Disponible en: http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/6289

MARSAHLL SÁNCHEZ, R. E., & ESPINOZA SUBÍA, J. F. Evaluación del poder biosorbente de las cáscaras de cítricos (Limón y Toronja) para eliminación de metales pesados; Plomo (Pb) y Mercurio (Hg) en aguas residuales sintética [en linea] (Trabajo de Titulación). (Tesis) Universidad de Guayaquil, Ecuador. 2016.pp. 4-114. [Consulta:2021-01-01]. Disponible en: http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/18100/1/401-1208 - Evaluación del poder biosorbente de las cáscaras de cítricos.pdf

MINGER, B. Biorremoción de plomo en soluciones acuosas mediadas por microalgas a escala de laboratorio [en linea] (Trabajo de Titulación). (Tesis) Universidad Nacional Agraria de la Selva, Peru. 2020. pp. 4-114. [Consulta:2021-01-10]. Disponible en:http://repositorio.unas.edu.pe/bitstream/handle/UNAS/1795/TS\_CBMR\_2020.pdf?sequence =1&isAllowed=y

## NORMA ANEXO 1AM 97A, 8 (2015). https://www.informea.org/es/node/333086

**OFOMAJA, A. E., et.al**." *Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent*". Journal of Hazardous Materials [en linea], 2015, (Sudafrica) 168(2–3), pp. 909–917.[Consulta:16 diciembre 2020].ISSN 03043894 Disponible en:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.106

**ORDÓÑEZ ROMERO, A. E.** Bioadsorción de Pb y Cr mediante la utilización de cáscara de naranja (citrus sinensis) molida [en linea] (Trabajo de Titulacion).(Tesis) Universidad Técnica de Machala, Unidad académica de ciencias químicas y de la salud, Ecuador.2014.pp. 1-52.[Consulta:2020-12-10].Disponible en:http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/1897

**ORGANIZACIÓN DEL LAS NACIONES UNIDAS**. *Agua* [en linea],2018. [Consulta:24 noviembre 2020].Disponible en:https://www.un.org/es/sections/issues-depth/water/index.html

**ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DEL TRABAJO(OIT)**, **et.al**. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*[en linea].España: Chantal Dufresne, BA, 2012.[Consulta:9 noviembre 2020].Disponible

en:http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/to mo2/49.pdf

**OVIEDO ANCHUNDIA, R., et.a**." *Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera*". Revista Bionatura Supports the Sustainable Development Goals [En linea], 2017,(Ecuador) 2(4), pp. 437–441.[Consulta: 14 diciembre 2020].Disponible en: https://doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5

**LEDEZMA ROMERO, K. P.**." *Heavy Metal Contamination. Heavy Metal Contamination of Water and Soil*". Revista Científica Ciencia Médica (SCEM) [en línea], 2014, 12(1), pp. 45–46.[Consulta:31 diciembre 2020].Disponible en: https://doi.org/10.1201/b16566-4

**PAYÁN GÓMEZ, S. A.** Estudio y diseño de biofiltro a partir de materia orgánica para el tratamiento de agua [en linea] (Trabajo de titulacion).(Doctorado) Centro de Investigación en Materialess Avanzados S. C.2016. pp. 9-89.[Consulta:2020-11-25].Disponible en:https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/583/1/Tesis Sergio Arturo Payán Gómez.pdf%0Ahttp://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/29845

**PERNÍA, B., et.al**. (2015)." *Detección de cadmio y plomo en leche de vaca comercializada en la ciudad de Guayaquil, Ecuador*". ResearchGate [en linea], 2015, (Ecuador) 8(2), pp. 81–86.[Consulta:17 diciembre 2020]. ISSN 1390-8413.Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/298132445\_Deteccion\_de\_cadmio\_y\_plomo\_en\_lech e\_de\_vaca\_comercializada\_en\_la\_ciudad\_de\_Guayaquil\_Ecuador

**RAMÍREZ HERNÁNDEZ., et.al.** "*Influencia del tamaño de partícula y la velocidad de agitación sobre el rendimiento de pectina*". Revista Cubana de Farmacia [en linea], 2016, (Ecuador) 50(1), pp. 98-105.[Consulta: 18 enero 2021]. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/pdf/rccm/v12n1/v12n1\_a13.pdf

ROMERO GONZÁLEZ, B. N. Contaminación por metales pesados en alimentos en Ecuador:

meta-análisis [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales, Ecuador.2020.pp. 1-87.[Consulta:2020-11-05].Disponible en:http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/48744/1/TESIS EMPASTAR.PDF

**ROMERO PAZMIÑO, M. J.**Determinación de la concentración de metales en sedimentos de seis ríos de la provincia Pichincha [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad San Francisco de Quito, Ecuador.2018.pp. 9-57.[Consulta:2020-12-23].Disponible en:http://repositorio.usfq.edu.ec/handle/23000/7457

SÁNCHEZ BOADA, P. J. Estudio del proceso de biosorción de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (coriandrum sativum) [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Universidad Central del Ecuador, Ecuador.2015.pp. 3-92.[Consulta:2020-11-12].Disponible en:http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/3780

**SENAGUA**.[en linea]. Ecuador: *Senagua refuerza la recuperación del río Cutuchi*.[Consultado: 24 diceimbre 2020]. Disponible en: https://www.agua.gob.ec/senagua-refuerza-la-recuperacion-del-rio-cutuchi/

**SOUSA, F. W., et.al** (2010)." *Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology*". ScienceDirect [en linea], 2010, (Belgica) 91(8), pp. 1634–1640.[Consulta:15 noviembre 2020].ISSN 03014797. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.011

SUGAWARA, E., & NIKAIDO, H. "Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of Acinetobacter baumannii compared with those of the AcrAB-TolC system of Escherichia coli". American Society for MIcrobiology [en linea], 2014, (EE.UU). 58(12), PP. 7250–7257. [Consulta:15 enero 2021].Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4249520/

**TAMAY CRESPO, A. P.** Determinación de la capacidad de biosorción y desorción de la corona de piña (ananas comosus) para la remoción de metales pesados [en linea] (Trabajo de titulación).(Tesis) Univercidad Politécnica Salesiana, Ecuador.2019.pp. 1-82.[Consulta:2020-10-29].Disponible en:https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/17182

**TEJADA TOVAR, et.al**. "*Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja ( citrus sinensis ) y zuro de maíz ( zea mays )*". Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica [en linea], 2016, (Colombia) 19(1), pp. 169–178.[Consulta: 16 diciembre 2020].Disponible **TEJADA TOVAR, et.al**." *Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico*". TecnoLógicas [En linea], 2017, (Colombia) 20(40), pp. 71-81.[Consulta:22 diciembre 2020].ISSN-p 0123-7799.Disponible en: https://doi.org/10.22430/22565337.209

**TERREL, P. C.** Tecnologías para la recuperación de agua contaminada con metales pesados:plomo, cadmio, mercurio y arsénico [en linea]. Lima-Peru: Instituto Nacional de Salud, 2019.[Consulta:20diciembre2020].Disponibleen:https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3BOLETÍN TÉCNOLOGICASN-3 2019.pdf

**UNIVERSIDAD SALESIANA.***Capítulo 3: Sistema de Adsorción*. Revista Diguital Unuversidad Salesiana,2018 *0*(0), pp.51-68.[Consulta:23 noviembre 2020].Disponible en:http://catarina.udlap.mx/u\_dl\_a/tales/documentos/lic/ponce\_o\_e/capitulo4.pdf

**VELLOSA CAPPARELLI, M., et.a**. "An integrative approach to identify the impacts of multiple metal contamination sources on the Eastern Andean foothills of the Ecuadorian Amazonia". Science of the Total Environment [en linea], 2020, (Brazil) 709(0), pp. 1-18. [Consulta:14 diciembre 2020].ISSN 18791026.Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136088

**VERA CABEZA**s, et.al." *Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbent*e". Revista de Química Teórica y Aplicada[en linea], 2016, (Ecuador) 73(573), pp.43–49.[Conulta:28 diciembre 2020].ISSN 0001-9704.Disponible en: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5467346

**VIADES TREJO, J.** *Fenomenos de Superficie Adsorción*.[en linea].Mexico: In fisicoquímica de alimentos (Issue 514, pp. 1–17), 2013. [Consulta: 20 diciembre 2020]. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion\_23226 .pdf

VILLABONA LARA, J. (2016). "Adsorption of lead and cadmium in continuous of fixed bedon cocoa waste". Revista ION[en linea], 2016, (Colombia) 33(2), pp. 313-324. [Consulta: 20enero2021].ISSN:0120-100X.Disponibleen:https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009

VIZCANO MENDOZA, L., & FUENTES MOLINA, N."Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna". Ciencia e Ingeniería Neogranadina [en linea], 2015, (Colombia) 25(1), pp. 43-59.[Consulta: 14 diciembre 2020].ISSN 0124-8170.Disponible en: https://doi.org/10.18359/rcin.432

**VOLESKY, B.** (2003)." *Biosorption process simulation tools*". Hydrometallurgy [en linea], 2003, (Canada), 71(1–2), pp. 179–190.[Consulta: 14 diciembre 2020].ISSN 0304386X.Disponible en: https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00155-5

**YU, J. XIA, et.al.**" *Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Zn(II) in a modified leaf fixed-bed column: competition and kinetics*". Environmental Earth Sciences [en linea], 2015, (Berlin) 73(4), pp. 1789–1798.[Consulta:22 diciembre 2020].ISNN 18666299. Disponible en: https://doi.org/10.1007/s12665-014-3529-6

**YULIETH REYES, et.al.** "Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria". Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo [en linea], 2016, (Colombia) 16(2), 66-77.[Consulta:2 noviembre 2020].ISSN 00195456.Disponible en: https://doi.org/10.1007/BF02796157

LEONARDO FABIO MEDINA NUSTE Fecha: 2021.10.04 16:41:52 -05'00'

## ANEXOS

									Gra	dos d	e libe	rtad e	n el r	umer	ador									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	25	30	40	50	75	100	
	1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	245	246	248	249	250	251	252	253	253	254
	2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	91.5	19.5	19.5	19.5	19.5
	3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.66	8.63	8.62	8.59	8.58	8.56	8.55	8.53
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.70	5.68	5.66	5.63
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64	4.62	4.56	4.52	4.50	4.46	4.44	4.42	4.41	4.37
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	396	3.94	3.87	3.83	3.81	3.77	3.75	3.73	3.71	3.67
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.44	3.40	3.38	3.34	3.32	3.29	3.27	3.23
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.15	3.11	3.08	3.04	3.02	2.99	2.97	2.93
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.94	2.89	2.86	2.83	2.80	2.77	2.76	2.71
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.77	2.73	2.70	2.66	2.64	2.60	2.59	2.54
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.47	2.46	2.41
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.54	2.50	2.47	2.43	2.40	2.37	2.35	2.30
5	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.46	2.41	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.21
juni l	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.39	2.34	2.31	2.27	2.24	2.21	2.19	2.13
non	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.33	2.28	2.25	2.20	2.18	2.14	2.12	2.07
-	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.28	2.23	2.19	2.15	2.12	2.09	2.07	2.01
ŝ	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.23	2.18	2.15	2.10	2.08	2.04	2.02	1.96
3	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.19	2.14	2.11	2.06	2.04	2.00	1.98	1.92
Į.	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	2.00	1.96	1.94	1.88
-	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.22	2.20	2.12	2.07	2.04	1.99	1.97	1.93	1.91	1.84
sola	21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.94	1.90	1.88	1.81
ĕ	22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.17	2.15	2.07	2.02	1.98	1.94	1.91	1.87	1.85	1.78
	23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.18	2.15	2.13	2.05	2.00	1.96	1.91	1.88	1.84	1.82	1.76
	24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.15	2.13	2.11	2.03	1.97	1.94	1.89	1.86	1.82	1.80	1.73
	25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.14	2.11	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.84	1.80	1.78	1.71
	26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.09	2.07	1.99	1.94	1.90	1.85	1.82	1.78	1.76	1.69
	27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.10	2.08	2.06	1.97	1.92	1.88	1.84	1.81	1.76	1.74	1.67
	28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.09	2.06	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.79	1.75	1.73	1.65
	29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.08	2.05	2.03	1.94	1.89	1.85	1.81	1.77	1.73	1.71	1.64
	30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.06	2.04	2.01	1.93	1.88	1.84	1.79	1.76	1.72	1.70	1.62
	40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.92	1.84	1.78	1.74	1.69	1.66	1.61	1.59	1.51
	60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.75	1.69	1.65	1.59	1.56	1.51	1.48	1.39
	100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.89	1.85	1.82	1.79	1.77	1.68	1.62	1.57	1.52	1.48	1.42	1.39	1.28

## ANEXO A. PUNTOS CRÍTICOS AL 5% DE LA DISTRIBUCIÓN F, P (X > X) =0.05

# **ANEXO B.** PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y RESULTADOS DEL EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA



Method : PLOMO

Use SFI: No

Autosampler : None

Operator Name: ciencias Results File: C:\SOLAARM\DATA\02-02-2021-Pb.slr



#### **General Parameters**

Operator : ciencias

Instrument Mode: Flame Dilution: None

mA Hours

n/a

## Method Audit Trail

20/01/2021 7:45:06 ciencias:FDCUINLAB03N15 Record created 20/01/2021 11:31:29 ciencias:FDCUINLAB03N15 (16490041 (Pb) Fuel Flow: 1,1) changed to (1,0) (16490041 (Pb) Burner Height: 7,0) changed to (9,4) 02/02/2021 10:49:56 ciencias:FDCUINLAB03N15 Sample Details changed Task Sequence changed

#### Analysis Details

Spectrometer: iCE 3000 AA05170304 v1,30

Analysis Name: 02-02-2021-Pb 02/02/2021 Operator Name: ciencias

Current OQ Test Result: Not Available

Current PQ Test Result: Pass

Serial Number

#### Lamp Information

n/a

Element(s) Pb

Deuterium Lamp Hours: 17,51

SOLAAR Data Station V11,03

Page 1 - Results

## **SOLAAR AA Report**

Operator Name: ciencias Results File: C:\SOLAARM\DATA\02-02-2021-Pb.slr

02/02/2021 10:49:56 ciencias: FDCUINLAB03N15

Analysis Audit Trail

Record created 02/02/2021 11:37:56 ciencias: FDCUINLAB03N15 Error MD147 - Activity manually aborted by user.

### **OQ Test Result Summary**

Warning: OQ Results not available.

#### Spectrometer Parameters 16490041(Pb)

Measurement Mode: Absorbance Element: Pb Wavelength: 217,0nm Bandpass: 0,5nm Lamp Current: 75% Optimise Spectrometer Parameters: No Background Correction: D2 High Resolution: Off Signal Type: Continuous Resamples: Fast Number Of Resamples: 3 Measurement Time: 4,0secs Flier Mode: No Use RSD Test: No Flame Parameters - 16490041(Pb) Flame Type: Air-C2H2 Fuel Flow: 1.0L/min Auxilary Oxidant: Off Nebuliser Uptake: 4secs Burner Stabilisation: Omins Optimise Fuel Flow: No Burner Height: 9,4mm Optimise Burner Height: No Sampling Parameters 16490041(Pb) Sampling: None CalibrationParameters1649004(Pb) Line Fit: Linear Calibration Mode: Normal Use Stored Calibration: No Concentration Units: mg/L Scaled Units: mg/L Scaling Factor: 1,0000 Acceptable Fit: 0,995 Rescale Limit: 10,0% Failure Action: Flag and Continue Master Standard: 7,0000 Standard 1 0,5000 Standard 4 2,0000

## Element Audit Trail 16490041(Pb)

Standard 5

4,0000

No changes are recorded for this element

0,7500

1,0000

Standard 2

Standard 3

	Solution	n Results	5 - 16490041	)41 (Pb)			
Sample ID	Signal	Rsd	Conc	Corrected Conc			
	Abs	%	mg/L	mg/L			
Pb Blank	-0,001	24,5	0,0000				
Pb Standard 1	0,029	0,7	0,5000				
Pb Standard 2	0,044	1,5	0,7500				
Pb Standard 3	0,059	0,3	1,0000				
Pb Standard 4	0,113	0,9	2,0000				
Pb Standard 5	0,224	1,9	4,0000				
Pb SLN-MADRE	0,189	0,6	3,3583	6,7166			
Pb D1	0,087	0,3	1,5364	1,5364			
Pb D2	0,057	0,1	0,9936	0,9936			
Pb D3	0,040	0,1	0,6827	0,6827			
Pb D4	0,080	0,3	1,4076	1,4076			
Pb D5	0,034	0,7	0,5896	0,5896			
Pb D6	0,034	0,1	0,5849	0,5849			
Pb Sample ID 8	0,041	0,4	0,7137	0,7137			
Pb D8	0,023	0,8	0,3786	0,3786			
Pb D9	0,024	0,8	0,4119	0,4119			
Pb D10	0,050	0,4	0,8612	0,8612			
Pb D11	0,032	52,1	0,5491	0,5491			

## . . . . . . . . . . . .

Report Date: 02/02/2021 11:46:41

## SOAAR AA Report

Operator Name: ciencias Results File: C:\SOLAARM\DATA\02-02-2021-Pb.slr

Sample ID	Signal	Rsd	Conc	Corrected Conc
	Abs	%	ma/L	ma/L
Pb D12	0.020	0.9	0.3248	0.3248
Pb C1	0.090	1.4	1,5938	1.5938
Pb C2	0.039	0.4	0.6697	0.6697
Pb C3	0.037	0.5	0.6398	0.6398
Pb C4	0.067	0,1	1,1780	1,1780
Pb C5	0,030	0,2	0,5061	0,5061
Pb C6	0,030	0,7	0,5197	0,5197
Pb C7	0,045	0,2	0,7794	0,7794
Pb Sample ID 21	0,028	0,8	0,4700	0,4700
Pb C9	0,023	0,6	0,3870	0,3870
Pb C10	0,035	0,3	0,6069	0,6069
Pb C11	0,083	0,4	1,4683	1,4683
Pb C12	0,021	0,7	0,3529	0,3529
Pb SLN-MADRE-Q	0,173	0,7	3,0706	6,1411
Pb B1	0,058	0,3	1,0132	1,0132
Pb B2	0,043	0,3	0,7474	0,7474
Pb B3	0,037	0,4	0,6294	0,6294
Pb B4	0,026	0,5	0,4445	0,4445
Pb B5	0,022	1,1	0,3610	0,3610
Pb A1	0,144	0,3	2,5623	2,5623
Pb A2	0,083	0,3	1,4682	1,4682
Pb A3	0,067	0,3	1,1719	1,1719
Pb A4	0,047	0,6	0,8193	0,8193
Pb A5	0,039	0,4	0,6778	0,6778
Pb E1	0,010	2,2	0,1499	0,1499
Pb E2	0,004	25,9	0,0362	0,0362
Pb E3	0,022	0,3	0,3720	0,3720
Pb E4	0,032	1,0	0,5483	0,5483
Pb E5	0,003	2,0	0,0334	0,0334
Pb E6	0,008	3,4	0,1085	0,1085
Pb F1	0,036	0,8	0,6127	0,6127
Pb F2	0,036	0,8	0,6127	0,6127
Pb F3	0,047	0,6	0,8193	0,8193
Pb F4	0,039	0,4	0,6778	0,6778
Pb F5	0,010	2,2	0,1499	0,1499
Pb F6	0,004	25,9	0,0362	0,1362

## Solution Results - 16490041 (Pb)

SOLAAR Data Station V11,03

Report Date: 02/02/2021 11:46:41





## ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

## DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS DEL APRENDIZAJE UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y DOCUMENTAL

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 08/09/2021

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Sebastian Anselmo Lluilema Lluilema
Maritza Aracely Suarez Toscano
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Química
Título a optar: Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.



Firmado digitalmente por LEONARDO FABIO MEDINA NUSTE Nombre de reconocimiento (DN): c=EC, o=BANCO CENTRAL DEL ECUADOR, INFORMACION-ECIBCE, L=QUITO, serialNumber=0000621485, cn=LEONARDO FABIO MEDINA NUSTE Fecha: 2021.09.08 09:09:35 -05'00'

