

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL



TESIS:

**“EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO DE
SOLUCIONES MULTIMETÁLICAS EN UN SISTEMA
DE ADSORCIÓN CON ARCILLAS Y ZEOLITA
NATURAL PELETIZADAS”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL CON MENCIÓN EN:
TRATAMIENTO DE AGUAS Y REÚSO DE DESECHOS

**ELABORADA POR:
DALIA ELISA CARBONEL RAMOS**

**ASESOR:
DR. HUGO DAVID CHIRINOS COLLANTES**

**LIMA, PERÚ
2020**

Agradecimientos

A todas las personas que me apoyaron e hicieron posible la realización de esta tesis.

Tabla de contenidos

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I | 6 |
| 1.1 Antecedentes | 6 |
| 1.2 Realidad problemática..... | 9 |
| 1.3 Justificación e importancia | 11 |
| 1.3.1 Justificación..... | 11 |
| 1.3.2 Importancia | 12 |
| 1.4 Objetivos e hipótesis | 13 |
| 1.4.1 Objetivos | 13 |
| 1.4.2 Hipótesis | 13 |
| 1.5 Variables e indicadores | 13 |
| 1.6 Marco metodológico | 14 |
| CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL | 16 |
| 2.1 Marco conceptual..... | 16 |
| 2.2 Marco teórico | 16 |
| 2.2.1 Tratamiento de aguas residuales y adsorción | 16 |
| 2.2.2 Adsorbentes | 24 |
| 2.2.3 Metales pesados | 32 |
| 2.2.4 Equilibrio de adsorción | 37 |
| 2.2.5 Cinética de adsorción..... | 46 |
| CAPÍTULO III DESARROLLO DE TRABAJO DE TESIS | 52 |
| 3.1 Adquisición y caracterización de bentonita, caolín y zeolita..... | 52 |
| 3.2 Preparación y medición de soluciones metálicas..... | 54 |
| 3.3 Columna de adsorción | 54 |
| 3.4 Peletización de adsorbentes | 56 |
| 3.5 Comparación de tratamiento químico | 57 |
| 3.6 Comparación de proporciones de bentonita, caolín y zeolita | 60 |
| 3.7 Optimización de condiciones de operación..... | 61 |
| 3.8 Equilibrio de adsorción | 67 |
| 3.9 Cinética de adsorción..... | 69 |
| 3.10 Ajuste de modelos..... | 70 |

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS | 72 |
| 4.1 Caracterización de adsorbentes | 72 |
| 4.2 Comparación de tratamiento químico | 73 |
| 4.3 Comparación de proporciones de bentonita, caolín y zeolita | 78 |
| 4.4 Influencia del tratamiento térmico | 81 |
| 4.5 Resultados inesperados en el sistema de adsorción | 82 |
| 4.6 Optimización de condiciones de operación..... | 85 |
| 4.7 Equilibrio de adsorción | 100 |
| 4.8 Cinética de adsorción | 113 |
| 4.9 Competencia de iones metálicos..... | 123 |
| 4.10 Mecanismo de adsorción..... | 125 |
| 4.11 Comparación con adsorbentes de metales pesados | 128 |
| CONCLUSIONES | 130 |
| RECOMENDACIONES..... | 132 |
| REFERENCIAS | 134 |
| ANEXOS | 152 |
| ANEXO 1 Comparación de tratamientos y proporciones de adsorbentes. | 152 |
| ANEXO 2: Optimización de condiciones de operación | 158 |
| ANEXO 3: Resultados de cinética de adsorción..... | 171 |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Operacionalización de variables..... | 14 |
| Tabla 2 Comparación de tipos de tratamientos para la remoción de metales pesados..... | 20 |
| Tabla 3 Clasificación de arcillas cristalinas según Grim | 26 |
| Tabla 4 Propiedades estructurales de algunos de los tipos de arcilla más conocidos | 28 |
| Tabla 5 Propiedades estructurales de algunos de los tipos de zeolita natural más conocidos | 29 |
| Tabla 6 Efectos en la salud del plomo, cobre y cadmio..... | 36 |
| Tabla 7 Valores límite de concentraciones de plomo, cobre y cadmio en ecosistemas acuáticos y efluentes industriales | 38 |
| Tabla 8 Ensayos para comparar la proporción de adsorbentes y el tratamiento químico..... | 58 |
| Tabla 9 Referencias para la selección de proporciones de bentonita, caolín y zeolita | 61 |
| Tabla 10 Diseño factorial 2^2 más dos puntos centrales..... | 63 |
| Tabla 11 Diseño factorial con cuatro puntos axiales a +/- 1 y un punto central .. | 63 |
| Tabla 12 Diseño con cuatro puntos axiales y un punto central..... | 64 |
| Tabla 13 Diseños del tipo central compuesto rotatorio con diferentes factores .. | 65 |
| Tabla 14 Factores y niveles seleccionados para el diseño central compuesto rotatorio | 65 |
| Tabla 15 Puntos de diseño central compuesto rotatorio para cuatro factores | 66 |
| Tabla 16 Concentraciones iniciales del ensayo de equilibrio de adsorción | 68 |
| Tabla 17 Modelos de equilibrio de adsorción y su linearización | 69 |
| Tabla 18 Modelos de cinética de adsorción y su linearización | 69 |
| Tabla 19 Funciones error usuales en la regresión de modelos de isotermas y cinéticos..... | 71 |
| Tabla 20 Composición química de arcillas y zeolita | 72 |
| Tabla 21 Parámetros estadísticos de la prueba de Fligner-Killeen..... | 75 |
| Tabla 22 Parámetros estadísticos de la prueba de Wilcoxon | 76 |
| Tabla 23 Valores de p según el tipo de distribución para cada metal con el test de Shapiro Wilk | 78 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 24 Agrupación de ensayos según cuartiles y proporción de zeolita, bentonita y caolín..... | 79 |
| Tabla 25 Eficiencias de adsorción de plomo, cobre y cadmio con el diseño central compuesto rotatorio | 86 |
| Tabla 26 Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de plomo | 87 |
| Tabla 27 Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de cobre | 87 |
| Tabla 28 Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de cadmio..... | 87 |
| Tabla 29 Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del plomo..... | 88 |
| Tabla 30 Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del cobre | 89 |
| Tabla 31 Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del cadmio..... | 89 |
| Tabla 32 Ecuaciones del plomo, cobre y cadmio como función de los coeficientes de regresión estadísticamente significativos | 90 |
| Tabla 33 Rangos óptimos de operación para cada factor | 99 |
| Tabla 34 Comparación de condiciones óptimas de operación | 100 |
| Tabla 35 Parámetros de adsorción y funciones error para ecuaciones Langmuir tipo I, II, III y IV | 104 |
| Tabla 36 Funciones de error de modelos de isothermas con regresión lineal y no lineal..... | 106 |
| Tabla 37 Parámetros lineales y no lineales de isothermas de adsorción de plomo, cobre y cadmio | 110 |
| Tabla 38 Funciones de error de modelos cinéticos con regresión lineal y no lineal | 116 |
| Tabla 39 Parámetros y coeficientes de determinación de modelos cinéticos .. | 118 |
| Tabla 40 Parámetros cinéticos de difusión intraparticular en dos etapas para el plomo, cobre y cadmio..... | 122 |
| Tabla 41 Selectividad de iones metálicos con diferentes adsorbentes..... | 124 |
| Tabla 42 Capacidad de adsorción de plomo, cobre y cadmio de diferentes estudios con bentonita, caolín y zeolita..... | 128 |
| Tabla 43 Eficiencia de remoción de plomo, cobre y cadmio con diferentes tipos de adsorbentes..... | 129 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. La adsorción dentro de los tratamiento de aguas residuales..... | 18 |
| Figura 2. Términos básicos de adsorción..... | 20 |
| Figura 3. Tipos de sistemas de adsorción batch (a) y lecho fijo (b) | 22 |
| Figura 4. Clasificación de arcillas y zeolitas como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas..... | 25 |
| Figura 5. Estructura ideal de arcillas tipo 1:1 caolinita (a) y tipo 2:1 esmectita (b) | 27 |
| Figura 6. Estructura de la zeolita | 29 |
| Figura 7. Efecto de la concentración de metales pesados en el crecimiento biológico | 33 |
| Figura 8. Mecanismos de transporte de metales pesados a través de diferentes componentes ambientales | 34 |
| Figura 9. Isoterma de adsorción | 39 |
| Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción | 40 |
| Figura 11. Efecto del valor del parámetro K_L en la cantidad de soluto adsorbido..... | 43 |
| Figura 12. Efecto del valor del parámetro n en la cantidad de soluto adsorbido..... | 44 |
| Figura 13. Curvas del modelo D-R en función de la energía libre | 46 |
| Figura 14. Ejemplo de etapas de adsorción en el modelo de difusión intraparticular | 50 |
| Figura 15. Secuencia metodológica del estudio | 52 |
| Figura 16. Esquema de funcionamiento de la columna de adsorción..... | 55 |
| Figura 17. Flujograma de elaboración de pelets adsorbentes..... | 59 |
| Figura 18. Pelets luego de calcinación en mufla listos para el uso..... | 59 |
| Figura 19. Diseño central compuesto para dos factores | 64 |
| Figura 20. Concentraciones iniciales y finales de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) para cada uno de los 16 ensayos (E1-E16) | 74 |
| Figura 21. Eficiencia de adsorción de plomo, cobre y cadmio de adsorbentes con tratamiento y sin tratamiento químico | 75 |
| Figura 22. Relación entre el pH y resultados no esperados | 82 |
| Figura 23. Espectro FTIR del ensayo con tratamiento químico (EPQ, arriba) y sin tratamiento (EP, abajo) | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 24. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la dosis de adsorbente (g/L) y el pH..... | 92 |
| Figura 25. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la concentración inicial de metales pesados en solución en mg/L y el tiempo en minutos | 93 |
| Figura 26. Relación entre concentración en equilibrio y equilibrio de adsorción para plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) | 102 |
| Figura 27. Regresión lineal de isothermas del modelo Freundlich (a), Temkin (b) y D-R (c)..... | 105 |
| Figura 28. Curvas de equilibrio de adsorción con regresión no lineal para plomo (a), cobre (b) y cadmio (c)..... | 109 |
| Figura 29. Cinética de la eficiencia de adsorción de metales estudiados | 113 |
| Figura 30. Regresión lineal de modelos cinéticos de pseudo primer orden (a), pseudo segundo orden (b) y Elovich (c)..... | 115 |
| Figura 31. Curvas de regresión lineal de modelos cinéticos de pseudo primer orden (PPO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) | 119 |
| Figura 32. Modelo de difusión intraparticular | 122 |
| Figura 33. Posibles mecanismos de adsorción del sistema: intercambio iónico entre grupos funcionales (a) y cationes del adsorbente (b) y carga superficial (c) | 127 |

Glosario

Adsorbato: Sustancias en solución a ser retenidas en una superficie adsorbente

Adsorbente: Material sólido que retiene determinados compuestos en su superficie

Adsorción: Proceso en el que un sólido retiene en su superficie adsorbatos en solución

Capacidad de adsorción: Miligramos de adsorbato que un adsorbente remueve por unidad de peso en gramos

Capacidad de adsorción en equilibrio: Estado donde la concentración de adsorbato en solución es mínima y la cantidad de adsorbato en el adsorbente es máxima

Eficiencia de adsorción: Porcentaje de remoción de adsorbatos en la solución tratada

Fisorción: Adsorción producto de fuerzas de atracción como las de Van der Waals

Interfase: Espacio límite entre el adsorbente y la solución donde se ubican las moléculas adsorbidas

Isoterma de adsorción: Relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida y la concentración en equilibrio

Quimisorción: Adsorción que involucra enlaces y reacciones químicas

Sitios activos: Lugares de adsorción en el adsorbente donde se adhieren las moléculas de adsorbatos.

Superficie de respuesta: Conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas para evaluar el efecto de varias variables en una variable de interés

Acrónimos y abreviaturas

A, B, C, D: Representan los cuatro factores de adsorción; tiempo en minutos (A), dosis de adsorbente en g/L (B), pH (C) y concentración inicial de metales pesados en mg/L (D)

ABS: Suma de los errores absolutos

ANOVA: Análisis de varianza

ARE: Error medio relativo

A_T : Parámetro de la isoterma Temkin

β : Parámetro de la isoterma Dubinin-Radushkevich

Be: Bentonita

B_T : Parámetro de la isoterma Temkin

C: Intercepto del modelo de difusión intraparticular

Ca: Caolín

C_e : Concentración de adsorbato en equilibrio en mg/L

C_o : Concentración inicial de adsorbato en mg/L

C_i : Concentración de adsorbato a un tiempo t en mg/L

D-R: Dubinin-Radushkevich

E: Parámetro de la isoterma Dubinin-Radushkevich

ECA: Estándar de calidad ambiental

F: Estadístico F de la prueba F de Fisher

FTIR: Espectroscopia transformada de Fourier

H₂O₂: Peróxido de hidrógeno

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

k_1 : Parámetro del modelo de Pseudo primer orden

k_2 : Parámetro del modelo de Pseudo segundo orden

k_e : Parámetro del modelo de Elovich

K_F : Parámetro de la isoterma Freundlich

k_i : Parámetro del modelo de Difusión intraparticular

K_L : Parámetro de la isoterma Langmuir

LABICER: Laboratorio de Investigación y Certificaciones dependiente de la Facultad de Ciencias de la UNI

LMP: Límite máximo permisible

meq: Miliequivalentes

MINAM: Ministerio del Ambiente del Perú

M: Masa de adsorbente

M_P : Masa de adsorbente piloto

n: Parámetro de la isoterma Freundlich

NaCl: Cloruro de sodio

OMS: Organización mundial de la salud

p: probabilidad

pH: Potencial de hidrógeno

Q: Capacidad de adsorción en mg/g

Q_D : Caudal total diario a tratar

Q_e : Capacidad de adsorción en condición de equilibrio en mg/g

Q_{max} : Capacidad máxima de adsorción en mg/g

Q_t : Capacidad de adsorción para un tiempo t en mg/g

R_L : Parámetro de la isoterma Langmuir

R^2 : Coeficiente de determinación

SSE: Suma de los cuadrado del error residual

T: Tiempo

T_R : Tiempo de ruptura

T_{RP} : Tiempo de ruptura piloto

UE: Unión Europea

UNI: Universidad Nacional de Ingeniería del Perú

US EPA: Agencia de protección ambiental de Estados Unidos (*United States Environment protection agency*)

VL: Volumen de lecho

VL_P : Volumen del lecho piloto

V_M : Volumen tratado por unidad de masa adsorbente

V_R : Volumen de ruptura

V_{RP} : Volumen de ruptura piloto

X^2 : Chi cuadrado

Ze: Zeolita

%Rem: Porcentaje de remoción, eficiencia de adsorción

ϵ^2 : Parámetro de la isoterma Dubinin-Radushkevich

Resumen

Se analizó la capacidad de remoción de metales pesados empleando pelets adsorbentes hechos con bentonita, caolín y zeolita natural. En una columna de adsorción se compararon pelets con diferentes proporciones de arcillas y zeolitas y tratamiento químico. El adsorbente de mayor eficiencia de remoción fue al que no se le realizó tratamiento químico y fue elaborado con una proporción de 67% zeolita, 29% de bentonita y 4% de caolín. Contrario a lo esperado el tratamiento con ácido redujo la capacidad de adsorción de los adsorbentes, esto debido a la agresividad del tratamiento que colapsó la estructura interna del material. Usando el adsorbente de mayor eficiencia de remoción se aplicó el análisis de superficie de respuesta y un diseño central compuesto rotatorio para definir las condiciones óptimas de operación; tiempo de circulación, dosis de adsorbente, pH de la solución inicial y concentración inicial de metales pesados en solución. Para el plomo éstos fueron de 150 minutos, 25 g/l, pH de 4.3 y 4 mg de Pb/L; para el cobre 150 minutos, 25 g/l, pH 4.3 y 7 mg de Cu/l; y para el cadmio 240 minutos, 25 g/l, pH de 4.3 y de 2 mg de Cd/L. Se probó el ajuste de los datos de equilibrio de adsorción a las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. La linearización tipo I de la isoterma de Langmuir fue la de mejor ajuste para los tres metales con capacidades máximas de adsorción para plomo, cobre y cadmio de 7.27 mg/g, 1.45 mg/g y 0.28 mg/g respectivamente. En la cinética de adsorción el sistema se estabilizó a partir del minuto 300 y los datos de plomo y cobre se ajustaron mejor al modelo de Pseudo segundo orden y al de Pseudo primer orden para el cadmio. Respecto al paso controlante de la adsorción para el cobre y plomo la etapa controlante es la difusión en película y en el caso del cadmio la difusión intraparticular. Los principales mecanismos de adsorción son el intercambio catiónico y procesos físicos como fuerzas de Van der Waals. La comparación de los resultados obtenidos con otros adsorbentes demuestra la necesidad de realizar un tratamiento químico más efectivo y un análisis más a fondo de los efectos del tratamiento para que la capacidad máxima de adsorción sea competitiva frente a otros materiales.

Abstract

The use of adsorbent pellets of natural bentonite, kaolin and zeolite is analyzed in this work to study the removal capacity of heavy metals from wastewaters. Adsorbent pellets made with different aluminosilicates and zeolite proportions, and treatments were compared in an adsorption column system. The adsorbent with the highest removal efficiency had a proportion of 67% zeolite, 29% bentonite and 4% kaolin and no chemical treatment. Contrary to the expected acid activation reduced the adsorption capacity of the adsorbents due to the aggressiveness of the process that collapsed the internal structure. Using the adsorbent with the highest adsorption efficiency the surface response analysis with a central composite rotatable design was applied to define optimal operating conditions. The four factors evaluated were contact time, adsorbent dose, pH value and heavy metals initial concentration; for lead, copper and cadmium these values are; 150, 150 and 240 min; 25, 25, 25 g/mL; 4.3, 4.3, 4.3; and 4, 7, and 2 mg/L respectively. Equilibrium adsorption was analyzed with the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models. Type I linearization of the Langmuir isotherm had the better fit for lead, copper and cadmium predicting maximum adsorption capacities of 7.27 mg/g, 1.45 mg/g and 0.28 mg/g respectively. The kinetics showed that after 300 minutes removal efficiency begins to stabilize for all three metals. Lead and copper data fitted better with the Pseudo second order model and cadmium with the Pseudo first order model. The rate limiting step of the adsorption for lead and copper is the film diffusion and for cadmium the intraparticle diffusion. Main adsorption mechanisms are cation exchange and physical processes such as Van der Waals forces. The comparison between the obtained results and other researches highlights the need to improve the pellets adsorption capacity. The latter could be done optimizing acid activation conditions and a thorough analysis of both thermal and chemical treatment effects.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por metales pesados es un problema en muchos lugares del mundo. Desde la década de los 90 la polución del agua se ha incrementado en la mayoría de los ríos de África, Asia y América Latina debido al aumento de aguas residuales asociado a una creciente actividad económica, la expansión de la agricultura y el vertimiento de aguas residuales sin tratamiento (PNUMA, 2016).

Los metales pesados son compuestos inorgánicos prioritarios por sus efectos negativos en la salud y en los ecosistemas. Estos elementos representan un problema de contaminación ambiental debido las características de toxicidad que poseen (Abuduwaili et al., 2015): difusión, persistencia, efectos a bajas concentraciones, bioacumulación y biomagnificación (Kurniawan et al., 2014). Tienen una gran capacidad de diseminación que los hace ubicuos; y son tóxicos en bajas concentraciones (Nazir et al., 2015) con un límite muy bajo a partir del cual causan efectos adversos. Una vez dentro de un organismo se acumulan y magnifican conforme ascienden en la cadena trófica; un ejemplo claro sucede en los ecosistemas acuáticos donde los metales se transportan desde los sedimentos por el bentos, fitoplancton, peces hasta invertebrados teniendo una concentración mucho mayor en el último organismo que en los primeros (Abdallah, 2013). Los iones metálicos se encuentran en mayor proporción en las aguas residuales industriales (i.e industria química y textil) y en la escorrentía proveniente de la agricultura (WWAP, 2017).

Informes de Naciones Unidas (WWAP, 2017) revelan la relación que existe entre el tratamiento de aguas residuales y el nivel de desarrollo. En Europa, el tratamiento abarca el 71% de los efluentes municipales e industriales generados, mientras que en los países de América Latina solo se trata el 20%. Se estima que en Oriente Medio y África del Norte un 51% de las aguas residuales municipales e industriales son tratadas.

Las fuentes de contaminación de metales pesados en aguas superficiales y subterráneas derivan de causas naturales, en menor medida, y en mayor proporción de actividades antropogénicas. La aplicación de los sistemas de gestión de calidad existentes permiten reducir la contaminación de los efluentes de actividades industriales a contenidos aceptables por las legislaciones ambientales; sin embargo, gran parte del efecto nocivo de los metales pesados en el ambiente ocurre por prácticas inadecuadas que se realizan muchas veces en un marco de informalidad y/o ilegalidad. Como lo demuestran las cifras de Naciones Unidas esto ocurre muy a menudo en países en desarrollo de América Latina.

La escorrentía de la actividad agroindustrial es una de las fuentes principales de contaminación de aguas superficiales, debido a los compuestos inorgánicos de sus principales agroquímicos. Así mismo las aguas residuales municipales e industriales mal tratadas también contienen metales pesados. Entre las actividades ilegales que contribuyen a la contaminación por metales pesados están la disposición inadecuada de residuos peligrosos como pilas y baterías; la disposición de residuos sólidos en lugares sin control (botaderos) donde se filtran lixiviados con alta carga contaminante a la napa freática; las operaciones mineras abandonadas conocidas como pasivos ambientales y el vertimiento no autorizado de aguas residuales municipales e industriales. Todas estas son las principales rutas de ingreso de estos elementos inorgánicos en el ecosistema (Dar, 2017).

El plomo, cobre y cadmio, junto con el arsénico y zinc se encuentran entre los cinco metales con mayor presencia en aguas contaminadas; su presencia e impacto es mayor en ríos y quebradas, se estima que al año se descargan 44, 110 y 11 toneladas de plomo, cobre y cadmio respectivamente en estos cuerpos de agua (Dar, 2017). En el país el sector agrícola es el de mayor demanda de agua con 23,000 hm³/año, que representa un 46% de la demanda total nacional (Dar, 2017); este dato revela la importancia de la agroindustria en la liberación, especialmente de cobre y cadmio en el ambiente. A nivel nacional cerca del 25% de las cuencas hidrográficas evaluadas por la Autoridad Nacional del Agua (ANA, 2015) entre el 2009 y 2015 presentan contenidos de plomo, cobre y cadmio por

encima de los ECA permitidos en ecosistemas acuáticos, esto por supuesto incluye la cuenca del río Rímac (ANA, 2018).

Existen diversos tipos de tratamientos para remover metales pesados de aguas residuales según estos se realicen en una etapa primaria, secundaria o terciaria; al inicio de la captación la carga contaminante será mucho mayor que el afluente del tratamiento terciario. La precipitación química y la extracción por solventes son técnicas que se usan al inicio del tren de tratamiento; a pesar de la facilidad de operación y mantenimiento, generan gran cantidad de residuos peligrosos. La biorremediación, tratamiento secundario, se aplica como una técnica in situ de bajo costo de inversión; sin embargo la eficiencia del sistema esta sujeta a condiciones específicas pocas veces replicables, los tiempos extensos que se requieren para terminar el tratamiento se suman a las desventajas. Las tecnologías de membranas se aplican como tratamientos terciarios; la electrodiálisis y la ósmosis inversa generan efluentes muy puros pero implican mayor inversión en instalación y operación de equipos, y sobre todo en energía. El intercambio iónico representa también un proceso sofisticado de alto mantenimiento como muchas de las tecnologías de membrana. En comparación a todos estos sistemas la adsorción presenta muchas ventajas. Es un método, que se aplica como tratamiento terciario, sencillo y económico para remover una amplia gama de contaminantes en el tratamiento de aguas (Worch, 2012). Posee flexibilidad en el diseño, buena calidad de efluente tratado (eficiencia), y posibilidad de revertir el proceso y de regenerar el adsorbente que se emplee (Renu et al., 2016); todo esto representa muchas ventajas del proceso frente a otros tratamientos (Zhao et al., 2016). La adsorción es una tecnología muy versátil por la posibilidad de optimizar la capacidad de adsorción del adsorbente e incluir técnicas de tendencia que implican nanotecnología (i.e nanoadsorbentes, nanocomposites) a base de materiales económicos, naturales e incluso reusados.

Entre la gama posible de adsorbentes a emplear las arcillas y zeolitas son materiales económicos y eficientes; estas poseen una composición y estructura tal que les otorga elevada capacidad de intercambio catiónico. Dichas características las convierte en materia prima idónea para la adsorción de una gran variedad de contaminantes (Ismadji et al., 2015). Estos insumos cumplen

varias características que los colocan como una buena opción; capacidad de intercambio catiónico, bajo costo y alta disponibilidad, elevada área de superficie específica, selectividad, capacidad de regeneración, entre otros. Así mismo existen numerosos tratamientos físicos y químicos que pueden hacerse a estos materiales para aumentar la capacidad de adsorción, entre los más usados está la calcinación o modificaciones con ácido. La bentonita, el caolín y la zeolita son adsorbentes presentes de manera natural en el país cuya capacidad de adsorción ha sido comprobada en numerosos estudios; sin embargo, muy pocas pesquisas han empleado arcillas provenientes de canteras nacionales.

La continuidad en el uso y persistencia de los metales pesados en el ambiente seguirá aumentando la demanda de tratamientos para removerlos del agua. A pesar de las ventajas que ofrecen los sistemas de adsorción de metales pesados con arcillas y zeolitas no existen tecnologías disponibles en el mercado que empleen estos adsorbentes. Se requiere de una tecnología de adsorción con eficiencias de remoción comparables a otros sistemas y a menores costos asociados de operación y mantenimiento. En este contexto la presente investigación ofrece una tecnología de adsorción escalable, con posibilidad de operar a altas concentraciones iniciales de metales pesados; además de una metodología replicable para maximizar la capacidad de adsorción del material a emplear. Se analiza la eficiencia de adsorción de pellets de arcillas con tratamientos y proporciones diferentes de bentonita, caolín y zeolita; se compara el ajuste de datos a diferentes modelos de equilibrio y cinética de adsorción para entender los principales mecanismos que la gobiernan y, por último, se determinan las condiciones óptimas de operación del sistema. En el estudio se emplea como adsorbato una solución multimetálica preparada con reactivos químicos, la interacción e influencia de la competencia con otros compuestos orgánicos e inorgánicos comunes en aguas residuales no se evalúa. Así mismo todos los ensayos se desarrollan en condiciones normales de presión y temperatura; a pesar de que la eficiencia de adsorción tiende a aumentar con el calor este factor no se evalúa dado que encarece la operación del sistema.

El presente documento se divide en cuatro capítulos. En el capítulo I se presentan los antecedentes de estudios hechos con arcillas y zeolitas; y con adsorbentes a

base de aglomerados de materiales naturales en forma de pelets empleando bentonita, caolín o zeolita natural. Luego se describe la realidad problemática, justificación, objetivos, hipótesis, variables y marco metodológico de la investigación. En el capítulo II se desarrolla el marco teórico y conceptual explicando la adsorción dentro del universo de los tratamientos de aguas residuales; sistemas de adsorción y adsorbentes; toxicidad y transporte de metales pesados. Este capítulo termina describiendo los modelos de equilibrio de adsorción dos parámetros: Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R; y las ecuaciones cinéticas de Pseudo primer y segundo orden, de Elovich y de Difusión intraparticular. En el capítulo III se explica el desarrollo del trabajo de tesis junto con las técnicas usadas para el procesamiento de datos y análisis de resultados. El capítulo IV presenta los resultados y discusiones; inicia con la comparación de tratamientos y adsorbentes con diferentes proporciones de bentonita, caolín y zeolita, luego siguen los resultados de optimización de condiciones de operación con el análisis de superficie de respuesta. El capítulo IV continúa con el análisis del ajuste de datos a diferentes modelos de equilibrio y cinética de adsorción comparando el análisis de regresión lineal y no lineal, además de las implicancias de los valores hallados para los parámetros de cada modelo. Los resultados concluyen con el análisis de la competencia entre los iones metálicos en solución, los posibles mecanismos de adsorción y una comparación de los resultados obtenidos con otros tipos de adsorbentes naturales.

CAPÍTULO I

1.1 Antecedentes

Remoción de plomo, cobre y cadmio con bentonita, caolín y zeolita naturales

La adsorción de iones metálicos con minerales como arcillas y zeolitas es un tema de investigación que se ha mantenido en vigencia durante los últimos años. Entre los metales pesados más comunes y ubicuos en el ambiente están el plomo, cobre y cadmio razón por la cual siguen siendo objeto de análisis.

La mayor cantidad de estudios que emplean estos materiales como adsorbentes provienen de Asia Occidental. En Irán Sharifipour et al. (2015) emplearon zeolita natural para remoción de plomo, el material presentó una capacidad de adsorción máxima de 24.4 mg/g. En Jordania, también con zeolita natural, Al-Dwairi et al. (2015) tuvieron adsorciones para plomo y litio de 34.7 mg/ y 21.43 mg/g; con zeolita también original de Jordania, Al-Makhadmeh & Batiha (2016) analizaron la retención del cobre y fierro con resultados de 20.83 mg/g y 20.7 mg/g para cada metal. En Yemen Shaban & Abukhadra (2017) adsorbieron hasta 26.59 mg/g de cadmio con la zeolita estudiada. Así mismo en Europa del Este, en Eslovaquia (Melichová & L'uptáková, 2016) y Ucrania (Kyzioł-Komosińska et al., 2015) se obtuvieron valores de remoción con zeolita natural para plomo y cobre de 43.9 mg/g y 24 mg/g. Finalmente, en Tailandia, Sripiboon et al. (2016) analizaron la acumulación de plomo y cadmio en zeolita natural con resultados de 9.8 mg de plomo y 15.1 mg de cadmio acumulados por unidad de masa en gramos.

En el caso del caolín Al-Makhadmeh & Batiha (2016) analizaron la remoción de un mineral natural de Jordania en cobre y fierro con resultados de capacidad máxima de adsorción de 9.81 mg/g y 14.68 mg/g. La bentonita, al ser un material más común, ha sido empleada en estudios de otras regiones como África occidental y Sudamérica. En Nigeria, Alexander et al. (2018a) sustentaron resultados de remoción de 9.27 mg/g para plomo; y Abdulsalam et al. (2017) valores de 7.5 mg/g y 1.9 mg/g, para plomo y cadmio. En Brasil, Freitas et al. (2017) estudiaron la adsorción de cobre, la bentonita presentó un valor de 6.99 mg/g de capacidad máxima. En Irán (Sadeghalvad et al., 2016) y Arabia Saudita

(Mu'azu et al., 2018) se analizó la retención, también de cobre, de la bentonita natural con capacidades máximas de 55.71 mg/g y 8.66 mg/g en cada caso. Finalmente, en Eslovaquia, Melichová & L'uptáková (2016), obtuvieron valores máximos de adsorción de 48.1 mg/g para plomo.

Adsorción de bentonita, caolín y zeolita naturales activadas con ácido

La elevada capacidad de intercambio catiónico de estos materiales tiene origen en la composición de la estructura interna que posee una carga negativa y gran cantidad de cationes intercambiables. Modificando la estructura y aumentando la superficie específica del material se pueden lograr mejores eficiencias, las modificaciones químicas han sido muy estudiadas con este objetivo. Uno de los tratamientos más usados es el lavado con ácido; este ha sido empleado con arcilla común (Al-Jlil, 2017), bentonita (Pawar et al, 2016), caolín (Drweesh et al., 2016) y zeolita natural (Ismael et al., 2011). Al-Jlil (2017) reporta un incremento mayor a 3 veces en la adsorción con arcilla activada, Pawar et al. (2016) analizaron la superficie específica encontrando que esta aumentaba en más de 3 veces en la bentonita modificada. Para el caolín activado Drweesh et al. (2016) reportaron un incremento de 1.4 veces en la remoción respecto al caolín natural. Es así que la capacidad de adsorción de una arcilla o zeolita sin modificar puede dar idea del potencial del adsorbente luego de alguna modificación química.

Adsorción con pelets u otros aglomerados de bentonita, caolín y zeolita naturales

La mayor parte de estudios emplean, a nivel experimental, sistemas batch donde el adsorbente particulado entra en contacto con la solución a tratar mediante agitación. Sin embargo, en la práctica el adsorbente se usa empacado y debe de contar con la resistencia mecánica suficiente para evitar pasar a la solución tratada; esto se logra formando aglomerados del adsorbente natural. Una forma para aglomerar materiales es la peletización que consiste en la unión de partículas mediante la extrusión en húmedo seguido de un tratamiento a elevadas temperaturas. Algunos estudios se han hecho en el tema. Ciosek et al. (2014, 2016) investigaron en Canadá cómo optimizar el diseño de pelets esféricos, a base de zeolitas naturales, para la adsorción de fosfatos en aguas residuales; sus resultados les permiten predecir una remoción de 88% de fosfatos para 12 horas

de retención. En Uruguay Arroyo et al. (2016) prepararon pelets de bentonita para la remoción de cadmio y plomo, y en Colombia Miranda et al. (2015) fabricaron pelets de bentonita para la retención de níquel. Estos estudios demuestran la factibilidad y efectividad de las arcillas peletizadas. Un aspecto sin examinar en estas pesquisas han sido las condiciones de operación de adsorción.

Otra forma alternativa a los pelets son los anillos Raschig (piezas tubulares cuyo diámetro es aproximadamente igual a su longitud), Salem & Akbari (2011, 2012) fabricaron adsorbentes de zeolita natural y bentonita para la remoción de plomo empleando material originario de Irán; ellos obtuvieron eficiencias de remoción de 90% para concentraciones iniciales en solución de 1,000mg/L de plomo. Purnomo et al., (2017) fabricaron anillos Raschig de zeolita natural proveniente de Indonesia para la retención de fierro y cobalto con capacidades máximas de 59.9 mg/g y 57.8 mg/g.

Optimización de los factores del proceso de adsorción con el análisis de superficie de respuesta

En el diseño de un sistema de adsorción, además de conocer el equilibrio y cinética del material a emplear, es vital determinar los rangos óptimos de operación para poder aumentar la eficiencia. Una herramienta para ello es el análisis de superficie de respuesta que se emplea para conocer la influencia de diversas variables en el resultado de un proceso. En la metodología de superficie de respuesta el diseño central compuesto rotatorio permite estudiar el valor de las variables de operación para maximizar la eficiencia.

En cuanto a la aplicación de este diseño para la adsorción de metales pesados tenemos a Shaban & Abukhadra (2017) y Hosseini et al. (2016) que analizaron la remoción de cadmio y níquel en zeolita natural. En ambos estudios se estudiaron 4 factores de operación: tiempo de circulación, concentración inicial de metales, pH y dosis de adsorbente. Rahimi & Mahmoudi (2017) analizaron 3 factores: concentración inicial de metales, tiempo de circulación y temperatura empleando de adsorbente y adsorbato zeolita natural y plomo. En todos los casos se recomiendan rangos óptimos de operación diferentes entre sí. Esto demuestra la

especificidad del sistema según el tipo y concentración inicial de metales pesados, y características del adsorbente a emplear.

1.2 Realidad problemática

La descarga de aguas residuales sin tratar continúa siendo una práctica habitual, sobre todo en países en desarrollo que carecen de infraestructura, capacidades técnicas y financiamiento necesarios (WWAP, 2017). En el Perú existe una sobrecarga de aguas residuales en las plantas de tratamiento cuya infraestructura es insuficiente, esto origina que los efluentes tratados excedan los LMP y no se cumplan con los ECA (OEFA, 2014). Esta situación agrava la degradación ambiental de las aguas superficiales y subterráneas, generando condiciones de inseguridad en la población debido a la movilidad de los contaminantes que transporta. Esta contaminación representa también un costo tanto para empresas prestadoras de servicio como para la industria. Un cuerpo contaminado va a afectar directamente en el costo del tratamiento del agua; en el caso de empresas productoras de bebidas tratar una fuente contaminada con ósmosis inversa representa S/ 1.25 por m³, S/ 1.00 más por m³ respecto a un efluente que no requiere un tratamiento avanzado (Dar, 2017).

Los metales pesados están usualmente presentes entre los principales compuestos en aguas superficiales, subterráneas, lagunas y cabeceras de cuencas. Entre las tecnologías empleadas para la remoción de metales pesados existen las terciarias de alta eficiencia y elevados costos de operación; ejemplo son el intercambio iónico y las tecnologías de membrana. Frente a estos tratamientos la adsorción es una alternativa eficiente, de bajo costo y sencillez operativa. Las tecnologías de adsorción existentes se basan en el uso de adsorbentes en polvo, donde el agua tratada necesariamente requiere de filtros o decantaciones posteriores; los sistemas de adsorción en columna hacen que este último paso no sea necesario. Entre los adsorbentes más usados están los de carbón activado; la oferta con materiales no convencionales de bajo costo como arcillas y zeolitas es mucho menor. Las arcillas activadas han sido tradicionalmente usadas para remover color de efluentes y aceites.

La presencia de metales pesados en el agua es una realidad en muchos lugares que demandan tecnologías eficientes, de bajo costo y facilidad de operación. Por ello la importancia de tratamientos que cumplan con estas características, como la adsorción. Los beneficiarios de estas metodologías serían aquellos realizando investigación en adsorción así como empresarios.

Entre las tecnologías disponibles para remover metales pesados de aguas residuales existe poco uso de la adsorción con aluminosilicatos peletizados. Las investigaciones realizadas en adsorción empleando arcillas nacionales han aportado en el estudio de remoción de colorantes o fenoles en sistemas de adsorción batch pero no han empleado sistemas en columna fácilmente escalables; con altas concentraciones iniciales de metales pesados; diseños de superficie de respuesta para optimización; o análisis lineal y no lineal de modelos de equilibrio y cinética de adsorción. Por esta razón es importante enfatizar en todos estos aspectos al investigar la adsorción.

En este trabajo se aplica un sistema en columna utilizando arcillas peletizadas para la adsorción de metales pesados. Los adsorbentes empleados son bentonita, caolín y zeolita natural. Se analiza la adsorción y se aplica una metodología para maximizar la capacidad de remoción del material y definir las condiciones óptimas de operación en términos de tiempo de residencia, dosis de adsorbente, pH y concentración inicial de metales (con altos valores iniciales). Se evalúan diversos modelos de isothermas y modelos cinéticos con regresión lineal y no lineal, así como las condiciones de competencia entre los iones metálicos para un mayor entendimiento de los principales mecanismos de adsorción del sistema.

En este contexto la principal pregunta de investigación es: ¿qué tipos de adsorbentes naturales tienen una mejor eficiencia en la remoción de metales pesados en soluciones artificiales de plomo, cobre y cadmio? Las preguntas de investigación secundarias son: (i) ¿qué tipo de mezcla de arcillas y zeolita presenta una mejor eficiencia de remoción?; (ii) ¿la activación con ácido aumenta la capacidad de adsorción de las arcillas y zeolita?; (iii) ¿cuáles son las condiciones óptimas de operación adsorción? y; (iv) ¿cómo se describe el equilibrio y cinética de adsorción del proceso?

1.3 Justificación e importancia

1.3.1 Justificación

La contaminación de aguas residuales es un problema de varias décadas y, dada la capacidad de acumulación que tienen los metales pesados en el agua, es importante contar con sistemas de tratamiento de bajo costo y especificidad que remuevan estos contaminantes del agua.

La adsorción es un tratamiento terciario para la remoción de metales pesados de aguas residuales que representa ventajas en cuanto a sencillez de operación, costos de instalación y mantenimiento. Por esta razón es importante generar información sobre posibles sistemas de adsorción y adsorbentes que podrían ser utilizados o mejorados.

Las arcillas y zeolitas son adsorbentes de los que se conoce su potencial para remover diversos compuestos orgánicos e inorgánicos, además de metales pesados. Cuando se aplica un sistema de tratamiento de adsorción es importante que el adsorbente a emplear sea de bajo precio dado que este representa la mayor parte de los costos de operación. Los adsorbentes empleados en la presente investigación representan muchas ventajas. Estudios previos confirman la capacidad de regeneración de la bentonita como el caolín y la zeolita; esta es una característica deseable que reduce la cantidad de adsorbente necesario. En cuanto al costo su abundancia y ubicuidad hace que el precio se reduzca. De manera natural en Piura, Junín e Ica existen canteras de bentonita y de caolín en Cajamarca y La Libertad (INGEMMET, 2017); estos materiales son baratos y de fácil adquisición. En Arequipa, a pesar de reportarse grandes depósitos (INGEMMET, 2017), no se comercializa. Por esta razón la bentonita, el caolín y la zeolita natural fueron seleccionados como adsorbentes en la presente investigación.

De otro lado, en el tratamiento de aguas residuales no existe una oferta comercial de sistemas de adsorción con arcillas; por esta razón es importante realizar investigaciones que empleen estos tipos de materiales como adsorbentes.

1.3.2 Importancia

Este estudio aporta conocimiento sobre la adsorción de soluciones contaminadas con metales pesados usando arcillas y zeolitas naturales peletizadas. Se propone una metodología para estudiar la adsorción en un sistema en columna usando un material resistente mecánicamente como lo son los pelets. El conjunto de procedimientos que se desarrolla en este trabajo es valioso porque puede adaptarse para producir adsorbentes con mayor capacidad de adsorción y ajustarse las condiciones de operación para definir los rangos más eficientes de adsorción. Lo primero puede realizarse adecuando la composición y/o tratamientos de las materias primas a utilizarse; y lo segundo en base a resultados previos de investigaciones sobre este tema.

Este trabajo pone a disposición metodologías para el estudio de la adsorción. El procedimiento para modificar y preparar los pelets puede aplicarse con otros tipos de materiales. La peletización otorga mayor resistencia mecánica al adsorbente lo que los hace idóneos para ser empleados en columnas de adsorción. Por su parte el análisis de superficie de respuesta permite analizar la relación entre los principales factores de operación; el uso de esta técnica es muy útil para reducir la cantidad de experimentos necesarios. El análisis del ajuste de datos a diferentes modelos de equilibrio y cinética de adsorción es esencial en el diseño. Por esta razón se mide la correlación entre los puntos experimentales y modelos de ecuación empleando técnicas de análisis de regresión lineal y no lineal.

Dada la limitada oferta comercial de sistemas de adsorción con arcillas desde el punto de vista económico el desarrollo de esta metodología, torna rentable la remoción de metales pesados en aguas residuales por la sencillez y su bajo costo de operación además de contar con una alternativa tecnológica escalable.

1.4 Objetivos e hipótesis

1.4.1 Objetivos

El objetivo general de estudio es evaluar la eficiencia de adsorción de pelets de bentonita, caolín y zeolita en la remoción de metales pesados en soluciones artificiales multi metálicas de plomo, cobre y cadmio. Los objetivos específicos son:

- Comparar la capacidad de remoción de pelets hechos con distintas proporciones de bentonita, caolín y zeolita naturales.
- Comparar la eficiencia de adsorción de pelets hechos con adsorbentes activados con ácidos y hechos con adsorbentes sin tratamiento ácido.
- Calcular las condiciones óptimas de operación.
- Describir el equilibrio y cinética de adsorción.

1.4.2 Hipótesis

La hipótesis de estudio es que las arcillas peletizadas son una alternativa para la adsorción de plomo, cobre y cadmio en el tratamiento de aguas residuales. Las hipótesis específicas son:

- Los pelets fabricados con tres tipos de adsorbentes naturales tienen una mejor eficiencia de adsorción.
- Los pelets hechos a base de adsorbentes naturales activados con ácido tienen una mejor capacidad de remoción.
- Las condiciones óptimas de operación dependen del pH, tiempo de residencia, concentración inicial de metales pesados y dosis de adsorbente.
- La isoterma de Langmuir y la cinética de pseudo segundo orden describen mejor el equilibrio y cinética de adsorción.

1.5 Variables e indicadores

En la Tabla 1 se indican las variables junto con sus indicadores, valores finales, tipo e instrumento de medición en cada caso.

Tabla 1
Operacionalización de variables

| Variables | Indicadores | Valores finales | Tipo de variable | Instrumento |
|---|---|---------------------------------|-------------------------|--|
| DEPENDIENTE | | | | |
| Eficiencia de remoción de metales pesados | Eficiencia de adsorción | 0-100% | Numérica continua | Espectrómetro de masa de absorción atómica |
| INDEPENDIENTES | | | | |
| Tipo de arcillas | Mezclas de materiales | 0-100% de cada tipo de material | Numérica continua | Balanza |
| | Activación con ácido | Con o sin activación | Categórica nominal | Registro de tratamientos realizados |
| Metales pesados | Concentración de plomo, cobre y cadmio | 1-150 mg/L | Numérica continua | Espectrómetro de masa de absorción atómica |
| Tiempo de residencia | Tiempo de residencia del adsorbente en solución | 0-240 minutos | Numérica discreta | Cronómetro |
| pH | pH de la solución | 3-5 | Numérica continua | pH-metro |
| Concentración de adsorbente | Peso de adsorbente por volumen de solución | 5-125 g/L | Numérica continua | Balanza |

1.6 Marco metodológico

La investigación es del tipo experimental, se realizaron ensayos en laboratorio bajo condiciones controladas para estudiar el efecto de las variables independientes e intervinientes. El nivel de la investigación es aplicativo, se determinaron los parámetros óptimos de operación para que la tecnología pueda ser fácilmente escalable.

La población de estudio son las canteras de bentonita, caolín y zeolita de América. La muestra se obtuvo de canteras ubicadas en Perú para la bentonita y el caolín y en Estados Unidos en el caso de la zeolita. La unidad de análisis es la capacidad de adsorción de plomo, cobre y cadmio de la bentonita, caolín y zeolita.

Los medios de investigación son fuentes de referencias y experimentales. Referencias en base a la revisión de estudios anteriores en el tema para la elaboración del marco teórico, para seleccionar las metodologías a aplicar y para poder comparar los resultados obtenidos. Experimental por las pruebas bajo condiciones controladas en laboratorio. Para el desarrollo de la investigación se evaluaron artículos científicos y documentos teóricos disponibles en motores de búsqueda académicos y sitios webs de revistas indexadas. Se revisaron estudios desde el 2015 sobre adsorción de metales pesados en bentonita, caolín y zeolita. Se consultaron libros teóricos sobre adsorción, arcillas y zeolitas y análisis estadístico.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL

2.1 Marco conceptual

El uso del agua industrial produce efluentes que en muchos casos están contaminados con diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos. De especial interés por su toxicidad son los metales pesados. Para evitar que estos metales ingresen al ecosistema existen diversos tipos de tratamientos que tienen por objetivo remover los contaminantes del efluentes para poder descargarlo sin riesgo de polución.

La adsorción es uno de los tratamientos de aguas residuales que permite remover metales pesados del agua. La adsorción es esencialmente un proceso de separación donde el elemento de interés se adhiere en la superficie adsorbente. Entre la amplia gama de adsorbentes posibles están aquellos de origen natural; los aluminosilicatos que han sido estudiados como elementos de retención altamente efectivos.

Así, en este trabajo se estudia la remoción de metales pesados empleando la técnica de adsorción con adsorbentes a base de bentonita, caolín y zeolita. Todo ello para evitar la contaminación del agua por efluentes mal tratados provenientes de la actividad industrial.

2.2 Marco teórico

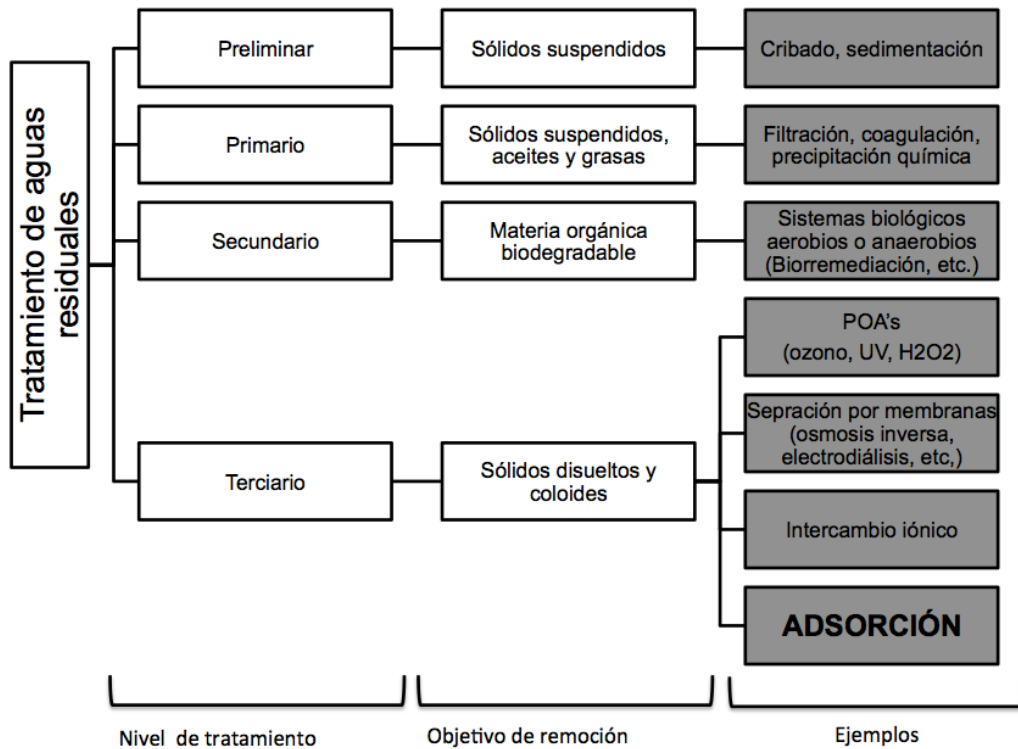
2.2.1 Tratamiento de aguas residuales y adsorción

Se entiende como agua residual todo aquello que se descarga en las tuberías e ingresa al sistema de alcantarillado; y en algunos casos, y con características muy variadas, a la planta de tratamiento de aguas residuales. Esto puede incluir escorrentía de lluvia, infiltraciones (de aguas subterráneas, derrames o fugas en tuberías), efluentes domésticos y efluentes industriales (Hopcroft, 2014). Estos últimos contienen además de; sólidos suspendidos, materia orgánica y patógenos; metales pesados, compuestos tóxicos y compuestos orgánicos. El objetivo del

tratamiento de aguas residuales es reducir la cantidad de sólidos, materia orgánica biodegradable, patógenos y compuestos tóxicos. Para ello se tiene como referencia los estándares de calidad ambiental y límites permisibles impuestos para cada país y sector (Riffat, 2013).

El agua residual puede ser tratada con alguno o la combinación de tratamientos físicos, químicos y/o biológicos. En el tratamiento físico se remueven los contaminantes empleando fuerzas físicas; por ejemplo, cribado, sedimentación o filtración. El tratamiento químico implica la adición de compuestos químicos que permitan, mediante reacciones químicas, la destrucción o conversión de contaminantes; por ejemplo, coagulación-floculación, desinfección o precipitación química. Finalmente, el tratamiento biológico se apoya en el uso de microorganismos para la reducción de contaminantes como en los lodos activados, biorreactores de membrana, filtros de goteo, entre otros (Riffat, 2013). De acuerdo a esta clasificación la adsorción se considera como un tratamiento físico-químico dado que ocurre tanto una fisisorción como una quimisorción.

Según el tipo de efluente a tratar se definirá el tren de tratamiento a seguir; sin embargo, de manera general, se pueden clasificar los tratamientos por el nivel y etapa donde se realiza y objetivos que persiguen. En el tratamiento preliminar se remueven, por medios físicos, materiales grandes que puedan estorbar en el sistema. En el tratamiento primario se remueven sólidos suspendidos sedimentables y no sedimentables. En el tratamiento secundario el objetivo es degradar la materia orgánica, sólidos suspendidos restantes y nutrientes como nitrógeno o fósforo. Finalmente en el tratamiento terciario se busca remover sólidos disueltos y coloides remanentes (Riffat, 2013). En la Figura 1 se esquematiza la ubicación de la adsorción dentro de los tipos de tratamientos de aguas residuales.



Fuente: Hopcroft, 2014

Figura 1. La adsorción dentro de los tratamiento de aguas residuales

Tratamientos de aguas residuales con metales pesados

Los métodos más comunes para remover metales de aguas residuales son la precipitación química o tratamientos electroquímicos, sin embargo estos son efectivos con altas concentraciones iniciales y no lo son en concentraciones bajas. Para aguas con poca concentración de metales la filtración de membranas y la adsorción son métodos recomendables; sin embargo el primero es una tecnología costosa cuando el caudal de tratamiento es grande lo que lo hace poco viable a escala industrial (Xu & McKay, 2017).

En comparación con otras operaciones unitarias la adsorción tiene varias ventajas. El requerimiento energético del sistema es bajo y la operación sencilla. Existe una amplia gama de adsorbentes que pueden ser usados e incluso sucesivamente regenerados; y se pueden seleccionar varios tipos para remover diferentes metales. Es esta característica lo que reduce ampliamente los costos del sistema. Así mismo, la adsorción provee una separación casi perfecta ya que permite remover o recuperar, según sea el caso, todo el adsorbato de la solución. En el

caso de usar un adsorbente en polvo, luego de la adsorción, será necesario una operación adicional como filtración, sedimentación o centrifugación para separar completamente el sólido del líquido (Xu & McKay, 2017).

En la práctica las concentraciones de metales pesados que se hallan en cursos natural de agua son muy bajas, menores a 1 mg/L. Entre los métodos que presentan buena eficiencia a bajas concentraciones la adsorción es preferible antes que la filtración por membranas o intercambio iónico por las ventajas ya señaladas (Vareda et al., 2019). Los métodos resumidos en la Tabla 2 han encontrado muchos problemas para la operación, sobre todo en países en vías de desarrollo donde los costos elevados, la generación de grandes cantidades de lodos, y equipos de instalación compleja hacen de estos sistemas de tratamiento insostenibles. Por esta razón la adsorción es una buena opción para remover metales pesados en efluentes contaminados (Kurniawan et al., 2014).

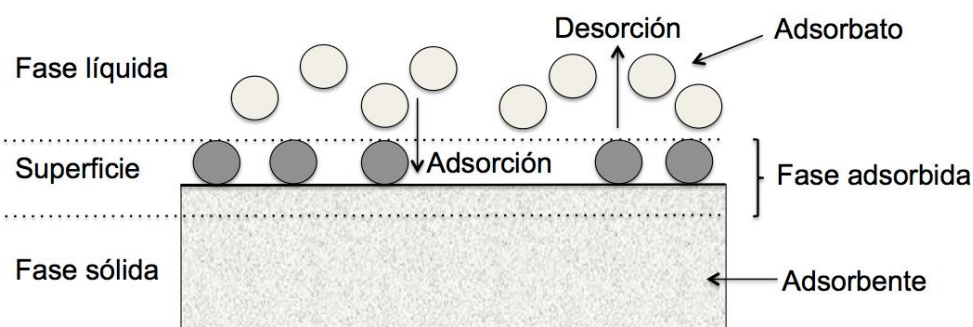
Adsorción

La adsorción es un proceso de separación donde compuestos contaminados presentes en una solución se concentran en la superficie de un sólido. Este sólido se conoce como adsorbente y la solución puede contener uno o más compuestos a ser adsorbidos que se conocen como adsorbatos. La superficie de adsorción es llamada también interfase sólido líquido. Una de las principales propiedades del sólido adsorbente deberá ser la preferencia por concentrar sustancias específicas de dicha solución, que puede ser líquida o gaseosa (Tien, 2019). De esta manera, como se observa en la Figura 2, al poner en contacto el fluido contaminado con la superficie adsorbente ocurre la adsorción.

Tabla 2
Comparación de tipos de tratamientos para la remoción de metales pesados

| Tratamiento | Ventajas | Desventajas | Concentración de trabajo |
|-------------------------|--|---|--------------------------|
| Precipitación química | Facilidad de adquisición de insumos y equipos; poca operación y mantenimiento; se logran bajas concentraciones | No es selectivo; se generan lodos peligrosos; uso de material corrosivo | >10mg/L |
| Electrodialisis | Poco consumo de insumo químicos, recuperación de metal puro | Poca eficiencia a bajas concentraciones y posibles obstrucciones a altas concentraciones; alto costo de electrodos y membranas intercambiadoras; elevado consumo energético | >10mg/L |
| Intercambio iónico | Eficiencia a bajas concentraciones | Costo elevado de equipo; sensible al pH del afluente; dificultad en la disposición de resinas agotadas | <100mg/L |
| Osmosis inversa | Eficiencia mayor al 99% incluyendo compuestos orgánicos | Alto costo de compra y mantenimiento de membranas; requiere presiones altas y precisión operativa, bajo flujo tratado | >10mg/L |
| Tratamiento biológico | Ecoamigable y sostenible; bajo costo de inversión | Los productos de la biodegradación podrían ser más tóxicos y persistentes que los compuestos iniciales; difícil de replicarse debido a la especificidad de condiciones | - |
| Extracción por solvente | Selectivo; recuperación continua del metal concentrado en solución | Alto costo de instalación; descarga de solventes tóxicos | >100mg/L |
| Fito-remediación | Tratamiento in situ | Muy lento; dificultad de regeneración de la planta luego del tratamiento | - |

Fuente: Kurniawan et al., 2014



Fuente: Worch, 2012

Figura 2. Términos básicos de adsorción

El principio básico de la adsorción, la concentración de determinados compuestos en una superficie sólida adsorbente; ocurre también en la cromatografía y el intercambio iónico. Al igual que en la mayor parte de los procesos de remoción, en la cromatografía se opera en lechos fijos; sin embargo, para ese caso el objetivo es separar mezclas líquidas mediante la alimentación discontinua de la solución a tratar. En el intercambio iónico, la fase sólida contiene grupos cargados que interactúan con los iones presentes en la solución líquida (Tien, 2019).

Fisorción y quimisorción

En la adsorción están presentes dos fuerzas que pueden dar lugar a una fisorción o quimisorción. En la fisorción están presentes los mismos mecanismos responsables de la condensación de vapores y modificaciones en el comportamiento ideal de los gases. La quimisorción se asemeja más a la formación de compuestos químicos. A continuación se listan los principales puntos que definen y diferencian cada proceso (Rouquerol et al., 2013):

- La fisorción es un fenómeno común con un bajo grado de especificidad.
- Las moléculas en quimisorción están enlazadas a partes reactivas de la superficie; en este caso la adsorción deberá ser necesariamente de una sola capa, salvo que el sistema se encuentre a presiones elevadas.
- Una molécula en fisorción conserva su identidad y en caso de regeneración retorna en solución con su forma original. En la quimisorción cuando una molécula reacciona o se enlaza cambia su forma y no se recompone luego de la regeneración.
- La energía requerida por la quimisorción es la misma, en magnitud, a la usada en una reacción química. La fisorción, a pesar de ser exotérmica, libera menos energía; sin embargo, aumenta considerablemente cuando la fisorción ocurre en poros muy estrechos.

Sistemas de adsorción

La separación que ocurre en la adsorción se logra poniendo en contacto la solución a tratar con un adsorbente, las técnicas más usadas en soluciones acuosas son el reactor batch y el sistema de lecho fijo (Figura 3).

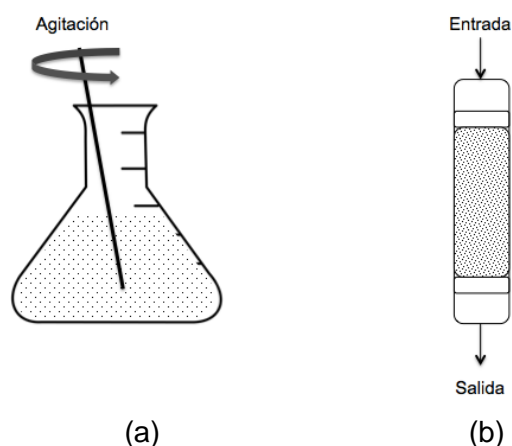


Figura 3. Tipos de sistemas de adsorción batch (a) y lecho fijo (b)

El reactor batch es probablemente uno de los sistemas más simples para poner en contacto una solución con un adsorbente. En él una cantidad fija de adsorbente se añade a un tanque que contiene la solución a tratar. El sistema se agita con unas paletas, este movimiento asegura que la solución se mantenga en contacto con el adsorbente y que este último se mantenga en suspensión. Este método no es recomendable para grandes volúmenes, de manera general, se usa para caracterizar nuevos adsorbentes.

En la adsorción en lecho fijo la solución pasa por una columna empacada con adsorbentes. Comúnmente se usa como tratamiento terciario para eliminar trazas de determinados compuestos en solución. La adsorción en lecho fijo es en sí misma un sistema batch, conforme la operación transcurre el adsorbente se va saturando y es necesario regenerarlo y parar para luego continuar el proceso. Sin embargo, empleando varias columnas y diseñando el sistema de adsorción y regeneración adecuadamente, se puede establecer una operación continua.

La adsorción puede realizarse también en lechos móviles. Esta técnica tiene mayor aplicación en la adsorción de gases (Tien, 2019).

Comparación entre el sistema batch y de lecho fijo

La mayor parte de estudios de adsorción trabajan con adsorbentes en polvo que se colocan en sistemas batch para tratar soluciones de un volumen menor a 500mL. Es menor la proporción de estudios a nivel de laboratorio que ensayan con sistemas de lecho fijo.

En un sistema batch, para que se logre el contacto necesario entre el adsorbente y la solución, el adsorbente debe mantenerse en suspensión y la concentración de la solución uniforme. Esto se logra aplicando una velocidad de agitación adecuada. Cuando se tiene un lecho fijo es importante controlar la presión para asegurar que la solución ingrese a un caudal constante al sistema (Tien, 2019). En el sistema de lecho fijo el tiempo de ruptura es un parámetro importante, representa el tiempo en el que se obtiene la concentración final mínima deseada en la solución tratada; usualmente es un valor menor o igual al 5% de la concentración inicial (Piccin et al., 2017).

Factores en la adsorción de metales pesados

En la remoción de metales pesados existen determinadas condiciones de operación que influyen en la eficiencia como: el pH, la concentración inicial de compuestos a adsorber, la existencia de otros elementos en solución, la temperatura, etc. Entre los mencionados el pH es un factor crucial que afecta la carga de la capa superficial de la arcilla y la capacidad de intercambio. El valor del pH influye en la solución química de los metales pesados (precipitación, hidrólisis, formación de complejos, reacciones redox, etc.). Entre cierto rango de pH, la remoción de metales pesados aumenta al subir el pH, luego sigue una reducción de la remoción a medida que este continúa elevándose (Ismadji et al., 2015).

Otros factores igualmente estudiados son la cinética de adsorción, es decir el tiempo que requiere el sistema para lograr una máxima eficiencia; la dosis de adsorbente y la concentración inicial de metales en solución. Todos estos parámetros, junto con el análisis de las isothermas, son necesarios para un diseño óptimo del proceso.

2.2.2 Adsorbentes

Las principales características para describir un adsorbente son las siguientes (Tien, 2019):

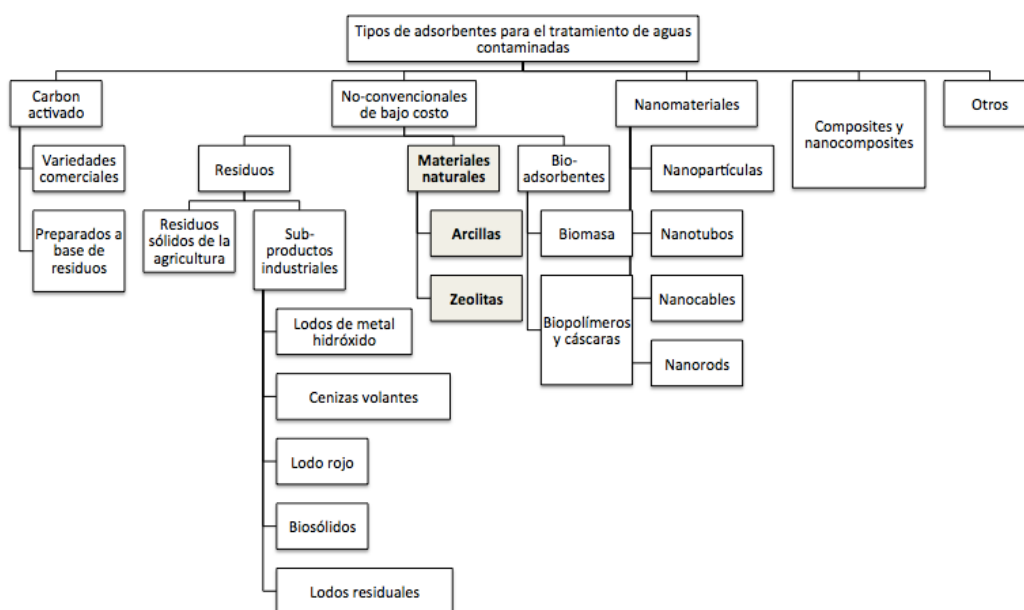
- Tamaño (d_p): Se basa en el análisis de resultados del tamizaje. Es una variable importante que influye en la tasa de adsorción de adsorbato.
- Densidad (ρ_p): Factor determinante para el diseño de la altura del lecho fijo. Una expresión relacionada a la densidad es ρ_b , que es igual a $\rho_p(1-\varepsilon)$, donde ε es la porosidad del lecho fijo.
- Porosidad (ε_p): Indicador de la estructura interna que representa la relación entre el espacio vacío de un adsorbente granulado o aglomerado. Una parte de la porosidad es el volumen específico de poros, V_{poros} (volumen de poros por unidad de masa adsorbida) que se representa en la Ecuación 1:

$$V_{poros} = (\varepsilon_p) / (\rho_p) \quad (1)$$

- Tamaño de poro y distribución del tamaño: La porosidad permite tener una descripción macroscópica de la estructura interna de sustancias porosas. Sin embargo, para la mayor parte de adsorbentes, este espacio vacío se compone de poros de diversos tamaños. A pesar de que el tamaño de poros de un adsorbente influye en la tasa de adsorción, no está clara la relación exacta que tienen estas dos variables.
- Superficie de área específica, superficie de área por unidad de masa adsorbente (S_g): Característica crítica para la capacidad de adsorción y, aunque en menor medida, de la tasa de adsorción de adsorbato.

Un buen adsorbente deberá de cumplir con las siguientes características: bajo, costo; disponibilidad; de fácil manejo; alta selectividad por el compuesto a remover; medidas de superficie específica y volumen de poros elevadas; estabilidad mecánica, química y térmica; baja solubilidad para reducir pérdidas durante la operación; de fácil regeneración y reuso y; una rápida cinética y, sobre todo, elevada capacidad de adsorción para reducir la cantidad de adsorbente a usar (Ranade & Bhandari 2014; Rodriguez, 2015).

Los tres tipos de adsorbentes para el tratamiento de aguas disponibles a nivel comercial son el carbón activado, las zeolitas y los polímeros sintéticos (Xu & McKay, 2017). En la Figura 4 se muestra una clasificación de los adsorbentes existentes donde las arcillas y zeolitas se ubican como materiales naturales no convencionales de bajo costo. Son varias las características que cumplen estos materiales como adsorbentes: precio; alta disponibilidad; son estables bajo diferentes condiciones químicas, térmicas y químicas; tienen una gran área de superficie específica; alta capacidad de intercambio catiónico y por ende de adsorción; poca permeabilidad; una buena capacidad de hinchamiento; selectividad química a adsorbatos y capacidad de regeneración (Kurniawan et al., 2014; Novikova & Belchinskaya, 2016).



Fuente: Singh et al., 2018

Figura 4. Clasificación de arcillas y zeolitas como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas

Arcillas y zeolitas naturales

Los materiales arcillosos se pueden encontrar en gran cantidad en diversas partes del planeta; esto porque se producen por la meteorización de rocas y se encuentran ampliamente distribuidos. La composición química y propiedades físicas varía de un lugar a otro, y depende del origen geológico del material y la presencia de impurezas orgánicas e inorgánicas (Rouquerol et al., 2013).

Las propiedades adsorbentes de las arcillas han sido conocidas desde el tiempo de los egipcios donde las aplicaciones incluían la desalinización de agua y clarificación de grasas (Rouquerol et al., 2013). Estas tienen una capacidad catalítica particular para neutralizar compuestos químicos que puedan ser contaminantes. Por ello es frecuente su uso en técnicas de remediación y protección ambiental como barreras para el almacenamiento y disposición final de residuos peligrosos; en este papel la capacidad de adsorción que poseen cumple un rol sustancial (Ismadji et al., 2015).

Los aluminosilicatos es la familia que agrupa a las arcillas. En su estructura, a escala coloidal, poseen capas de silicatos hidratados (Rouquerol et al., 2013) y láminas de tetraedros de SiO_4 que conforman polímeros enlazados con láminas octaédricas (compuestas de $[\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}][\text{O}, \text{OH}]_6$) (Ismadji et al., 2015). La clasificación de Grim (1953) considera cuatro clases dentro de las arcillas cristalinas: de dos, de tres capas, mezclado y estructura de cadena. La descripción de la composición y ejemplos de grupos de estas características se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3
Clasificación de arcillas cristalinas según Grim

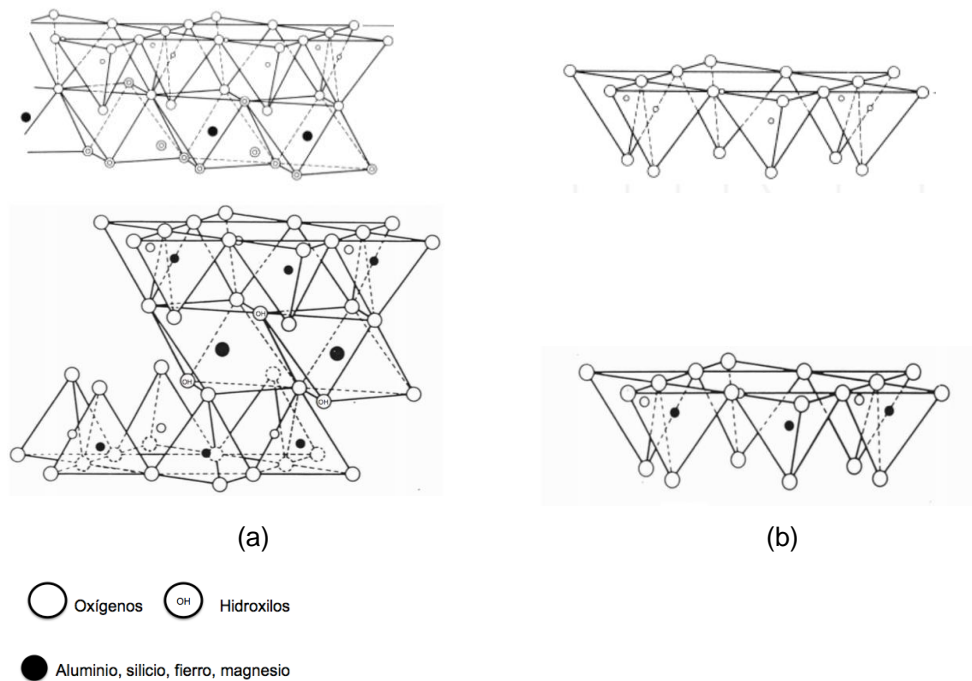
| Tipo | Composición | Grupos |
|----------------------|---|---|
| Dos capas | Una capa de octaedros de aluminio y una capa de tetraedros de silicio (1:1) | Caolinita, haloisita |
| Tres capas | Dos capas externas de tetraedros de silicio y al centro una capa trioctaédrica o dioctaédrica (2:1) | Esmectita, montmorolionita, vermiculita, illita |
| Mezcla de capas | Sin orden de capas identificado | Clorita |
| Estructura de cadena | Cadenas de tetraedros de sílice unidos por octaedros con átomos de Al y Mg | Sepiolita, palygorskita |

Fuente: Uddin, 2017

La caolinita es el mejor ejemplo de un arcilla 1:1 (ver Figura 5); conocida también como arcilla china, el caolín es una mezcla de diferentes materiales. Su principal compuesto es la caolinita; además de cuarzo, mica, feldespato, illita y montmorolionita. Este mineral se forma por la meteorización de las rocas (Adamis

et al., 2005). La composición perfecta de una unidad celular en una caolinita 1:1 sería $[Al_2(OH)_4(Si_2O_5)]_2$; sin embargo es usual que en estas arcillas la composición no sea uniforme debido a la sustitución de silicio por aluminio y otros átomos. En el caso que haya una carga negativa excesiva esta se compensa con cationes ubicados en la superficie exterior de cada unidad cristalina (Rouquerol et al., 2013).

La bentonita es una arcilla de tipo 2:1 (ver Figura 5) compuesta, principalmente, por montmorillonita, un mineral del grupo esmectita, feldespatos, cristobalita y micro granos de cuarzo (Adamis et al., 2005; Uddin, 2017). La bentonita proviene del crecimiento de cristales en aguas salinas y la desvitrificación in situ de ceniza volcánica como materia fuente (Adamis et al., 2005); así como de la meteorización de feldespatos y otros minerales (Pusch, 2015).



Fuente: Novikova & Belchinskaya, 2016

Figura 5. Estructura ideal de arcillas tipo 1:1 caolinita (a) y tipo 2:1 esmectita (b)

Una característica importante de las arcillas del tipo 2:1 es que las sustituciones isomorfas ocurren tanto en las capas tetraédricas como en las octaédricas. El reemplazo de silicio por aluminio ocurre en la capa tetraédrica junto con el cambio

de aluminio por magnesio, hierro, litio u otros átomos presentes en la capa octaédrica. Estas sustituciones generan una carga negativa que se neutraliza con la adsorción de cationes cargados positivamente, esta es probablemente la principal razón de la efectividad de este adsorbente en la remoción de metales pesados (ver capacidad de intercambio catiónico en la Tabla 4). La caolinita y la bentonita son los dos tipos de arcillas más importantes e investigados en operaciones de adsorción (Xu & McKay, 2017).

Tabla 4
Propiedades estructurales de algunos de los tipos de arcilla más conocidos

| Arcilla | Fórmula química | Tipo de capas | Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g) |
|-------------|--|---------------|--|
| Caolinita | $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 0 \text{ o } 4)$ | 1:1 | 3-15 |
| Illita | $M_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ | 2:1 | 10-40 |
| Esmectita | $M_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ | 2:1 | 70-120 |
| Vermiculita | $M_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{AlFe}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ | 2:1 | 100-150 |
| Clorita | $M_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ | 2:1:1 | 10-40 |

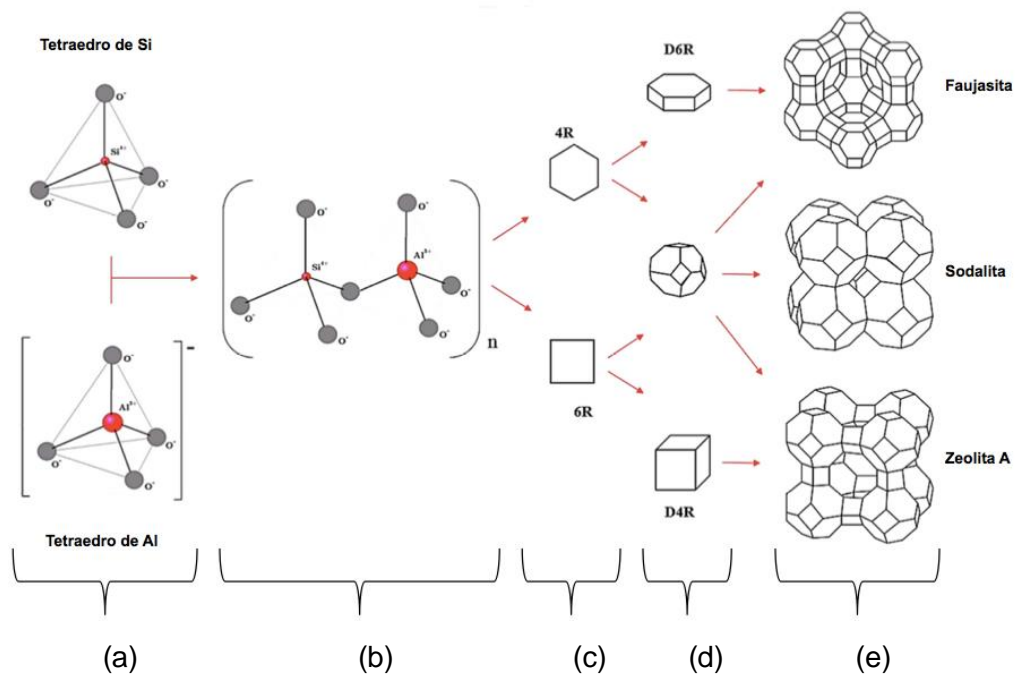
Fuente: Kurniawan et al., 2014

La zeolita al igual que las arcillas pertenece a la familia de los aluminosilicatos; sin embargo, una de las principales diferencias es que su estructura puede replicarse y producirse artificialmente. Las zeolitas han sido originadas por la diagénesis de grandes lechos de cenizas volcánicas, en aspecto son materiales semejantes a la piedra (Colella, 2007). La unidad básica estructural de las zeolitas es un tetraedro (TO_4) formado por un catión de silicio o aluminio y cuatro átomos de oxígeno; estos tetraedros enlazados entre sí forman la trama tridimensional característica de las zeolitas (ver Tabla 5 y Figura 6) (McCusker & Baerlocher, 2007). La estructura cristalina de las zeolitas asegura que la apertura de los poros sea uniforme en todo el material y pueda discriminar moléculas según su tamaño, por esta razón a las zeolitas se les conoce también como tamices moleculares (Payra & Dutta, 2003).

Tabla 5
Propiedades estructurales de algunos de los tipos de zeolita natural más conocidos

| Tipo de zeolita | Fórmula química | Cationes | CEC (meq/100 g) |
|-----------------|--|-----------|-----------------|
| Oefalcima | $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Na | 3.6-5.3 |
| Chabasita | $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Ca, Na | 2.5-4,7 |
| Clinoptilolita | $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Me}_{0.5}^{\text{II}})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}$ | Na, K, Ca | 2.0-2.6 |
| Erionita | $\text{K}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_8[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot \sim 30\text{H}_2\text{O}$ | K, Na, Ca | 2.7-3.4 |
| Faujasita | $(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{K})_x[\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | Ca, Na Mg | 3.0-3.4 |
| Ferrierita | $(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Mg, K, Na | 2.1-2.3 |
| Heulandita | $(\text{Me}_{0.5}^{\text{II}}, \text{Me}^{\text{I}})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot \sim 24\text{H}_2\text{O}$ | Ca, K, Na | 2.6-3.6 |
| Laumontita | $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Ca | 3.8-4.3 |
| Mordenita | $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ | Na, Ca, K | 2.0-2.4 |
| Phillipsita | $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5})_x[\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | K, Na, Ca | 2.9-5.6 |

Fuente: Colella, 2007



Fuente: Salehi & Anbia 2017

Los tetraedros de Si y Al (a) son la estructura básica de la zeolita, ambos se enlazan mediante átomos de oxígeno (b) formando anillos de "n" tetraedros (c) que constituyen hexaédros, octaédros (d) y poliedros (e). El diseño y composición de cada nivel estructural variará según el tipo y origen de la zeolita.

Figura 6. Estructura de la zeolita

Modificaciones a arcillas y zeolitas

La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas y zeolita radica en las reacciones que ocurren en la superficie de estos materiales, por esta razón se ha estudiado la modificación de arcillas y zeolitas para producir adsorbentes más eficientes. Existe una amplia gama de tratamientos que pueden realizarse a estos materiales para modificar las propiedades de adsorción, estos pueden clasificarse en: mecánicos, térmicos, químicos, físicos o combinaciones de ellos (Novikova & Belchinskaya, 2016).

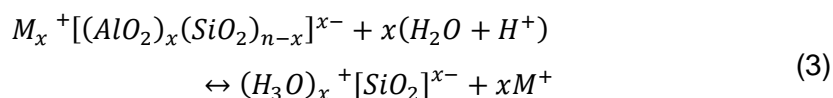
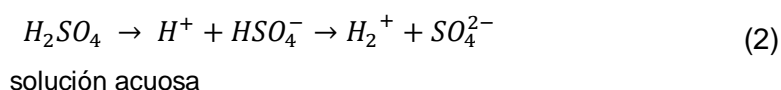
El tratamiento mecánico o mecano-químico se aplica moliendo las partículas del adsorbente para aumentar el área superficial y modificar la estructura interna del material (Novikova & Belchinskaya, 2016). Esta técnica ayuda a desorber gases y moléculas de agua atrapados en el material aumentando los sitios de adsorción. Sin embargo, temperaturas muy elevadas (cuyo valor exacto varía según el material) pueden dañar la estructura interna reduciendo la superficie de adsorción (Novikova & Belchinskaya, 2016). Es usual que la activación química se efectúe empleando la técnica de impregnación simple (Ismadji et al., 2015). Algunos de los compuestos ácidos usados en estudios de laboratorios son el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico; como sales el cloruro de magnesio o la sal de amoníaco y; como bases el dióxido de manganeso por ejemplo (Enamorado-Horrutiner et al., 2016). Una variante de estos tratamientos es el pilarado o grafting donde se modifica la arcilla para que tenga compuestos orgánicos e inorgánicos intercalados aumentando la estructura porosa del material (Kurniawan et al., 2014). El objetivo es reemplazar cationes intercambiables con H^+ , Al^{+3} y otros cationes. Estos iones pueden luego desprenderse de los sitios tetraédricos y octaédricos dejando a los grupos silicatos intactos (Xu & McKay, 2017).

Entre los tratamientos químicos más comunes hechos en las arcillas y zeolitas, en el ámbito industrial y de investigación es la activación con ácido. Esta consiste reaccionar los minerales con una solución generalmente de ácido clorhídrico o sulfúrico. El fin de esta técnica es lograr un adsorbente que esté disuelto parcialmente y que, respecto al material inicial, haya aumentado en la acidez superficial, superficie específica y cantidad de poros (Bergaya & Lagaly, 2013). El tratamiento ácido da como resultado una arcilla con partículas desagregadas,

menor cantidad de impurezas y con las capas externas diluidas (Ismadji et al., 2015).

La reacción química que ocurre durante la activación de un aluminosilicato con ácido sulfúrico se muestra en las Ecuaciones 2 y 3.

La capacidad de intercambio catiónico del material permitirá que primero ocurran las reacciones de intercambio y luego se sustituyan los cationes intercambiables; estos son generalmente elementos alcalinos enlazados en el material por protones productos de la disociación del ácido (Novikova & Belchinskaya, 2016).



fase mineral
mineral

forma hidrogena del

donde $M_x^+ = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$.

Selectividad

La selectividad es una propiedad importante de los adsorbentes y se refiere a la habilidad de un adsorbente de adsorber un compuesto preferentemente respecto a otro (Theodore et al., 2017).

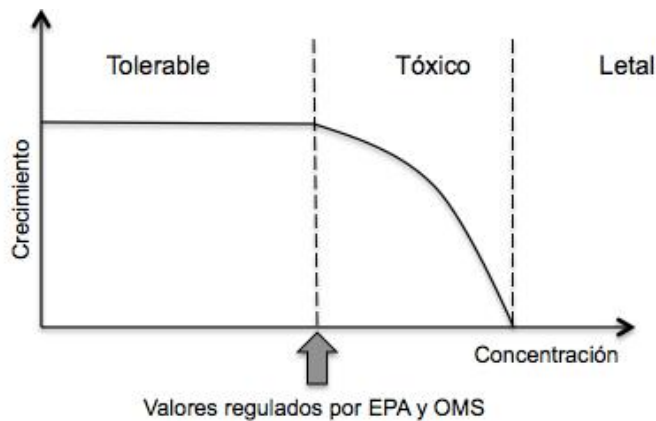
La selectividad se consigue mediante tres mecanismos: enlace selectivo en la superficie del adsorbente (en condición de equilibrio); tamizaje molecular según el tamaño y estructura porosa del material y; diferencias en la velocidad de difusión del líquido a la superficie (cinética). La mayor parte de adsorbentes dependen del primer mecanismo (Noble & Terry, 2004).

2.2.3 Metales pesados

Se conoce como metales pesados al grupo de metales y metaloides con una densidad atómica mayor a 5 gr/cm³ (cinco veces más que el agua) y peso molecular mayor a 40. La mayoría de metales pesados (i.e cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y zinc) se asocian con contaminación ambiental debido a su capacidad de diseminación y persistencia, sobre todo cuando están de forma soluble (Kurniawan et al., 2014); además son tóxicos en bajas concentraciones, no biodegradables y por ende persistentes en el ambiente y bioacumulativos (Abdallah, 2013).

Algunas de las características comunes a los metales es que tienen valencias 0, +1, +2, +3, y +6; existen en la naturaleza como óxidos, carbonatos o sulfatos metálicos; y pueden existir como especies solubles con diferentes ligandos (Chen, 2012).

Los metales pesados provienen de fuentes naturales y antropogénicas, entre las primeras tenemos la meteorización de minerales, erosión, actividad volcánica, incendios forestales, etc. (Dixit et al., 2015). Entre las fuentes antropogénicas están los efluentes generados en la agricultura (fertilizantes, fertilizantes fosfatados, pesticidas y efluentes), minería (relaves con residuos rocosos con trazas de arsénico, cobre, cadmio, plomo y mercurio), áreas urbanas (combustión de combustibles fósiles), sitios de disposición de residuos peligrosos, etc. (Kobielska et al., 2018). Dado que los metales pesados son elementos no esenciales una vez que superan cierto valor se observan los efectos adversos en el crecimiento biológico, esto se muestra en la Figura 7.

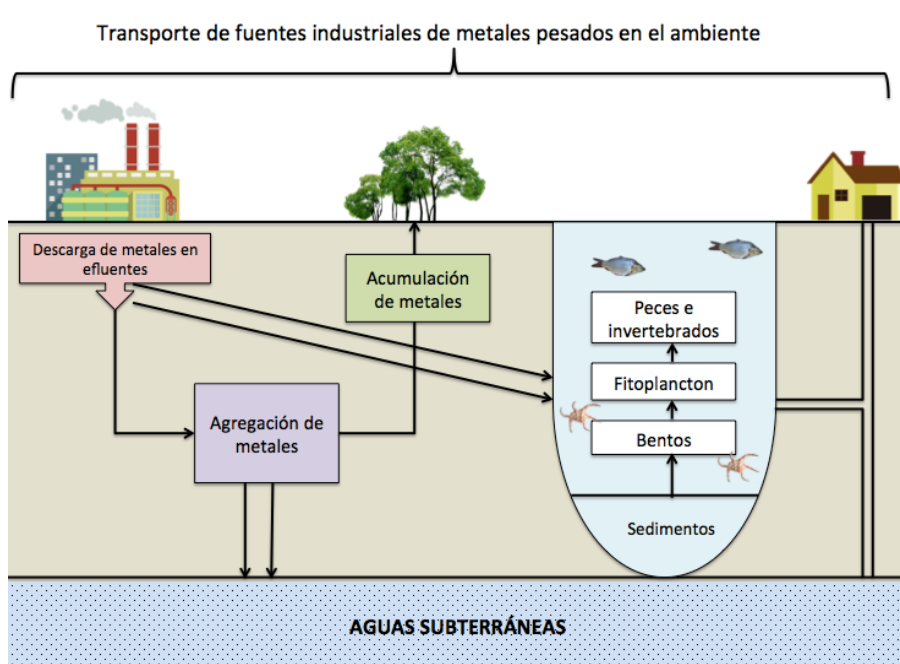


Fuente: Chen, 2012

Figura 7. Efecto de la concentración de metales pesados en el crecimiento biológico

Ciclo biogeoquímico de metales pesados

Los metales pesados pasan por muchos cambios durante el transporte en el ambiente (Figura 8); esto se conoce como especiación y ocurre debido a fenómenos de disolución, precipitación, sorción y formación de complejos (Islam et al., 2015). Los metales ingresan a los cuerpos de agua por tres rutas principales; erosión de material geológico, precipitaciones de emisiones atmosféricas y descarga de efluentes industriales (Hasan et al., 2016). Una vez en el agua los metales se disuelven (US EPA, 2016a), enlazan y/o acumulan con partículas suspendidas y/o sedimentables (El Azhari et al., 2017), como arcillas, lodos, materias orgánica y húmica, óxidos hidratados.



Fuente: Kobielska et al., 2018

Figura 8. Mecanismos de transporte de metales pesados a través de diferentes componentes ambientales

Estados de oxidación

El plomo existe en tres estados de oxidación: $Pb(0)$ el metal, $Pb(II)$ y $Pb(IV)$. La forma más común de plomo en el ambiente es $Pb(II)$. $Pb(IV)$ se forma solo bajo condiciones de oxidación extremas y no se encuentra en condiciones ambientales normales. El plomo metálico $Pb(0)$ existe de manera natural, aunque es muy raro (US ATSDR, 2007).

El cobre existe en cuatro estados de oxidación: $Cu(0)$, $Cu(I)$, $Cu(II)$ y $Cu(III)$. El ion cúprico $Cu(II)$ es la forma que generalmente se encuentra en el agua. El cobre elemental $Cu(0)$ es algo soluble en amonio disuelto y no se oxida en el agua. El cobre cuproso $Cu(I)$ solo se encuentra en el agua formando complejos óxidos, hidróxidos o ligandos. El cobre trivalente $Cu(III)$ no ocurre de manera natural. El ion cúprico reacciona con químicos orgánicos e inorgánicos en solución y en suspensión formando solutos de variada complejidad y precipitando con varios compuestos orgánicos e inorgánicos del ecosistema acuático (i.e carbonatos, fosfatos y materia orgánica) (US EPA 2016b).

En el caso del cadmio la forma más conocida es el Cd(II) (Wu et al., 2016) y tiene dos estados de oxidación. El estado metálico Cd(0) es insoluble y rara vez presente en el agua, mientras que varias sales del estado divalente (i.e CdCl₂ y CdSO₄) se encuentran completamente disueltas en el agua (US EPA, 2016a).

Toxicidad ambiental de metales pesados

La presencia de metales pesados en el agua tiene un gran impacto en los microorganismos y por ende en la cadena alimenticia del ecosistema (Nazir et al., 2015). Estudios realizados sobre contaminación en ambientes acuáticos y sedimentos reportan que el plomo se encuentra en mayor proporción respecto a otros metales; seguido, en ese orden, del cobre y el cadmio (Islam et al., 2015; Hasan et al., 2016). El cadmio, a pesar de encontrarse en menor cantidad, se considera como el factor de contaminación más importante entre los metales pesados (Zhang et al., 2017). La exposición de plantas a metales pesados ocasiona cambios en la fisiología, daños en la función celular y reducción en la tasa de fotosíntesis. En varias especies de plantas se han observado también cambios genéticos (Gautam et al., 2015).

Durante muchos años el plomo ha formado parte de nuestro entorno cotidiano, ya sea en las pinturas para pared, tuberías de agua, gasolina, vajilla, cosméticos, pilas, entre otros (US EPA, 2017). Los registros más antiguos respecto al uso y toxicidad de metales pesados corresponden al plomo (Chen, 2012). El cobre ha sido ampliamente usado desde tiempos prehistóricos; actualmente se encuentra en el puesto 14 entre los elementos más abundantes, suele formar óxidos, carbonatos y sulfuros con otros minerales. El cobre se usa en un amplio espectro de bactericidas, fungicidas, antimicrobiales, herbicidas, alguicidas y moluscocidas para fines comerciales o urbanos. En el 2002 se estimó que en Estados Unidos se aplicaron cerca de 48,000 toneladas de cobre como fungicida en la agricultura (US EPA, 2016b). El uso de fertilizantes fosfatados en la agricultura representa del 33 al 56% del cadmio liberado al ambiente por causas antropogénicas (US EPA, 2016a). El cadmio también es empleado en la manufactura de baterías de cadmio y níquel, plásticos y pigmentos. La disposición inadecuada de residuos y los fertilizantes fosfatados son las dos rutas de ingreso principales del cadmio al medio ambiente (Gautam et al., 2015).

El plomo, el cobre y el cadmio ocasionan serios problemas a la salud. Los primeros casos de intoxicación por plomo podrían remontarse a los tiempos romanos. Está demostrado que el plomo ocasiona serios daños en el sistema nervioso central y periférico, sistema reproductivos y sistema renal especialmente en niños (Chen, 2012). El cobre es un micronutriente necesario en pequeñas concentraciones por el cuerpo humano y animal; sin embargo, en altas dosis, tienen efectos adversos al riñón, estómago, causa vómitos, diarrea y debilidad (Gautam et al., 2015). El cadmio es uno de los elementos más tóxicos, aun en bajas concentraciones se han comprobado daños en la salud. La toxicidad por cadmio causa disfunciones renales y cáncer al pulmón, así como osteomalacia en humanos y animales. El consumo de cigarrillos es otra de las fuentes de exposición al cadmio en personas (Gautam et al., 2015). En la Tabla 6 se resumen los principales efectos de la exposición aguda y crónica de estos tres metales pesados.

Tabla 6
Efectos en la salud del plomo, cobre y cadmio

| Metal | Exposición aguda | Exposición crónica |
|--------------|--|--|
| Plomo* | Poco común | Carcinogénico, anemia, dolores abdominales y musculares, problemas renales y de presión alta |
| Cobre** | Neumonitis (vapores óxidos) | Perforación pulmonar, enfermedad de Wilson (degeneración del ganglio hepático y basal) |
| Cadmio** | Vómito azul, irritación/hemorragia gastrointestinal, hemólisis | Proteinuria, cáncer al pulmón, osteomalacia |

Fuentes: * Kim et al., 2015; **Atkovska et al., 2018

Los mecanismos de toxicidad de los metales pesados varía según el elemento. El plomo interrumpe la activación enzimática, inhibe la absorción de trazas de minerales, detiene la síntesis de proteínas estructurales enlazándose con proteínas de enlaces sulfhidrilos, y reduce la disponibilidad y niveles de reserva de antioxidantes sulfhidrilos. El daño que el plomo causa en los organismos vivos al liberar radicales libres involucra dos mecanismos independientes. El primero; la generación de especies de oxígeno reactivo como el O_2 , H_2O_2 e hidroperóxidos

orgánicos; y el segundo, la disminución de antioxidantes que previenen que los radicales libres dañen a las células (Wu et al., 2016). En bacterias, hongos y algas, el exceso de cobre origina la pérdida de la integridad de la membrana celular y la subsecuente pérdida de contenidos celulares (US EPA 2016b). El cadmio genera radicales libres reemplazando indirectamente el hierro y el cobre en membranas citoplasmáticas y proteicas. También interfiere con el transporte a través de la membrana celular y epitelial lo que eventualmente merma la función celular y la homeóstasis (Wu et al., 2016).

Estándares ambientales para plomo, cobre y cadmio

En el Perú la normativa ambiental relativa a la cantidad de contaminantes en el agua la define el MINAM mediante los ECA y LMP. Los primeros se refieren a la cantidad máxima, de determinado compuesto, que puede tolerar un medio acuático sin perder su calidad ambiental. Los segundos se aplican en las descargas de efluentes vertidos por algún sector industrial. En el Perú, el ECA agua (DS N° 004-2017-MINAM) para todas las categorías y subcategorías de los ECA (poblacional y recreacional; extracción, cultivo y otras actividades marino costeras y continentales; riego de vegetales y bebida de animales; conservación del ambiente acuático) se han establecido valores límite para plomo, cobre y cadmio. En el caso de los LMP el MINAM ha promulgado los límites de descarga de efluentes de actividades minero metalúrgicas (DS N° 010-2010-MINAM) donde se indican valores para plomo, cobre y cadmio; el subsector hidrocarburos también ha promulgado los límites de plomo y cadmio (DS N° 037-2008-PCM).

En la Tabla 7 se comparan el rango de los valores ambientales definidos, para los tres metales en estudio, por la OMS, en China, Estados Unidos y la UE.

2.1.1 Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción es la relación entre la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente y en la solución, cuando ambas están equilibrio y ambas tasas de desorción y adsorción son iguales. El equilibrio de adsorción de un sistema se describe con la isoterma de adsorción (Ismadji et al., 2015) y es un indicador de que el proceso ha terminado (Tien, 2019). La condición de equilibrio

implica que el adsorbato en solución no ocupará más sitios activos y el sistema se encuentra a su capacidad máxima.

Tabla 7
Valores límite de concentraciones de plomo, cobre y cadmio en ecosistemas acuáticos y efluentes industriales

| $\mu\text{g/l}$ | OMS | Perú | China | US EPA | UE | (a) |
|-----------------|-------|----------|-------------|--------------------------|----------|-----|
| Pb | 10 | 2.5-50 | 10 | 15 | 7.2 | |
| Cu | 2,000 | 50-2,000 | 1,000-1,300 | 1,300-2,000 | - | ECA |
| Cd | 3 | 0.25-50 | 5 | 0.72-33 | 0.08-1.5 | |
| Pb | - | 100-200 | 100-1,000 | Definidos para cada caso | | LMP |
| Cu | - | 400-500 | 500-2,000 | | | |
| Cd | - | 50-100 | 10-100 | | | |

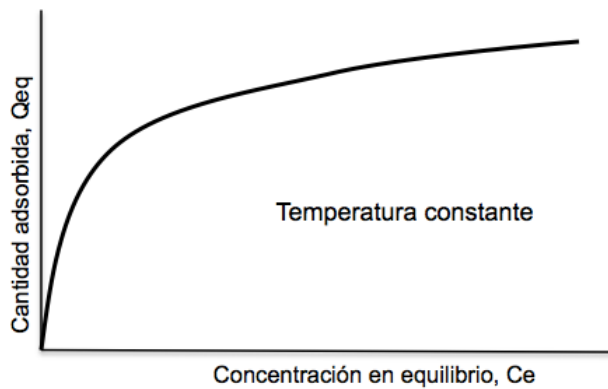
Nota. La lista de fuentes para cada columna es OMS: Guía para la calidad del agua potable (2006); Perú: DS N° 010-2010-Minam, DS N° 037-2008-PCM; China: Estándar de calidad de aguas superficiales (GB 3838-2002); y potable (GB 5749-2006); límites de descarga de efluentes tratados industriales y municipales (Gao et al., 2016; Zhao et al., 2018; Zhou et al., 2018); US EPA: Estándares de plomo y cobre para agua para consumo humano (*Lead and Copper Rule*), estándares de vida acuática para cadmio (*Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Cadmium*); UE: Directiva de plomo y cadmio (2008/105/CE) relativa a las normas de calidad ambiental del agua. La última columna (a) indica el equivalente al nivel máximo permitido en el ambiente (ECA) o al máximo aceptable en descargas industriales (LMP).

Los límites en los que puede operar un sistema de adsorción se establecen estudiando la correlación en condición de equilibrio, entre la solución y la fase adsorbida, y los datos del sistema adsorbente-adsorbato (Tien, 2019). La información sobre el equilibrio de adsorción es útil para caracterizar la remoción de contaminantes, seleccionar un adsorbente adecuado y diseñar sistemas batch, de flujo continuo o lechos fijos (Worch, 2012). El equilibrio en un determinado sistema dependerá de la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Las condiciones que lo definen son las propiedades del adsorbato, del adsorbente y de la solución acuosa, la temperatura, el pH y la presencia de iones competitivos (Worch, 2012).

Las variables que intervienen en el equilibrio de adsorción son la concentración de adsorbato, la cantidad de adsorbente y la temperatura. Para un sistema con un solo soluto, la relación de equilibrio se representaría matemáticamente en la Ecuación 4 (Ismadji et al., 2015):

$$Q_e = f(C_e, T) \quad (4)$$

Donde C_e es la concentración de adsorbato en equilibrio, Q_e es la cantidad retenida en equilibrio y T la temperatura. Estos datos se presentan usualmente en sistemas que operan a temperatura constantes, con ello la relación puede representarse como una isoterma, así se muestra en la Figura 9.

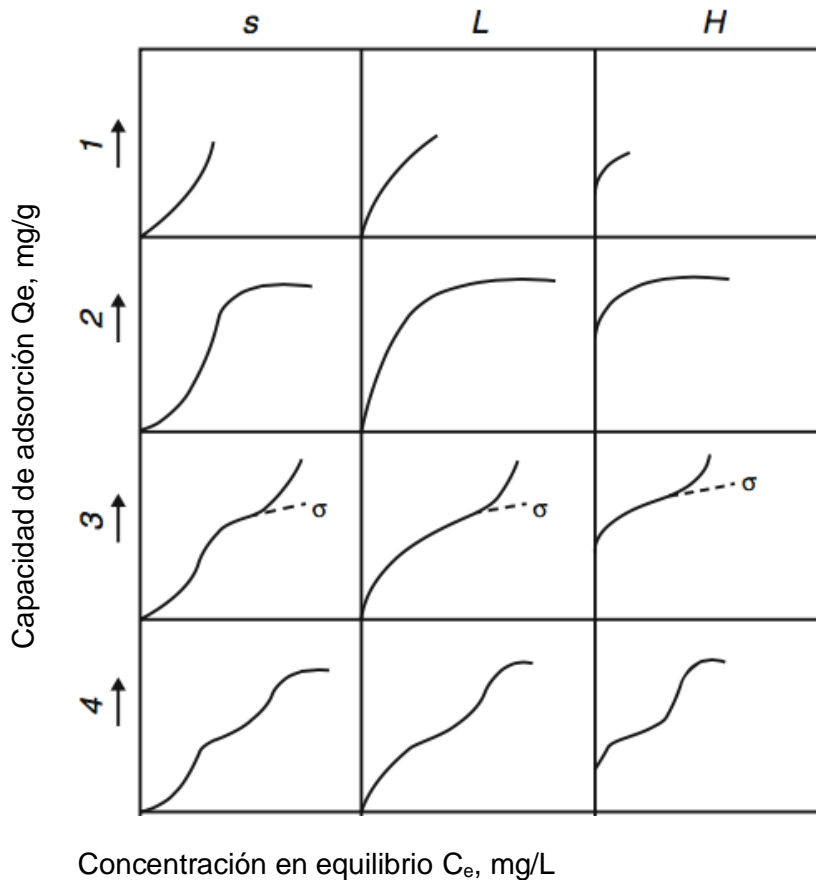


Fuente: Worch, 2012

Figura 9. Isotherma de adsorción

Clasificación de isothermas de equilibrio de adsorción

La forma de la isoterma de adsorción no solo es un reflejo de la afinidad molecular, también permite explicar el fenómeno de interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Piccin et al., 2017). Como se observa en la Figura 10 las principales clases son isothermas verticales, S; isothermas Langmuir, L; e isothermas de gran afinidad, H. A continuación se detallan las principales características de cada una (Piccin et al., 2017):



Fuente: Giles et al., 1960
 Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción

Isotermas S: Tiene una pendiente elevada al inicio seguida de una tendencia vertical. En este caso no ocurre lo esperado en un sistema de adsorción cuando al inicio hay más sitios disponibles que luego van ocupándose reduciéndose la posibilidad de una mayor remoción. En este caso las moléculas de adsorbato se orientan verticalmente cuando hay una elevada concentración, de esta manera hay cada vez más sitios disponibles.

Isotermas L: Los modelos tipo Langmuir son los más comunes en sistemas de adsorción sólido-líquido. La primera parte de la curva mantiene la premisa de que a mayor concentración de adsorbato aumenta, en un inicio, la capacidad de adsorción hasta cierto momento en que se saturan los sitios activos debido a una mayor competencia entre las moléculas de adsorbato. Esta curva es indicador de una adsorción débil enlazada por fuerzas como las de Van der Waals.

Isotermas H: Se diferencian de las isotermas L por el inicio de la curva; estas no inician en el origen, tienen valores iniciales de Q_e mayores a cero. En este caso el adsorbato son moléculas grandes como micelios o polímeros. Este tipo de isoterma es indicador de una quimisorción, usualmente irreversible.

Como se observa en el eje y de la Figura 10 las subclases son cuatro (Piccin et al., 2017):

Subclase 1: Indica que la capacidad de adsorción tiene un comportamiento totalmente vertical, posiblemente ocasionado por la precipitación superficial del adsorbato en la superficie del adsorbente. Para las clases L, H y C esto ocurre cuando los sitios de adsorción aún no están ocupados en su totalidad, o cuando las moléculas no están todas orientadas verticalmente. Corresponde al modelo de Freundlich para las clases L y H.

Subclase 2: Indica una saturación en la monocapa adsorbida que estabiliza la curva hacia el final, y que no existe interacción intermolecular del adsorbato. En este caso, luego de una primera saturación de la superficie de adsorción, se necesitará una gran cantidad de energía para lograr que la adsorción continúe en nuevo espacios. Por ello, el adsorbato tendrá mayor afinidad por la solución y menor afinidad por las moléculas ya adsorbidas. Para las clases L y H el modelo de Langmuir se ajusta mejor y el Q_e estable hacia el final de la curva representa la capacidad máxima de adsorción.

Subclase 3: La forma de la curva indica que el adsorbato en solución tiene cierta interacción intermolecular con el adsorbato adsorbido, por ello se infiere la formación de varias capas de adsorción.

Subclase 4: El comportamiento de esta curva puede reflejar diferentes escenarios; en una parte de la superficie de adsorción las moléculas se están reorientando y puede que no esté cubierta totalmente, se forman nuevas superficies en sólidos cristalinos generando nuevos sitios de adsorción o, hay partes expuestas que posibilitan la formación de dos capas.

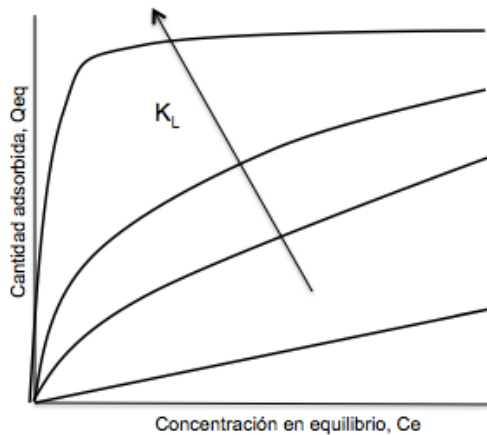
Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir (1918) (ver Ecuación 5) es la primera ecuación planteada para describir el fenómeno de adsorción y una de las isotermas más usadas para representar los datos en equilibrio. La simplicidad de esta isoterma se basa en cuatro supuestos: (i) la adsorción no puede ocurrir más allá de una monocapa, (ii) cada sitio activo alberga solo una molécula de adsorbato, (iii) todos los sitios son energéticamente equivalentes y la superficie es uniforme y, (iv) la capacidad de un adsorbato de ocupar un sitio de adsorción es independiente de la ocupación del sitio contiguo (Piccin et al., 2017). La ecuación de Langmuir considera la ley de Henry a una baja concentración y una capacidad límite de saturación a elevada concentración del soluto. Cuando el sistema está saturado todos los sitios activos están cubiertos por las moléculas del soluto o de los adsorbato, este fenómeno es conocido como adsorción en monocapa (Ismadji et al., 2015).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (5)$$

En la Ecuación 5 Q_e representa los miligramos de soluto que han sido adsorbidos en el adsorbente tras alcanzar el equilibrio de adsorción, Q_{max} es la capacidad máxima de remoción del adsorbente, y K_L y C_e son parámetros de afinidad y de concentración en equilibrio del soluto en la solución.

El parámetro K_L mide la fuerza de atracción de la molécula de adsorbato a la superficie. En teoría cuando el valor de K_L es elevado, la interacción entre la superficie del adsorbato y las moléculas del adsorbato se hace más fuerte, y la superficie del adsorbente se cubrirá con una mayor cantidad de moléculas de soluto (ver Figura 11) (Ismadji et al., 2015).



Fuente: Ismadji et al., 2015

Figura 11. Efecto del valor del parámetro K_L en la cantidad de soluto adsorbido

Adicionalmente el factor de separación R_L se calcula con la Ecuación 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad (6)$$

Este factor es indicador de la viabilidad y el mecanismo de remoción. Valores entre 0 y 1 indican una buena adsorción.

Isoterma de Freundlich

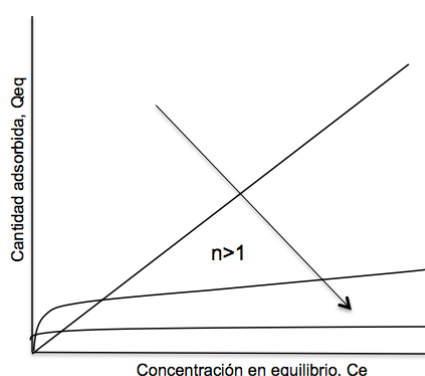
La isoterma de Freundlich (1906) es uno de los modelos más usados para representar la adsorción en líquidos. Esta igualdad es también una de las primeras ecuaciones empíricas usadas para describir el equilibrio de adsorción; a pesar de ello también puede ser derivada de una base teórica. El modelo considera los siguientes supuestos: la condición de una superficie heterogénea (sitios con la misma energía de activación agrupados en zonas definidas); no hay interacción entre estos grupos; y cada grupo sólo puede adsorber una molécula de adsorbato (Ismadji et al., 2015).

Al no considerar el comportamiento de la ley de Henry a una baja concentración el modelo de Freundlich es solo aplicable para un rango estrecho de concentraciones de soluto, además no tiene un límite finito cuando la concentración del soluto es elevada.

Al contrario de Langmuir, no se asumen sitios de adsorción homogéneos o un límite en el nivel de adsorción. Esta relación exponencial se expresa en la Ecuación 7:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

El parámetro K_F indica la capacidad de adsorción del adsorbente y el parámetro n indica la heterogeneidad del sistema. En la mayor parte de los sistemas de adsorción el parámetro n es mayor a la unidad (ver Figura 12); de manera general una buena adsorción tiene el valor de n entre 1 y 10. Cuando n es igual a 1 la operación es lineal; en esta condición se observa un sistema homogéneo donde todos los sitios activos tienen la misma energía de adsorción. A medida que aumenta el valor de n el sistema se aleja de su comportamiento lineal y la interacción entre el adsorbente y el soluto/adsorbato se vuelve más fuerte. Si el valor del parámetro n es mayor a 10, el sistema se aproxima a una condición irreversible, el soluto se adhiere a la superficie fuertemente; esta condición tiene la tendencia a derivar en una quimisorción (Ismadji et al., 2015).



Fuente: Ismadji et al., 2015

Figura 12. Efecto del valor del parámetro n en la cantidad de soluto adsorbido

Isoterma Temkin

La isoterma de Temkin (1941) fue propuesta inicialmente por Slygin y Frumkin y se desarrolló en base al mecanismo de la quimisorción; se usa generalmente para describir la adsorción en fase líquida de compuestos tóxicos en sistemas minerales arcillosos (Gao et al. 2013; Ahmedzeki et al. 2013). La isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción de las moléculas se reduce linealmente

y que durante el proceso de remoción las energías de enlace se distribuyen de manera uniforme hasta alcanzar una energía máxima (Bonilla-Preticiolet et al., 2017). Esta aproximación difiere del modelo de Freundlich porque asume que, a medida que la superficie del adsorbente va siendo ocupada por el adsorbato, el calor de adsorción de las moléculas en la interfase se reducirá linealmente. El modelo de Temkin asume una reducción logarítmica del calor de adsorción (Öztel et al., 2015), esta se muestra en la Ecuación 8:

$$Q_e = B_T \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad (8)$$

A_T es la constante de enlace de equilibrio y B_T la constante de calor de adsorción.

Isoterma Dubinin-Radushkevich

El modelo D-R (Dubinin, 1947) asume que el tamaño del adsorbente es comparable al tamaño micro, es decir que considera la relación estrecha que existe entre las características de la curva de equilibrio de adsorción y la estructura porosa del adsorbente. Este modelo asume una distribución del tipo Gauss (Piccin et al., 2017) y se expresa en la Ecuación 9.

$$Q_e = Q_{max} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (9)$$

β indica el promedio de sorción de la energía libre E (kJ/mol) al momento de la transferencia de la solución a la fase sólida. E se calcula con la Ecuación 10:

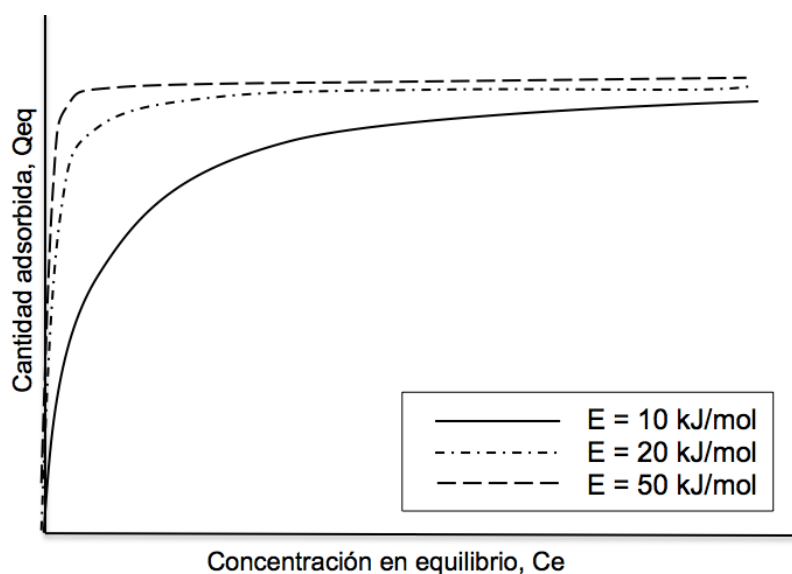
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

Cuando el valor de E es menor a 8 kJ/mol se asume una adsorción física, y cuando el valor se encuentra entre 8 y 16 kJ/mol un intercambio iónico. El potencia de adsorción (ε) se calcula con la Ecuación 11:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (11)$$

En la Ecuación 11 R representa la constante de los gases ideales (cuyo valor es $8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K) y T la temperatura ambiente en K.

El comportamiento de la ecuación D-R según sea la energía libre se indica en la Figura 13; en ella se puede observar que conforme aumenta la energía lo hace también la adsorción.



Fuente: Ismadji et al., 2015

Figura 13. Curvas del modelo D-R en función de la energía libre

2.1.2 Cinética de adsorción

Se define como la velocidad en que se remueve un soluto de la solución; la cinética determina el tiempo en que el soluto se transporta desde la solución a través de la interfase hacia la superficie adsorbente (Ismadji et al., 2015); y el paso que controla este proceso. Esta describe la dependencia del tiempo del proceso, que significa el aumento de la carga con el tiempo o, dicho de otro modo, la disminución de la concentración del líquido conforme aumenta el periodo de contacto (Worch, 2012). El análisis de esta data permite calcular los minutos necesarios para que el adsorbente acumule una cantidad determinada de adsorbato, con esto se pueden diseñar los principales parámetros del sistema (Dotto et al., 2017).

En el modelamiento cinético las ecuaciones comúnmente empleadas en adsorción sólido-líquido son las de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden; algunos estudios aplican también el modelo de Elovich. Estos modelos se usan para analizar el paso limitante del proceso de adsorción, así como los mecanismos de difusión y reacciones implicadas. De manera general se puede decir que el proceso de adsorción se resume en los siguientes cuatro pasos (Noble & Terry, 2004; Li et al., 2015):

- (i): Difusión generalizada; transporte del adsorbato de la solución a la superficie que rodea al adsorbente. Esta etapa está controlada por el flujo convectivo y la mezcla.
- (ii): Difusión laminar; consiste en el transporte del soluto por la capa superficial del adsorbente. Este paso está controlado por la difusión molecular y/o el flujo convectivo.
- (iii): Difusión intraparticular; migración del adsorbato desde la superficie del adsorbente hacia los poros de las partículas. Este paso se realiza de dos maneras: difusión en los poros (a través del fluido hacia el poro) y difusión superficial (cuando la partícula viaja a lo largo de la superficie del poro).
- (iv): Adsorción; adhesión del adsorbato en los sitios activos en la superficie interna de los poros. Este paso es controlado por interacciones moleculares típicas de la adsorción.

Ha sido demostrado, luego de muchos estudios, que la difusión generalizada es un paso que puede omitirse. Así mismo el último paso, la adsorción, puede considerarse como un proceso instantáneo que no retarda el resultado, más aun en el caso de la adsorción física. Por lo anterior el paso limitante de la adsorción sería la difusión laminar, intraparticular o una combinación de ambas (Noble & Terry, 2004; Li et al., 2015). Los modelos pseudo cinéticos y de primer y segundo orden consideran los últimos tres pasos de la adsorción y el de difusión intraparticular solo el tercero.

Modelos cinéticos

Modelo cinético de pseudo-primer orden

Lagergren propuso por primera vez este modelo (ver Ecuación 12) en el siglo XIX (Lagergren, 1898) y se conoce como la primera ecuación para describir la tasa de sorción en un sistema de fase líquida. En ella se considera que la capacidad de adsorción se comporta como un modelo de primer orden y que la quimisorción es el paso crítico del proceso; por esta razón es aplicable en situaciones donde se valide este supuesto:

$$Q_t = Q_e(1 - \exp(-k_1 \cdot T)) \quad (12)$$

En la Ecuación 12 k_1 y Q_e son los parámetros del modelo. El significado físico de k_1 es la rapidez con la que el sistema alcanza el equilibrio. Un aumento en el valor de k_1 se traduce en un menor tiempo para que el sistema logre el equilibrio. Los estudios experimentales de adsorción de contaminantes peligrosos con arcillas confirman que la concentración inicial del soluto influye en el valor del parámetro k_1 . Este tiende a disminuir con el aumento de la concentración inicial del soluto en la solución (Ismadji et al., 2015).

Modelo cinético de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden se asocia comúnmente con situaciones donde los procesos de adsorción y desorción controlan la cinética de adsorción. El modelo, desarrollado por Ho & McKay (1999), se muestra en la Ecuación 13:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot T}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot T} \quad (13)$$

Donde k_2 es el parámetro de la Ecuación 13. El valor de k_2 depende en gran medida de las condiciones de operación y tiene un significado físico similar al parámetro k_1 de la Ecuación 12; a mayor número se requiere de menor tiempo para llegar al equilibrio. Al igual que en la cinética de pseudo-primer orden k_2 es también afectado por la concentración inicial del soluto, a mayor concentración inicial del soluto se requiere más tiempo para llegar al equilibrio (k_2 disminuye con el aumento de C_0) (Ismadji et al., 2015).

En la mayoría de los sistemas de adsorción donde se usan arcillas y zeolitas naturales, el modelo de pseudo-segundo orden representa los datos mucho mejor que el modelo de pseudo-primero orden (Ismadji et al., 2015).

Modelo Elovich

Esta ecuación la desarrolló Zeldowitsch (1934) como modelo para describir la adsorción de monóxido de carbono en dióxido de manganeso, en este caso conforme aumentaba la concentración de gas adsorbida la adsorción se reducía exponencialmente. Asumiendo ciertas condiciones Chien & Clayton (1980) integraron la ecuación desarrollada por Zeldowitsch resultando en cualquiera de las Ecuaciones 14 y 15:

$$Q_t = k_e \ln(Q_e \cdot k_e) + k_e \ln T \quad (14)$$

$$Q_t = \frac{1}{Q_t} \ln((1 + Q_e \cdot k_e \cdot T)) \quad (15)$$

Donde k_e es la constante de desorción y Q_e la adsorción inicial.

Etapa controlante de la adsorción

La adsorción ocurre generalmente mediante mecanismos de difusión de película, difusión en los poros y difusión intraparticular. El paso que ocurra con mayor lentitud será aquel que controle el proceso (Ali et al., 2015).

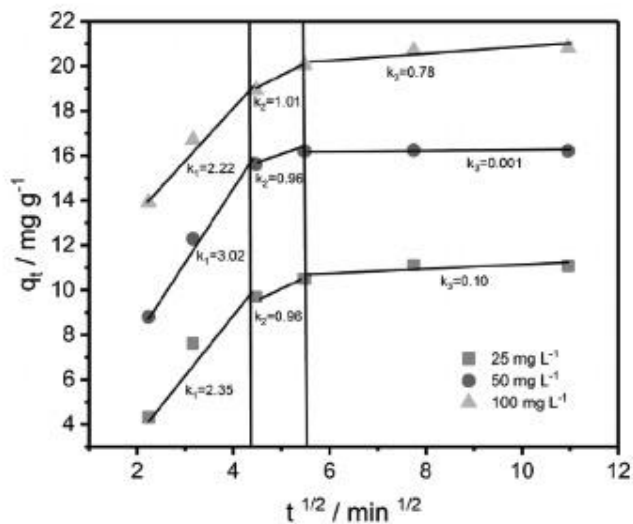
Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular (ver Ecuación 16) fue planteado por Weber & Morris (1963):

$$Q_t = k_i \cdot T^{1/2} + C \quad (16)$$

Donde k_i es el parámetro de la Ecuación 16. Este modelo asume que el paso que determina la velocidad de la reacción es la transferencia de masa del adsorbato a los sitios de adsorción (Marco-Brown et al., 2014).

El gráfico del modelo que se muestra en la Figura 14 puede dividirse en tres porciones lineales, la primera parte tiene mayor pendiente lo que evidencia una resistencia externa significativa a la transferencia de masa en las primeras etapas de la adsorción. En la segunda porción lineal el proceso que domina es la difusión intraparticular. Durante la tercera porción lineal del modelo eventualmente se reduce la difusión intraparticular debido a la poca concentración de adsorbato en solución; esta parte se conoce también como la fase final en equilibrio (Yu et al., 2016).



Fuente: Huang et al., 2018

Figura 14. Ejemplo de etapas de adsorción en el modelo de difusión intraparticular

Modelo de difusión de película

Este modelo fue propuesto por Boyd et al. (1947); en él el límite de la capa juega un rol significativo en el proceso de adsorción.

$$\ln\left(1 - \frac{Q_e}{Q_t}\right) = -k_l \cdot T + C \quad (17)$$

Donde k_d es el parámetros de la Ecuación 17 y C el intercepto.

Modelo de difusión en los poros

Para conocer si la difusión en los poros es la etapa que controla el proceso se aplica la siguiente ecuación de Bangham (Aharoni & Ungarish, 1977).

$$\text{Loglog} \left(\frac{C_0}{C_0 - Q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{k_p \cdot m}{2.303V} \right) + \alpha \log t \quad (18)$$

Donde k_p y α son los parámetros de la Ecuación 18.

CAPÍTULO III

DESARROLLO DE TRABAJO DE TESIS

De acuerdo con los objetivos específicos la investigación se dividió en cuatro partes (ver Figura 15); las dos primeras tuvieron como objetivo comparar la eficiencia de adsorción de diferentes tipos de adsorbentes. Las variables a estudiar fueron dos; el tratamiento químico y la proporción de bentonita, caolín o zeolita. Luego de comparar los adsorbentes se seleccionó uno de determinadas características de composición y tratamiento para ser usado en las tres siguientes etapas de optimización, equilibrio y cinética de adsorción. En cada etapa se realizó el análisis estadístico usando RStudio y complementos de Excel. Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Agua de la Facultad de Ingeniería Ambiental de la UNI.

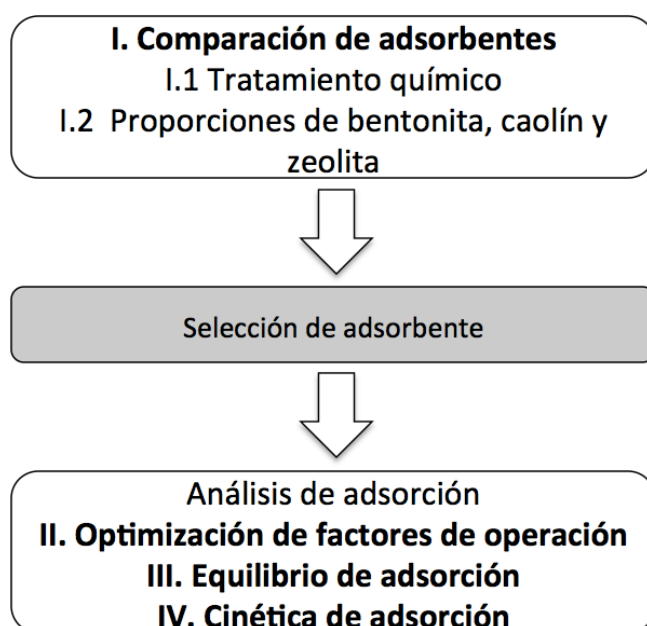


Figura 15. Secuencia metodológica del estudio

3.1 Adquisición y caracterización de bentonita, caolín y zeolita

Se adquirieron tres tipos de materiales provenientes de canteras naturales: caolín, bentonita y zeolita. El caolín se obtuvo de una cantera en Cajamarca, la bentonita

fue una donación del Estado peruano a la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la UNI. En el caso de la zeolita se adquirió del extranjero debido a que, a pesar de existir canteras naturales, este producto no se comercializa en el país (a excepción de Tumbes o Piura donde puede encontrarse zeolita natural de Ecuador). La zeolita empleada proviene de Nuevo México y es distribuida por la empresa Hydro Source, LLC.

Existen muchos métodos para describir la composición y arreglo de los adsorbentes. La caracterización química y estructural se hace por espectroscopia, esta se refiere al estudio de la radiación electromagnética emitida o absorbida por un equipo en el espectro. La espectroscopia puede ser de absorción o emisión; la primera mide la energía que absorbe una muestra, que variará según su composición, y en la segunda se emite un haz de luz por una llama, plasma, arco o chispa para determinar la cantidad de un elemento en una muestra. Un tercer tipo es la espectroscopia de fluorescencia que se basa en la emisión fluorescente. Entre los métodos de absorción más usados están la espectroscopia de vibraciones o infrarroja que estudia la interacción de la radiación infrarroja con determinado material; una técnica muy usada en análisis de minerales es la espectroscopia transformada de Fourier (FTIR). Las técnicas de emisión de rayos X se basan en el ataque al ejemplar a estudiar; las más populares son la cristalografía o difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX). Los métodos de emisión incluyen también la espectrometría de fotoelectrones por rayos X (XPS) que mide, como su nombre lo indica, los electrones que la muestra emite al ser expuesta a rayos X. Un análisis complementario a la espectroscopia suele ser el análisis estructural de superficie específica con técnicas de adsorción BET. Finalmente, para identificar cambios estructurales, se emplean el estudio de imágenes de resonancia magnética (NMR) o microscopía electrónica de barrido (SEM) (Pettinari et al., 2010).

En la presente investigación la caracterización de los minerales antes del procesamiento se hizo con espectrometría, este análisis se realizó en el Laboratorio de Espectrometría de Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y

Metalúrgica de la UNI. Para identificar los cambios originados por el tratamiento químico se analizaron pelets con FTIR en el LABICER de la UNI.

3.2 Preparación y medición de soluciones metálicas

Los reactivos metálicos se adquirieron en el laboratorio Merck Peruana S.A., estos fueron: nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y cadmio solución patrón (1,000 mg/L). Se prepararon soluciones de plomo, cobre y cadmio diluyendo la cantidad necesaria de reactivos metálicos en agua destilada. El pH se ajustó con soluciones H_2SO_4 y KOH a diferente molaridad. Todas las soluciones contienen iones metálicos de plomo, cobre y cadmio en valencia dos ($\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$). Dado que estudios de caracterización de la contaminación en ambientes acuáticos y sedimentos indican que el plomo se encuentra en mayor proporción y seguido, en ese orden, del cobre y el cadmio (Islam et al., 2015; Hasan et al., 2016) la soluciones multimetálicas tienen esta razón. Mayor proporción de plomo, luego cobre y en menor cantidad cadmio.

Las concentraciones iniciales y finales de metales pesados en las soluciones se midieron con un espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-7000 a condiciones ambientales normales (20 °C de T y 65 % de humedad relativa). Los resultados de la primera etapa de comparación de tipos de adsorbentes y tratamiento químico se realizaron en el LABICER de la UNI. Los resultados de las etapas de optimización, equilibrio y cinética de adsorción se llevaron a cabo en el Laboratorio de Suelos de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

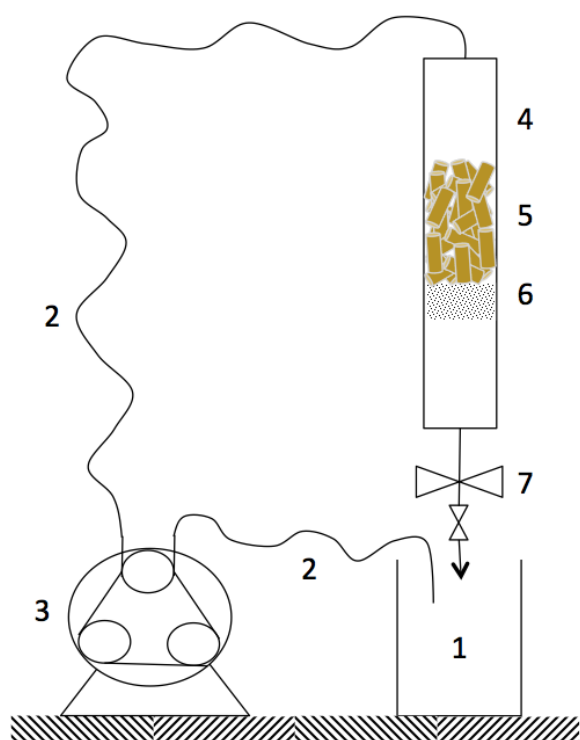
3.3 Columna de adsorción

La adsorción se evaluó en una columna empleando un sistema batch similar al usado en investigaciones previas (Salem & Akbari, 2012). Se acondicionó una bureta de 25 mL para colocar los adsorbentes durante el tratamiento, así el sistema se asemeja a una columna de lecho fijo. En la base de esta se colocó algodón esterilizado y; sobre él, la cantidad de adsorbente deseado. Para cada ensayo se circularon 300 mL de solución metálica con la ayuda de una bomba

peristáltica Cole Parmer modelo 7523-80, a razón de 20 mL/min. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Entre los factores evaluado en el sistema estuvo el tiempo de residencia que se define como el tiempo transcurrido desde que la materia ingresa al sistema hasta que lo abandona (Guayazán et al., 2013). Al ser el sistema evaluado, uno cerrado, el tiempo de residencia representa el tiempo de circulación de la solución multimetálica; igual al tiempo de funcionamiento de la bomba peristáltica.

El tiempo de residencia, el pH y la concentración de metales en solución variaron según cada ensayo. Luego del tiempo establecido se tomó una muestra de la solución tratada para su posterior medición. En la Figura 16 se muestran las partes del sistema de adsorción en columna.



Sistema de adsorción en columna que se compone de (1) un recipiente sin tapa con la solución multimetálica, (2) manguera flexible, (3) bomba peristáltica, (4) bureta de 25mL, (5) lecho fijo de adsorbentes peletizados, (6) tope de algodón y (7) válvula de muestreo.

Figura 16. Esquema de funcionamiento de la columna de adsorción

La eficiencia de adsorción o porcentaje de remoción (% R_{em}) se determinó empleando la Ecuación 19:

$$\%R_{em} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100 \quad (19)$$

Donde C_o y C_t representan la concentración inicial y final de metales pesados a un tiempo T .

3.4 Peletización de adsorbentes

La peletización se hizo en base a una adaptación del método descrito en Miranda et al. (2015). El secado y calcinado se hizo según las recomendaciones de Ciosek & Luk (2016). A continuación se describe el procedimiento:

Secado: Una vez en el laboratorio las arcillas y zeolita fueron secadas durante toda una noche a 65 °C.

Almacenamiento: En envases de plástico de 500 mL.

Tamizado: Por separado cada material pasó consecutivamente por tamices Tyler N° 140 y 200 para obtener un tamaño de partícula menor a 33 μ m.

Pesaje de adsorbente: La cantidad de adsorbente a peletizar estuvo en función de la cantidad requerida según el tipo de pelet y la pérdida de material durante la peletización. Desde el inicio de la peletización hasta el producto final se perdía 45% de material.

Mezcla: En vasos de precipitados de 50 mL, mixtura de adsorbentes secos con varilla de vidrio.

Humedecimiento: En el vaso de precipitado se aunó agua destilada al material adsorbente a una proporción de 42%.

Extrusión: El material formado se amasó por unos segundos para luego colocarse en una extrusora manual con una boquilla de 2 mm de diámetro. El material extrudado se colocaba en tiras largas en la mesa del laboratorio.

Cortado: Empleando una espátula las tiras extrudadas se cortaban a una longitud de 5 \pm 1 mm.

Secado: Los adsorbentes cortados y colocados en crisoles ingresaban al horno para una primera deshidratación a 105 °C durante 18 horas.

Calcinado: Traslado de pelets a mufla para la calcinación a 600 °C durante 6 horas con un aumento gradual de la temperatura a razón de 5 °C por minuto.

A pesar de la forma cilíndrica de los pelets para estudiar el sistema de adsorción se aplican los mismos modelos de equilibrio y cinética que aquellos que se emplean en el análisis de sistemas de adsorción batch usando adsorbentes particulados; esto porque el material aglomerado aun conserva su porosidad. El objetivo principal de aglomerar el adsorbente es evitar una filtración posterior a la adsorción.

3.5 Comparación de tratamiento químico

Se hizo un primer grupo de pruebas que comprendió 16 ensayos para comparar el efecto del tratamiento químico y las proporciones de arcillas y zeolita. Ocho ensayos con tratamiento químico y ocho sin tratamiento. Se evaluaron ocho proporciones diferentes de bentonita, caolín y zeolita. En esta sección se describe el tratamiento químico. Las condiciones de este proceso se fundaron en los procedimientos empleados en pesquisas anteriores con materiales similares (Al-Jlil, 2017; Pawar et al., 2016). Los pasos se describen a continuación:

Pesaje de adsorbentes: Se pesó según la cantidad requerida para la peletización. La pérdida de material desde esta parte hasta luego tratamiento químico y secado fue 17%. Para optimizar el uso del ácido se pesó la cantidad necesaria.

Mezcla con ácido: Se preparó una solución 1M con H₂SO₄ al 98 %, esta solución se mezcló con el material pesado a una relación de 32 % (peso de arcilla / volumen de ácido). La mezcla se colocó en un matraz sobre un agitador magnético caliente. Se controló que la temperatura no sobrepasara los 65 °C. El tiempo de tratamiento fue de tres horas.

Lavado y centrifugado: Para retirar el ácido remanente en el mineral se realizaron diez ciclos sucesivos de lavado y centrifugado con agua destilada. El ácido lleva a cabo su proceso en la mezcla, luego de eso debe de lavarse el químico que pueda haber quedado en el adsorbente para que no influya en el proceso. De esta manera se evita que la acidez superficial del adsorbente activado se deba a ácidos libres en la superficie (Sarkar et al., 2019)

Secado: Para retirar la humedad restante el material tratado y lavado se llevó a crisoles y se colocó al horno a 105 °C durante toda una noche.

Molienda: Al salir del horno el material se molió en un mortero de porcelana.

Tamizado: Empleando un tamiz Tyler N °200.

En la Tabla 8 se observan las proporciones de aluminosilicatos y los ensayos diseñados para comparar la adsorción de adsorbentes con y sin tratamiento químico. Los ensayos E1 al E8 no recibieron lavado con ácido, del E9 al E16 fueron modificados químicamente.

Tabla 8
Ensayos para comparar la proporción de adsorbentes y el tratamiento químico

| Proporciones de bentonita, caolín y zeolita | Sin tratamiento | Tratamiento ácido |
|--|------------------------|--------------------------|
| 100% Be | E1 | E9 |
| 5%Be, 95% Ze | E2 | E10 |
| 80% Ze, 20% Be | E3 | E11 |
| 80% Ze, 20% Ca | E4 | E12 |
| 60% Ze, 40% Be | E5 | E13 |
| 60% Ze, 40% Ca | E6 | E14 |
| 67%Ze, 29%Be, 4%Ca | E7 | E15 |
| 80%Ze, 10%Be, 10%Ca | E8 | E16 |

Bentonita (Be), Caolín (Ca), Zeolita (Ze)

Para cada uno de los 16 ensayos se circularon 300 mL de solución multimetálica a concentraciones de 50 ± 5 mg/L, 110 ± 2 mg/L y 25 ± 2 mg/L de plomo, cobre y cadmio respectivamente. El pH de la solución fue 5.5 ± 0.5 , el tiempo de residencia 120 minutos y la dosis de adsorbente 20 g/L.

En la Figura 17 se resume el proceso de peletización y el tratamiento químico.

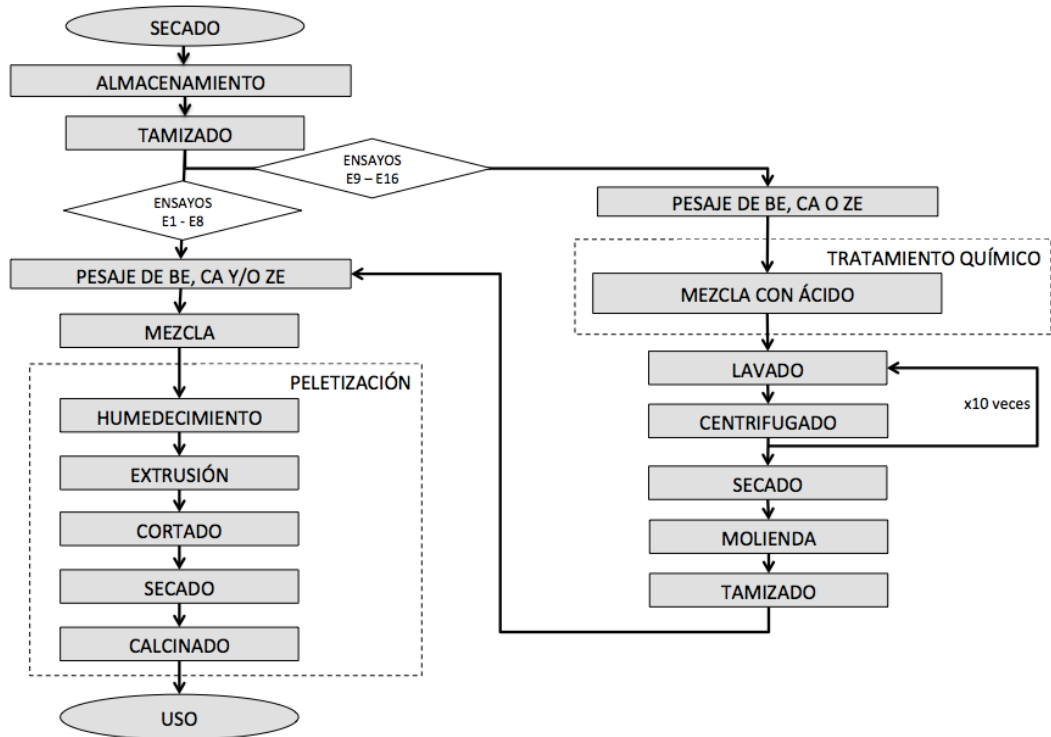


Figura 17. Flujograma de elaboración de pelets adsorbentes

En la Figura 18 se muestra el producto final, una imagen de los pelets listos para el uso en la columna de adsorción.



Figura 18. Pelets luego de calcinación en mufla listos para el uso

Análisis estadístico

En el análisis estadístico para comparar el tratamiento químico y las proporciones de bentonita, caolín y zeolita se aplicaron pruebas no paramétricas. Dado el tamaño tan pequeño de la muestra (16 para el primer caso y 8 para el segundo) no se puede asumir o suponer que los datos tengan una distribución normal; es por esta razón que no se aplicaron pruebas de normalidad. Las pruebas no paramétricas no parten de una suposición en cuanto a la distribución de probabilidad a partir de la que fueron obtenidos los datos; estas pruebas se conocen también como de distribución libre.

Para seleccionar cuál grupo de ensayos presentó mejores resultados de eficiencia, el grupo sin tratamiento químico (E1 al E8) o el grupo con tratamiento químico (E9 al E16); se verificó primero la homogeneidad de varianzas para una muestra no paramétrica. Para este fin se pueden usar las pruebas de Fliger-Killem, Bartlett o Levene. Algunos autores recomiendan la primera debido a que es más robusta frente a variaciones en la normalidad (Denis, 2015). Así, se programó en RStudio la prueba de Figner-Killen (Conover et al., 1981).

Para comparar los valores de ambos grupos primero se comprobó la homogeneidad de las muestras con la prueba de Wilcoxon (Bauer, 1972; Hollander et al., 2013); esta última se recomienda para comparar valores de dos muestras no paramétricas (Denis, 2015). La prueba de Wilcoxon permite conocer la diferencia de valores entre dos grupos y definir aquel con mayores y menores valores. Se seleccionó el grupo con mayores valores de eficiencia para continuar el análisis.

3.6 Comparación de proporciones de bentonita, caolín y zeolita

Se prepararon dos juegos de ocho tipos de adsorbentes con distintas proporciones de bentonita, caolín y zeolita, un grupo de ocho con lavado ácido y el resto sin modificación química. Las proporciones asignadas para cada ensayo se definieron a partir de una revisión de estudios de remoción de metales pesados donde se usaron como adsorbentes bentonita, caolín y zeolita de diferentes canteras naturales en el mundo (ver Tabla 9). Cada tipo de adsorbente refleja los materiales

y proporciones empleados en una o varias investigaciones. En estos estudio los experimentos se hicieron en sistemas batch, con el adsorbente aglomerado o particulado. Ciosek & Luk (2014) prepararon un sistema batch para diferentes tiempos de contacto usando un cilindro con cinco empaques independientes de adsorbentes. Chai et al., (2017) utilizaron una mezcla de bentonita y zeolita en polvo. En el resto de casos se prepararon adsorbentes aglomerados.

Tabla 9
Referencias para la selección de proporciones de bentonita, caolín y zeolita

| Proporciones de Bentonita, Caolín y Zeolita | Presentación de adsorbentes | Fuentes |
|--|--|---|
| 100% Be | Pelets cilíndricos | Miranda et al., 2015 Arroyo et al., 2016 |
| 5%Be, 95% Ze | Pelets cilíndricos | Jasra et al., 2003 |
| 80% Ze, 20% Be | Adsorbente en polvo | Chai et al., 2017 |
| 80% Ze, 20% Ca | | |
| 60% Ze, 40% Be | Pelets en forma de anillos | Purnomo et al., 2017 |
| 60% Ze, 40% Ca | | |
| 67%Ze, 29%Be, 4%Ca | Pelets en forma de anillos Raschig con modificador de plasticidad | Salem & Akbari, 2012 |
| 80%Ze, 10%Be, 10%Ca | Pelets esféricos | Ciosek & Luk, 2014 |

Análisis estadístico

La primera parte del análisis estadístico, descrito en la sección anterior, consistió en comparar los dos grupos de ocho ensayos; con y sin tratamiento químico. Una vez definido el grupo de mayor eficiencia de remoción se compararon los resultados de adsorción dentro de ese grupo. Para ello se identificaron los cuartiles correspondientes para cada metal estudiado (Millard & Neerchal, 2001; Berthouex & Brown, 2002; Gibbons et al., 2009). Paso previo fue el test de Shapiro–Wilk (Royston, 1995; Chen & Balakrishnan, 1995) para identificar el tipo de distribución de los datos; los tipos de distribuciones evaluadas fueron logística, normal, gamma, log-normal y Weibull.

3.7 Optimización de condiciones de operación

Con el adsorbente identificado en la parte anterior se aplicó un diseño de experimentos para calibrar las condiciones de operación de la adsorción. Se

definieron cuatro variables intervinientes: tiempo de residencia, dosis de adsorbente, pH de la solución a tratar y concentración inicial de metales pesados. Para este fin se aplicó el análisis de superficie de respuesta con un diseño central compuesto rotatorio.

El método de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas que permite construir modelos empíricos que expliquen la influencia de más de una variable en una variable de respuesta. El objetivo es aplicar un diseño de experimentos para optimizar la variable dependiente. Una vez obtenidos los datos experimentales y usando la superficie de respuesta se construye un modelo matemático polinomial de segundo orden cuya resolución permite identificar los valores óptimos de cada variable estudiada. Este método es de gran utilidad en el diseño de experimentos ya que permite reducir el número de experimentos necesarios para estudiar el efectos de más de una variable en la variable de interés.

El diseño central compuesto rotatorio es un diseño factorial al que se le añaden puntos centrales y puntos axiales con valores más extremos que los factoriales. De esta manera los puntos de diseño dibujan una superficie de respuesta esférica que evalúa de manera acertada la interacción entre los factores de estudio.

Con un diseño factorial solo es aceptable la estadística descriptiva, se pueden obtener puntos estimados del efecto y coeficientes de regresión y generar superficies de respuesta. Sin embargo este análisis solo describe la muestra y no se pueden hacer, de ningún modo, conclusiones sobre la población de la cual la muestra fue extraída. Cuando al diseño factorial se le añaden puntos centrales se puede hacer un inferencia estadística aproximada de los resultados; calcular residuales, error estándar, etc. Estos puntos centrales brindan también información muy útil sobre la influencia de los factores en la respuesta, además de demostrar la replicabilidad del proceso (Rodríguez & Lemma, 2014). En la Tabla 10 se observa un diseño factorial con dos puntos centrales.

Tabla 10
Diseño factorial 2^2 más dos puntos centrales

| x | z | xz | x² | z² |
|----------|----------|-----------|----------------------|----------------------|
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fuente: Calcutt, 1991

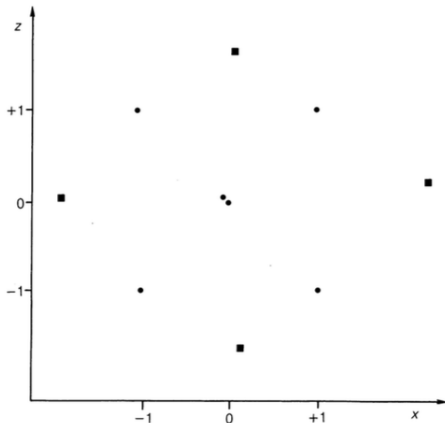
En la Tabla 10 los efectos cuadráticos de los factores x y z son inseparables y la curvatura de los resultados podría ser atribuida ya sea a x^2 o z^2 (Calcutt, 1991). Como el objetivo es analizar más de dos factores se añaden puntos axiales, en este punto ya se tiene un diseño central compuesto. La Tabla 11 muestra un ejemplo de este diseño: cuatro puntos factoriales, cuatro puntos axiales y un punto central.

Tabla 11
Diseño factorial con cuatro puntos axiales a +/- 1 y un punto central

| x | z | xz | x² | z² |
|----------|----------|-----------|----------------------|----------------------|
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| -1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 0 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fuente: Calcutt, 1991

En la Figura 19 también se observa un diseño central compuesto para dos factores que incluye cuatro puntos factoriales, cuatro axiales y dos centrales.



Fuente: Caulcutt, 1991

Figura 19. Diseño central compuesto para dos factores

La matriz de diseño de la Tabla 11 es ortogonal, esto podría llevar a conclusiones dudosas luego de analizar los resultados y, para muchos casos, no sería necesariamente el mejor diseño. Lo que se requiere es un diseño que permita respuestas con intervalos de confianza amplios para condiciones de operación equidistantes al centro. Esto se logra ubicando los puntos axiales a la misma distancia del centro que los puntos factoriales (Caulcutt, 1991). Así se genera el diseño rotatorio que se detalla en la Tabla 12.

Tabla 12

Diseño con cuatro puntos axiales y un punto central

| x | z | xz | x² | z² |
|----------|----------|-----------|----------------------|----------------------|
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| -1.414 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 1.414 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 0 | -1.414 | 0 | 0 | 2 |
| 0 | 1.414 | 0 | 0 | 2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Fuente: Caulcutt, 1991

El diseño de la Tabla 12 no es ortogonal, para ello tendrían que aumentarse los puntos centrales, que para el caso de 2 factores serían entre uno y ocho. Sin embargo con un menor número de puntos centrales puede lograrse un diseño

central compuesto con precisión uniforme (Caulcutt, 1991). En la Tabla 13 se indican la cantidad de puntos centrales necesarios para un diseño ortogonal (y rotatorio) o uno con precisión uniforme, analizando desde dos a ocho variables independientes.

Tabla 13
Diseños del tipo central compuesto rotatorio con diferentes factores

| Experimento factorial | Puntos axiales | | Número de puntos centrales | |
|------------------------|----------------|-----------|----------------------------|--------------------|
| | Cantidad | Distancia | Ortogonal | Precisión uniforme |
| 2^2 | 4 | 1.414 | 8 | 5 |
| 2^3 | 6 | 1.682 | 9 | 6 |
| 2^4 | 8 | 2.000 | 12 | 7 |
| 2^5 | 10 | 2.378 | 17 | 10 |
| $\frac{1}{2}$ de 2^5 | 10 | 2.000 | 10 | 6 |
| 2^6 | 12 | 2.828 | 24 | 15 |
| $\frac{1}{2}$ de 2^6 | 12 | 2.378 | 15 | 9 |
| $\frac{1}{2}$ de 2^7 | 14 | 2.828 | 22 | 14 |
| $\frac{1}{2}$ de 2^8 | 16 | 3.364 | 33 | 20 |

Fuente: Caulcutt, 1991

Se siguieron las recomendaciones de Caulcutt (1991) para la cantidad mínima de puntos de diseño central compuesto rotatorio. Dado que el experimento es de cuatro factores se definieron ocho puntos axiales a una distancia 2 del centro y ocho puntos centrales. Sumando estos a los 16 puntos factoriales el diseño tiene un total de 32 puntos.

Las variables de operación evaluadas fueron cuatro. En la Tabla 14 se detallan los factores de estudio y sus niveles.

Tabla 14
Factores y niveles seleccionados para el diseño central compuesto rotatorio

| Factor | Niveles | | | | |
|---|---------|-------|-------|------|-------|
| | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
| A = Tiempo de residencia (minutos) | 45 | 60 | 120 | 180 | 240 |
| B = Dosis de adsorbente (g/L) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| C = pH | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 |
| D = Concentración inicial (mg/l) | | | | | |
| Pb | 3.88 | 11.14 | 15.89 | 17.4 | 24.12 |
| Cu | 4.2 | 10.6 | 23.8 | 26 | 50 |
| Cd | 1.57 | 3.02 | 7.38 | 9.94 | 13.73 |
| Variable de respuesta: Eficiencia de remoción (% Rem) | | | | | |

En la Tabla 15 se muestran los 32 puntos de diseño, los primeros 16 son los factoriales; le siguen cuatro puntos centrales, ocho axiales y cuatro últimos puntos centrales. Cada punto de diseño representa un ensayo de adsorción para determinadas condiciones de tiempo de residencia, dosis, pH y concentración inicial de metales pesados.

Tabla 15
Puntos de diseño central compuesto rotatorio para cuatro factores

| Corrida | A | B | C | D |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | -2 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | -2 | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | -2 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | -2 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 29 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 31 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 32 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Los puntos del diseño central compuesto rotatorio buscan describir una esfera que, influenciada en distintos grados por los factores de estudio, permita identificar regiones óptimas de operación. Para dibujar dicha esfera y determinar valores óptimos se espera que los datos diseñados puedan ser descritos con un polinomio de segundo orden (Ecuación 20).

$$y = \beta_0 + \sum_j \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 + e \quad (20)$$

En la Ecuación 20 β son los coeficientes del modelo, x las variables intervinientes y e el error. Para determinar la pertinencia del modelo y el nivel de influencia de los factores de operación se determinaron los coeficientes de regresión del modelo. Con ellos se realizó el ANOVA para construir la ecuación de superficie de respuesta y generar los gráficos respectivos en RStudio (Lenth, 2009).

3.8 Equilibrio de adsorción

Las isothermas de adsorción brindan información sobre el desempeño de un adsorbente en particular, esta data se recopila en el laboratorio mediante experimentos. Modelar las isothermas de adsorción es un paso importante para la optimización de la operación, expresar la capacidad del adsorbente y diseñar sistemas eficientes (Foo & Hameed, 2010). La mayor parte de estudios utilizan modelos de dos parámetros como Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R; existen también modelos de tres parámetros como Sips, Toth o Redlich-Petersen que son menos usados. Todos estos modelos intentan describir, con datos a temperatura y pH constantes la isoterma de adsorción; sin embargo en la práctica esta es una curva no lineal que no se puede parametrizar (Chen, 2015). Esta es la razón de la importancia del procedimiento a seguir para modelar los resultados.

Los ensayos de equilibrio de adsorción se realizaron con 300 mL de solución multimetálica, dosis de adsorbente de 15 g/L, pH 3.5 \pm 0.5, durante un tiempo de residencia de 160 minutos. En la Tabla 16 se listan las concentraciones iniciales de plomo, cobre y cadmio.

Tabla 16
Concentraciones iniciales del ensayo de equilibrio de adsorción

| Co Pb (mg/L) | Co Cu (mg/L) | Co Cd (mg/L) |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1.87 | 1.59 | 0.4 |
| 2.68 | 5 | 1.51 |
| 9.46 | 10.1 | 4.49 |
| 18.7 | 22.3 | 7 |
| 9.02 | 29.7 | 9.95 |
| 17.89 | 25 | 11.73 |
| 24.86 | 30 | 13.22 |

La capacidad de adsorción en equilibrio (Q_e) se halló con la Ecuación 21; donde la concentración en equilibrio (C_e) fue la concentración final.

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (21)$$

Donde m es la masa de adsorbente (g) y V el volumen de solución (L).

En los estudios de adsorción en columna suele determinarse el tiempo de ruptura que implica muchas más mediciones; en esta oportunidad no se realizó este análisis debido a que no se contaban con los recursos suficientes para ello.

En la Tabla 17 se presentan los cuatro modelos de isothermas estudiados. Se indican también las cuatro formas diferentes de linearizar el modelo de Langmuir.

Antes de la prueba de ajuste de datos a los modelos de Freundlich, Temkin y D-R se determinaron los parámetros y coeficientes de determinación de las cuatro formas linearizadas de Langmuir para identificar el tipo de ecuación (Langmuir I, II, III o IV) que representara mejor los datos.

Tabla 17
Modelos de equilibrio de adsorción y su linearización

| Modelo de adsorción | Ecuación | Expresión lineal | Ejes del gráfico |
|---------------------|--|---|---|
| Langmuir I | | $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$ | 1/Q _e vs 1/C _e |
| Langmuir II | $Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ | $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$ | C _e /Q _e vs C _e |
| Langmuir III | | $Q_e = Q_{\max} - \frac{1}{K_L} \cdot \frac{Q_e}{C_e}$ | Q _e vs Q _e /(K _L ·C _e) |
| Langmuir IV | | $\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_{\max} - K_L Q_e$ | Q _e /C _e vs Q _e |
| Freundlich | $Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$ | $\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e$ | ln C _e vs ln Q _e |
| Temkin | $Q_e = B_t \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$ | $Q_e = B_t \cdot \ln A_T + B_t \cdot \ln C_e$ | ln C _e vs Q _e |
| D-R | $Q_e = Q_{\max} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2}$ | $\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2$ | ε ² vs ln Q _e |

Tabla 18
Modelos de cinética de adsorción y su linearización

| Modelo cinético | Ecuación | Expresión lineal | Ejes del gráfico |
|--------------------------|--|---|---|
| Pseudo-primer orden | $Q_t = Q_e(1 - \exp(-k_1 \cdot T))$ | $\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot T$ | T vs log(Q _e -Q _t) |
| Pseudo-segundo orden | $Q_t = \frac{Q_e^2 \cdot k_2 \cdot T}{1 + Q_e \cdot k_2 \cdot T}$ | $\frac{T}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{T}{Q_e}$ | T vs T/Q _t |
| Elovich | $Q_t = \frac{1}{k_e} \ln(1 + Q_e \cdot k_e)$ | $Q_t = \frac{1}{k_e} \ln Q_e k_e + \frac{1}{k_e} \ln T$ | ln(T) vs Q _t |
| Difusión intraparticular | $Q_t = k_i \cdot T^{1/2} + C$ | $Q_t = k_i \cdot T^{1/2} + C$ | T ^{1/2} vs Q _t |
| Difusión de película | $\ln(1 - \frac{Q_e}{Q_t}) = -k_l \cdot T + C$ | | ln(1-Q _e /Q _t) vs T |
| Difusión en los poros | $\text{Loglog} \left(\frac{C_0}{C_0 - Q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{k_p \cdot m}{2.303V} \right) + a \log t$ | | Loglog(C ₀ /C ₀ -Q _t ·m) vs log _t |

3.1 Cinética de adsorción

Para analizar la cinética de adsorción se prepararon 500 mL de soluciones multimetálicas, con concentraciones iniciales de 15 mg/L para cobre y plomo y 5 mg/L para cadmio, una dosis de adsorbente de 10 g/L y a pH 3± 0.5. Una vez iniciado el ensayo se retiraron muestras de la solución tratada en los minutos 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200 y 300. Se estudió la cinética de adsorción con las ecuaciones de pseudo primer y segundo orden y Elovich. La etapa controlante

de la adsorción se estudió con los modelos de difusión intraparticular, de película y en los poros (ver Tabla 18).

3.2 Ajuste de modelos

Para determinar la relación entre los datos experimentales y los modelos de isotermas y cinética de adsorción uno de los métodos más usados es la regresión lineal; sin embargo, se han identificado limitaciones en esta técnica que reducen la confiabilidad de los resultados (Foo & Hameed, 2010). En esta investigación se realizaron análisis con regresión lineal y no lineal.

El método de regresión lineal se acepta para poder hacer un análisis visual de la data e identificar el rango de datos en el que un modelo pueda ajustarse mejor a los puntos experimentales, pero no como el método definitivo para identificar el modelo de mejor ajuste o los parámetros de un modelo (Piccin et al., 2017). En la regresión lineal primero se grafican los datos según la versión linearizada de la ecuación. Luego se calculan los valores del intercepto y pendiente de la línea recta que une los datos. A partir de estos valores se determinan los parámetros para cada ecuación.

Contrario al análisis de regresión lineal, en la regresión no lineal, se busca minimizar el error de distribución de los datos entre los puntos experimentales y los predichos por el modelo (Foo & Hameed, 2010). Para ello se hacen sucesivas iteraciones con un procedimiento de ensayo y error para reducir el valor de R^2 . En la presente investigación se empleó la herramienta Solver de Microsoft Excel con el algoritmo no lineal GRG. De esta manera se obtuvieron los valores de parámetros para cada modelo.

Para definir el ajuste de los modelos el objetivo es reducir una función objetivo variando el valor de los parámetros. Esa función objetivo suele ser el error entre el valor experimental y el valor esperado por determinado modelo. En la Tabla 19 se describen los diferentes tipos de funciones objetivo usados para estudiar el mejor ajuste de los datos experimentales a determinado modelo.

Tabla 19
Funciones error usuales en la regresión de modelos de isotermas y cinéticos

| Nombre | Función error |
|--|---|
| Suma de los cuadrado del error residual - SSE | $SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2$ |
| Coefficiente de determinación – R ² | $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \bar{y}_{i,exp})^2} = 1 - \frac{SSE}{SST}$ |
| Suma de los errores absolutos - ABS | $ABS = \sum_{i=1}^n y_{i,exp} - y_{i,mod} $ |
| Chi cuadrado – X ² | $x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{y_{i,mod}}$ |
| Error medio relativo - ARE | $ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,mod}} \right $ |
| Función de error fraccional híbrida - HYBRID | $HYBRID = \frac{100}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{(y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{y_{i,mod}}$ |
| Desviación estándar porcentual de Marquardt - MPSD | $MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(y_{i,exp} - y_{i,mod})}{y_{i,mod}} \right]^2}$ |

Nota. $y_{i,exp}$ son los datos experimentales, $y_{i,mod}$ los datos modelados, $\bar{y}_{i,exp}$ el promedio de los datos observados, SST la suma total de cuadrados, n el número total de datos, y n_p la cantidad de parámetros del modelo.

Fuente: Piccin et al., 2017

Las tres primeras funciones mostradas en la Tabla 19; SSE, R² y ABS, brindan un mejor ajuste de datos con valores experimentales altos debido a que son proporcionales a su magnitud. El objetivo de la función R² es maximizar los resultados (Piccin et al., 2017), por esta razón es la más usada. El resto de funciones error; ARE, HYBRID y MPSD, se recomiendan para ajustar modelos con datos de bajas concentraciones. En este estudio en el análisis lineal y no lineal para isotermas de adsorción y modelo cinéticos se hallaron cinco funciones error: R², X², SSE, ABS y ARE.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Caracterización de adsorbentes

En la Tabla 20 se presentan los resultados de la composición química de los adsorbentes naturales utilizados; bentonita, caolín y zeolita. Estos tres están constituidos principalmente por óxidos de silicio y en menor cantidad por óxidos de calcio, magnesio, sodio y potasio. Los componentes principales de los adsorbentes son los óxidos de silicio, aluminio, fierro, calcio y magnesio; esto confirma el potencial de estos materiales para ser usados como adsorbentes (Uddin, 2017). Las concentraciones óxidos alcalinos (i.e sodio y potasio) y alcalinos térreos (i.e magnesio y calcio) representan el contenido de feldespatos (Krupskaya et al., 2019). Los valores de pérdida por calcinación indican que estos adsorbentes tiene poca materia carbonosa y elevado contenido de minerales (Uddin, 2017).

Tabla 20
Composición química de arcillas y zeolita

| Elemento | Bentonita | Caolín | Zeolita |
|--------------------------------|-----------|--------|---------|
| SiO ₂ | 62.63% | 44.60% | 65.91% |
| Al ₂ O ₃ | 17.10% | 36.09% | 10.60% |
| Fe ₂ O ₃ | 3.53% | 3.43% | 3.03% |
| CaO | 2.61% | 1.29% | 2.52% |
| MgO | 0.61% | 0.35% | 0.18% |
| Na ₂ O | 0.99% | 0.30% | 3.77% |
| K ₂ O | 0.07% | 0.19% | 0.14% |
| TiO ₂ | 0.53% | 1.42% | 0.17% |
| P ₂ O ₅ | 0.03% | 0.03% | 0.07% |
| Pérdida por calcinación | 11.80% | 12.30% | 13.60% |

En la bentonita, la cantidad de óxido de fierro no es alta, esto explica el color claro del material. La cantidad moderada de óxido de calcio podría deberse a la presencia de carbonatos como calcita. La razón Al₂O₃/SiO₂ de 0.27 es cercana a 0.33; la esperada en una montmorolionita (Abdou et al., 2013). Esta arcilla podría

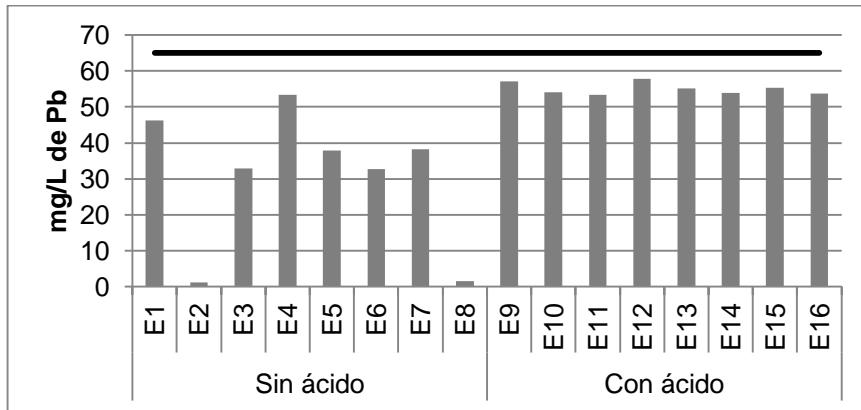
catalogarse como poli-catiónica debido a la presencia de cationes de calcio y potasio, ideal para los procesos de adsorción (Alexander et al., 2017a).

El caolín presenta la composición esperada para una caolinita; contenidos elevados de óxidos de silicio y aluminio seguido por óxidos de hierro, y en cantidades traza, óxidos de sodio, magnesio, calcio, potasio, fósforo y titanio (Malima et al., 2018). El ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0.81 es muy cercano al de un caolín ideal 0.85 (Meroufel & Zenasni, 2018). La mayor proporción de óxido de titanio en el caolín respecto a la bentonita y la zeolita se debe a la tendencia de este a concentrarse en las fracciones puras de caolinita (Bedassa et al., 2019).

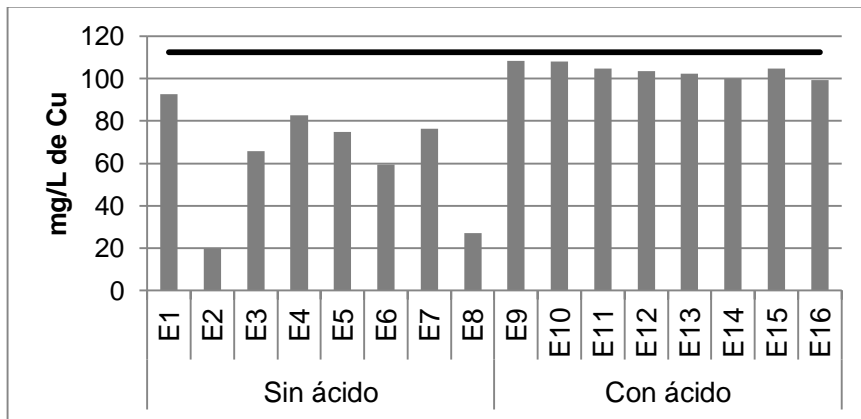
En la zeolita el contenido de óxido de silicio, en comparación al de la bentonita y el caolín, fue mayor. Las proporciones de óxidos de hierro y magnesio pueden atribuirse a la composición parental del material. La razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es un valor de referencia para diferenciar entre las heulanditas y las clinoptilolitas; las primeras tienen un razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor a cuatro y las segundas mayor o igual a cuatro. Esta fracción puede diferenciar también entre especies con bajo contenido de sílice de calcio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.0 - 4.5$) y alto contenido de potasio sódico ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5 - 5.5$) (Shaban & Abukhadra, 2017). Tomando estos datos como referencia se puede afirmar que la zeolita estudiada es de la especie clinoptilolita con alto contenido de potasio sódico.

4.2 Comparación de tratamiento químico

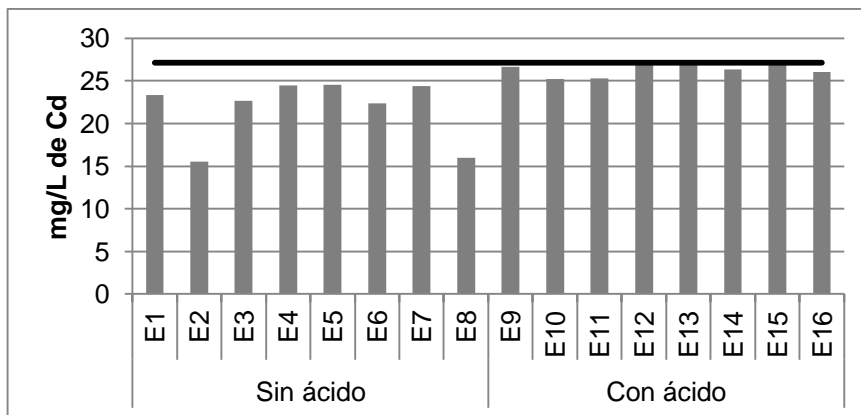
En la Figura 20 se muestran las concentraciones iniciales y finales de metales pesados para cada uno de los 16 ensayos hechos; la mitad de ellos con adsorbentes naturales (E1 al E8) y la otra mitad (E9 al E16) con adsorbentes activados con ácido. Se observa que las concentraciones finales de los ensayos del segundo grupo tuvieron una menor variación respecto a la concentración inicial; es decir menor eficiencia de remoción.



(a)



(b)



(c)

La línea negra representa la concentración inicial de la solución a tratar, las barras la concentración final de cada ensayo
 Figura 20. Concentraciones iniciales y finales de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) para cada uno de los 16 ensayos (E1-E16)

La prueba de Fligner-Killeen demostró que las varianzas de ambos grupos son iguales, es decir se comportan de la misma manera de modo que es factible compararlas. En la Tabla 21 el p menor a 0.05 (o cercano en el caso del cadmio) permite aceptar la hipótesis de que ambos grupos son similares y por ende sujetos a comparación.

Tabla 21
Parámetros estadísticos de la prueba de Fligner-Killeen

| | χ^2 | p |
|----|----------|-------|
| Pb | 5.888407 | 0.015 |
| Cu | 9.050167 | 0.003 |
| Cd | 3.779021 | 0.052 |

Una vez determinada la igualdad de varianzas entre ambos grupos se puede determinar con mayor seguridad las diferencias. En la Figura 21 se aprecia que la eficiencia de adsorción para los tres metales estudiados fue mayor cuando los adsorbentes no tuvieron un tratamiento ácido.

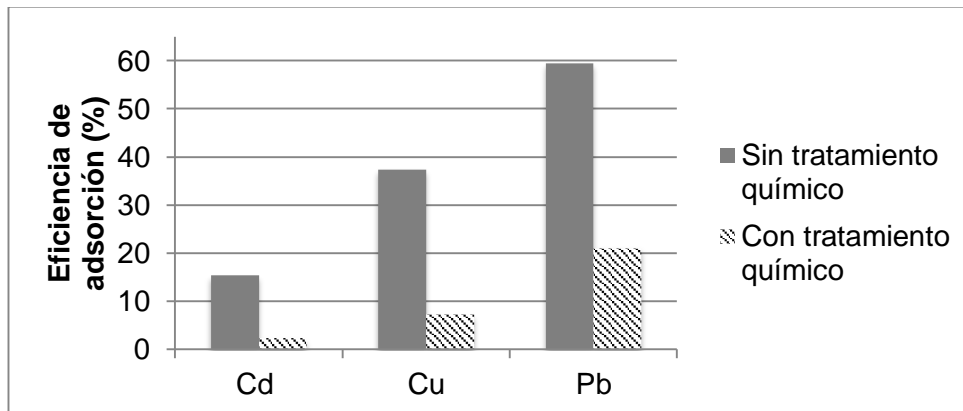


Figura 21. Eficiencia de adsorción de plomo, cobre y cadmio de adsorbentes con tratamiento y sin tratamiento químico

Para comparar los valores de ambos grupos y confirmar que los ensayos de pelets sin tratamiento ácido tuvieron una mejor eficiencia que aquellos pelets con tratamiento ácido se usó la prueba de Wilcoxon. En la Tabla 22 se observa en los tres metales la diferencia positiva entre los valores del grupo sin tratamiento y con tratamiento lo que devela los datos de mayor valor del primer grupo.

Tabla 22
Parámetros estadísticos de la prueba de Wilcoxon

| | p | Intervalo de confianza al 95% |
|----|----------|--------------------------------------|
| Pb | 3.11E-04 | 13.60 < g1 - g2 < 79.78 |
| Cu | 1.55E-04 | 19.70 < g1 - g2 < 66.80 |
| Cd | 1.55E-04 | 7.40 < g1 - g2 < 35.70 |

g1=Grupo de adsorbentes naturales, g2=Grupo de adsorbentes con tratamiento ácido

Al contrario de lo esperado el tratamiento con ácido redujo la capacidad de adsorción de los pelets. Durante el lavado con ácido los protones de hidrógeno reemplazan los cationes y luego atacan la estructura; después el material aumentará la carga negativa, el área de superficie específica y la porosidad (Komadel, 2016). El objetivo final del proceso es remover el aluminio de la estructura del material para aumentar la cantidad de espacios vacíos (Silva, et al., 2019). Sin embargo, en algunos casos el ácido tiene el efecto contrario; se lavan los cationes intercambiables y se reduce la superficie de adsorción por un colapso de la estructura interna del adsorbente. Es probable que esto haya ocurrido durante el tratamiento realizado.

En el tratamiento químico las principales condiciones a controlar son la concentración del ácido, la temperatura y tiempo del lavado; de excederse alguno de estos valores la activación puede, al contrario de lo deseado, reducir la capacidad de adsorción del material tratado. Cuando la concentración de ácido es muy alta este puede penetrar con mayor profundidad el adsorbente y por ende reducir la superficie específica. Una molaridad elevada puede lixiviar los cationes colapsando las capas de la estructura de la montmorolionita. Durante la activación la temperatura del proceso tiene un rango máximo más allá del cual se reduce el número de poros por el colapso estructural, y probablemente irreversible, de las partículas. De otro lado, el tiempo del proceso no parece influir demasiado en la capacidad de adsorción (Akpomie & Dawodu, 2016).

En una primera etapa el tratamiento con ácido lava las capas octaédricas y reduce la carga en las arcillas, lo que facilita el intercambio de cationes. En esta fase los protones del ácido reemplazan los cationes intercambiables para luego atacar las capas. Si luego de esto continúa el tratamiento ácido se lavan los cationes de

aluminio, magnesio y fierro lo que destruye la estructura de las capas reduciendo la capacidad de remoción del material (Długosz & Banach 2018). Maziarz & Matusik (2016) obtuvieron resultados similares usando como adsorbente halloisita para la remoción de plomo, cadmio, zinc y arsénico. La activación con ácido consistió en un lavado, en sistema de reflujo, de H_2SO_4 a 100 °C durante tres horas. Estas son condiciones similares a las del presente estudio en el que la activación se realizó a 65 °C durante 3 horas. El análisis FTIR de la halloisita activada reveló un desorden estructural especialmente en la capa tetraédrica. Así mismo, se concluyó que la activación con ácido ocasionó la precipitación de sílice amorfo en la superficie del mineral. Esta modificación liberó cationes intercambiables reduciendo la capacidad de adsorción del material.

Al-Jlil (2017) comparó la capacidad de adsorción de arcillas sauditas naturales y con tratamiento químico. Los activadores analizados fueron H_2SO_4 , H_2O_2 y NaCl los cuales se aplicaron bajo condiciones de concentración 1M a 25 °C durante una hora. Para ninguna de las tres arcillas comparadas la adsorción fue mayor con el adsorbente activado. Los autores explican que en el caso del ácido sulfúrico esto puede deberse a que parte de la arcilla se desintegró en el tratamiento ácido mermando la capacidad de intercambio catiónico.

Finalmente, otro aspecto que influye en el efecto del tratamiento ácido en los adsorbentes es la manera en que ocurre la activación. Silva et al. (2019) modificaron zeolitas con diferentes ácidos durante 12 horas a 90 °C bajo el sistema de reflujo y concluyeron que este método era un factor crucial para el éxito en la variación de la superficie.

Los autores citados brindan explicaciones similares a la menor capacidad de adsorción luego de una activación ácido, el lavado de cationes intercambiables y colapso estructural por una inadecuada concentración de ácido, temperatura y probablemente sistema de activación. Todas estas son razones podrían explicar los resultados obtenidos en la presente investigación.

4.3 Comparación de proporciones de bentonita, caolín y zeolita

Una vez determinado que el grupo sin tratamiento ácido es el que tiene una mejor eficiencia de adsorción; de este conjunto se seleccionó un ensayo (E1 al E8) para la siguiente etapa de optimización donde se determinaron rangos óptimos para cuatros factores de operación con el análisis de superficie de respuesta. Los pelets de los ensayos E1 al E8 se relacionan por la cantidad de adsorbentes que los compone; E1 y E2 por un material, del E3 al E4 dos adsorbentes y, E7 y E8 elaborados con zeolita, caolín y bentonita.

Para comparar la eficiencia entre los ocho ensayos se determinaron los cuartiles en cada caso. El primer paso fue realizar el test de Shapiro Wilk para conocer qué tipo de distribución se ajustaba mejor a los datos y así hallar los cuartiles con una mayor precisión. Los resultados se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23
Valores de p según el tipo de distribución para cada metal con el test de Shapiro Wilk

| | Tipo de distribución | | | | |
|----|----------------------|------------|-------|-----------|---------|
| | Normal | Log-normal | Gamma | Logística | Weibull |
| Pb | 0.097 | 0.524 | 0.411 | 0.118 | 0.253 |
| Cu | 0.243 | 0.829 | 0.690 | 0.269 | 0.462 |
| Cd | 0.007 | 0.059 | 0.050 | 0.009 | 0.019 |

En la Tabla 23 se aprecia que para el plomo, cobre y cadmio la distribución log-normal tiene el mayor valor de p, esto significa que este tipo de distribución se ajusta mejor a los resultados obtenidos. Un p mayor a 0.05 permite aceptar con un 95% de confianza la hipótesis de que los datos se ajustan a determinada distribución; a mayor p aumenta la probabilidad de que los datos se ajusten al modelo. Una vez definidos los cuartiles cada uno de los ensayos se ubicó en el cuartil correspondiente según su eficiencia de adsorción; los resultados se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24

Agrupación de ensayos según cuartiles y proporción de zeolita, bentonita y caolín

| Cuartil | Ensayo | Zeolita | Bentonita | Caolín |
|----------------|---------------|----------------|------------------|---------------|
| Q4 | E2 | Alto | - | - |
| | E8 | Alto | Medio | Presente |
| Q3 | E6 | Medio | - | Presente |
| | E3 | Alto | Medio | - |
| Q2 | E7 | Medio | Medio | Presente |
| | E5 | Medio | Medio | - |
| Q1 | E1 | - | Alto | - |
| | E4 | Alto | - | Presente |

Nota. Alto: 80 a 95% de zeolita, 100% de bentonita. Medio: 60 a 67% de zeolita, 10 a 40% de bentonita. Presente: 4 a 40% de caolín

El cuarto cuartil representa la mayor remoción de metales en solución que va disminuyendo hasta el primer cuartil. Aparentemente los ensayos E2 y E8 tuvieron mejores resultados, al ubicarse en el cuartil cuatro, sin embargo esto se debe a una anomalía en el sistema de adsorción que redujo el pH y precipitó los metales en solución. Los adsorbentes E2 y E8 no son viables operativamente, esto se discute con mayor detalle en la sub siguiente sección. De otro lado, los que tuvieron una menor eficiencia de remoción, ubicándose en el cuartil uno son los ensayos E1, E4 y E5; por esta razón estos últimos son los primeros en descartarse para la etapa de optimización.

Los ensayos E5, E6 y E7 tienen una proporción media de zeolita, los ensayos E2, E8, E3 y E4 un contenido alto. Es pertinente mencionar que el pelet E2 estuvo planificado para un 100% de zeolita, sin embargo en la peletización la zeolita no tenía capacidad aglomerante lo que impidió la extrusión. Esto representa una desventaja para emplear pelets con alto contenido de zeolita; además otros autores afirman que un contenido muy alto de zeolita merma la dureza y estabilidad mecánica del adsorbente (Salem & Akbari, 2011).

Por su parte la presencia de bentonita en el adsorbente se considera deseable debido que otorga una mayor estabilidad mecánica (Purnomo et al., 2017), a pesar de que algunos estudios han reportado una mayor compactación del adsorbente debido al efecto de plasticidad y lubricación durante la extrusión la bentonita influye positivamente en la plasticidad del adsorbente.

El caolín también resulta beneficioso en la adsorción. El efecto positivo de la zeolita y caolín en adsorbentes ha sido comprobado por Salem & Akbari (2011) quienes al hacer un análisis de porosidad, observaron que al incrementar las cantidades de zeolita y caolín en la mezcla esta aumentaba. Al comparar la porosidad entre las mezclas con poco contenido de caolín (i.e 15%) y aquellas sin caolín la diferencia era apreciablemente mayor en las primeras; esto indica la relevancia del contenido de caolín en la estructura del adsorbente. Por lo anterior, concluyeron que la cantidad de espacios vacíos del material depende de las proporciones de bentonita y caolín. Así mismo el estudio de imágenes SEM permitió identificar que al aumentar la proporción caolín en la mezcla de adsorbentes la estructura cristalina del material tendía a ordenarse.

Jasra et al. (2003) estudiaron la influencia de la composición química del adsorbente en la mezcla de varios materiales en la extrusión de pelets de arcilla; afirman que durante la peletización los cationes de la arcilla migran a las cavidades de la zeolita reduciendo la acidez superficial de esta última y favoreciendo la adsorción.

Todos estos estudios muestran que: los adsorbentes que contienen una mayor proporción de zeolita acompañada con otro tipo de arcillas presentan un buen desempeño; el caolín es beneficioso en la mezcla en proporciones pequeñas para aumentar la porosidad; y la bentonita lo es para la resistencia mecánica del adsorbente. Además, la mezcla de minerales en la peletización podría estar favoreciendo las propiedades de intercambio catiónico del material. Por esta razón se eligió el adsorbente con los resultados más representativos de todos los ensayos y que estuviera compuesto de tres aluminosilicatos que le otorgarían diferentes propiedades. El ensayo E7 compuesto de 67% de zeolita, 29% de bentonita y 4% de caolín cumple con estas características; un contenido medio de zeolita y bentonita y presencia de caolín.

4.4 Influencia del tratamiento térmico

Se esperaba que el tratamiento térmico favoreciera las condiciones de adsorción mediante una mayor cristalización de la estructura del adsorbente (Bergaya & Lagaly, 2013). Muchos estudios han demostrado que el tratamiento térmico en arcillas tiene un efecto significativo en la interfase y sitios activos que afectan la capacidad de adsorción (España et al., 2016). Sin embargo, no en todos los casos el efecto de la temperatura es favorable; Abdelhamid et al. (2012) observaron que con temperaturas de tratamiento mayores a 200 °C se destruyeron los sitios de adsorción y por ende la capacidad de remoción de la bentonita. Alexander et al. (2018b) compararon la adsorción de bentonita natural vs. bentonita calcinada a 650°C por 180 minutos. La bentonita sin tratamiento presentó una mayor capacidad de adsorción y de intercambio catiónico; ya fuera en la solución con varios metales o con un metal. La caracterización fisicoquímica de la bentonita natural develó una mayor superficie específica así como capacidad de intercambio catiónico respecto a la bentonita calcinada. Los resultados observados en la bentonita tratada podrían explicarse debido a un colapso estructural que disminuyó el área superficial; y también a la pérdida de óxidos metálicos en el adsorbente por las altas temperaturas sometidas lo que redujo la capacidad de intercambio catiónico (Zhu et al., 2016). Otro caso reporta el colapso de los grupos hidroxilos de la estructura de la palygorskita a partir de los 400 °C, con una consecuente reducción del tamaño de los canales y superficie específica (Biswas et al., 2016). Se cree que los cambios en la superficie específica dependen del origen geológico y composición química del material mientras que los cambios estructurales están influenciados mayormente por la duración del tratamiento térmico (España et al., 2016). Otro estudio reporta también cambios en los sitios de adsorción, para la palygorskita estos se redujeron al aumentar la temperatura de 150 a 550 °C pero aumentaron al variar la temperatura de 200 a 400 °C (Chen et al., 2011).

En el presente trabajo no está claro el efecto de la calcinación del pelet y el impacto que tuvo el tratamiento (600 °C durante 6 horas). Probablemente la poca capacidad de adsorción que se observa pueda deberse a un efecto negativo de la temperatura. Para elucidar este aspecto serían necesarios análisis de la

composición química antes y luego del tratamiento térmico, así como de la estructura interna del adsorbente.

4.5 Resultados inesperados en el sistema de adsorción

El análisis del pH final de las soluciones tratadas en cada ensayo permite explicar en cierta parte la ineficacia del tratamiento químico realizado y, un segundo resultado inesperado, la inoperatividad del sistema con los pelets E2 y E8.

Los ensayos E2 y E8 del grupo sin tratamiento químico presentaron problemas operativos de adsorción. Durante los primeros minutos el sistema iniciaba sin problemas saturando poco a poco el adsorbente. Luego, los metales en solución comenzaban a precipitar hacia la base del lecho de pelets y el tope de algodón, obstaculizando el paso de la solución y el funcionamiento del sistema.

En la Figura 22 se observa la relación entre el pH y los resultados no esperados del tratamiento químico (pelets del E9 al E16) y los ensayos E2 y E8. En ambos se aprecia que los resultados inesperados modificaron el pH de la solución alejándolo de su valor inicial. En el primer caso el pH se redujo y aumentó para los ensayos E2 y E8.

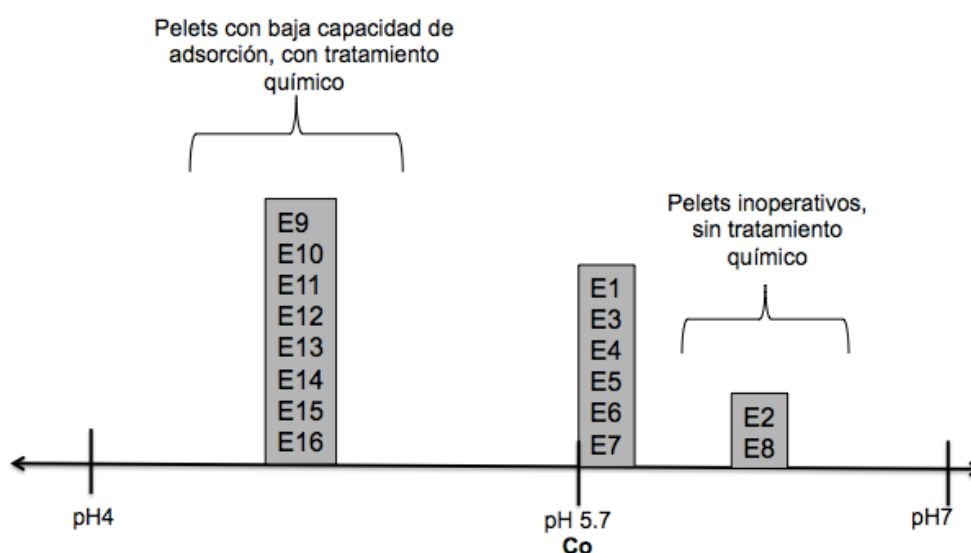


Figura 22. Relación entre el pH y resultados no esperados

Los pelets E2 y E8 tienen en común el elevado contenido de zeolita, 95% y 80%. Entre E2 y E8 difieren en número de materiales; zeolita y bentonita para el primero y además el caolín para el segundo. Se requiere de un análisis más exhaustivo de la solución precipitada y de la composición y estructura de los adsorbentes para poder identificar otras razones que expliquen el aumento del pH del sistema al emplear estos dos adsorbentes.

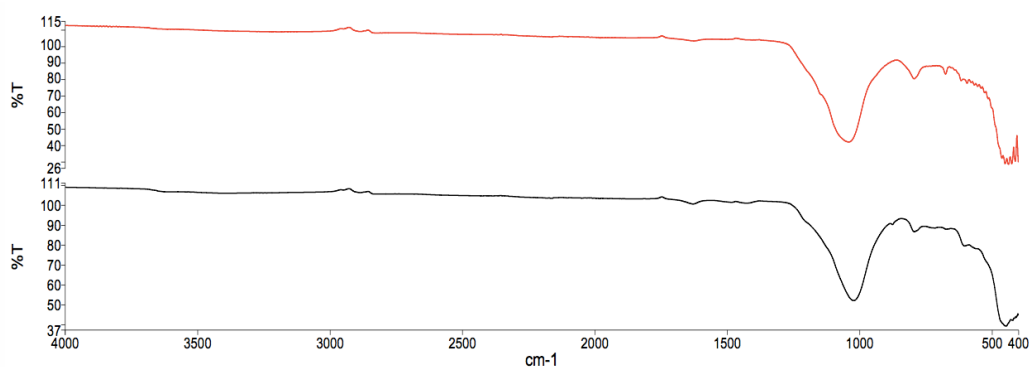
Respecto al grupo de ensayos con tratamiento ácido (E9 al E16) se presume que a pesar de los consecutivos lavados con agua destilada luego de la activación, han quedado H^+ en el adsorbente; estos se han ido lavando durante la adsorción reduciendo el pH del sistema.

Análisis FTIR

Para entender los cambios en la estructura y enlaces entre las moléculas como consecuencia del tratamiento químico se realizó el análisis FTIR a dos pelets con las mismas proporciones de arcillas y zeolita. El ensayo E7 (con 67% de zeolita, 29% de bentonita y 4% de caolín) y el ensayo E15 con las mismas cantidades de adsorbentes, pero activadas por el tratamiento químico. En esta sección E7 será identificado como ensayo pelet, EP, y E15 como ensayo pelet químico, EPQ. En la Figura 23 se muestra el espectro del análisis FTIR de ambas muestras en el rango 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . La correspondencia que se asume entre grupos funcionales y frecuencia vibracional se basa en estudios previos con arcillas y zeolitas (Hofmeister & Bowey, 2006; Madejová et al., 2017). En la Tabla 2 del Anexo 1 se detallan las frecuencias de absorción del análisis FTIR.

En la primera región de las figuras, desde la izquierda, correspondiente a los enlaces hidroxilos se observan picos entre 3383.86 cm^{-1} y 2842.60 cm^{-1} . Esta banda de adsorción es producto de las vibraciones de los grupos hidroxilos superficiales e internos. Desde, 2842.60 cm^{-1} y 2841.20 cm^{-1} , hasta 1626 cm^{-1} y 1634 cm^{-1} , para EP y EPQ la curva es plana; esta región se atribuye a la adsorción de agua en el aluminosilicato. En la última región, de los enlaces entre el aluminio o silicio y oxígenos, hay una mayor intensidad de banda, sobre todo para EPQ. Para esta última los picos están en 1040.06 cm^{-1} correspondiente a enlaces T-O (donde T puede ser un aluminio o silicio); y entre la frecuencia 793.08 cm^{-1} y

411.091 cm^{-1} se observan 8 picos propios de enlaces T-O-T. En el pelet EP se observa también un pico en 1023.04 cm^{-1} también del enlace T-O y seis picos correspondientes a la vibraciones T-O-T en el rango 874.79 cm^{-1} y 447.00 cm^{-1} .



Nota. En el eje y %T es el porcentaje de Transmitancia
 Figura 23. Espectro FTIR del ensayo con tratamiento químico (EPQ, arriba) y sin tratamiento (EP, abajo)

Existe una menor intensidad en las bandas de adsorción de los hidroxilos para ambas muestras; resultados similares reportan Maziarz & Matusik (2016) en su informe sobre comparación de tratamiento químicos para haloisita. La región cerca de los 1000 cm^{-1} fue la que mayor cambios presentó en el ensayo modificado (ver Figura 23), esto indica profundos cambios la estructura original del adsorbente (Kir et al., 2016).

Al comparar ambos espectros FTIR se puede inferir que el tratamiento químico no tuvo mayor efecto en los enlaces hidroxilos. A pesar de ligeras variaciones en el gráfico que muestra la diferencia entre ambos espectros (Figura 23) no hay cambios para esta zona y los iones hidrógeno no han llegado a desplazar a los grupos hidroxilos del adsorbente. Un tratamiento químico que mejore la adsorción del material debería de aumentar la intensidad de banda entre la frecuencia 3000 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} que representa los enlaces hidroxilos como ha resultado en otras investigaciones (Hor et al., 2016). En cambio la mayor intensidad de bandas entre 500 cm^{-1} y 400 cm^{-1} indican una cristalización, aunque mínima, que no fue lo suficientemente ordenada para aumentar la capacidad de adsorción (Xavier et al., 2016).

El análisis FTIR permite concluir que el lavado con ácido afectó la estructura tetraédrica del adsorbente. Como se mencionó en la evaluación del tratamiento químico este ha sido muy fuerte destruyendo la estructura del material y lavando cationes intercambiables. Esta podría ser la explicación de una mayor modificación de la estructura y la consecuente reducción de la capacidad de adsorción.

4.6 Optimización de condiciones de operación

En la optimización se utilizó el pelet compuesto de 67% de zeolita, 29% de bentonita y 4% de caolín; y sin modificación química. Para definir los rangos óptimos del sistema de adsorción se analizó la influencia de cuatro factores; el tiempo de residencia en minutos, la dosis de adsorbente en g/L, el pH y la concentración inicial de metales pesados en solución en mg/L. Como se detalla en la metodología, a cada factor se le asignaron cinco niveles (-2, -1, 0, 1 y 2), a partir de estos datos se aplicó el diseño central compuesto rotatorio para elaborar gráficos de superficie de respuesta y analizar la interacción de estos factores en la eficiencia de remoción del plomo, cobre y cadmio.

El diseño central compuesto rotatorio tiene 16 puntos factoriales (de los niveles -1 y 1), ocho puntos axiales (de los niveles extremos -2 y 2 para cada factor) y ocho repeticiones del punto central (todos en el nivel 0); lo anterior suma 32 puntos. En la Tabla 25 se presentan los resultados de eficiencia de adsorción de plomo, cobre y cadmio para cada punto.

El plomo y el cobre presentaron remociones máximas cercanas al 88%, y mínimas de 39% y 22% respectivamente. En el caso del cadmio presentó valores de eficiencia de adsorción menores, un máximo de 78% y mínimo de 9%. Sin embargo, en cuanto a valores de concentración final de metales en solución el plomo y cobre llegaron a valores mínimos de 0.66 mg/L y 0.60 mg/L cada uno mientras que el cadmio tuvo una concentración final mínima de hasta 0.34 mg/L. Estos resultados reflejan la competitividad por los sitios de adsorción entre los iones de estos tres metales; según el orden de selectividad se situaría primero al

plomo seguido del cobre y el cadmio. Este análisis se desarrollará en el acápite 4.9 del presente capítulo.

Tabla 25
Eficiencias de adsorción de plomo, cobre y cadmio con el diseño central compuesto rotatorio

| A (minutos) | B (g/L) | C | D (mg/L) | | | %Rem | | |
|----------------|------------|-----|-------------|------|-------|--------|--------|--------|
| | | | Pb | Cu | Cd | Pb | Cu | Cd |
| 60 | 3 | 4.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 55.16% | 47.87% | 35.32% |
| 180 | 3 | 4.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 70.69% | 59.76% | 53.27% |
| 60 | 6 | 4.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 73.21% | 62.40% | 49.03% |
| 180 | 6 | 4.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 87.87% | 88.05% | 72.41% |
| 60 | 3 | 5.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 49.64% | 41.03% | 36.91% |
| 180 | 3 | 5.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 66.74% | 57.50% | 49.28% |
| 60 | 6 | 5.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 69.74% | 53.25% | 51.99% |
| 180 | 6 | 5.5 | 11.14 | 10.6 | 3.02 | 85.96% | 83.48% | 69.79% |
| 60 | 3 | 4.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 44.53% | 28.57% | 9.46% |
| 180 | 3 | 4.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 63.50% | 33.65% | 26.11% |
| 60 | 6 | 4.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 62.58% | 43.10% | 23.18% |
| 180 | 6 | 4.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 80.68% | 61.95% | 45.25% |
| 60 | 3 | 5.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 39.01% | 21.73% | 11.05% |
| 180 | 3 | 5.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 59.55% | 31.40% | 22.13% |
| 60 | 6 | 5.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 59.10% | 33.95% | 26.13% |
| 180 | 6 | 5.5 | 17.4 | 26 | 9.94 | 78.77% | 57.38% | 42.63% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 56.05% | 34.50% | 31.35% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 55.16% | 33.26% | 30.20% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 60.38% | 40.54% | 36.95% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 51.60% | 28.29% | 25.59% |
| 45 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 44.75% | 34.56% | 14.52% |
| 240 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 79.95% | 69.88% | 48.97% |
| 120 | 1.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 42.96% | 29.33% | 22.47% |
| 120 | 7.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 80.23% | 69.85% | 56.69% |
| 120 | 4.5 | 4 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 67.34% | 42.07% | 33.51% |
| 120 | 4.5 | 6 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 59.91% | 30.66% | 32.47% |
| 120 | 4.5 | 5 | 3.88 | 4.2 | 1.57 | 83.03% | 85.80% | 78.18% |
| 120 | 4.5 | 5 | 24.12 | 50 | 13.73 | 65.21% | 40.40% | 25.16% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 58.89% | 38.47% | 35.03% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 59.16% | 38.85% | 35.38% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 64.98% | 46.97% | 42.90% |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 23.8 | 7.38 | 57.15% | 36.05% | 32.78% |

En las Tablas 26, 27 y 28 se presentan los datos de Anova. El ANOVA permite evaluar la importancia de los factores de adsorción en la eficiencia de remoción al analizar el valor de F y su significancia.

Tabla 26

Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de plomo

| | GL | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | F | p (>F) |
|---------------------|----|-------------------|--------------------|---------|-----------|
| PO (x1, x2, x3, x4) | 4 | 4617.8 | 1154.45 | 116.522 | 4.059E-12 |
| DI (x1, x2, x3, x4) | 6 | 24.3 | 4.05 | 0.4090 | 0.862910 |
| C (x1, x2, x3, x4) | 4 | 363.3 | 90.82 | 9.1667 | 0.000388 |
| Residuales | 17 | 168.4 | 9.91 | | |
| Falta de ajuste | 10 | 58.4 | 5.84 | 0.3715 | 0.9241629 |
| Error | 7 | 110 | 15.72 | | |

R²: 0.9674, R² ajustado: 0.9406
F: 36.09 en 14 y 17 GL, p: 7.431E-10
PO: Primer Orden / DI: Doble interacción / C: Cuadrático / GL: Grados de libertad / F: Fisher

Tabla 27

Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de cobre

| | GL | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | F | p (>F) |
|---------------------|----|-------------------|--------------------|---------|----------|
| PO (x1, x2, x3, x4) | 4 | 7598.3 | 1899.58 | 78.2357 | 1.02E-10 |
| DI (x1, x2, x3, x4) | 6 | 236.9 | 39.49 | 1.6264 | 0.2003 |
| C (x1, x2, x3, x4) | 4 | 1619.1 | 404.77 | 16.6707 | 1.02E-05 |
| Residuales | 17 | 412.8 | 24.28 | | |
| Falta de ajuste | 10 | 198.5 | 19.85 | 0.6484 | 0.7423 |
| Error | 7 | 214.3 | 30.61 | | |

R²: 0.9582, R² ajustado: 0.9237
F: 27.81 en 14 y 17 Grados de libertad, p: 5.949E-09
PO: Primer Orden / DI: Doble interacción / C: Cuadrático / GL: Grados de libertad / F: Fisher

Tabla 28

Datos de Anova del modelo de superficie de respuesta de cadmio

| | GL | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | F | p (>F) |
|---------------------|----|-------------------|--------------------|--------|----------|
| PO (x1, x2, x3, x4) | 4 | 7.62E+03 | 1905.78 | 77.568 | 1.09E-10 |
| DI (x1, x2, x3, x4) | 6 | 63.4 | 10.57 | 0.4303 | 0.848633 |
| C (x1, x2, x3, x4) | 4 | 560.9 | 140.22 | 5.7073 | 0.004226 |
| Residuales | 17 | 417.7 | 2.46E+01 | | |
| Falta de ajuste | 10 | 233.5 | 23.35 | 0.8874 | 0.582596 |
| Error | 7 | 184.2 | 26.31 | | |

R²: 0.9518, R² ajustado: 0.9121
F: 23.98 en 14 and 17 GL, p: 1.915E-08
PO: Primer Orden / DI: Doble interacción / C: Cuadrático / GL: Grados de libertad / F: Fisher

A partir de los resultados de la Tabla 25 se determinaron los coeficientes de regresión del modelo de superficie de respuesta para cada metal. Para cada coeficiente, e intercepto del modelo, se determinó el error estándar, valor de t y p. Aquellos coeficientes con valores extremos de t eran los de menor probabilidad, en estos casos se rechazó la hipótesis nula y se aceptó la hipótesis alterna definida por el modelo. Se seleccionaron coeficientes con un p menor a 0.05. Los coeficientes más significativos en el caso del plomo (Tabla 29) fueron los de primer orden y de orden cuadrático; ordenados en importancia, según su significancia van así: $D^2 > \text{intercepto} > C > C^2 > D > B^2$. Para el cobre (Tabla 30) los coeficientes de primer orden, de doble interacción y de segundo orden fueron significativos; según la significancia el orden de relevancia es: $D^2 > AB > A^2 > B^2 > D$. Por último, en el caso del cadmio (Tabla 31) solamente los factores de primer orden y cuadráticos A y D fueron significativos. El orden es: $D^2 > D > A > A^2$.

Tabla 29
Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del plomo

| | Estimado | Error estándar | Valor de T | Valor de p | |
|--------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----|
| Intercepto | 2.95E+02 | 7.71E+01 | 3.83 | 0.001341 | ** |
| A | -4.93E-02 | 1.57E-01 | -0.3147 | 0.756805 | |
| B | -5.30E-01 | 1.90E+00 | -0.2793 | 0.783353 | |
| C | -7.73E+01 | 2.52E+01 | -3.0631 | 0.00704 | ** |
| D | -5.77E+00 | 2.66E+00 | -2.1727 | 0.044232 | * |
| AB | -7.27E-04 | 2.62E-03 | -0.2773 | 0.784926 | |
| AC | 1.30E-02 | 2.62E-02 | 0.4968 | 0.62572 | |
| AD | 4.87E-03 | 4.08E-03 | 1.1932 | 0.249183 | |
| BC | 2.04E-01 | 3.15E-01 | 0.6486 | 0.525271 | |
| BD | 3.10E-16 | 4.82E-02 | 0 | 1 | |
| CD | -1.29E-15 | 4.82E-01 | 0 | 1 | |
| A ² | 3.08E-04 | 2.09E-04 | 1.4729 | 0.159049 | |
| B ² | 4.87E-02 | 2.35E-02 | 2.071 | 0.053892 | . |
| C ² | 6.90E+00 | 2.35E+00 | 2.9348 | 0.009254 | ** |
| D ² | 1.43E-01 | 2.51E-02 | 5.6751 | 2.74E-05 | *** |
| Códigos de significancia | 0 : *** | 0.001 : ** | 0.01 : * | 0.05 : . | |

Tabla 30
Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del cobre

| | Estimado | Error estándar | Valor de T | Valor de p | |
|--------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----|
| Intercepto | 1.65E+01 | 1.08E+02 | 0.153 | 0.88024 | |
| A | -3.41E-01 | 2.33E-01 | -1.4614 | 0.16215 | . |
| B | -9.21E-01 | 2.81E+00 | -0.3275 | 0.74727 | |
| C | 3.46E+01 | 3.81E+01 | 0.9061 | 0.37755 | |
| D | -2.88E+00 | 1.60E+00 | -1.795 | 0.09045 | . |
| AB | 1.15E-02 | 4.11E-03 | 2.7943 | 0.01245 | * |
| AC | 3.82E-02 | 4.11E-02 | 0.9301 | 0.36533 | |
| AD | -3.12E-03 | 2.54E-03 | -1.2269 | 0.23659 | |
| BC | -2.31E-01 | 4.93E-01 | -0.4697 | 0.64456 | |
| BD | -1.31E-15 | 2.96E-02 | 0 | 1 | |
| CD | -1.42E-14 | 2.96E-01 | 0 | 1 | |
| A ² | 7.84E-04 | 3.28E-04 | 2.3883 | 0.0288 | * |
| B ² | 9.09E-02 | 3.66E-02 | 2.4871 | 0.02356 | * |
| C ² | -4.14E+00 | 3.66E+00 | -1.1319 | 0.27339 | |
| D ² | 4.60E-02 | 6.14E-03 | 7.4938 | 8.78E-07 | *** |
| Códigos de significancia | 0 : *** | 0.001 : ** | 0.01 : * | 0.05 : . | |

Tabla 31
Coeficientes de regresión del análisis de superficie de respuesta del cadmio

| | Estimado | Error estándar | Valor de T | Valor de p | |
|--------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----|
| Intercepto | -4.72E+01 | 1.06E+02 | -0.4473 | 0.6603004 | |
| A | 4.84E-01 | 2.34E-01 | 2.0664 | 0.0543697 | . |
| B | -6.01E-01 | 2.80E+00 | -0.2146 | 0.8326278 | |
| C | 3.27E+01 | 3.78E+01 | 0.8651 | 0.3990215 | |
| D | -8.97E+00 | 3.97E+00 | -2.2611 | 0.0371558 | * |
| AB | 4.52E-03 | 4.13E-03 | 1.0945 | 0.2890127 | |
| AC | -4.64E-02 | 4.13E-02 | -1.1239 | 0.2766802 | |
| AD | -3.65E-04 | 5.93E-03 | -0.0616 | 0.9516205 | |
| BC | 1.37E-01 | 4.96E-01 | 0.2758 | 0.7860121 | |
| BD | 4.59E-16 | 7.08E-02 | 0 | 1 | |
| CD | -6.73E-15 | 7.08E-01 | 0 | 1 | |
| A ² | -6.56E-04 | 3.22E-04 | -2.036 | 0.0576376 | . |
| B ² | 3.62E-02 | 3.64E-02 | 0.9958 | 0.3333122 | |
| C ² | -2.97E+00 | 3.64E+00 | -0.8169 | 0.4253053 | |
| D ² | 3.74E-01 | 8.88E-02 | 4.2088 | 0.0005903 | *** |
| Códigos de significancia | 0 : *** | 0.001 : ** | 0.01 : * | 0.05 : . | |

Con los coeficientes significativos se formularon las ecuaciones de superficie de respuesta para cada metal; estas fórmulas se muestran en la Tabla 32, junto con los parámetros del ANOVA. Para los tres metales estudiados los coeficientes significativos son aquellos de primer y segundo orden. Solo en el caso del cobre la doble interacción de los coeficientes de primer orden tiene un valor F tal que verifica su relevancia.

Tabla 32

Ecuaciones del plomo, cobre y cadmio como función de los coeficientes de regresión estadísticamente significativos

| | |
|---|--|
| %Rem Pb = $b_0 + b_1 \times C + b_2 \times D + b_3 \times B^2 + b_4 \times C^2 + b_5 \times D^2$ | |
| b0: 2.95E+02 | R ² : 0.9674, |
| b1: -7.73E+01 | R ² ajustado: 0.9406 |
| b2: -5.77E+00 | F: 36.09 con 14 y 17 grados de libertad, |
| b3: 4.87E-02 | p: 7.431E-10 |
| b4: 6.90E+00 | |
| b5: 1.43E-01 | |
| %Rem Cu = $b_1 \times D + b_2 \times AB + b_3 \times A^2 + b_4 \times B^2 + b_5 \times D^2$ | |
| b1: -2.88E+00 | R ² : 0.9582, |
| b2: 1.15E-02 | R ² ajustado: 0.9237 |
| b3: 7.84E-04 | F: 27.81 con 14 y 17 grados de libertad, |
| b4: 9.09E-02 | p: 5.949E-09 |
| b5: 4.60E-02 | |
| %Rem Cd = $b_1 \times A + b_2 \times D + b_3 \times A^2 + b_4 \times D^2$ | |
| b1: 4.84E-01 | R ² : 0.9518, |
| b2: -8.97E+00 | R ² ajustado: 0.9121 |
| b3: -6.56E-04 | F: 23.98 con 14 y 17 grados de libertad, |
| b4: 3.74E-01 | p: 1.915E-08 |

En la estadística el valor de p representa la probabilidad de rechazar la hipótesis nula en base a la idoneidad de p respecto a los datos observados. La magnitud de p también puede determinar el efecto de un factor en la respuesta y la mayor o menor importancia de determinada variable en el modelo. Un p menor a 0.05 indica que el parámetro de estudio es importante en los resultados obtenidos (Mousavi et al., 2018). Para las tres ecuaciones el R ajustado es mayor a 0.91 y el F altamente significativo, con un $p < 0.05$. Estos parámetros son indicadores de que los modelos son lo suficientemente consistentes para construir las superficies de respuesta y gráficos correspondientes. En los tres modelos formulados las variables de respuesta son estadísticamente significativas, esto se concluye por

los valores altos de F (36.09, 27.81 y 23.98 para la eficiencia de remoción de plomo, cobre y cadmio respectivamente) y un $p < 1.00E-04$ en los tres metales.

Los coeficientes de regresión ajustados tuvieron valores muy cercanos al coeficiente de regresión inicial; la diferencia menor a 0.04 entre ambos, para los tres casos, indica que los datos experimentales se ajustan muy bien al modelo cuadrático. Los coeficientes de regresión ajustados variaron entre 0.91 y 0.94 indicando un buen ajuste entre los valores experimentales y esperados (gráficos de correlación en el Anexo 2). Estos resultados demuestran que los modelos construidos son lo suficientemente confiables.

Se observa en las ecuaciones de la Tabla 32 que la concentración inicial de metales pesados es un factor importante en los tres casos; el tiempo lo es en el modelo del cobre y el cadmio; la dosis de adsorbente para el plomo y el cobre; y el pH solo en la eficiencia del plomo.

En el plomo tres factores de adsorción, salvo el tiempo, son significativos; esto puede explicarse por la menor selectividad de este compuesto por los sitios de adsorción. Al comparar las eficiencias de remoción según el metal y tipo de tratamiento el plomo tiene una mayor adsorción respecto al cobre y al cadmio. Esto puede deberse a que ocupa los sitios activos rápidamente, esta podría ser la razón de que el tiempo no haya influenciado tanto en el modelo construido.

El cadmio ha tenido una menor adsorción, debido a una posible competencia entre el cobre y cadmio y a la mayor selectividad del primer metal por los sitios activos en la interfase. Es probable que la interacción entre los iones metálicos no haya permitido observar de manera clara cómo se comporta el cadmio en la remoción en presencia de varios factores. Esta puede ser la razón de la menor cantidad de coeficientes significativos de este modelo respecto al plomo y el cobre.

Evaluación de los factores de adsorción según el análisis de superficie de respuesta

En base a los modelos construidos para cada metal y descritos en la sección anterior se elaboraron gráficos de superficies de respuesta considerando el efecto

de los factores de adsorción. Se generaron un total de seis grupos de gráficos; según las iteraciones entre los cuatro factores. En esta sección se presentan dos grupos de gráficos, en el Anexo 2 se encuentran los gráficos restantes. Las Figuras 24 y 25 corresponden al efecto de la dosis con el pH, y el tiempo con la concentración.

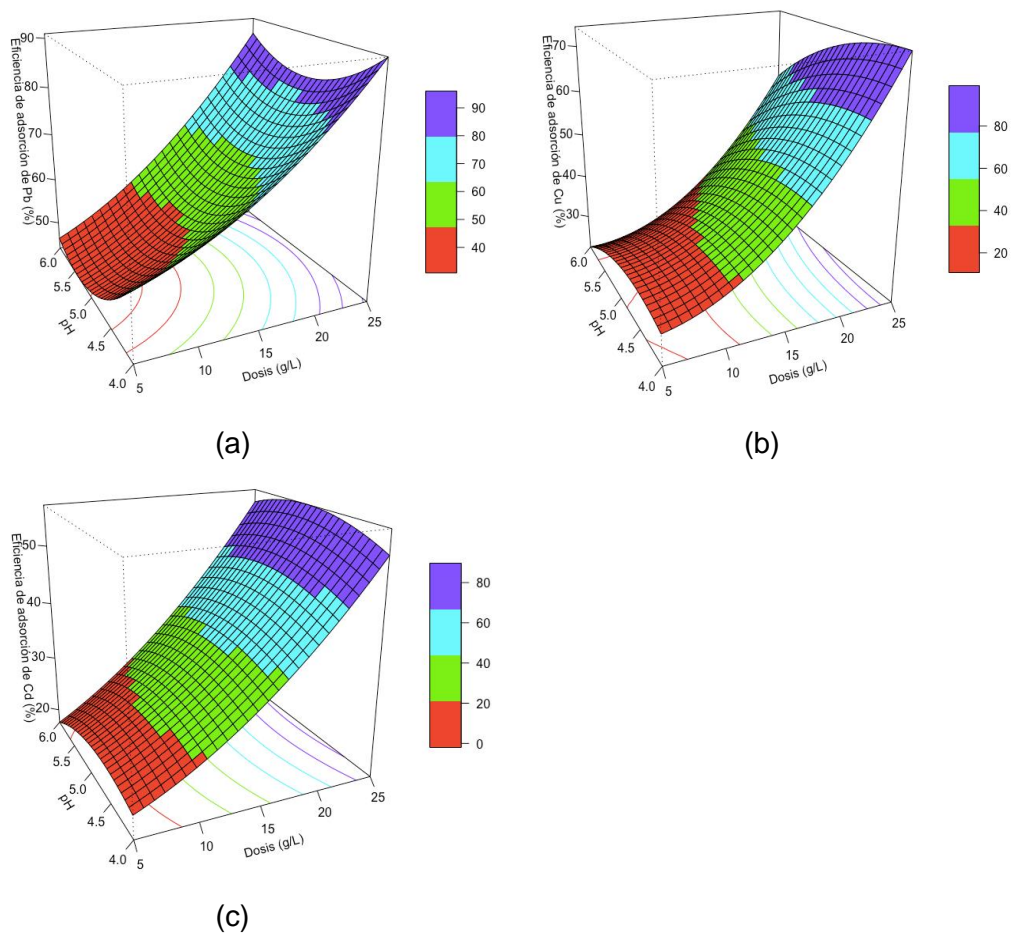


Figura 24. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la dosis de adsorbente (g/L) y el pH

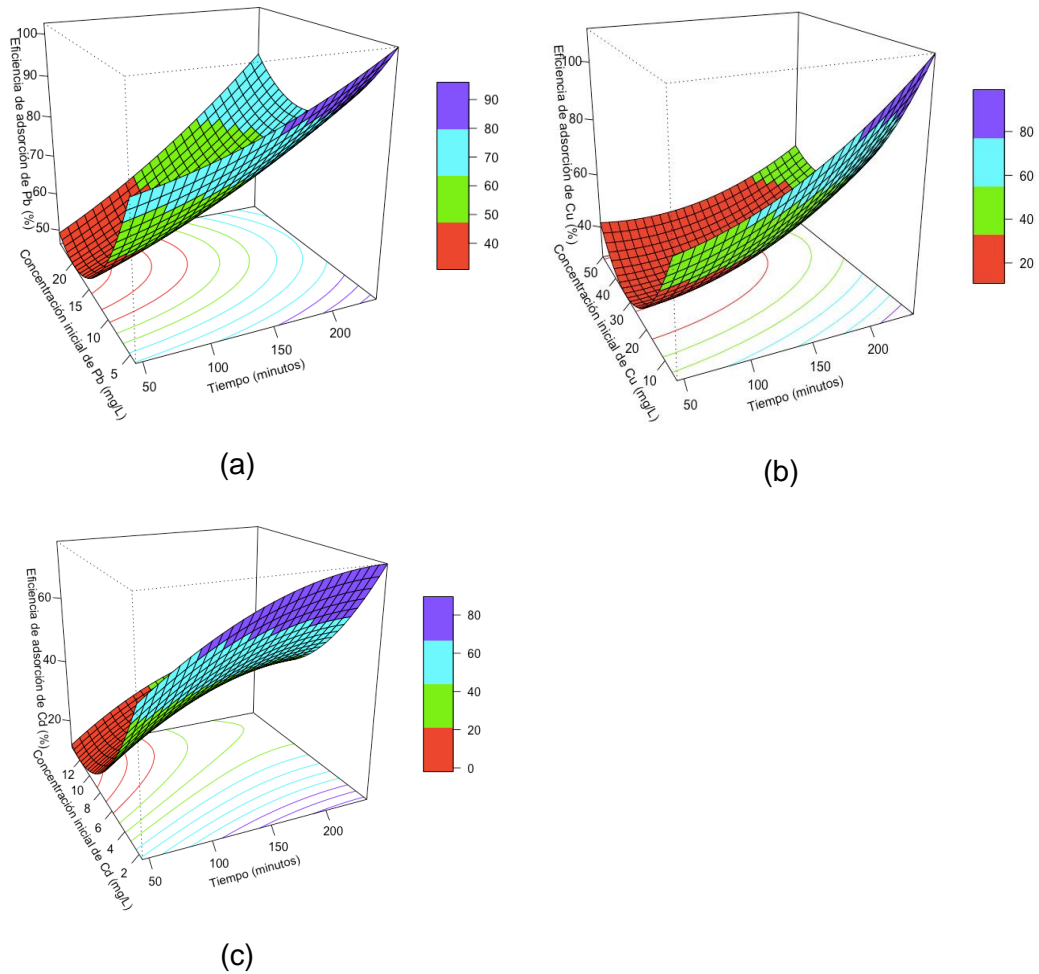


Figura 25. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la concentración inicial de metales pesados en solución en mg/L y el tiempo en minutos

Estos gráficos permiten observar la interacción entre dos factores y cómo las variaciones de estos influyen en la eficiencia de adsorción. La curvatura de las superficies de respuesta en todos los casos demuestra que no hubo una relación lineal entre los cuatro factores evaluados.

En cuanto a la significancia de los factores de adsorción para cada modelo de adsorción se observa que el factor más relevante en la adsorción del plomo es el pH. Para el caso del cobre la dosis de adsorbente y el tiempo de residencia son los que tienen mayor influencia en la remoción. Finalmente, en la retención de cadmio, la concentración inicial de metales pesados tiene mayor influencia en el modelo.

Interacción entre factores de adsorción

En los modelos de remoción formulados para cada metal solamente la interacción entre el tiempo de residencia y dosis de adsorbente resultan relevantes para la adsorción del cobre (Tabla 32). En el análisis de varianza se observa que las interacciones entre dos factores no fueron significativas.

Sin embargo, la interacción que tiene el pH con la dosis de adsorbente y la presencia de metales ha sido ya mencionada por otros autores. Como se menciona más adelante un aumento en la dosis de adsorbente eleva la acidez del sistema al promover el incremento de protones en la superficie adsorbente; igualmente el pH influye en la activación de los grupos funcionales en la superficie adsorbente.

El pH influye en la disponibilidad que tienen los iones metálicos de ser adsorbidos en la solución, es decir en la concentración final de metales en solución; esto se desarrollará en la siguiente sección.

La concentración inicial de metales y la dosis de adsorbente influyen también en la capacidad de adsorción del sistema; un exceso de primero y una insuficiente cantidad del segundo reducirán la eficiencia de adsorción. En un sistema ideal la dosis de adsorbente deberá de ser tal que permita que haya la cantidad suficiente de sitios activos de adsorción para que los adsorbatos ocupen los sitios disponibles y se remueva la cantidad necesaria de metales pesados en solución.

pH

El pH es uno de los parámetros de operación más importantes en la adsorción. Los iones hidrógenos (H^+) compiten por los sitios activos con el adsorbato determinando la carga superficial; y el pH de la solución influye en la especiación de los metales (Malima et al., 2018).

La adsorción en arcillas incluye dos mecanismos: el intercambio iónico y la formación de complejos entre los iones metálicos en solución y los grupos hidroxilos de la superficie adsorbente. Cuando el pH es ácido y hay gran cantidad

de iones H^+ en solución ocurre el intercambio catiónico, la formación de complejos se da a pH altos (Kostin et al., 2015). Al analizar estos valores según los diagramas de pH-Eh (Takeno, 2005) se puede identificar el pH al que estos metales precipitan; el plomo a pH 6, el cobre a pH 8 y el cadmio a pH mayor a 9.

El rango de pH evaluado fue entre 4 y 6. El efecto del pH es visible en el porcentaje de remoción del cobre, a partir de un pH menor a 5.5 la eficiencia aumenta hasta más del 80%. En el caso del plomo la influencia no se aprecia en el gráfico, a pesar de que dicho factor fue significativo en el modelo de adsorción. El análisis de las curvas de contorno del modelo permitió identificar que con un pH menor a 4.5 se logra una eficiencia mayor al 90%. Para el cadmio el análisis estadístico del modelo y los gráficos generados (ver Figura 24) indican que el rango de pH entre 4 y 6 no afecta la adsorción.

En el caso del plomo y el cobre, donde un pH mayor a 4.5 reduce la eficiencia, se puede dar a entender que este es el punto máximo de la curva de pH y que para valores menores a 4.5 la adsorción también disminuirá. Hosseini et al. (2016) obtuvieron resultados similares al analizar la adsorción de níquel en zeolita natural; entre pH 2 y 5 el porcentaje de remoción aumentaba, para luego disminuir entre 5 y 8. Con el cadmio se espera que valores de pH mayores a 6 no afecten la adsorción pero que esta disminuya conforme el pH sea menor a 4. A pesar de las variaciones identificadas para el plomo y cobre, los gráficos de superficie de respuesta indican que el pH entre 4 y 6 no tiene mayor influencia en el sistema de adsorción (ver Figura 24). Resultados similares tuvieron otros autores al estudiar la adsorción de plomo en bentonita (Khan et al., 2017; Zhu & Qin, 2017). Esto podría significar que el mecanismo de adsorción que predomina en el sistema es el intercambio iónico (Kyzioł-Komosińska et al., 2015).

A partir de este análisis se podría asumir que a pH mayores a 6 no aumentará la adsorción y que a un pH menor a 4 disminuirá; es decir el rango óptimo de pH es entre 4 y 6. A un pH ácido aumenta la densidad de sitios activos con carga positiva; esto originará una repulsión electrostática entre los iones metálicos y la superficie de adsorción, cargada positivamente. Conforme aumente el pH se reducirá la competencia entre los iones metálicos y los iones hidrógeno dejando sitios de

adsorción libres para los primeros y aumentando la remoción de metales (Hosseini et al., 2016). A valores de pH mayores a 6 la reducción de la eficiencia puede deberse a la formación de complejos entre los iones metálicos y iones hidroxilo que precipitan en el adsorbente limitando una mayor retención de metales (Malima et al., 2018).

Dosis del adsorbente

La dosis evaluada fue entre 5 y 25 g/L. Se observa en la Figura 24 que conforme aumenta la dosis de adsorbente se incrementa la eficiencia de adsorción. Resultados similares se tuvo al analizar la adsorción del cobre, níquel y zinc en bentonita (Esmaeili et al., 2019), la dosis óptima de adsorbente para estos tres metales fue 22 g/L, 30 g/L y 60 g/L respectivamente.

En el caso del plomo una eficiencia de adsorción mayor del 90% puede lograrse con una dosis de 17 g/L de adsorbente. La dosis más eficiente para una remoción del 90% es mayor para el cobre y el cadmio, 22 g/L. Como ya se ha mencionado anteriormente el plomo tiene mayor eficiencia de adsorción que el cobre y el cadmio. Cuando el plomo está en solución tiene mayor selectividad por los sitios activos a lo largo de toda la interfase; el cobre y el cadmio al parecer son más selectivos y requieren de mayor cantidad de adsorbente para que más iones de cobre y cadmio puedan ocupar los sitios activos. Por esta razón el plomo en solución logra eficiencias aceptables con menores dosis respecto a las que requieren el cobre y el cadmio.

A medida que aumenta la dosis de adsorbente aumenta la disponibilidad de sitios de adsorción, conforme se reduce la dosis lo hacen también los sitios disponibles para más adsorbatos. Cuando aumenta la dosis se incrementa la eficiencia de adsorción pero se reduce la capacidad de adsorción. Esto ocurre porque cuando hay más cantidad de adsorbente hay más sitios activos, si la concentración de adsorbatos se mantiene igual al incrementar más adsorbentes no se lograrán cubrir todos los sitios disponibles.

Se espera que la adsorción, a partir de una dosis máxima, se mantenga estable. Cuando aumenta la cantidad de arcilla o zeolita en solución se tiende a reducir el

pH debido a la protonación de la superficie adsorbente. Otros autores explican este comportamiento debido a que al aumentar la cantidad de arcillas y zeolita en el sistema se saturan los sitios activos reduciendo su cantidad por unidad de masa (Shaban & Abukhadra 2017).

Concentración inicial de metales pesados

En la Figura 25 se observa que la eficiencia de adsorción es mayor a menores concentraciones iniciales de plomo, cobre y cadmio. En el caso del plomo una eficiencia superior a 80% se alcanza a una concentración inicial de 6 mg/L de plomo. Para el cobre y el cadmio 2 mg/L de concentración inicial en solución da como respuesta una eficiencia mayor al 70%.

Es de esperarse que a mayor concentración de metales pesados haya una menor adsorción debido a la saturación de los sitios activos en la interfase. Khan et al. (2017) examinaron la remoción de plomo en bentonita con rangos iniciales de plomo en solución entre 1 y 180 mg/L y determinaron un valor óptimo inicial de plomo en 35 mg/L; Malima et al. (2018) reportaron una concentración inicial óptima de 5 mg/L para la adsorción de cadmio en caolín (de un rango evaluado entre 5 y 25 mg/L). Nassef et al. (2017) analizaron la adsorción de cobre en bentonita activada con carbonato de sodio y afirman que una menor eficiencia a concentraciones iniciales mayores de metales pesados se debe, además de una menor disponibilidad de sitios de adsorción, a la obstrucción de iones metálicos en los canales en la estructura del adsorbente que ocasionan que la retención ocurra solamente en la superficie.

Aunque una mayor concentración inicial de metales pesados reduce la eficiencia a su vez aumenta la capacidad de adsorción; al aumentar la cantidad de adsorbato en solución se magnifica la gradiente de concentración que brinda el impulso para vencer la resistencia de la transferencia de masa entre el adsorbente y el adsorbato (Malima et al., 2018). No obstante es recomendable seleccionar una concentración inicial de metales pesados dentro de los rangos mínimos sugeridos.

Tiempo

El tiempo de residencia del flujo de solución multimetal, a una velocidad de 20 ml/min, por la columna de adsorción se evaluó entre 45 y 240 minutos. Para los tres metales estudiados en la Figura 25 se observa que la superficie del gráfico se extiende hacia arriba. Luego de cuatro horas de adsorción es previsible que este tiempo esté cerca de la condición de equilibrio.

En la cinética de adsorción pueden identificarse dos o más etapas. La primera se caracteriza por una rápida adsorción, los iones metálicos se adhieren velozmente en el adsorbente. La segunda etapa tiene a ser más lenta debido a fuerzas repulsivas. La tercera se identifica como la condición de equilibrio donde ya no hay más adsorción a pesar del incremento del tiempo (Malima et al., 2018). Esto explica el aumento de la adsorción conforme lo hace el tiempo (ver Figura 25), luego de un tiempo determinado no será posible una mayor adsorción debido a la saturación de los sitios activos y la formación de monocapas que lo impiden. En el acápite 4.8 de cinética se detallará más este tema.

Determinación de condiciones óptimas de operación

La optimización numérica se basa en la selección de un objetivo para maximizar una variable deseada; el análisis de superficie de respuesta permite optimizar factores operación con un número mínimo de experimentos (Şahan, 2019). Para identificar los rangos óptimos de adsorción se resolvieron las ecuaciones halladas para cada modelo (Tabla 32).

En la Tabla 33 se presenta una comparación de los rangos observados para cada parámetro de adsorción estudiado según una eficiencia de remoción mayor a 70%, 80% o 90%. En cuanto a los factores de adsorción los rangos evaluados para el tiempo fueron entre 45 y 240 minutos, la dosis entre 5 y 25 g/L, pH entre 4 y 6 y una concentración inicial de metales en solución entre 2 mg/L y 50 mg/L para plomo, cobre y cadmio.

Los valores óptimos seleccionados se obtuvieron a partir de la resolución de las ecuaciones elaboradas para cada metal. En el caso del cadmio se requiere un tiempo muy prolongado, en comparación al plomo y cobre, para lograr una

remoción del 70%. Esto puede deberse a que los iones de cadmio son más selectivos en cuanto a qué sitios de adsorción ocupar.

Tabla 33
Rangos óptimos de operación para cada factor

| Metal | Factores de adsorción | | | | %Rem |
|-------|-----------------------|-------------|--------|------------------------------|-------|
| | Tiempo (minutos) | Dosis (g/L) | pH | Concentración inicial (mg/L) | |
| Pb | >150-240 | >17-25 | | <6 | > 90% |
| | >50-190 | >10-20 | <4.5 | <6 | > 80% |
| | >50-120 | >5-15 | | <4-3 | > 70% |
| | >180 | >21 | | | > 90% |
| Cu | >140 | >16 | <5.7-5 | <2 | > 80% |
| | >80 | >12-24 | | | > 70% |
| Cd | | >22 | <5* | <2 | > 80% |
| | >140-210 | >16-25 | | | > 70% |

*: Eficiencia mayor a 45%

En la Tabla 34 se comparan los valores óptimos seleccionados para el sistema de adsorción de este estudio con otros que emplearon adsorbentes y adsorbatos similares.

Como se observa en la Tabla 34 los valores óptimos sugeridos para el plomo y cobre son similares a los propuestos en otros reportes, salvo en la concentración inicial de metales que es mayor en el caso del cobre. En cuanto al cadmio este requiere de mayor tiempo de residencia que los otros dos metales, así como una menor concentración inicial. A pesar de la similitud los valores entre los diferentes estudios difieren entre sí, se demuestra que para cada sistema las condiciones son particulares según las características del adsorbente, adsorbato y factores de operación.

Tabla 34
Comparación de condiciones óptimas de operación

| Adsorbente | Metal | Factores de adsorción | | | | %Rem | Referencia |
|------------|-------|-----------------------|-------------|-----|------------------------------|-------|-------------------------|
| | | Tiempo (minutos) | Dosis (g/L) | pH | Concentración inicial (mg/L) | | |
| Ze/Be/Ca | Pb | 150 | 25 | 4.3 | 4 | 99.84 | Este estudio |
| | Cu | 150 | 25 | 4.3 | 7 | 99.67 | |
| | Cd | 240 | 25 | 4.3 | 2 | 61.93 | |
| Ze | Cd | 116 | 5.4 | 7 | 25.07 | 80.77 | Shaban & Abukhadra 2017 |
| Be-SH | Pb | 146 | 14.6 | 5.1 | 33 | 95.08 | Şahan, 2019 |
| | Cu | 146 | 15.2 | 4.5 | 37.9 | 88.19 | |
| Ca | Cu | 24h | 20 | 5.5 | 20 | 65.0 | Al-Makhadmeh & Batiha |
| Ze | Cu | 24h | 20 | 5.5 | 70 | 99.6 | |
| Ca | Cd | 180 | 32 | 6 | 5 | 99.2 | Malima et al., 2018 |
| Ca | Pb | 60 | 10 | 7 | 4.66 | 96.3 | Aggour et al., 2015 |
| | Cu | 60 | 10 | 8 | 4.66 | 79.5 | |
| | Cd | 60 | 10 | 7 | 0.62 | 91.9 | |

Be-SH: Bentonita enriquecida con grupos sulfhidrilos

4.7 Equilibrio de adsorción

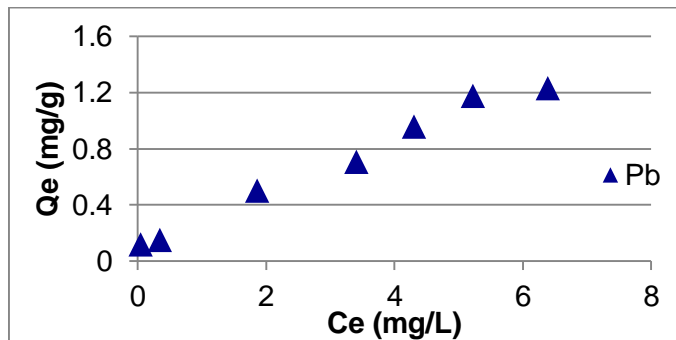
El estudio de las isotermas de adsorción permite una mejor comprensión del proceso. Conocer el equilibrio de adsorción es necesario para caracterizar la capacidad que tienen los contaminantes en solución de ser adsorbidos, para seleccionar el adsorbente más apropiado y para el diseño del sistema. Complementario a esto el valor de los parámetros de los modelos de adsorción permiten identificar si el proceso es predominantemente físico o químico (fisisorción o quimisorción) (Worch, 2012). Finalmente en términos prácticos la adsorción posibilita la identificación del rango de concentración más adecuado de operación (Noble & Terry, 2004).

Las isotermas de adsorción seleccionadas son los cuatro modelos de isotermas de dos parámetros empleados para describir la adsorción en sistemas líquido-sólido.

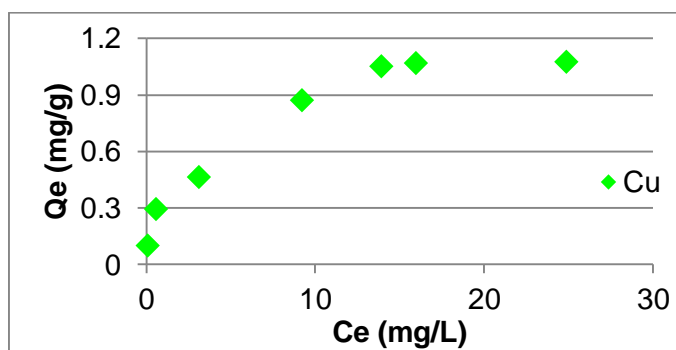
En la Figura 26 se muestra la relación entre la concentración de adsorbato en equilibrio y la cantidad adsorbida en equilibrio a una temperatura constante. Los ensayos se realizaron con una dosis de adsorbente de 15 g/L, pH 3.5 ± 0.5 , durante un tiempo de residencia de 160 minutos. Las concentraciones iniciales de metales pesados variaron entre 1 y 30 mg/L para el plomo y cobre, y entre 1 y 15 mg/L de cadmio.

Existen tres modelos de isotermas; S, del tipo vertical que implica varias capas de adsorción, del tipo H que ocurre en el caso que el adsorbato sean moléculas grandes como micelios o polímeros, y la isoterma tipo L. Las curvas de equilibrio de adsorción del plomo, cobre y cadmio se asemejan a una isoterma de tipo L que comúnmente se ajusta a una fisiorción en monocapa. Llamada modelo tipo Langmuir son las curvas más comunes en sistemas de adsorción sólido-líquido. Este modelo es el que más se asemeja a los resultados experimentales, tal como se observa en las tres isotermas de plomo, cobre y cadmio (ver Figura 26). Al inicio aumenta el valor del equilibrio de adsorción conforme lo hace la cantidad de adsorbato; sin embargo, conforme aumenta la concentración de adsorbato se empiezan a saturar los espacios de adsorción y el equilibrio de adsorción alcanza un máximo que se aprecia en la parte final aplanada de la curva. Este tipo de isoterma es indicador que la adsorción del tipo físico predomina en el sistema, adsorción que se caracteriza por presentar enlaces Van der Waals.

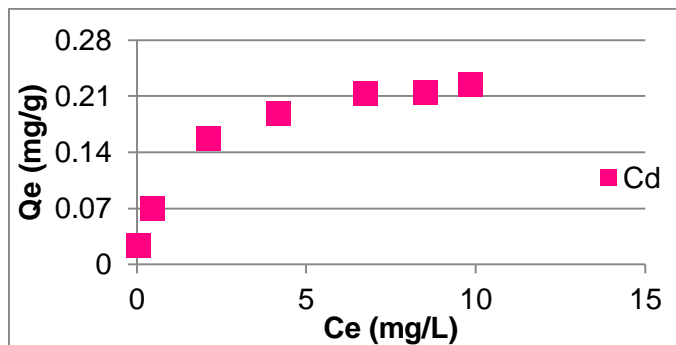
Complementario a los tipos de isotermas (S, L, y H) están las subclases, para cada tipo, del 1 al 4. La subclase 1, de comportamiento vertical, es indicador de una precipitación superficial del adsorbato en la superficie del adsorbente. El cobre y el cadmio corresponden a la subclase dos, al inicio una pendiente elevada y al final de la curva una meseta. El comportamiento de la isoterma de adsorción indica que hay una saturación en la monocapa adsorbida y un alto requerimiento de energía para que la adsorción continúe más allá de la primera saturación de la superficie de adsorción.



(a)



(b)



(c)

Figura 26. Relación entre concentración en equilibrio y equilibrio de adsorción para plomo (a), cobre (b) y cadmio (c)

El plomo se asemeja a las subclases 3 y 4, características de una adsorción en varias capas. Al inicio de la isoterma el equilibrio de adsorción se estabiliza apenas para luego incrementar y llegar a un máximo. La primera estabilización podría indicar una saturación inicial de la superficie que, probablemente luego de un reacomodo vertical de las moléculas del adsorbato, continúa la adsorción en una capa sucesiva (Piccin et al., 2017).

Comparación de cuatro tipos de linearización de la isoterma Langmuir

Previo al ajuste de modelos se analizó la linearización de la isoterma de Langmuir. Dado que esta ecuación puede expresarse de cuatro maneras lineales al hacer la regresión, según la fórmula que se utilice, se obtendrán resultados distintos para cada parámetro. Los tipos Langmuir I y II son los más usados por los investigadores debido a que los resultados de las ecuaciones ajustadas tienen menor error (Armagan & Toprak, 2013). En la Tabla 35 se muestran los parámetros de la ecuación y las funciones error: R^2 , X^2 , SSE, ABS y ARE para los cuatro tipos de linearización Langmuir. Se observa que los parámetros hallados para cada ecuación varían entre sí, porque según cómo se linearice la isoterma la distribución del error cambiará para mejor o peor (Armagan & Toprak, 2013).

En los tres metales estudiados la ecuación de mayor coeficiente de determinación fue Langmuir tipo I; igual ocurre con los errores ABS y ARE del plomo. Langmuir tipo II presenta el menor X^2 y SSE para plomo y cobre. La ecuación tipo III solo tiene el menor SSE en el caso del cadmio y el tipo IV el menor ABS para cobre y cadmio. Dado lo anterior se puede afirmar que en este caso las ecuaciones tipo I y II son las que mejor se ajustan a los datos experimentales. Sin embargo, la ecuación tipo I presenta R^2 mayores al tipo II por lo que la primera es la más adecuada para emplear.

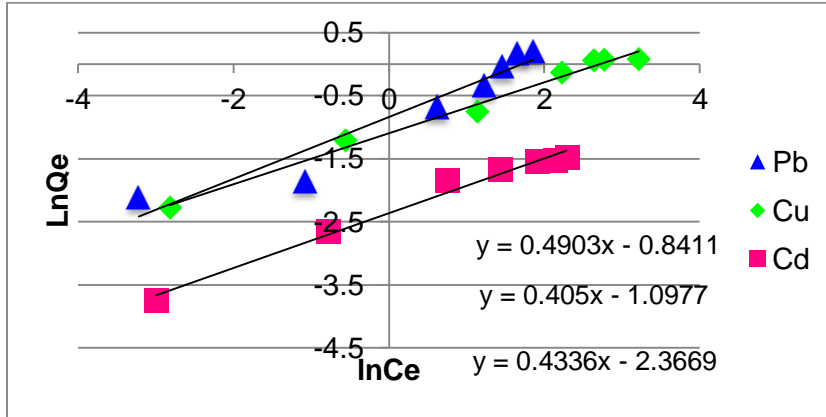
Se observa también que al comparar el R^2 de cada tipo de linearización con los otros tres modelos estudiados (ver Tabla 36) se obtienen resultados diferentes. En el caso del plomo los R^2 de Langmuir Tipo II, III y IV sugieren que la isoterma de mejor ajuste es Freundlich; de igual modo ocurre con el cobre. Para el cadmio al tomar en cuenta solo la función de error de Langmuir tipo II, III y IV la isoterma de Temkin sería la de mejor ajuste. Estas variaciones muestran la complejidad de estimar los parámetros de isotermas usando las técnicas de linearización. Estos resultados, diferentes entre sí, sugieren que el mejor ajuste de un grupo de datos experimentales a una isoterma no es suficiente para predecir los mecanismos de adsorción.

Tabla 35
Parámetros de adsorción y funciones error para ecuaciones Langmuir tipo I, II, III y IV

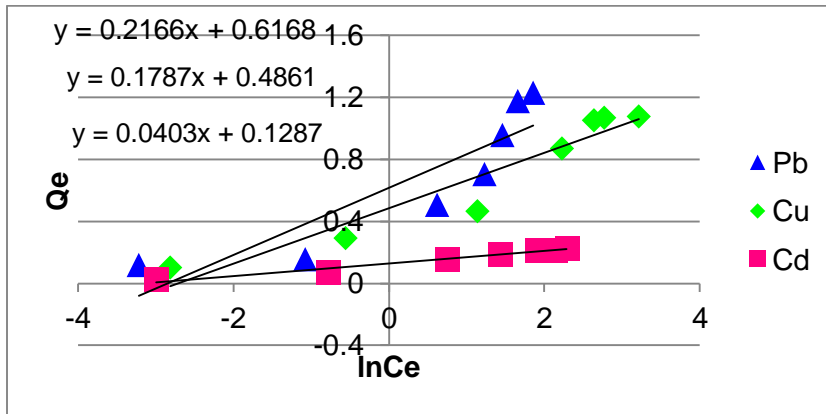
| Modelo | Parámetros | Pb | Cu | Cd |
|----------------------|------------------|--------|--------|--------|
| Langmuir Tipo I | Q_{max} (mg/g) | 1.59 | 1.18 | 0.24 |
| | K_L (L/mg) | 0.38 | 0.43 | 1.07 |
| | R^2 | 0.924 | 0.943 | 0.991 |
| | X^2 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | SSE | 15.420 | 14.847 | 0.641 |
| | ABS | 0.720 | 0.499 | 0.046 |
| | ARE | 25.179 | 21.776 | 10.743 |
| Langmuir Tipo II | Q_{max} (mg/g) | 0.55 | 0.74 | 0.18 |
| | K_L (L/mg) | 6.68 | 2.64 | 2.92 |
| | R^2 | 0.585 | 0.754 | 0.915 |
| | X^2 | 0.971 | 0.754 | 0.915 |
| | SSE | 8.937 | 0.998 | 1.000 |
| | ABS | 2.180 | 10.802 | 0.539 |
| | ARE | 47.347 | 1.543 | 0.187 |
| Langmuir Tipo III | Q_{max} (mg/g) | 0.87 | 0.92 | 0.21 |
| | K_L (L/mg) | 3.79 | 1.85 | 2.26 |
| | R^2 | 0.663 | 0.800 | 0.941 |
| | X^2 | 0.981 | 0.999 | 1.000 |
| | SSE | 12.921 | 13.107 | 0.603 |
| | ABS | 1.582 | 1.057 | 0.114 |
| | ARE | 51.532 | 26.926 | 13.996 |
| Langmuir Tipo IV | Q_{max} (mg/g) | 1.16 | 1.03 | 0.22 |
| | K_L (L/mg) | 1.42 | 1.18 | 1.83 |
| | R^2 | 0.793 | 0.853 | 0.960 |
| | X^2 | 0.994 | 0.999 | 1.000 |
| | SSE | 15.597 | 14.423 | 0.625 |
| | ABS | 1.249 | 0.824 | 0.092 |
| | ARE | 46.458 | 25.498 | 13.377 |

Determinación de parámetros de modelos de isotermas mediante regresión lineal y no lineal

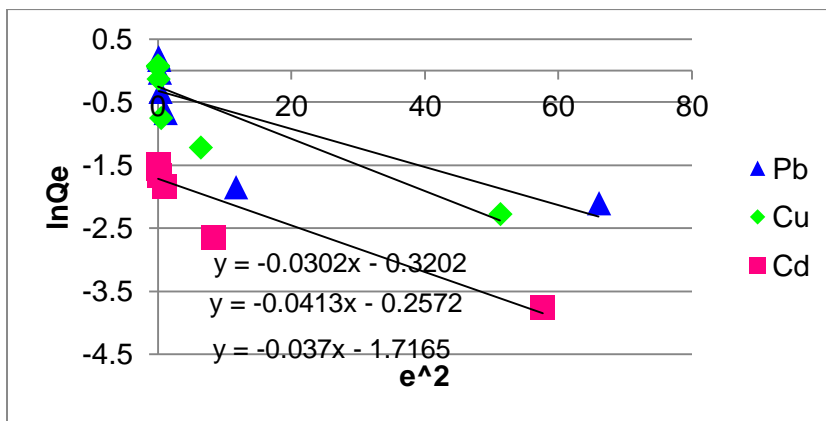
Como siguiente paso se determinaron los parámetros de las isotermas usando regresión lineal y no lineal. La primera técnica consiste en determinar la solución analítica que mejor se ajuste a parámetros determinados. En la regresión lineal de acuerdo a la forma linearizada de cada modelo se grafican los datos en los ejes x e y; la pendiente e intercepto de la recta formada por los puntos experimentales permite hallar los parámetros de cada modelo. En Figura 27 se describen las ecuaciones halladas para Freundlich, Temkin y D-R con los tres metales estudiados.



(a)



(b)



(c)

Figura 27. Regresión lineal de isothermas del modelo Freundlich (a), Temkin (b) y D-R (c)

Por su parte la regresión no lineal se basa en un método de optimización numérica de iteraciones sucesivas (Benderdouche et al., 2018) donde la función objetivo es reducir la diferencia entre los valores obtenidos y los predichos por un modelo, en este caso medido por el coeficiente de determinación. En la Tabla 36 se comparan los valores de las funciones de error para cada modelo y metal estudiados.

Tabla 36
Funciones de error de modelos de isotermas con regresión lineal y no lineal

| Modelo | | Pb | | Cu | | Cd | |
|--------------------|----------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal |
| Langmuir Tipo I | R ² | 0.924 | 0.987 | 0.943 | 0.981 | 0.991 | 0.999 |
| | X ² | 1.000 | 1 | 1.000 | 1 | 1.000 | 1 |
| | SSE | 15.420 | 15.168 | 14.847 | 14.275 | 0.641 | 0.638 |
| | ABS | 0.720 | 0.494 | 0.499 | 0.482 | 0.046 | 0.04 |
| | ARE | 25.179 | 25.354 | 21.776 | 24.127 | 10.743 | 12.043 |
| Freundlich | R ² | 0.953 | 0.986 | 0.962 | 0.968 | 0.954 | 0.987 |
| | X ² | 0.893 | 1 | 0.826 | 1 | 0.986 | 1 |
| | SSE | 6.311 | 15.183 | 5.223 | 13.59 | 0.177 | 0.640 |
| | ABS | 3.312 | 0.502 | 3.756 | 0.577 | 1.042 | 0.158 |
| | ARE | 65.454 | 24.455 | 75.963 | 20.839 | 95.393 | 56.663 |
| Temkin | R ² | 0.783 | 0.783 | 0.912 | 0.912 | 0.972 | 0.972 |
| | X ² | 0.783 | 0.701 | 0.293 | 0.958 | 0.897 | 0.999 |
| | SSE | 0.025 | 18.922 | 27.379 | 15.843 | 1.33 | 0.693 |
| | ABS | 32.24 | 2.036 | 4.432 | 1.2 | 1.174 | 0.231 |
| | ARE | 239.701 | 24.455 | 166.445 | 70.823 | 193.188 | 67.984 |
| D-R | R ² | 0.553 | 0.925 | 0.609 | 0.974 | 0.8 | 0.973 |
| | X ² | 0.553 | 0.998 | 0.988 | 0.998 | 0.99 | 1 |
| | SSE | 0.963 | 17.147 | 8.695 | 14.791 | 0.192 | 0.640 |
| | ABS | 8.226 | 0.883 | 2.105 | 0.703 | 0.981 | 0.108 |
| | ARE | 53.653 | 49.691 | 39.471 | 35.56 | 88.828 | 25.697 |

Se determinó el valor de X² para un p de 0.95 y 6 grados de libertad en 1.64. Como se observa en la Tabla 36 todos los valores de X² son menores o iguales a 1.

Tanto en la forma lineal como no lineal los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin tiene buena correlación con los datos; los modelos tienen valores bajos

para varias funciones de error. Al cambiar la manera de hallar la función error de un método lineal a uno no lineal hay cambios en los valores, esto ocurre en todos los casos menos con el R^2 de Temkin en los tres metales y el X^2 del cadmio. Para este último la respuesta es de esperarse dada la poca variación y bajas concentraciones de los datos. Długosz & Banach (2018), en un reporte sobre adsorción de cobre en vermiculita, obtuvieron resultados similares donde el coeficiente de determinación del modelo Temkin no varió sea el análisis lineal o no lineal.

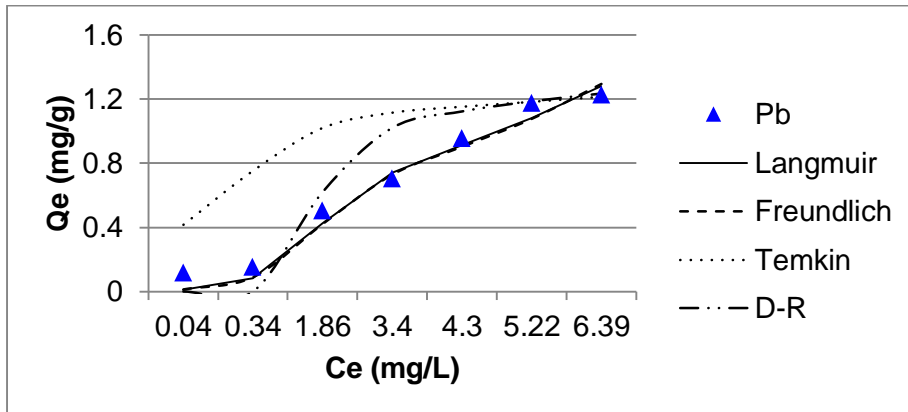
La comparación de los diferentes instrumentos para medir los errores permite elegir con mayor confianza el modelo que mejor se ajuste a los datos. La tendencia es que el análisis de regresión no lineal reduce la diferencia de error entre los datos experimentales y los datos esperados. Comparando los valores de las funciones de error obtenidos con la regresión lineal versus no lineal se observa que en la última cuatro funciones de error indican que Temkin es el de menor ajuste a los datos experimentales. En cuanto a la variación de las funciones error de un análisis lineal a uno no lineal para los tres metales estudiados y en los cuatro modelos analizados el valor de R^2 aumentó y los valores de ABS y ARE disminuyeron. En la regresión no lineal se tuvo un mayor R^2 y una disminución del error. Esto sustenta lo hallado por diversos autores que confirman que el análisis de regresión no lineal da mejores resultados (Rostami et al., 2019). Otros estudios que han comparado isotermas con regresión lineal y no lineal han tenido mejor resultados con un análisis lineal para Langmuir (Mallakpour & Rashidimoghadam, 2019), aunque en otros casos con Freundlich, Temkin y D-R (Batool et al., 2018).

La diferencia entre los datos experimentales y las expresiones lineales de las isotermas puede deberse a problemas que ocurren al linearizar un modelo no lineal que ha sido formulado y es expresado de esa manera. Esto distorsiona el error experimental y la normalidad que se asume en los mínimos cuadrados. En la regresión lineal no se prueba, mas bien se asume la linealidad de los puntos, al definir los parámetros en función de la pendiente y el intercepto de la línea recta de mejor ajuste. El método lineal asume que los puntos dispersos alrededor de esta línea recta tienen una distribución Gaussiana y que la distribución del error es la misma para cada valor de x . Sin embargo, esto rara vez ocurre en los

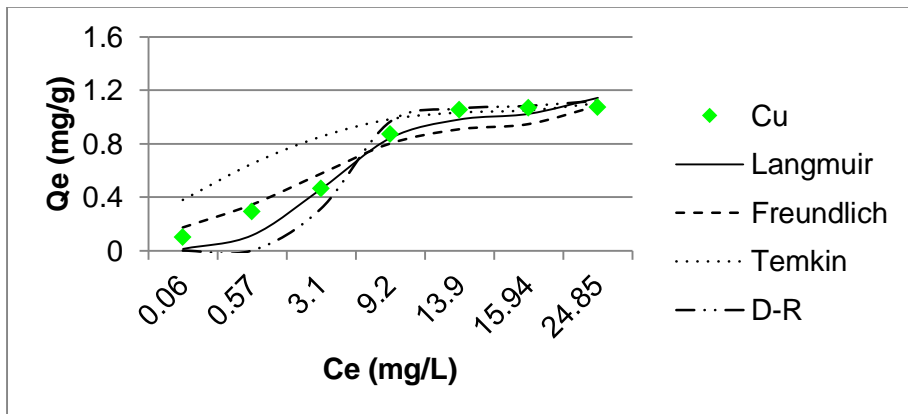
modelos de equilibrio de adsorción (dado que la mayoría de ecuaciones de isotermas son no lineales) donde el error de distribución se altera al transformar los datos a una forma lineal. En el método lineal solamente se predice y para el x correspondiente; considera solamente la distribución del error a lo largo del eje y y sin tomar en cuenta su correspondiente en el eje x (Armagan & Toprak, 2013). Esto resulta en diferentes valores de error y parámetros según la forma en que se linearicen los datos. En este estudio se considera que la regresión no lineal es el mejor método para determinar los parámetros de los modelos de isotermas.

Analizando solamente las funciones de error con regresión lineal se observa lo siguiente. Para el plomo el modelo de Langmuir tuvo el mayor R^2 y el menor SSE y ABS. El modelo de Temkin tuvo el menor R^2 y el mayor SSE y ABS. En el caso del cobre el mayor R^2 y menor SSE (0.95 y 5.22) para el modelo Freundlich; el modelo Langmuir tuvo el mayor R^2 y menor ABS (0.98 y 0.48). El cadmio presenta valores mayores y menores de R^2 y X^2 en la regresión lineal de Temkin. Sin embargo, cuatro funciones de error coinciden en que Langmuir es el modelo que mejor representa los datos. En el plomo los valores de R^2 , SSE y ABS confirman que Langmuir es la isoterma a elegir; R^2 y ABS lo hacen en el caso del cobre. Las mediciones de error en la regresión lineal confirman que el modelo de Langmuir, seguido de Freundlich, es el que mejor se ajusta a los datos de adsorción del plomo, cobre y cadmio.

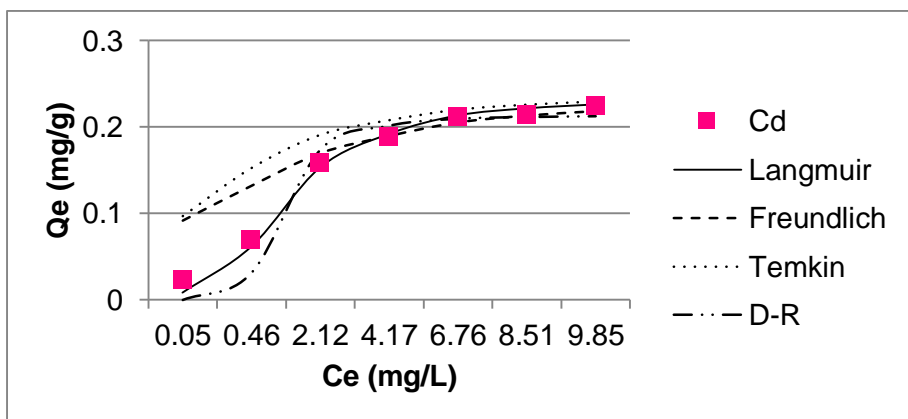
En la Figura 28 se presentan las curvas de los modelos Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R junto con los datos experimentales de remoción de plomo, cobre y cadmio. Es notorio el mejor ajuste de los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich para los tres metales.



(a)



(b)



(c)

Figura 28. Curvas de equilibrio de adsorción con regresión no lineal para plomo (a), cobre (b) y cadmio (c)

En la Tabla 37 se indican los parámetros y coeficientes de determinación de cada modelo para una análisis lineal y no lineal. Se aprecia que existe gran variación

entre los parámetros lineales y no lineales del modelo Langmuir para plomo, cobre y cadmio.

Tabla 37
Parámetros lineales y no lineales de isothermas de adsorción de plomo, cobre y cadmio

| Modelo | Parámetros | Pb | | Cu | | Cd | |
|--------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal |
| Langmuir Tipo I | Q_{\max} (mg/g) | 1.59 | 7.27 | 1.18 | 1.45 | 0.24 | 0.26 |
| | K_L (L/mg) | 0.38 | 0.03 | 0.43 | 0.15 | 1.07 | 0.68 |
| | R_L | 0.55 - 0.94 | 0.10 - 0.58 | 0.14 - 0.81 | 0.05 - 0.59 | 0.10 - 0.79 | 0.07 - 0.70 |
| | R^2 | 0.923 | 0.987 | 0.943 | 0.981 | 0.991 | 0.999 |
| Freundlich | $K_F(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{(1/n)}$ | 0.14 | 0.24 | 2.47 | 0.41 | 0.004 | 0.15 |
| | N | 2.04 | 1.09 | 0.08 | 3.30 | 2.31 | 6.09 |
| | R^2 | 0.953 | 0.986 | 0.962 | 0.968 | 0.954 | 0.987 |
| Temkin | B_T (J/mol) | 0.22 | 0.16 | 0.18 | 0.12 | 0.04 | 0.03 |
| | A_T (L/g) | 704.12 | 354.66 | 525.05 | 398.13 | 1561.52 | 974.9 |
| | R^2 | 0.783 | 0.783 | 0.912 | 0.912 | 0.972 | 0.972 |
| D-R | β (mol ² /kJ ²) | 0.03 | 0.67 | 0.04 | 2.67 | 0.04 | 0.23 |
| | Q_{\max} (mol/g) | 0.48 | 1.35 | 0.55 | 1.15 | 0.02 | 0.22 |
| | E (kJ/mol) | 4.07 | 0.86 | 3.48 | 0.43 | 3.68 | 1.47 |
| | R^2 | 0.553 | 0.925 | 0.609 | 0.974 | 0.800 | 0.973 |

Langmuir

El análisis de las funciones error y los valores de R^2 para plomo, cobre y cadmio en la regresión no lineal indican que este modelo es el que mejor explica los datos experimentales; similares resultados han tenido otros autores en la adsorción de metales pesados con arcillas (Abu-Hawwas et al., 2018; Mu'azu et al., 2018). La capacidad máxima de adsorción predicha por el modelo es 7.27 mg/g, 1.45 mg/g y 0.68 mg/g para plomo, cobre y cadmio respectivamente. El ajuste de datos al modelo Langmuir significa que el proceso ocurre en monocapa y que cada sitio activo alberga una molécula de adsorbato; características típicas de la fisisorción.

El parámetro K_L mide la intensidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente, en este caso el valor fue mayor para cadmio y menor para plomo lo que implica que la adhesión de las moléculas de cadmio en la interfase es más fuerte respecto al cobre y al plomo. El factor de separación R_L permite conocer la viabilidad de la adsorción. Valores entre 0 y 1 indican que la adsorción es factible, menor a 0 irreversible, igual a 1 lineal, y mayor a 1 no favorable. En la Tabla 37 se observa

que el factor se redujo al pasar de una regresión lineal a una no lineal, sin embargo para los tres metales los rangos se mantuvieron menores a 1 lo que indica que la adsorción es favorable.

Freundlich

Según el R^2 no lineal el modelo Freundlich es el de segundo orden en ajuste para el plomo y cadmio, y tercero para el cobre. Resultados similares tuvieron Soleimani & Siahpoosh (2015) en la adsorción de cobre con nano arcillas. A pesar de no ser el modelo que mejor describe los datos los valores de R^2 , entre 0.968 y 0.986, indican que la ecuación puede ser aplicable; un resultado similar presentaron Padmavathy & Murali (2017) en la retención de cromo con nanocomposites de arcilla.

El parámetro K_F se relaciona con la capacidad de remoción en multicapas y el parámetro n es la intensidad de la adsorción, que varía con la heterogeneidad de la interfase. El valor de n permite entender el proceso y la complejidad del sistema, magnitudes entre 1 y 10 se consideran favorables, y cuando es mayor a 10 las condiciones son irreversibles. En este caso para plomo, cobre y cadmio según la regresión no lineal las cifras fueron 1.09, 3.30 y 6.09 respectivamente. Estos resultados demuestran que el proceso es viable y que la adsorción tiende a ser más fuerte en el cadmio, luego el cobre y por último el plomo. El parámetro K_F también es un indicador de la tasa de remoción de contaminantes por cantidad de adsorbente, esta fue mayor para el cobre, seguido del plomo y el cadmio. Estos resultados concuerdan con Bahabadi et al. (2017) quienes estudiaron la adsorción en arcillas y zeolitas naturales y modificadas concluyendo una mayor selectividad de los adsorbentes naturales hacia el cobre respecto al zinc y cadmio. Se confirma lo hallado en el análisis de la isoterma de Langmuir.

Temkin

Este modelo, desarrollado en base a una quimisorción, asume que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato tiene una distribución uniforme en la que, a medida que las moléculas se alejan de la superficie la energía de adsorción disminuye de manera lineal (Temkin, 1941). La ecuación se plantea de tal manera que depende de dos parámetros; la constante relacionada con la energía de

adsorción, Q_t (RT/b) j/mol, y la constante de equilibrio de enlace, A_T (g/L). Magnitudes pequeñas de Q_t para los tres metales indican que la adsorción en este caso es un proceso físico. El valor de A_T estuvo en el orden de $Cd > Cu > Pb$, el cadmio tiene una mayor energía de enlace en el adsorbente y el plomo menor; esto corrobora los resultados obtenidos en el modelo de Freundlich y Langmuir. Otros estudios con metales pesados han tenido tanto cifras altas de energía de enlace, Q_t , (Arkut et al., 2017) como muy bajas (Nasseh et al., 2017).

Según el R^2 no lineal el modelo Temkin es el de menor ajuste para plomo, cobre y cadmio. Este comportamiento es común en pesquisas de adsorción donde el R^2 es inferior con esta ecuación (i.e 0.70 con remoción de cromo, Salmani et al., 2019), aunque este no es siempre el caso (0.93 en adsorción de Cd, Jalees et al., 2019). Los resultados concuerdan con el ajuste de datos que indica una predominancia de la fisisorción, siendo la isoterma Temkin apropiada para describir la quimisorción.

D-R

Este modelo ayuda a discernir entre la adsorción física y la adsorción química mediante el valor de E . Cuando este es menor a 8 kJ/mol se trata de una adsorción física y entre 8 kJ/mol y 16 kJ/mol un intercambio iónico con predominancia de mecanismos químicos, mayor a 16 kJ/mol la difusión particular gobierna la reacción (Sadeghalvad et al., 2016). En la Tabla 37 se aprecia que E se reduce al pasar de un análisis lineal a uno no lineal. En ambos casos para los tres metales, los valores se mantienen menores a 8 kJ/mol lo que indica una adsorción física, corroborándose lo hallado para los tres modelos anteriores. En los gráficos se aprecia la curva asintótica de D-R (ver Figura 28), conforme aumenta E la curva tiene a ascender y hacerse más plana aún.

Para el plomo y cadmio el R^2 de la regresión no lineal ubica a este modelo como tercero en orden de ajuste. Esto concuerda con varios autores que obtienen una menor correlación de datos con esta ecuación (Mosai & Tutu, 2019; Nikolic et al., 2019).

4.8 Cinética de adsorción

En la Figura 29 se muestra la relación entre la eficiencia de adsorción del pelet y el tiempo. Las condiciones de ensayo fueron las siguientes: dosis de 10 g/L, pH 3 \pm 0.5, concentraciones iniciales para plomo y cobre de 15 mg/L y para cadmio 5 mg/L. Los puntos de ensayo se ubican entre los minutos 10 y 300.

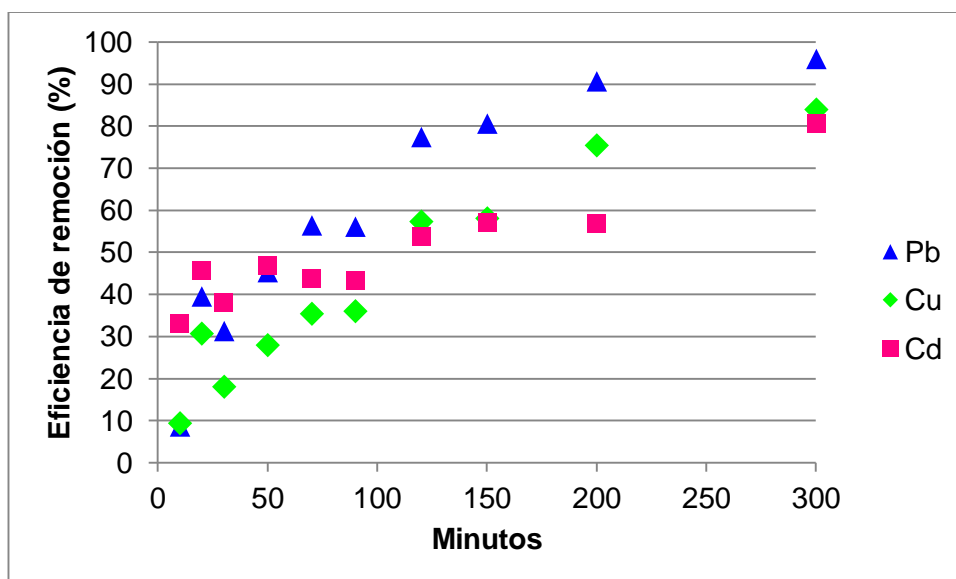


Figura 29. Cinética de la eficiencia de adsorción de metales estudiados

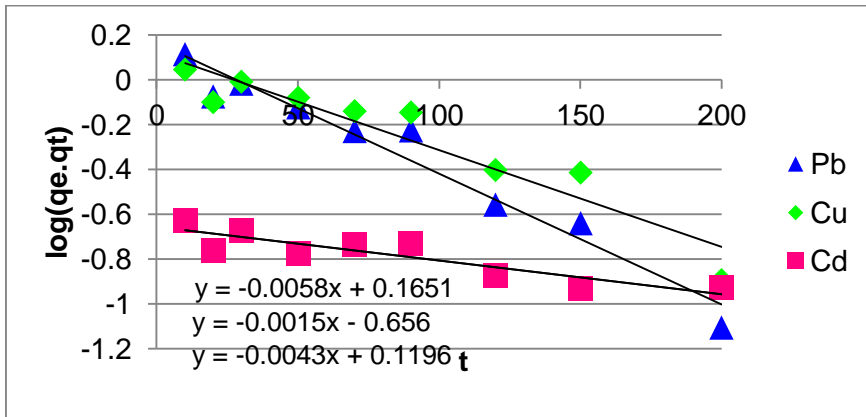
Tal y como se ha presentado en los resultados del tratamiento ácido, optimización y equilibrio de adsorción la capacidad de remoción del plomo fue mayor a la del cobre seguida del cadmio. Las eficiencias máximas fueron 95.93%, 83.87% y 80.60% para el plomo, cobre y cadmio respectivamente. En cuanto a los valores mínimos para plomo y cobre llegaron hasta el 9%, en el cadmio sólo hasta el 33%, probablemente debido al menor rango de concentraciones.

Se advierte también que conforme aumenta el tiempo lo hace la capacidad de adsorción hasta que hacia el final de la curva se mantiene estable, se podría decir que a partir del minuto 300 se comienza a alcanzar el equilibrio. Resultados similares obtuvieron Freitas et al. (2017) en adsorción de cobre en bentonita con una estabilización a partir del minuto 200. Durante los primeros minutos la adsorción aumenta hasta comenzar a mostrar menos variaciones debido a la ocupación progresiva de los sitios activos.

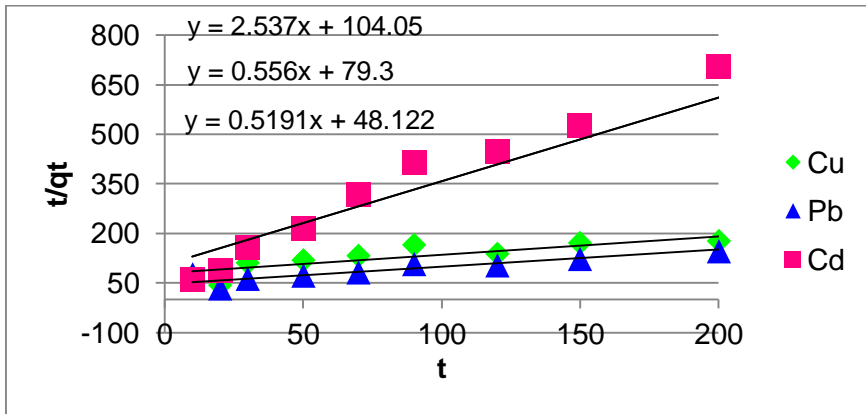
Regresión lineal y no lineal de modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y Elovich

Se compararon los datos experimentales con tres ecuaciones que consideran como paso crítico la cinética de reacción en la superficie: el modelo de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y de Elovich. Se contrastó el ajuste de datos con una regresión lineal y no lineal. En la primera se usaron las formas lineales de las ecuaciones para graficar los datos y hallar la pendiente e intercepto de la recta que uniera los puntos experimentales; con esta información se definieron los parámetros de cada fórmula. En la Figura 30 se muestran las rectas de regresión lineal para los tres modelos examinados junto con las ecuaciones respectivas.

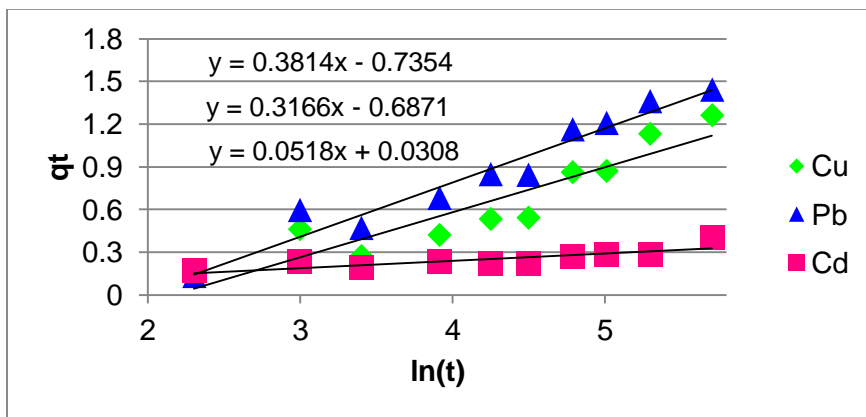
Con los parámetros de cada modelo se calculó una nueva capacidad de adsorción, valores que se compararon con los datos experimentales para determinar la diferencia entre ambos grupos de datos empleando las funciones de error R^2 , X^2 , SSE, ABS y ARE. Este procedimiento se repitió con los datos de regresión no lineal. En la regresión no lineal, a partir de los parámetros hallados en la linearización, se optimizó el R^2 mediante el método iterativo empleando aproximaciones sucesivas. Luego, de igual manera que para el equilibrio de adsorción, se compararon las funciones de error para los tres modelos cinéticos evaluados; estas se muestran en la Tabla 38.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Regresión lineal de modelos cinéticos de pseudo primer orden (a), pseudo segundo orden (b) y Elovich (c)

Tabla 38
Funciones de error de modelos cinéticos con regresión lineal y no lineal

| Modelo | | Pb | | Cu | | Cd | |
|----------------------|----------------|---------|-----------|---------|-----------|--------|-----------|
| | | Lineal | No Lineal | Lineal | No Lineal | Lineal | No Lineal |
| Pseudo primer orden | R ² | 0.942 | 0.950 | 0.899 | 0.942 | 0.843 | 0.892 |
| | X ² | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.984 | 0.240 | 0.000 |
| | SSE | 34.156 | 30.888 | 21.290 | 14.093 | 0.974 | 0.613 |
| | ABS | 0.645 | 1.015 | 0.986 | 2.375 | 1.890 | 2.492 |
| | ARE | 17.444 | 17.174 | 27.637 | 45.993 | 85.162 | 102.999 |
| Pseudo segundo orden | R ² | 0.950 | 0.950 | 0.918 | 0.940 | 0.625 | 0.680 |
| | X ² | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.933 | 1.000 | 0.999 |
| | SSE | 32.915 | 32.522 | 19.736 | 12.459 | 2.192 | 1.539 |
| | ABS | 0.605 | 0.662 | 0.778 | 2.977 | 0.461 | 0.965 |
| | ARE | 14.923 | 15.298 | 20.320 | 53.996 | 23.784 | 46.472 |
| Elovich | R ² | 0.950 | 0.952 | 0.862 | 0.939 | 0.702 | 0.892 |
| | X ² | 0.989 | 1.000 | 0.972 | 0.045 | 1.000 | 0.000 |
| | SSE | 50.355 | 32.278 | 33.483 | 8.032 | 1.903 | 0.613 |
| | ABS | 5.066 | 0.965 | 5.410 | 4.883 | 0.333 | 2.491 |
| | ARE | 127.619 | 31.310 | 165.581 | 80.483 | 13.577 | 102.983 |

Para 9 grados de libertad y un p de 0.95 el valor de X² es 3.33, se observa en la Tabla 38 que ningún dato sobrepasó este límite; incluso para un p de 0.99 (X² de 2.09) no se supera este número. Los valores de la Tabla 38 permiten afirmar que los modelos tienen una buena correlación con los datos; en general, las funciones de error son mínimas. Se observa que las funciones SSE, ABS y ARE tuvieron cantidades más altas en la ecuación Elovich para el plomo, cobre y cadmio; y en la ecuación de pseudo primer orden el cadmio; es decir el modelo Elovich es el que menos se ajusta a los datos experimentales.

Al pasar de una regresión lineal a no lineal las funciones error varían en todos los casos. La excepción a lo anterior es el plomo con el X² en el modelo de pseudo primer orden y con el X² y R² en el modelo de pseudo segundo orden. Las variaciones al pasar de un modelo lineal a uno no lineal es un resultado esperado, López-Luna et al. (2019) tuvieron datos similares en la adsorción de arsénico y manganeso. Al analizar el cambio de regresión lineal a no lineal el R² aumentó en todos los casos menos para el modelo de pseudo segundo orden con el plomo. El

X^2 disminuyó en el cobre y cadmio en los tres casos; con el plomo se mantuvo igual en los modelos de pseudo primer y segundo orden y aumentó en Elovich. La SSE decreció en todos los casos; y el ARE se redujo sólo en el fórmula de pseudo primer orden para plomo, y Elovich con plomo y cobre.

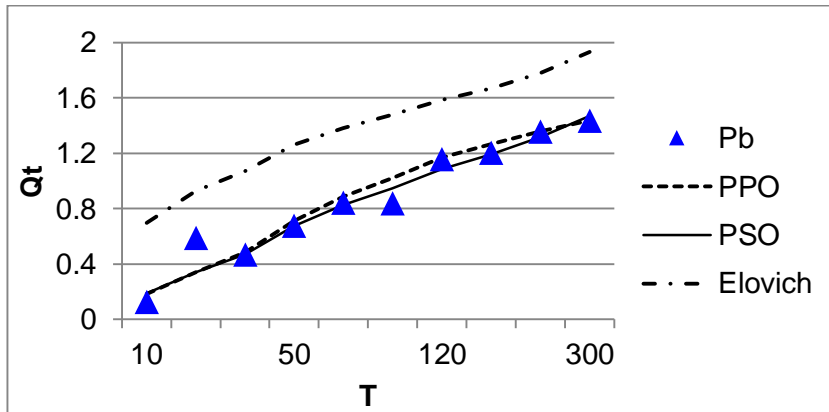
El examen de las funciones error parece indicar que este disminuye en la regresión no lineal; aumentando la correlación con los modelos cinéticos. Sin embargo, se presentaron dificultades al hacer el procedimiento de la regresión no lineal; no se pudo hallar un valor óptimo de los parámetros del modelo de pseudo segundo orden para el cadmio, y en algunos casos los valores necesarios para la optimización llegaron a ser muy bajos. En la Tabla 39 se observa que para el plomo, cobre y cadmio el parámetro no lineal de Elovich, Q_e , es muy inferior comparado con el lineal y el experimental. Esto hace que la regresión no lineal no pueda ser aplicada con éxito al modelo Elovich. Además los parámetros y funciones de error del plomo y el cobre son similares tanto en la regresión lineal como no lineal. Sumado a las dificultades en la regresión no lineal del cadmio para el modelo de pseudo primer orden y los malos resultados con Elovich se optó por usar la regresión lineal. Açıkyıldız et al. (2015) en una investigación sobre adsorción de tintes con carbón activado compararon la regresión lineal y no lineal; en esta última el error disminuyó pero los parámetros se ajustaron menos a las condiciones experimentales. Los autores concluyen que para aplicar la regresión no lineal con modelos cinéticos se requiere de experiencia previa específica además de mayor tiempo de análisis.

Respecto al modelo de mejor ajuste para el cadmio fue el de pseudo primer orden tanto en la regresión lineal como no lineal. El plomo y cobre coinciden en la regresión lineal en el modelo de pseudo segundo orden; esto se mantiene en la regresión no lineal en el plomo. Considerando la regresión lineal la ecuación de mejor ajuste es la de pseudo segundo orden para el plomo y el cobre y la de pseudo primer orden para el cadmio. Otros autores (Milenković et al., 2013) también han tenido buenas correlaciones con estos modelos y un menor ajuste con la fórmula de Elovich (Yousefi et al., 2018). En la Tabla 39 se presentan los parámetros de los tres metales. Primero se desarrollará el análisis de los primeros modelos y luego, al final de esta sección, de los tres modelos de difusión.

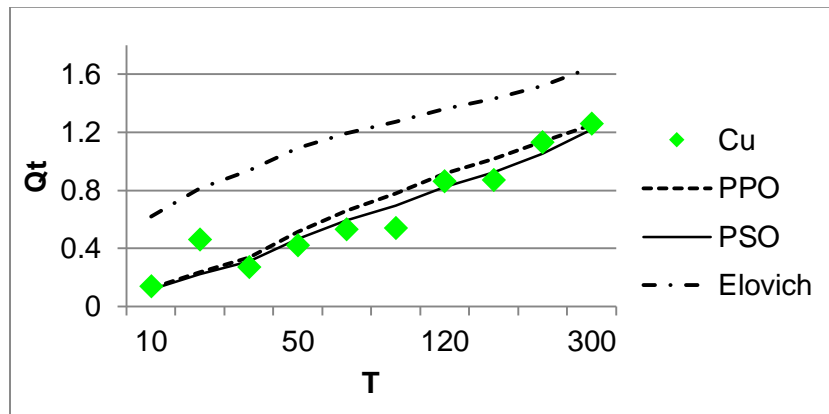
Tabla 39
Parámetros y coeficientes de determinación de modelos cinéticos

| Modelo | | Pb | | Cu | | Cd | |
|--------------------------|--|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal | Lineal | No lineal |
| Pseudo primer orden | Q_e (mg/g) | 1.46 | 1.46 | 1.32 | 1.32 | 0.22 | 0.67 |
| | k_1 (1/min) | 0.01 | 1.00E-02 | 0.01 | 4.14E-03 | 3.45E-03 | 7.61E-08 |
| | R^2 | 0.942 | 0.950 | 0.899 | 0.942 | 0.843 | 0.889 |
| Pseudo segundo orden | Q_e (mg/g) | 1.93 | 1.93 | 1.80 | 1.80 | 0.39 | 0.30 |
| | k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | 5.60E-03 | 5.43E-03 | 3.90E-03 | 1.48E-03 | 0.06 | 0.05 |
| | R^2 | 0.950 | 0.950 | 0.918 | 0.940 | 0.625 | 0.680 |
| Elovich | Q_e (mg/g) | 0.20 | 0.05 | 0.19 | 2.29E-03 | 0.05 | 6.10E-07 |
| | k_e (1/min) | 2.62 | 2.61 | 3.16 | 3.15 | 19.31 | 0.03 |
| | R^2 | 0.950 | 0.952 | 0.862 | 0.939 | 0.702 | 0.892 |
| Difusión intraparticular | k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5}) | 0.09 | - | 0.79 | - | 0.14 | - |
| | C | 0.38 | - | -0.09 | - | 0.12 | - |
| | R^2 | 0.924 | - | 0.934 | - | 0.828 | - |
| Difusión en película | k_i (s ⁻¹) | -0.0134 | - | -0.006 | - | -0.003 | - |
| | C | 0.0162 | - | -0.023 | - | -0.6017 | - |
| | R^2 | 0.957 | - | 0.877 | - | 0.796 | - |
| Difusión en los poros | k_p (g) | 1.55E-03 | - | 1.28E-03 | - | 1.03E-02 | - |
| | α | 0.7 | - | 0.66 | - | 0.24 | - |
| | R^2 | 0.874 | - | 0.891 | - | 0.755 | - |

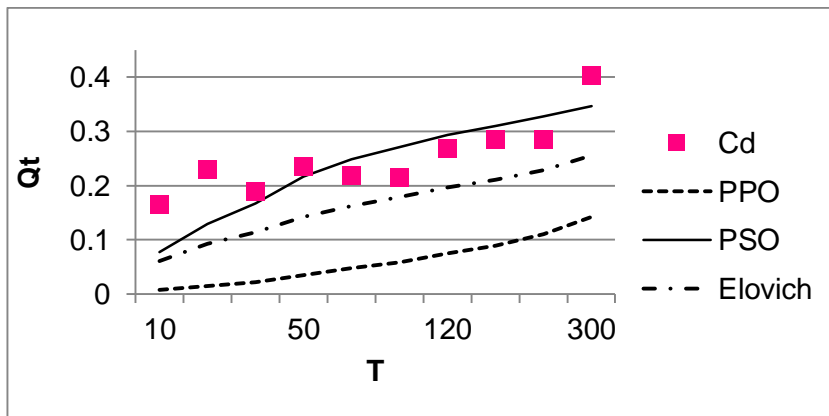
Como resultado del análisis de las funciones error y parámetros de los modelos con regresión lineal y no lineal se concluye que la primera es la más adecuada en este caso para los modelos cinéticos. En la Figura 31 se muestra el ajuste de los datos cinéticos a las ecuaciones de pseudo primer y segundo y Elovich usando la regresión lineal. Se distingue que los puntos experimentales del plomo y cobre se ajustan mejor al modelo de pseudo primero y segundo orden. En el cadmio, a pesar que la fórmula de pseudo primer orden predice una menor capacidad de adsorción, la curva de datos tiene un mejor ajuste.



(a)



(b)



(c)

Figura 31. Curvas de regresión lineal de modelos cinéticos de pseudo primer orden (PPO), pseudo segundo orden (PSO) y Elovich de plomo (a), cobre (b) y cadmio (c)

Pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden es muy usado para describir la adsorción de metales pesados. Sin embargo, la capacidad de adsorción que predice usualmente es menor a la experimental (Dotto et al., 2017). El Q_e para plomo, cobre y cadmio es 0.95 mg/g, 0.94 mg/g y 0.85 mg/g respectivamente. En los dos primeros casos estos valores son menores a los máximos experimentales tanto para la regresión lineal como no lineal.

Para el caso del cadmio en la regresión lineal y no lineal las funciones de error indican que el modelo de pseudo primer orden es el de mejor ajuste. La ecuación de pseudo primer orden asume que la rapidez de remoción es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración en equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido durante el tiempo. Esta fórmula asume que la tasa de adsorción es directamente proporcional a la concentración del adsorbato y que el paso que controla rapidez de la reacción es la difusión en la superficie de adsorción (Ho & McKay, 1999).

Aunque lo más común en adsorción de metales pesados es que los datos se ajusten mejor al modelo de pseudo segundo orden otros investigadores han tenido resultados similares. Los datos experimentales de retención de níquel en bentonita de Miranda et al. (2015) se ajustaron mejor al pseudo primer orden.

Pseudo segundo orden

Ha sido sugerido por Ho & McKay (1999) que si la adsorción de iones metálicos se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, el paso limitante del proceso podría ser la quimisorción. Esto involucraría el intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente; aunque también las interacciones físicas podrían ser la causa.

El plomo, tanto en el análisis de regresión lineal como no lineal, se ajusta más en los datos experimentales con el modelo de pseudo segundo orden; igual ocurre con el cobre en la regresión lineal. Mu'azu et al. (2018) en adsorción de cobre y níquel con bentonita también tuvieron un mejor ajuste de datos con la ecuación de pseudo segundo orden. Igualmente, adsorbentes a base de bentonita y zeolita en

un sistema con plomo se ajustaron mejor a este modelo (Melichová & L'uptáková, 2016).

En los tres metales los parámetros Q_e y k_2 casi no variaron al pasar de una regresión lineal a no lineal. Los resultados parecen indicar que la quimisorción podría ser el paso que controle la adsorción del plomo y cobre.

Elovich

En la regresión lineal y no lineal de Elovich la capacidad de adsorción calculada para los tres metales fue inferior a la experimental. Por esta razón, aunque el R^2 lo indique no se puede asumir este como un modelo que podrá predecir de manera adecuada el comportamiento de los datos. K_e , la constante de desorción, disminuyó en la regresión lineal, fue similar entre el plomo y el cobre y mucho más elevado para el cadmio.

Con el arsénico se ha visto que el modelo Elovich se ajusta mejor a concentraciones muy bajas (López-Luna et al., 2019). Sin embargo, es usual que esta ecuación tenga un menor ajuste de datos respecto a los otros dos modelos; otros autores han tenido resultados similares en remoción de metales pesados (Schwantes et al., 2016).

Difusión intraparticular

En el modelo de difusión intraparticular se asume que cuando se grafiquen los datos de capacidad de adsorción vs $t^{0.5}$ y la recta que une los datos pase por el origen la difusión intraparticular será el único mecanismo que controle el proceso, cuando esto no ocurre significa que hay otros mecanismos involucrados tales como difusión externa e interna (Zhou et al., 2019). En la Figura 32 se observa que las rectas del plomo y cobre no pasan cerca del origen. Es usual obtener este tipo de resultados en adsorción de metales pesados (Al-Makhadmeh & Batiha, 2016).

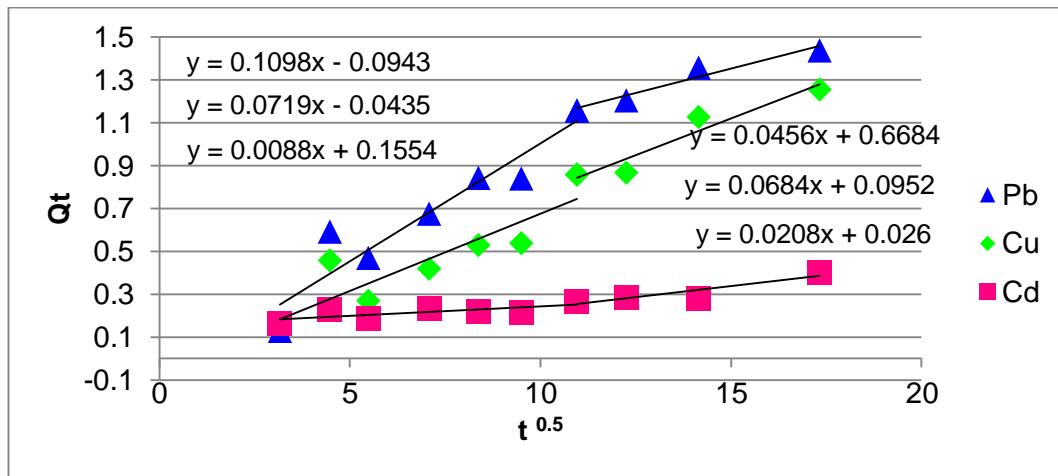


Figura 32. Modelo de difusión intraparticular

En la Figura 32 se grafica la relación entre Q_t y $t^{0.5}$. En el plomo y cobre se distingue claramente dos grupos de rectas, sucede lo mismo aunque no tan evidente con el cadmio. La primera parte de la recta ocurre entre los 10 y 120 minutos y la segunda entre 120 y 300 minutos.

Al inicio la adsorción ocurre más rápido para luego hacerse más lenta; esto podría indicar que hay más de un proceso que afecta el mecanismo de adsorción, además de la difusión intraparticular. Los dos grupos de rectas pueden estar mostrando las dos fases de adsorción; la primera (Etapa I), atribuida a la difusión de macroporos y la segunda (Etapa II), a la difusión de microporos. En la Etapa II la tasa de remoción disminuye por la menor difusión de adsorbatos en la interfase hacia los microporos, sitios activos menos accesibles (Öztel et al., 2015). En la Tabla 40 se muestran los parámetros y el R^2 para las dos etapas en cada metal.

Tabla 40

Parámetros cinéticos de difusión intraparticular en dos etapas para el plomo, cobre y cadmio

| Parámetros | Pb | | Cu | | Cd | |
|--|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | Etapa I | Etapa II | Etapa I | Etapa II | Etapa I | Etapa II |
| k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5}) | 0.124 | 0.046 | 0.085 | 0.068 | 0.0113 | 0.021 |
| C | -0.0235 | 0.668 | -0.174 | 0.095 | 0.1316 | 0.026 |
| R^2 | 0.891 | 0.941 | 0.783 | 0.921 | 0.569 | 0.858 |

Etapas controlantes de la adsorción

En la Tabla 39 se muestran los coeficientes de determinación y parámetros de los modelos de difusión intraparticular, de película y de poros. El análisis de estos datos permite definir cuál es el paso controlante de la adsorción. Así como en el modelo de difusión intraparticular en el modelo de difusión en película cuando el intercepto cruza el origen se puede afirmar que la adsorción está explicada íntegramente por este tipo de difusión (Ali et al., 2015). En el caso de la difusión en poros con el modelo de Bangham el R^2 se emplea para interpretar el ajuste de datos al modelo.

En la Tabla 39 se observa que el R^2 del modelo de difusión en los poros es bajo (0.755-0.891), esto permite afirmar que este tipo de difusión no desempeña un rol determinante en la adsorción. Al comparar las rectas que se obtienen al graficar los datos según la difusión intraparticular (Q_t vs $T^{1/2}$) y la difusión en película ($\ln[1-Q_t/Q_e]$ vs T) en el caso del plomo y cobre la recta pasa más cerca del origen en el modelo de difusión en película (0.0162 y -0.023). Para el cadmio la recta del modelo de difusión intraparticular pasa más cerca al origen respecto a la difusión en película (0.12 y -0.60).

Dado lo anterior se puede afirmar que para la adsorción de cobre y plomo la etapa controlante es la difusión en película y en el caso del cadmio la difusión intraparticular. La difusión en película se refiere al segundo paso de la adsorción; la difusión laminar que ocurre cuando el adsorbato se moviliza por la interfase de la superficie adsorbente. Estos resultados concuerdan con los propuestos por Weber (1972) que indica que tanto en sistemas batch como de flujo continuo la difusión en película es el paso controlante de la adsorción.

4.9 Competencia de iones metálicos

Es de esperar que en sistemas multimetálicos la capacidad de adsorción de cada metal sea inferior respecto a un sistema con un solo metal; la presencia de otros compuestos metálicos influye negativamente en el sistema.

En todos los ensayos realizados; de comparación de tratamientos, optimización, equilibrio y cinética de adsorción, la selectividad del adsorbente por los iones metálicos estuvo en el orden de $Pb > Cu > Cd$. Otros estudios han tenido resultados similares, donde el primero en orden de preferencia es el plomo (ver Tabla 41). Es común la siguiente regla de selectividad de metales: $Ca > Hg > Pb > Cu > Mg > Zn > Co > Ni > Cd$ (Đukić et al., 2015); así mismo ordenados según la capacidad de hidrólisis de cada metal donde el orden sería el mismo (Cutillas-Barreiro et al., 2016). Esta norma se cumple en la presente investigación.

Tabla 41
Selectividad de iones metálicos con diferentes adsorbentes

| Adsorbente | Selectividad | Referencia |
|------------|----------------|-------------------------|
| Ca | Pb>Fe>Cd>Zn>Cu | Aggour et al., 2015 |
| Ze | Cu>Zn>Cd | Bahabadi et al., 2017 |
| Be | Pb>Cd>Mn | Abdulsalam et al., 2017 |
| Be | Pb>Cd>Mn | Alexander et al., 2017b |
| Be | Ni>Cu>Zn | Esmaeili et al., 2019 |

La diferencia en la capacidad de adsorción entre metales se explica comúnmente por: la energía de hidratación, constante de hidrólisis, electronegatividad y solubilidad de los metales (Nguyen *et al.*, 2015). Según Zendelska et al., (2018) la diferencia en la capacidad de adsorción de los iones metálicos se debe al radio y entalpía de hidratación. El radio de hidratación de los cationes estudiados es: $r_H Pb = 4.01 \text{ \AA}$, $r_H Cu = 4.19 \text{ \AA}$ y $r_H Cd = 4.26 \text{ \AA}$. Se presume que los cationes de menor tamaño se adsorberán con mayor rapidez y en mayor cuantía que aquellos más grandes; los cationes pequeños tendrán menor dificultad en pasar por los microporos y a través de la estructura en capas del adsorbente. Los investigadores señalan que la adsorción debería caracterizarse igualmente empleando la entalpía de hidratación; esta posibilita que los cationes se separen de las moléculas de agua, por ello evidencia cómo se interrelaciona el adsorbato y adsorbente. Los iones metálicos que tiene una baja energía de hidratación serán adsorbidos en mayor proporción que los de alta energía. El plomo, cobre y cadmio presentan una energía de hidratación de -1481 kJ/mol , -2010 kJ/mol y -1807 kJ/mol respectivamente. La mayor energía de hidratación del plomo y su menor radio de hidratación lo coloca en mejores condiciones de ocupar los sitios activos antes que el cobre y el cadmio en una solución multimetal. En cuando al cobre Bahabadi

et al. (2017) explican que tiene una mayor remoción que el cadmio debido a la formación de fases precipitadas en la interfase.

Respecto a la electronegatividad los valores del plomo, cobre y cadmio son, respectivamente, 1.6, 1.8 y 1.5. La electronegatividad se refiere a la “habilidad” del átomo de atraer electrones en enlaces covalente. Se espera que a medida que la electronegatividad aumente el enlace entre los cationes y la superficie adsorbente será mayor (Sizirici & Yildiz, 2018). Esto puede explicar que el plomo y el cobre hallan tenido mayor selectividad por la superficie de adsorción y también una mayor eficiencia de remoción.

Como ha sido mencionado en el marco teórico la selectividad del adsorbente depende de la diferencia en la velocidad de difusión del líquido hacia la superficie adsorbente (Noble & Terry, 2004). En la sección anterior se ha señalado que la etapa controlante del proceso para el plomo y cobre es la tercera etapa del proceso de adsorción (difusión en película) y para el cadmio es la cuarta etapa (difusión intraparticular). Se explica entonces el porqué de que el plomo y cobre se hayan adsorbido en mayor cantidad que el cadmio. El plomo y cobre se adsorben con mayor rapidez que el cadmio; por ello cuando el cadmio puede ser finalmente adsorbido encuentra una menor cantidad de sitios activos disponibles.

4.10 Mecanismo de adsorción

Para lograr un proceso de adsorción efectivo lo más importante es seleccionar el adsorbente adecuado en términos de costos, eficiencia, selectividad y cinética. El siguiente paso, igual de importante, es identificar los mecanismos predominantes; sobre todo las interacciones que ocurren en la interfase donde interactúan el adsorbente y adsorbato. Conocerlos permitirá, entre otros, diseñar una mejor estrategia de desorción para el reúso del adsorbente.

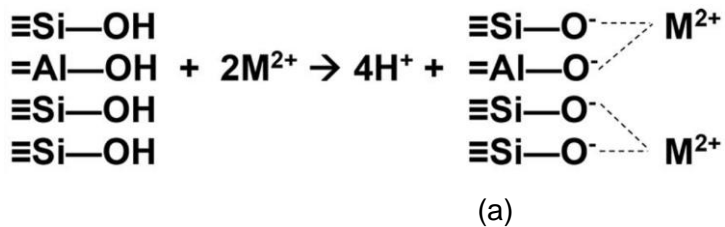
Los mecanismos de adsorción pueden clasificarse según cuatro tipos: fisisorción, intercambio iónico, quimisorción y precipitación. Dentro de la primera están los procesos de adsorción superficial, interacciones Van der Waals, enlaces de hidrógeno, entre otros (Crini et al., 2018). El intercambio iónico implica el

reemplazo de cationes intercambiables (i.e Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) de la interfase; este proceso usualmente es rápido y reversible (Shaban & Abukhadra, 2017). Otro intercambio posible es entre los grupos $\text{Al}(\text{OH})$ y $\text{Si}(\text{OH})$ del aluminosilicato y los iones metálicos (Alexander et al., 2018a). La quimisorción involucra interacciones electrostáticas, enlaces covalentes y formación de complejos entre los mecanismos más comunes. La atracción electrostática entre nanocompuestos de zinc y plomo (Sani et al., 2016) ha sido descrita por la selectividad entre los sitios negativos del adsorbente y los iones metálicos; los electrones en la superficie de adsorción promueven la formación de hidróxidos que aumentan la tasa de remoción y atracción entre los grupos hidroxilos en los bordes de la estructura del nano adsorbente. Usualmente al intercambio iónico le sigue la formación de complejos; Shaban & Abukhadra (2017) describen que los enlaces covalentes entre los grupos funcionales de la zeolita y iones metálicos promueven la formación de complejos, proceso estable e irreversible. Finalmente el cuarto tipo de mecanismo es la precipitación que puede ser micro, superficial o por desplazamiento de protones (Crini et al., 2018). Estudios de adsorción de cadmio en serpentina (Cao et al., 2017) confirman que este mecanismo es importante a pH neutros (7-8) y concentraciones altas ($> 100 \text{ mg/L}$). Diversos estudios concuerdan en que todos los anteriores son mecanismos probables en adsorbentes naturales (Al-Jlil, 2017; Alexander et al., 2018b). Además, se sabe que la capacidad de intercambio catiónico es una de las principales características responsables de la eficiencia de arcillas y zeolitas.

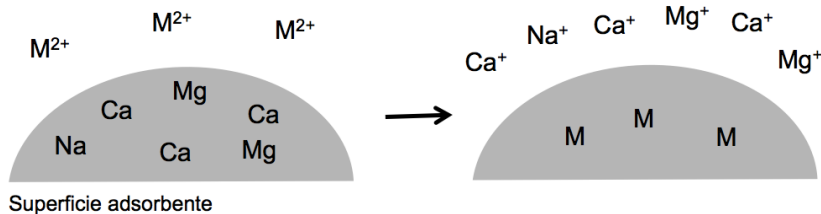
El análisis del equilibrio y cinética de adsorción indican la predominancia de la fisisorción en el sistema, proceso reversible que involucra el intercambio de electrones. Se podría inferir que los principales mecanismos responsables de la adsorción en el sistema de la presente investigación son tres: (i) el intercambio iónico entre grupos funcionales y (ii) cationes, y (iii) la atracción por carga superficial relacionada con las fuerzas Van der Waals.

En la Figura 33 se observa el intercambio iónico entre los grupos funcionales y cationes intercambiables del adsorbente y los iones metálicos en solución como primer mecanismo de adsorción propuesto. Luego se muestra un esquema de la adsorción física que ocurre solamente a nivel superficial y es fácilmente reversible.

En el primer caso los grupos hidroxilos propios de la arcilla y zeolitas se intercambian con los iones metálicos liberando H^+ , lo que reduce paulatinamente el pH del sistema. En el segundo caso los cationes metálicos se intercambian con los cationes del pelet; que según la caracterización mineralógica son, en orden de abundancia, calcio, sodio y magnesio. Respecto a la carga superficial se representa la atracción entre la interfase cargada negativamente y los cationes metálicos cargados positivamente; este proceso se conoce también como fuerzas de Van der Waals características de la adsorción que adopta la forma del modelo Langmuir. Ambas cargas se atraen y los cationes ocupan poco a poco los sitios de adsorción.

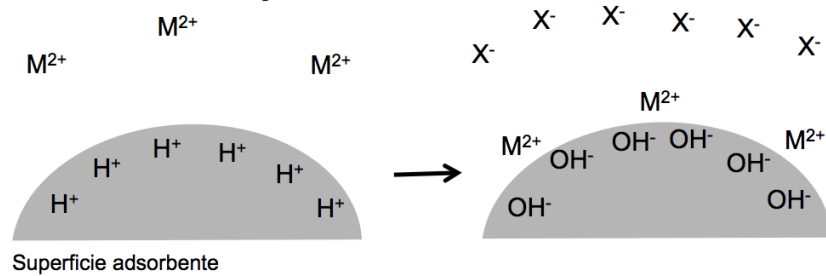


Cationes metálicos en solución



(b)

Cationes metálicos con carga en solución



(c)

Fuente: Alexander et al., 2019

Figura 33. Posibles mecanismos de adsorción del sistema: intercambio iónico entre grupos funcionales (a) y cationes del adsorbente (b) y carga superficial (c)

El análisis realizado en el trabajo no abarcó la formación de complejos en el adsorbente o precipitación superficial, por esta razón se desconoce si es que estos mecanismos también juegan un rol importante en la adsorción. Para el primero es necesario análisis químicos al mineral luego de la adsorción; la precipitación puede evaluarse identificando hidróxidos o carbonatos de iones metálicos en la solución tratada.

4.11 Comparación con adsorbentes de metales pesados

La capacidad máxima de adsorción para plomo, cobre y cadmio fue, respectivamente, 7.27 mg/L, 1.45 mg/L y 0.28 mg/L. Dentro del rango de estudios previos hechos con los mismos tipos de arcillas los resultados son menores a los esperados. Pesquisas anteriores reportan capacidades de adsorción máximas entre 8.19 y 71 mg/g de plomo, 9.01 y 17.1 mg/g de cobre, y 22.5 y 4.11 mg/g de cadmio (ver Tabla 42).

Tabla 42
Capacidad de adsorción de plomo, cobre y cadmio de diferentes estudios con bentonita, caolín y zeolita

| Adsorbente | Tratamiento | Solución | Q _{max} (mg/g) | | | Referencia |
|------------|--------------------------------|------------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|
| | | | Pb | Cu | Cd | |
| Ca | - | Cu, Pb | 0.90 | 0.46 | - | Anokye & Zhang, 2015 |
| Be | H ₂ SO ₄ | Cu, Pb | 21.36 | 9.79 | - | Pawar et al., 2016 |
| Be | - | Cd, Mn, Pb | 2.22 | - | 1.71 | Alexander et al., 2017b |
| Be | - | Cd, Mn, Pb | 8.7 | - | 1.24 | Alexander et al., 2018b |
| Ze | MgCl ₂ | Pb, Cu, Cd | 58.26 | 15.21 | 36.88 | Choi et al., 2016 |
| Be/Ze/Ca | Térmico | Pb, Cu, Cd | 7.27 | 1.45 | 0.28 | Este estudio |

Los ejemplos de la Tabla 42 son de estudios que emplearon soluciones multimetálicas, ensayos en soluciones monometálicas tienen valores mucho más elevados.

En cuanto a la eficiencia de adsorción, comparados dentro de un rango mucho más amplio de adsorbentes, los valores del presente estudio son aceptables (ver Tabla 43). Las eficiencias de adsorción máximas para plomo, cobre y cadmio fueron 96%, 88% y 81% respectivamente.

Tabla 43

Eficiencia de remoción de plomo, cobre y cadmio con diferentes tipos de adsorbentes

| Adsorbente | C _o (mg/L) | Dosis (g/L) | Eficiencia de remoción (%) | | | Referencia |
|------------|--------------------------|----------------|-------------------------------|-------|-------|-------------------------|
| | | | Pb | Cu | Cd | |
| Chitosan | 10 | 60 | 91.89 | 94.23 | 85.75 | Igberase et al., 2018 |
| Ze-I | 100 | 2 | 89.20 | 34.20 | 41.90 | Cheng et al., 2018 |
| CM | 5 | 0.03 | 99.50 | 99.50 | 97.60 | Kenawy et al., 2018 |
| CA | 10-20 | 1 | > 90 | > 70 | > 90 | Alexander et al., 2017b |
| Be/Ze/Ca | 5-15 | 6-10 | 95.93 | 88.04 | 80.60 | Este estudio |

Zeolita de base industrial (Ze-I), Celulosa modificada (CM), Cáscara de arroz (CA)

La capacidad de adsorción del pelet estudiado podría mejorarse. Como se menciona en el acápite de la comparación de la adsorción entre pelets con y sin tratamiento ácido, la menor remoción del primero puede deberse a la destrucción de la estructura de los adsorbentes por el ácido. Variaciones en las condiciones de acidez, temperatura y tiempo podrían fácilmente lograr una modificación óptima que aumente la superficie específica en lugar de reducirla. Muchos estudios demuestran que la activación con ácido puede aumentar alrededor de 150% la capacidad de adsorción del material respecto al mismo sin modificación química (Esmaeili et al., 2019; Sarkar et al., 2019). Otro factor que requiere de análisis es el efecto de la temperatura en la peletización, es probable que ensayos a diferentes temperaturas permitan entender el efecto de esta en la estructura y determinar condiciones de tratamiento térmico óptimas. Con el ajuste de las condiciones de peletización, así como la comprensión del efecto de la temperatura y la modificación química, se podría aumentar la capacidad de adsorción dentro de rangos similares a trabajos anteriores con bentonita, caolín y zeolita.

CONCLUSIONES

Entre los diferentes pelets adsorbentes evaluados el que tuvo mejor porcentaje de remoción fue el de proporción de 67% zeolita, 29% de bentonita y 4% de caolín.

La eficiencia de adsorción de los pelets con tratamiento ácido fue menor a la de los pelets sin activación (con un promedio de remoción plomo, cobre y cadmio para los primeros de 16.1%, 7.2% y 2.4% respectivamente; versus 45.7%, 37.4% y 15.3% para los segundos respectivamente). Esto se debe a que el lavado ácido fue demasiado en concentración y temperatura lo que ocasionó el colapso de la estructura de los pelets reduciendo la capacidad de adsorción.

Los valores máximos de remoción plomo, cobre y cadmio fueron 96%, 88% y 81% respectivamente. Las condiciones de operación de remoción del plomo dependen de la dosis de adsorbente, pH y concentración inicial de metales con un p de $7.43E-10$; en la adsorción de cobre dependen del tiempo, dosis de adsorbente y concentración inicial de metales con un p de $5.95E-09$; y para el cadmio dependen del tiempo de residencia y concentración inicial de metales con un p de $1.92E-08$.

La resolución numérica de los modelos matemáticos generados con el análisis de superficie de respuesta permitió definir las condiciones óptimas de operación para los cuatro factores evaluados. Para el plomo es 150 minutos, 25 g/l de dosis de adsorbente, pH 4.3 y concentración inicial de 4 mg/L. Para el cobre 150 minutos, 25 g/l de adsorbente, pH 4.3 y 7 mg/l de concentración inicial. Por último para el cadmio 240 minutos, 25 g/l de dosis, pH 4.3 y concentración inicial de 2 mg/L.

El modelo de Langmuir presenta un mejor ajuste a la data experimental; la capacidad máxima de adsorción para plomo, cobre y cadmio es 7.27 mg/g, 1.45 mg/g y 0.28 mg/g respectivamente. El mejor ajuste al modelo de Langmuir indica que los sitios activos pueden caracterizarse como monocapa.

La cinética de adsorción demuestra que a partir del minuto 300 la eficiencia comienza a estabilizarse para los tres metales. El modelo de mejor ajuste es el de

pseudo segundo orden para el plomo y el cobre y el de pseudo primer orden para el cadmio. Respecto al paso controlante de la adsorción para el cobre y plomo la etapa controlante es la difusión en película y en el caso del cadmio la difusión intraparticular.

RECOMENDACIONES

Futuros estudios de adsorción de contaminantes con adsorbentes a base de materiales naturales deberán de poner igual énfasis en el análisis del adsorbato y el adsorbente. Es importante para analizar el adsorbente caracterizar la composición química, mineralógica y propiedades físico químicas como superficie específica; diámetro, volumen y distribución de poros; así como la capacidad de intercambio catiónico.

Entre las diferentes técnicas que pueden emplearse para caracterizar los adsorbentes las más accesibles y usadas son la espectrometría infrarroja con la técnica transformada de Fourier. Complementario a este análisis se recomienda realizar ensayos de emisión de rayos X como XRD, XRF o EDX. Análisis antes y después de la adsorción serán importantes para entender el mecanismo del proceso.

La absorción atómica será la segunda técnica indispensable en el estudio de la adsorción. Deberá de analizarse la solución tratada en busca de adsorbatos y también de precipitados que puedan haberse formado durante la reacción del adsorbente con la solución. Este último análisis permitirá describir con mayor precisión el proceso de adsorción y las etapas que lo gobiernan.

Se recomienda continuar con el estudio de adsorbentes a base de materiales naturales aplicando técnica de tendencia y avanzada como pilarado, magnetización, nanotecnología. El empleo y aplicación de estas metodologías es sencillo; sin embargo, deberá de tenerse especial énfasis en la caracterización de los adsorbentes luego de alguno de estos tratamientos para verificar la efectividad de los mismos y analizar los cambios que se hubieran producido en el material. Para ello será indispensable contar con equipos que permitan un estudio completo tanto del adsorbente como del adsorbato.

El escalamiento del sistema de adsorción estudiado en la presente investigación se podrá hacer a partir de los principales parámetros identificados: la capacidad

máxima de adsorción de la isoterma Langmuir y el coeficiente de transferencia de masa de los modelos de cinética de adsorción. Como uno de los supuestos principales se asumirá que la adsorción es del tipo Langmuir. Adicionalmente deberán hallarse los datos que caractericen al adsorbente como la porosidad. A partir de esta información se seleccionará uno de entre los modelos matemáticos empíricos o teóricos existentes.

Cuando se desee escalar el sistema de adsorción de un nivel experimental a una escala banco o piloto no se requerirán espacios muy grandes, estos pueden hacerse en ambientes relativamente pequeños. Lo importante será colocar los puntos de muestreo necesarios (mínimamente antes de la entrada y a la salida del efluente en el sistema de adsorción) y equipos que controlen las condiciones de operación del sistema (medidor de flujo, manómetro, y bomba de caudal variable).

REFERENCIAS

1. Abdallah, M. A. M. (2013). Bioaccumulation of heavy metals in mollusca species and assessment of potential risks to human health. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90(5), 552-557.
2. Abdelhamid, B., Ourari, A., & Ouali, M. S. (2012). Copper (II) ions removal from aqueous solution using bentonite treated with ammonium chloride. *American Journal of Physical Chemistry*, 1(1), 1-10.
3. Abdou, M. I., Al-Sabagh, A. M., & Dardir, M. M. (2013). Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1), 53-59.
4. Abdulsalam, S., El-Nafaty, U. A., Jock, A. A., & Zaini, M. A. A. (2017). Simultaneous adsorption of lead (ii), cadmium (ii) and manganese (ii) ions from industrial wastewater onto Dijah-Monkin natural bentonite clay. *Journal of the Nigerian Society of engineers*, 32(2), 49-55.
5. Abu-Hawwas, J. K., Ibrahim, K. M., & Musleh, S. M. (2018). Characterization of Jordanian porcelanite rock with reference to the adsorption behavior of lead ions from aqueous solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(2), 663-674.
6. Abuduwaili, J., Yong Zhang, Z., & Qing Jiang, F. (2015). Assessment of the distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the dry surface sediment of Aibi Lake in Northwest China. *PloS one*, 10(3).
7. Adamis, Z., Williams, R. B., & Fodor, J. (2005). Bentonite, kaolin, and selected clay minerals (No. 231). Versión borrador preparada para la OMS. Ginebra, Suiza. PP 175.
8. Aggour, Y., Diab, M., Hegazy, T., & Elmekawy, H. S. (2015). Removal of cadmium, lead, zinc, copper and iron from their aqueous solution by kaolinite clay. *International Journal of Advanced Research*, 3(10), 1922 – 1934.
9. Ahmedzeki, N. S., Rashid, H. A., Alnaama, A. A., Alhasani, M. H., & Abdulhussain, Z. (2013). Removal of 4-nitro-phenol from wastewater using synthetic zeolite and kaolin clay. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(12), 2213-2218.

10. Akpomie, K. G., & Dawodu, F. A. (2016). Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(1), 1-12.
11. Al Dwairi, R., Omar, W., & Al-Harashseh, S. (2015). Kinetic modeling for heavy metal adsorption using Jordanian low cost natural zeolite (fixed bed column study). *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5(2), 231-238.
12. Al-Jilil, S. (2017). Adsorption of cobalt ions from waste water on activated Saudi clays. *Applied Water Science*, 7(1), 383-391.
13. Al-Makhadmeh, L., & Batiha, M. A. (2016). Removal of iron and copper from aqueous solutions using Jordanian kaolin and zeolitic tuff. *Desalination and Water Treatment*, 57(44), 20930-20943.
14. Alexander, J. A., Surajudeen, A., Aliyu, E., Omeiza, A. & Zaini, M. (2017a). Multi metals column adsorption of lead (II), cadmium (II) and manganese (II) onto natural bentonite clay. *Water Science and Technology*, 76(7-8): 2232-2241.
15. Alexander, D., Ellerby, R., Hernandez, A., Wu, F., & Amarasiriwardena, D. (2017b). Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchemical Journal*, 135, 129-139.
16. Alexander, J. A., Zaini, M. A. A., Abdulsalam, S., Aliyu El-Nafaty, U., & Aroke, U. O. (2018a). Isotherm studies of lead (II), manganese (II), and cadmium (II) adsorption by Nigerian bentonite clay in single and multimetal solutions. *Particulate Science and Technology*, 1-11.
17. Alexander, J. A., Ahmad Zaini, M. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., & Omeiza, A. U. (2018b). Insight into kinetics and thermodynamics properties of multicomponent lead (II), cadmium (II) and manganese (II) adsorption onto Dijah-Monkin bentonite clay. *Particulate Science and Technology*, 36(5), 569-577.
18. Alexander, J. A., Ahmad Zaini, M. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., & Omeiza, A. U. (2019). Surface modification of low-cost bentonite adsorbents — A review. *Particulate Science and Technology*, 37(5), 534-545.
19. Ali, I., Al-Othman, Z. A., & Al-Warthan, A. (2015). Removal of sebumeton herbicide from water on composite nanoadsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(22), 10409-10421.

20. Aharoni, C., & Ungarish, M. (1977). Kinetics of activated chemisorption. Part 2.— Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 456-464.
21. ANA, Autoridad Nacional del Agua (2015). Informe Técnico N°21-2015-ANA-DGCRH-GOCRH. Lima, Perú.
22. ANA, Autoridad Nacional del Agua (2018). Estado situacional de los recursos hídricos en las cuencas Chillón, Rímac y Lurín. Lima, Perú.
23. Anokye, O. & Zhang, C. (2015). Competitive Adsorption of Lead and Copper by Kaolin. *Advanced Materials Research*, 1073-1076, 784-790.
24. Arkut, A. H., Hiçsönmez, Ü., & Yılmaz, H. (2017). Removal of cesium from aqueous solution by adsorption onto Sivas-yildizeli (turkiye) vermiculite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(1), 85-116.
25. Armagan, B., & Toprak, F. (2013). Optimum isotherm parameters for reactive azo dye onto pistachio nut shells: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1007-1011.
26. Arroyo, J., Burgos, M., Cubas, M. & Avila, G. (2016). Adsorción de iones Cd(II) y Pb(II) con pellets de bentonita. *Journal of the Argentine Chemical Society*, 103, 365-375.
27. Atkovska, K., Lisichkov, K., Ruseska, G., Dimitrov, A. T., & Grozdanov, A. (2018). Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: A review. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 53(2).
28. Açıkyıldız, M., Gürses, A., Güneş, K., & Yalvaç, D. (2015). A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. *Applied Surface Science*, 354, 279-284.
29. Bahabadi, F. N., Farpoor, M. H., & Mehrizi, M. H. (2017). Removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solutions using natural and Fe modified sepiolite, zeolite and palygorskite clay minerals. *Water Science and Technology*, 75(2), 340-349.
30. Batool, F., Akbar, J., Iqbal, S., Noreen, S., & Bukhari, S. N. A. (2018). Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: An overview of linear and nonlinear approach and error analysis. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018.

31. Bauer, D. F. (1972). Constructing confidence sets using rank statistics. *Journal of the American Statistical Association*, 67(339), 687-690.
32. Bedassa, G., Getaneh, W., & Hailu, B. (2019). Geochemical and mineralogical evidence for the supergene origin of kaolin deposits – Central Main Ethiopian Rift. *Journal of African Earth Sciences*, 149, 143-153.
33. Benderdouche, N., Bestani, B., & Hamzaoui, M. (2018). The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *Journal of Materials and Environmental Science*, 9(4), 1110-1118.
34. Bergaya, F. & Lagaly, G. ed., (2013). Handbook of Clay Science. Segunda edición. Oxford, Inglaterra. Elsevier. PP 1687.
35. Berthouex, M.P, & L.C. Brown. (2002). Statistics for Environmental Engineers. Primera edición. Boca Ratón, Estados Unidos. Lewis Publishers. PP 512.
36. Biswas, B., Sarkar, B., & Naidu, R. (2016). Influence of thermally modified palygorskite on the viability of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria. *Applied Clay Science*, 134, 153-160.
37. Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification*. Primera edición. Berlín, Alemania. Springer International Publishing. PP 256.
38. Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers Jr, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.
39. Cao, C. Y., Liang, C. H., Yin, Y., & Du, L. Y. (2017). Thermal activation of serpentine for adsorption of cadmium. *Journal of Hazardous Materials*, 329, 222-229.
40. Caulcutt, R. (1991). Statistics in research and development. Segunda edición. Nueva York, Estados Unidos. Chapman and Hall/CRC. PP 488.
41. Chai, W., Huang, Y., Su, S., Han, G., Liu, J., & Cao, Y. (2017). Adsorption behavior of Zn (II) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and kaolinite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53.
42. Chen, G., & Balakrishnan, N. (1995). A general purpose approximate goodness-of-fit test. *Journal of Quality Technology*, 27(2), 154-161.
43. Chen, T., Liu, H., Li, J., Chen, D., Chang, D., Kong, D., & Frost, R. L. (2011). Effect of thermal treatment on adsorption–desorption of ammonia and sulfur

- dioxide on palygorskite: Change of surface acid–alkali properties. *Chemical engineering journal*, 166(3), 1017-1021.
44. Chen, J. P. (2012). Decontamination of heavy metals/ processes, mechanisms, and applications. Primera edición. Boca Ratón, Estados Unidos. Crc Press. PP 454.
45. Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*, 6(1), 14-22.
46. Cheng, T., Chen, C., Tang, R., Han, C. H., & Tian, Y. (2018). Competitive adsorption of Cu, Ni, Pb, and Cd from aqueous solution onto fly ash-based linde F (K) Zeolite. *Iran Journal of Chemical Engineering*, 37(1).
47. Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268.
48. Choi, H., Yu, S., & Kim, K. (2016). Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 482-489.
49. Ciosek, A. & Luk, G. (2014). A feasibility study of a clay-zeolite media as a removal technology of total phosphorus from wastewater. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, 2, 96-102.
50. Ciosek, A., Luk, G., Warner, M. and Warner, R. (2016). An innovative design of a clay-zeolite medium for the adsorption of total phosphorus from wastewater. *Water Environment Research*, 88(2), 131-142.
51. Colella, C. (2007). Natural zeolites and environment. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, 999-1035.
52. Conover, W. J., Johnson, M. E., & Johnson, M. M. (1981). A comparative study of tests for homogeneity of variances, with applications to the outer continental shelf bidding data. *Technometrics*, 23(4), 351-361.
53. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2018). Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18, 23-71.
54. Cutillas-Barreiro, L., Paradelo, R., Igrexas-Soto, A., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., Garrote, Gil., Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos & Arias-Estévez, M. (2016). Valorization of biosorbent obtained from

- a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 118-126.
55. Dar. (2017). Calidad de agua en el Perú. Retos y aportes para una gestión sostenible en aguas residuales. Primera edición. Lima, Perú. Derecho, Ambiente y Recursos Naturales (DAR). PP 136.
56. Denis, D. J. (2015). Applied univariate, bivariate, and multivariate statistics. Estados Unidos. John Wiley & Sons. PP 760.
57. Dixit, R., Malaviya, D., Pandiyan, K., Singh, U., Sahu, A., Shukla, R., Singh, B., Rai, J., Sharma, P., Lade, H & Paul, D. (2015). Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 7(2), 2189-2212.
58. Dotto, G. L., Salau, N. P. G., Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., & de Pinto, L. A. A. (2017). Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 53-76.
59. Drweesh, S., Fathy, N., Wahba, M., Hanna, A., Akarish, A., Elzahany, E., El-Sherif, I. & Abou-El-Sherbini, K. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1674-1684.
60. Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl. Akad. Nauk*, 55, 327-329.
61. Długosz, O., & Banach, M. (2018). Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite. *Journal of Molecular Liquids*, 258, 295-309.
62. Đukić, A. B., Kumrić, K. R., Vukelić, N. S., Dimitrijević, M. S., Baščarević, Z. D., Kurko, S. V., & Matović, L. L. (2015). Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/TiO₂ composite. *Applied Clay Science*, 103, 20-27.
63. El Azhari, A., Rhoujjati, A., El Hachimi, M. L., & Ambrosi, J. P. (2017). Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 464-474.
64. Enamorado-Horrutiner, Y., Villanueva-Tagle, M. E., Behar, M., Rodríguez-Fuentes, G., Dias, J. F., & Pomares-Alfonso, M. S. (2016). Cuban zeolite for lead

- sorption: application for water decontamination and metal quantification in water using nondestructive techniques. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(5), 1245-1256.
65. Esmaeili, A., Mobini, M., & Eslami, H. (2019). Removal of heavy metals from acid mine drainage by native natural clay minerals, batch and continuous studies. *Applied Water Science*, 9(4), 97.
66. España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2016). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 383-397.
67. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
68. Freitas, E. D., Carmo, A. C. R., Neto, A. A., & Vieira, M. G. A. (2017). Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study. *Applied Clay Science*, 137, 69-76.
69. Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physics and Chemistry*, 57, 1100-1107.
70. Gao, Y., Chen, N., Hu, W., Feng, C., Zhang, B., Ning, Q., & Xu, B. (2013). Phosphate removal from aqueous solution by an effective clay composite material. *Journal of Solution Chemistry*, 42(4), 691-704.
71. Gao, Q., Li, Y., Cheng, Q., Yu, M., Hu, B., Wang, Z., & Yu, Z. (2016). Analysis and assessment of the nutrients, biochemical indexes and heavy metals in the Three Gorges Reservoir, China, from 2008 to 2013. *Water Research*, 92, 262-274.
72. Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation. *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, 1-24.
73. Gibbons, R.D., D.K. Bhaumik, & S. Aryal. (2009). Statistical Methods for Groundwater Monitoring. Segunda edición. Nueva Jersey, Estados Unidos. John Wiley & Sons, Hoboken. PP 400.
74. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms,

- and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.
75. Grim, R. E. (1953). Clay mineralogy. *Soil Science*, 76(4).
76. Guayazán, J., Herrera, F. J., Montero, J. C., & García, J. A. (2013). Metodología para calcular el tiempo de residencia en sistema digestor-prensa en plantas de beneficio. *Revista Palmas*, 34(2), 35-39.
77. Hasan, M. R., Khan, M. Z. H., Khan, M., Aktar, S., Rahman, M., Hossain, F., & Hasan, A. S. M. M. (2016). Heavy metals distribution and contamination in surface water of the Bay of Bengal coast. *Cogent Environmental Science*, 2(1).
78. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
79. Hofmeister, A. M., & Bowey, J. E. (2006). Quantitative infrared spectra of hydrosilicates and related minerals. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 367(2), 577-591.
80. Hollander, Myles, Douglas A. Wolfe, & Eric Chicken. (2013). Nonparametric statistical methods. Tercera edición. Estados Unidos. John Wiley & Sons. PP 848.
81. Hopcroft, F. (2014). *Wastewater treatment concepts and practices*. Primera edición. Highland Park, Estados Unidos. Momentum Press. PP 165.
82. Hor, K. Y., Chee, J. M. C., Chong, M. N., Jin, B., Saint, C., Poh, P. E., & Aryal, R. (2016). Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 118, 197-209.
83. Hosseini, S. S. S., Khosravi, A., Tavakoli, H., Esmhosseini, M., & Khezri, S. (2016). Natural zeolite for nickel ions removal from aqueous solutions: optimization and modeling using response surface methodology based on central composite design. *Desalination and Water Treatment*, 57(36), 16898-16906.
84. Huang, Y., Lee, X., Grattieri, M., Macazo, F. C., Cai, R., & Minteer, S. D. (2018). A sustainable adsorbent for phosphate removal: modifying multi-walled carbon nanotubes with chitosan. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12641-12649.
85. Igberase, E., Osifo, P., & Ofomaja, A. (2018). Mathematical modeling of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} and Cd^{2+} ions adsorption from a synthetic acid mine drainage onto chitosan derivative in a packed bed column. *Environmental Technology*, 39(24), 3203-3220.

86. INGEMMET. (2017). *Módulo de Rocas y Minerales Industriales*. [online] Disponible en: http://tramite.ingemmet.gob.pe/gesrocmin/RM_Inicio/RM_IniPrincipal.aspx [Accesado el 19 Julio del 2017].
87. Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., & Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282-291.
88. Ismajli, S., Soetaredjo, F. & Ayucitra, A. (2015). *Clay Materials for Environmental Remediation*. Primera edición. Londres, Inglaterra. Springer International Publishing. PP 124.
89. Ismael, I., Melegy, A. & Kratochvíl, T. (2011). Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Zeolites. *Geotechnical and Geological Engineering*, 30(1), 253-262.
90. Jalees, M. I., Farooq, M. U., Basheer, S., & Asghar, S. (2019). Removal of heavy metals from drinking water using Chikni Mitti (kaolinite): isotherm and kinetics. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(7), 6351-6359.
91. Jasra, R. V., Tyagi, B., Badheka, Y. M., Choudary, V. N., & Bhat, T. S. (2003). Effect of clay binder on sorption and catalytic properties of zeolite pellets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(14), 3263-3272.
92. Kenawy, I. M., Hafez, M. A. H., Ismail, M. A., & Hashem, M. A. (2018). Adsorption of Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1538-1549.
93. Khan, M., Hegde, R., & M. A, S. (2017). Adsorption of lead by bentonite clay. *International Journal of Scientific Research and Management*, 5(7), 5800-5804.
94. Kim, H. C., Jang, T. W., Chae, H. J., Choi, W. J., Ha, M. N., Ye, B. J., Kim, B.G., Jeon, M.J, Kim, S.Y & Hong, Y. S. (2015). Evaluation and management of lead exposure. *Annals of Occupational and Environmental Medicine*, 27:30.
95. Kir, E., Oruc, H., Kir, I., & Sardohan-Koseoglu, T. (2016). Removal of fluoride from aqueous solution by natural and acid-activated diatomite and ignimbrite materials. *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 21944-21956.

96. Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S. (2018). Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107.
97. Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84-99.
98. Kostin, A. V., Mostalygina, L. V., & Bukhtoyarov, O. I. (2015). The mechanism of adsorption of zinc and cadmium ions onto bentonite clay. *Protection of metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 51(5), 773-778.
99. Krupskaya, V., Novikova, L., Tyupina, E., Belousov, P., Dorzhieva, O., Zakusin, S., Kim, K., Roessner, F., Badetti, E., Brunelli, A & Belchinskaya, L. (2019). The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Applied Clay Science*, 172, 1-10.
100. Kurniawan, A., Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2014). Natural clays/clay minerals and modified forms for heavy metals removal. *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. First Edition. Cambridge, United Kingdom. Royal Society of Chemistry. PP 380.
101. Kyziół-Komosińska, J., Rosik-Dulewska, C., Franus, M., Antoszczyszyn-Szpicka, P., Czupiol, J., & Krzyewska, I. (2015). Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu (II) Ions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(3), 1111-1123.
102. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
103. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
104. Lenth, R.V. (2009). Response-Surface Methods in R, Using RSM. *Journal of Statistical Software*, 32(7), 1-17.
105. Li, J. R., Wang, Y. X., Wang, X., Yuan, B., & Fu, M. L. (2015). Intercalation and adsorption of ciprofloxacin by layered chalcogenides and kinetics study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 69-78.
106. López-Luna, J., Ramírez-Montes, L. E., Martínez-Vargas, S., Martínez, A. I., Mijangos-Ricardez, O. F., González-Chávez, M.C., Carrillo-González, R., Solís-Dominguez, F.A., Cuevas-Díaz, M.C & Vázquez-Hipólito, V. (2019). Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1:950.

107. Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). IR spectra of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 8, 107-149.
108. Malima, N., Lugwisha, E., & Mwakaboko, A. (2018). The efficacy of raw Malangali kaolin clay in the adsorptive removal of cadmium and cobalt ions from water. *Tanzania Journal of Science*, 44(2), 64-30.
109. Mallakpour, S., & Rashidimoghadam, S. (2019). Poly (vinyl alcohol)/Vitamin C-multi walled carbon nanotubes composites and their applications for removal of methylene blue: Advanced comparison between linear and nonlinear forms of adsorption isotherms and kinetics models. *Polymer*, 160, 115-125.
110. Marco-Brown, J. L., Areco, M. M., Sánchez, R. M. T., & dos Santos Afonso, M. (2014). Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449, 121-128.
111. Maziarz, P., & Matusik, J. (2016). The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb (II), Cd (II), Zn (II) and As (V) uptake. *Clay Minerals*, 51(3), 385-394.
112. McCusker, L. B., & Baerlocher, C. (2007). Zeolite structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 37-67.
113. Melichová, Z., & L'uptáková, A. (2016). Removing lead from aqueous solutions using different low-cost abundant adsorbents. *Desalination and Water Treatment*, 57(11), 5025-5034.
114. Meroufel, B., & Zenasni, M. A. (2018). Preparation, Characterization, and heavy metal ion adsorption property of aptes-modified kaolin: comparative study with original clay. *Handbook of Environmental Materials Management*, 1-25.
115. Milenković, D. D., Milosavljević, M. M., Marinković, A. D., Đokić, V. R., Mitrović, J. Z., & Bojić, A. L. (2013). Removal of copper (II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon. *Water SA*, 39(4), 515-522.
116. Millard, S.P., & Neerchal, N.K. (2001). *Environmental Statistics with S-PLUS*. Boca Raton. Primera edición. Estados Unidos. CRC Press. PP 848.
117. Miranda, C., Laverde, D., Avella, V. & Peña Ballesteros, D. (2015). Adsorción de iones Ni(II) sobre una arcilla bentonítica peletizada. *Revista Ion, Investigación, Optimización y Nuevos procesos en Ingeniería*, 28(2), 61-68.
118. Mosai, A. K., & Tutu, H. (2019). The effect of crop exudates and EDTA on cadmium adsorption by agricultural podsolc soil: implications on

- groundwater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(7), 3071-3080.
119. Mousavi, S. J., Parvini, M., & Ghorbani, M. (2018). Adsorption of heavy metals (Cu^{2+} and Zn^{2+}) on novel bifunctional ordered mesoporous silica: Optimization by response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84, 123-141.
120. Mu'azu, N. D., Bukhari, A., & Munef, K. (2018). Effect of montmorillonite content in natural Saudi Arabian clay on its adsorptive performance for single aqueous uptake of Cu (II) and Ni (II). *Journal of King Saud University-Science*.
121. Nassef, E., Mahmoud, A., Salah, H., & El-Taweel, Y. (2017). Removal of copper ions from liquid wastes by adsorption technique. *International Journal of Research in Industrial Engineering*, 6(3), 255-268.
122. Nasseh, N., Taghavi, L., Barikbin, B., & Khodadadi, M. (2017). Advantage of almond green hull over its resultant ash for chromium (VI) removal from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(2), 251-262.
123. Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Rehman, H. U., Rauf, N. U., Shahab, S., Ameer, N., Sajed, M., Ullah, M., Rafeeq & Shaheen, Z. (2015). Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 7(3), 89-97.
124. Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393-404.
125. Nikolic, M., Robert, R. J., & Girish, C. R. (2019). The adsorption of cadmium, nickel, zinc, copper and lead from wastewater using tea fiber waste. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14(19), 7272-7284.
126. Noble, R. D. & Terry, P. A. (2004). *Principles of chemical separations with environmental applications*. Cambridge, Reino Unido. Cambridge University Press. PP 321.
127. Novikova, L., & Belchinskaya, L. (2016). Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates. *Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals*.

128. OEFA, O. D. (2014). Fiscalización ambiental en aguas residuales. Lima, Perú. PP 38.
129. Öztel, M. D., Akbal, F., & Altaş, L. (2015). Arsenite removal by adsorption onto iron oxide-coated pumice and sepiolite. *Environmental Earth Sciences*, 73(8), 4461-4471.
130. Padmavathy, KS & Murali, A. (2017). Adsorption of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater using novel chitosan/halloysite clay nanocomposite films. *Indian Journal of Chemical Technology* 24(6), 593-600.
131. Pawar, R., Lalhmunsiam, Bajaj, H. & Lee, S. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions: batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 213-223.
132. Payra, P., & Dutta, P. K. (2003). Zeolites: a primer. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 13-36.
133. Pettinari, C., Santini, C., Tranter, G. E., Holmes, J. L., & Lindon, J. C. (2010). Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Segunda edición. San Diego, Estados Unidos. Academic Press. PP 3312.
134. Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., de Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 19-51.
135. PNUMA, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. (2016). A snapshot of the world's water quality: Towards a global assessment. Nairobi. PNUMA.
136. Purnomo, C., Lenora, B., Budhijanto, W. & Hinode, H. (2017). Sorption and ion exchange behaviour of natural zeolite packing. *Makara Journal of Technology*, 21(1), 33-36.
137. Pusch, R. (2015). Bentonite clay: environmental properties and applications. Primera edición. Boca Ratón, Estados Unidos. CRC Press. PP 360.
138. Rahimi, M., & Mahmoudi, J. (2017). Studies on optimization of efficient parameters for removal of lead from aqueous solutions by natural zeolite as a low-cost adsorbent using response surface methodology. *Advances in Environmental Technology*, 2, 99-108.

139. Ranade, V. V., & Bhandari, V. M. (2014). Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Primera edición. Elsevier. PP 576.
140. Renu., Agarwal, M., & Singh, K. (2016). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387-419.
141. Riffat, R. (2013). Fundamentals of wastewater treatment and engineering. Primera edición. Londres, Inglaterra. CRC Press. PP 359.
142. Rodriguez, M. I., & Lemma, A. F. (2014). Experimental design and process optimization. Primera edición. Boca Ratón, Estados Unidos. CRC Press. PP 336.
143. Rodriguez, A.E (2015) Simulated moving bed technology: principles, design and process applications. Amsterdam. Elsevier. PP 304.
144. Rostami, M., Pourzamani, H., Bina, B., & Karimi, H. (2019). Linear and nonlinear isotherm modeling of nitrate removal from aqueous solution by alternating current electrocoagulation. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 8(1), 2.
145. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Segunda edición. Inglaterra. Academic press. PP 646.
146. Royston, P. (1995). Remark AS R94: A remark on algorithm AS 181. The W-test for normality. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, 44(4), 547-551.
147. Sadeghalvad, B., Khosravi, S., & Azadmehr, A. R. (2016). Nonlinear isotherm and kinetics of adsorption of copper from aqueous solutions on bentonite. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 90(11), 2285-2291.
148. Şahan, T. (2019). Application of RSM for Pb (II) and Cu (II) adsorption by bentonite enriched with SH groups and a binary system study. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100867.
149. Salehi, S., & Anbia, M. (2017). Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO₂ and N₂ adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 116-128.
150. Salem, A. & Akbari S. R. (2011). Removal of lead from solution by combination of natural zeolite–kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 174(2-3), 619-628.

151. Salem, A. & Akbari S. R. (2012). Optimization of zeolite-based adsorbent composition for fabricating reliable Raschig ring shaped by extrusion using Weibull statistical theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 65-75.
152. Salmani, M. H., Sahlabadi, F., Eslami, H., Ghaneian, M. T., Balaneji, I. R., & Zad, T. J. (2019). Removal of Cr (VI) oxoanion from contaminated water using granular jujube stems as a porous adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 319-323.
153. Sani, H. A., Ahmad, M. B., & Saleh, T. A. (2016). Synthesis of zinc oxide/talc nanocomposite for enhanced lead adsorption from aqueous solutions. *RSC Advances*, 6(110), 108819-108827.
154. Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U. C., Mukhopadhyay, R., & Manjaiah, K. M. (2019). Modified clay minerals for environmental applications. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*, 113-127.
155. Schwantes, D., Gonçalves, A. C., Coelho, G. F., Campagnolo, M. A., Dragunski, D. C., Tarley, C. R. T., Moila, A, J & Leismann, E. A. V. (2016). Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. *Journal of chemistry*, 2016.
156. Shaban, M., & Abukhadra, M. R. (2017). Geochemical evaluation and environmental application of Yemeni natural zeolite as sorbent for Cd²⁺ from solution: kinetic modeling, equilibrium studies, and statistical optimization. *Environmental Earth Sciences*, 76(8), 310.
157. Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A., & Faz Cano, A. (2015). Kinetics and thermodynamics of lead adsorption from aqueous solutions onto Iranian sepiolite and zeolite. *International Journal of Environmental Research*, 9(3), 1001-1010.
158. Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., & Corrao, J. (2019). Tailoring natural zeolites by acid treatments. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7, 26-37.
159. Singh, N. B., Nagpal, G., & Agrawal, S. (2018). Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187-240.
160. Sizerici, B., & Yildiz, I. (2018). Simultaneous adsorption of divalent and trivalent metal cations by iron oxide-coated gravel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(12), 2647-2656.
161. Soleimani, M., & Siahpoosh, Z. H. (2015). Ghezeljeh nanoclay as a new natural adsorbent for the removal of copper and mercury ions: Equilibrium, kinetics and

- thermodynamics studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(11), 1819-1833.
162. Sripiboon, S., Suwannahong, K., Kreetachat, T. & Kreetachat, N. (2016). Adsorption of cadmium and lead ions from aqueous solutions using natural zeolites. *Advances in Environmental Biology*, 10(5), pp.32-38.
163. Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report N° 419. PP 285.
164. Temkin, M. I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.
165. Theodore, L., Dupont, R. R., & Ganesan, K. (2017). *Unit Operations in Environmental Engineering*. Nueva York, Estados Unidos. John Wiley & Sons. PP 681.
166. Tien, C. (2019). Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications. Primera edición. Elsevier. PP 206.
167. Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
168. US ATSDR. (2007). Toxicological profile for lead. US Department of Health and Human Services. PP 582.
169. US EPA (2016a). Aquatic life ambient water quality criteria cadmium - 2016.
170. US EPA (2016b). Draft aquatic life ambient estuarine/marine water quality criteria for copper - 2016.
171. US EPA. (2017). Learn about Lead | US EPA. [online] Disponible en: <https://www.epa.gov/lead/learn-about-lead> [Accesado el 12 de Marzo del 2019].
172. Vareda, J. P., Valente, A. J., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101-118.
173. Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
174. Weber, W. J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Nueva York, Estados Unidos. Wiley Interscience. PP 640.
175. Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment. Primera edición, Berlín, Alemania. Walter de Gruyter. PP 332.

176. Wu, X., Cobbina, S. J., Mao, G., Xu, H., Zhang, Z., & Yang, L. (2016). A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), 8244-8259.
177. WWAP - Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas. (2017). Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. París, Francia. UNESCO.
178. Xavier, K. C., Santos, M. S., Osajima, J. A., Luz, A. B., Fonseca, M. G., & Silva Filho, E. C. (2016). Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. *Applied Clay Science*, 119, 338-347.
179. Xu, M., & McKay, G. (2017). Removal of heavy metals, lead, cadmium, and zinc, using adsorption processes by cost-effective adsorbents. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 109-138.
180. Yousefi, T., Mohsen, M. A., Mahmudian, H. R., Torab-Mostaeydi, M., Moosavian, M. A., & Aghayan, H. (2018). Removal of Pb (II) by Modified Natural Adsorbent; Thermodynamics and Kinetics Studies. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 3(3), 265-272.
181. Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., & Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 285, 588-595.
182. Zeldowitsch, J. (1934). Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochim. URSS*, 1, 364-449.
183. Zendelska, A., Golomeova, M., Golomeov, B., & Krstev, B. (2018). Effect of Competing Cations (Cu, Zn, Mn, Pb) Adsorbed by Zeolite Bearing Tuff from Macedonia. *Nature Environment and Pollution Technology*, 17(1), 21-24.
184. Zhang, Y., Liu, Y., Niu, Z., & Jin, S. (2017). Ecological risk assessment of toxic organic pollutant and heavy metals in water and sediment from a landscape lake in Tianjin City, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 12301-12311.
185. Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(15), 6509-6518.
186. Zhao, X., Wang, H., Tang, Z., Zhao, T., Qin, N., Li, H., Wu, F & Giesy, J. P. (2018). Amendment of water quality standards in China: viewpoint on strategic

- considerations. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3078-3092.
187. Zhou, Y., Lei, J., Zhang, Y., Zhu, J., Lu, Y., Wu, X., & Fang, H. (2018). Determining discharge characteristics and limits of heavy metals and metalloids for wastewater treatment plants (WWTPs) in China based on statistical methods. *Water*, 10(9), 1248.
188. Zhou, L., Zhou, H., Hu, Y., Yan, S., & Yang, J. (2019). Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. *Journal of Environmental Management*, 234, 245-252.
189. Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123, 239-258.
190. Zhu, S., & Qin, Y. (2017). Adsorption of lead from aqueous solutions to bentonite and composite. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*, 91-100.

ANEXOS

ANEXO 1

Comparación de tratamientos y proporciones de adsorbentes

Tabla 1
Concentraciones finales de plomo, cobre y cadmio de ensayos E1 al E16

| Tratamiento | Ensayo | Pb | Cu | Cd | Pb | Cu | Cd |
|----------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|------|------|
| | | C _t (mg/L) | C _t (mg/L) | C _t (mg/L) | %Rem | %Rem | %Rem |
| C _o | - | 65 | 112.28 | 27.14 | - | - | - |
| | E1 | 46.25 | 92.6 | 23.3 | 28.8 | 17.5 | 14.1 |
| | E2 | 1.3 | 19.95 | 15.5 | 98.0 | 82.2 | 42.9 |
| | E3 | 32.8 | 65.7 | 22.65 | 49.5 | 41.5 | 16.5 |
| Sin ácido | E4 | 53.37 | 82.74 | 24.48 | 17.9 | 26.3 | 9.8 |
| | E5 | 37.8 | 74.87 | 24.51 | 41.8 | 33.3 | 9.7 |
| | E6 | 32.72 | 59.44 | 22.39 | 49.7 | 47.1 | 17.5 |
| | E7 | 38.205 | 58.87 | 24.41 | 41.2 | 31.9 | 10.1 |
| | E8 | 1.57 | 27.14 | 15.96 | 97.6 | 75.8 | 41.2 |
| | E9 | 57.03 | 108.27 | 26.61 | 12.3 | 3.6 | 2.0 |
| | E10 | 54 | 108 | 25.18 | 16.9 | 3.8 | 7.2 |
| | E11 | 53.425 | 104.85 | 25.32 | 17.8 | 6.6 | 6.7 |
| Con ácido | E12 | 57.78 | 103.55 | 27.13 | 11.1 | 7.8 | 0.0 |
| | E13 | 55.09 | 102.18 | 27.02 | 15.2 | 9.0 | 0.4 |
| | E14 | 53.89 | 99.78 | 26.37 | 17.1 | 11.1 | 2.8 |
| | E15 | 55.38 | 104.78 | 26.83 | 14.8 | 6.7 | 1.1 |
| | E16 | 53.65 | 99.3 | 26.01 | 17.5 | 11.6 | 4.2 |

Programación en RStudio

```
#### Comparación de tratamiento químico ####
#### Análisis Pb ####
```

```
g <- bd$grupo # 1 sin acido y 2 con acido
x <- bd$Pb
```

```
fligner.test(x = x, g = g)
# Results of Hypothesis Test
# -----
# Alternative Hypothesis:
# Test Name:          Fligner-Killeen test of homogeneity of variances
# Data:              x and g
# Test Statistic:    Fligner-Killeen:med chi-squared = 5.888407
# Test Statistic Parameter:  df = 1
# P-value:          0.01524088
```

```
wilcox.test (Pb ~ grupo, alternative="two.sided", conf.int = TRUE, data=bd)
# Results of Hypothesis Test
# -----
# Null Hypothesis:          location shift = 0
# Alternative Hypothesis:   True location shift is not equal to 0
# Test Name:              Wilcoxon rank sum test
# Estimated Parameter(s):  difference in location = 30.18462
# Data:                  Pb by grupo
# Test Statistic:        W = 63
# P-value:              0.0003108003
# 95% Confidence Interval:  LCL = 13.60000
# UCL = 79.77692
```

```
#### Análisis de Cu ####
```

```
g <- bd$grupo # 1 sin acido y 2 con acido
x <- bd$Cu
```

```
fligner.test(x = x, g = g)
# Alternative Hypothesis:
# Test Name:          Fligner-Killeen test of homogeneity of variances
# Data:              x and g
# Test Statistic:    Fligner-Killeen:med chi-squared = 9.050167
# Test Statistic Parameter:  df = 1
# P-value:          0.002626708
```

```
wilcox.test(Cu ~ grupo, alternative="two.sided", conf.int = TRUE, data=bd)
# Alternative Hypothesis:   True location shift is not equal to 0
# Test Name:              Wilcoxon rank sum test
# Estimated Parameter(s):  difference in location = 29.8
# Data:                  Cu by grupo
# Test Statistic:        W = 64
```

```

# P-value:                0.0001554002
# 95% Confidence Interval:    LCL = 19.7
# UCL = 66.8

#### Análisis Cd ####

g <- bd$grupo # 1 sin acido y 2 con acido
x <- bd$Cd

fligner.test(x = x, g = g)
# Alternative Hypothesis:
# Test Name:                Fligner-Killeen test of homogeneity of variances
# Data:                      x and g
# Test Statistic:            Fligner-Killeen:med chi-squared = 3.779021
# Test Statistic Parameter:  df = 1
# P-value:                   0.05189903

wilcox.test(Cd ~ grupo, alternative="two.sided", conf.int = TRUE, data=bd)
# Alternative Hypothesis:    True location shift is not equal to 0
# Test Name:                Wilcoxon rank sum test
# Estimated Parameter(s):   difference in location = 11.7
# Data:                      Cd by grupo
# Test Statistic:           W = 64
# P-value:                   0.0001554002
# 95% Confidence Interval:    LCL = 7.4
# UCL = 35.7

####Comparación de adsorbentes según proporción de bentonita, caolín y
zeolita####
#### Análisis de Pb, Cd y Cu ####

bd <- read_excel("bd.xlsx", sheet="bd1")

gofTest(bd$PbEf, distribution = "norm") 0.097
gofTest(bd$PbEf, distribution = "lnorm") 0.524
gofTest(bd$PbEf, distribution = "gamma") 0.411
gofTest(bd$PbEf, distribution = "logis") 0.118
gofTest(bd$PbEf, distribution = "weibul") 0.253

gofTest(bd$CuEf, distribution = "norm") 0.243
gofTest(bd$CuEf, distribution = "lnorm") 0.829
gofTest(bd$CuEf, distribution = "gamma") 0.690
gofTest(bd$CuEf, distribution = "logis") 0.269
gofTest(bd$CuEf, distribution = "weibul") 0.462

gofTest(bd$CdEf, distribution = "norm") 0.007
gofTest(bd$CdEf, distribution = "lnorm") 0.059
gofTest(bd$CdEf, distribution = "gamma") 0.030
gofTest(bd$CdEf, distribution = "logis") 0.009
gofTest(bd$CdEf, distribution = "weibul") 0.019

```

####Determinación de percentiles por metal####

eqlnorm(bd\$PbEf, p = 0.75) 67.96529
eqlnorm(bd\$CuEf, p = 0.75) 56.16593
eqlnorm(bd\$CdEf, p = 0.75) 25.55348

eqlnorm(bd\$PbEf, p = 0.50) 46.25301
eqlnorm(bd\$CuEf, p = 0.50) 39.54092
eqlnorm(bd\$CdEf, p = 0.50) 16.9814

eqlnorm(bd\$PbEf, p = 0.25) 31.47697
eqlnorm(bd\$CuEf, p = 0.25) 27.83688
eqlnorm(bd\$CdEf, p = 0.25) 11.28488

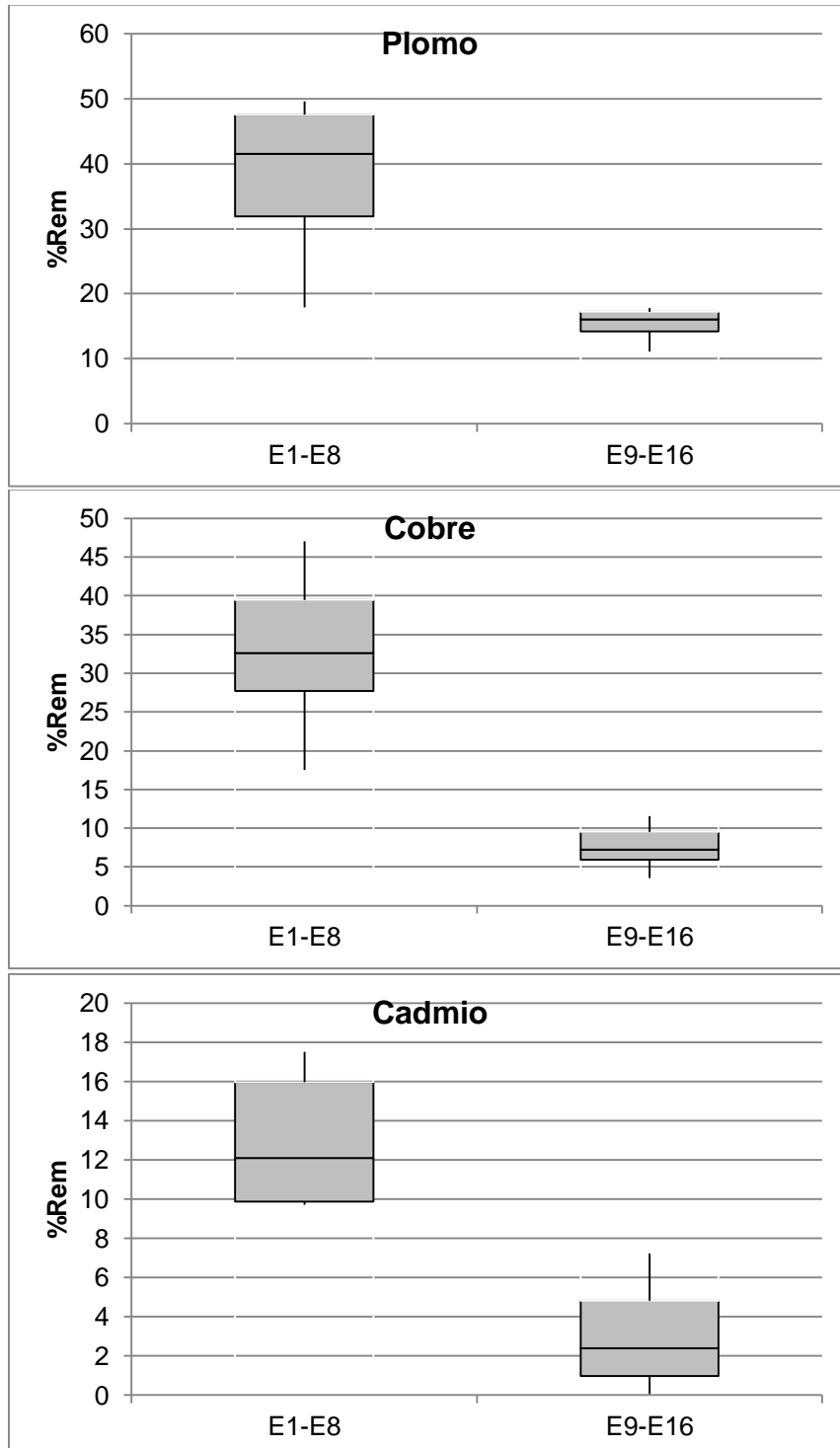
Diagramas de cajas

Figura 1. Diagramas de cajas de distribución de resultados de concentración final de plomo, cobre y cadmio en ensayos E1-E8 (sin tratamiento químico) y E9-E16 (con tratamiento)

Detalle de resultados FTIR

Tabla 2. Frecuencias de absorción infrarrojo de la muestra EP (Pelets sin tratamiento químico) y EPQ (Pelets con tratamiento químico)

| Nº | Frecuencia de absorción del espectro (cm ⁻¹) | |
|----|--|---------|
| | EP | EPQ |
| 1 | 3383.86 | 3199.22 |
| 2 | 2953.20 | 2898.30 |
| 3 | 2892.20 | 2841.20 |
| 4 | 2842.60 | 1634.90 |
| 5 | 1626.00 | 1429.40 |
| 6 | 1427.80 | 1040.06 |
| 7 | 1023.04 | 793.08 |
| 8 | 874.79 | 674.36 |
| 9 | 793.14 | 593.31 |
| 10 | 718.43 | 461.67 |
| 11 | 668.86 | 450.17 |
| 12 | 604.03 | 436.20 |
| 13 | 447.00 | 424.20 |

ANEXO 2: Optimización de condiciones de operación

Programación en RStudio

```
#####Determinación de ensayos para diseño central compuesto rotatorio#####
```

```
#library(rsm)
```

```
dise <- ccd(plomo+cobre+cadmio ~ tiempo + dosis + pH + concentracion,  
           blocks = "Block",  
           n0 = 4,  
           alpha = 2,  
           wbreps = 1,  
           bbreps = 1,  
           randomize = FALSE,  
           inscribed = FALSE,  
           oneblock = TRUE)
```

Resultados de ensayos con diseño central compuesto rotatorio

Tabla 1

Datos del diseño central compuesto rotatorio de plomo

| A | B | C | D | C _t | %Rem Pb | Residual | Valor ajustado |
|-----|-----|-----|-------|----------------|---------|----------|----------------|
| 60 | 3 | 4.5 | 11.14 | 5.00 | 55.16 | 1.62 | 53.54 |
| 180 | 3 | 4.5 | 11.14 | 3.27 | 70.69 | 1.53 | 69.16 |
| 60 | 6 | 4.5 | 11.14 | 2.98 | 73.21 | 1.62 | 71.59 |
| 180 | 6 | 4.5 | 11.14 | 1.35 | 87.87 | 1.53 | 86.34 |
| 60 | 3 | 5.5 | 11.14 | 5.61 | 49.64 | 1.62 | 48.02 |
| 180 | 3 | 5.5 | 11.14 | 3.71 | 66.74 | 1.53 | 65.21 |
| 60 | 6 | 5.5 | 11.14 | 3.37 | 69.74 | 1.62 | 68.11 |
| 180 | 6 | 5.5 | 11.14 | 1.56 | 85.96 | 1.53 | 84.43 |
| 60 | 3 | 4.5 | 17.4 | 9.65 | 44.53 | -0.21 | 44.73 |
| 180 | 3 | 4.5 | 17.4 | 6.35 | 63.50 | -0.52 | 64.02 |
| 60 | 6 | 4.5 | 17.4 | 6.51 | 62.58 | -0.21 | 62.79 |
| 180 | 6 | 4.5 | 17.4 | 3.36 | 80.68 | -0.52 | 81.20 |
| 60 | 3 | 5.5 | 17.4 | 10.61 | 39.01 | -0.21 | 39.22 |
| 180 | 3 | 5.5 | 17.4 | 7.04 | 59.55 | -0.52 | 60.07 |
| 60 | 6 | 5.5 | 17.4 | 7.12 | 59.10 | -0.21 | 59.31 |
| 180 | 6 | 5.5 | 17.4 | 3.69 | 78.77 | -0.52 | 79.29 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 6.98 | 56.05 | -1.89 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 7.12 | 55.16 | -2.78 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 6.30 | 60.38 | 2.44 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 7.69 | 51.60 | -6.34 | 57.94 |
| 45 | 4.5 | 5 | 15.89 | 8.78 | 44.75 | -3.20 | 47.95 |
| 240 | 4.5 | 5 | 15.89 | 3.19 | 79.95 | -1.17 | 81.12 |
| 120 | 1.5 | 5 | 15.89 | 9.06 | 42.96 | -1.21 | 44.17 |
| 120 | 7.5 | 5 | 15.89 | 3.14 | 80.23 | -1.21 | 81.44 |
| 120 | 4.5 | 4 | 15.89 | 5.19 | 67.34 | -1.21 | 68.55 |
| 120 | 4.5 | 6 | 15.89 | 6.37 | 59.91 | -1.21 | 61.12 |
| 120 | 4.5 | 5 | 3.88 | 0.66 | 83.03 | -3.32 | 86.35 |
| 120 | 4.5 | 5 | 24.12 | 8.39 | 65.21 | 2.96 | 62.24 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 6.53 | 58.89 | 0.96 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 6.49 | 59.16 | 1.23 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 5.56 | 64.98 | 7.04 | 57.94 |
| 120 | 4.5 | 5 | 15.89 | 6.81 | 57.15 | -0.78 | 57.94 |

Tabla 2
 Datos del diseño central compuesto rotatorio de cobre

| A | B | C | D | C_t | %Rem Cu | Residual | Valor ajustado |
|----------|----------|----------|----------|----------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| 60 | 3 | 4.5 | 10.6 | 5.53 | 47.87 | -2.03 | 49.91 |
| 180 | 3 | 4.5 | 10.6 | 4.27 | 59.76 | -2.24 | 62.00 |
| 60 | 6 | 4.5 | 10.6 | 3.99 | 62.40 | -2.03 | 64.44 |
| 180 | 6 | 4.5 | 10.6 | 1.27 | 88.05 | -2.24 | 90.30 |
| 60 | 3 | 5.5 | 10.6 | 6.25 | 41.03 | -2.03 | 43.07 |
| 180 | 3 | 5.5 | 10.6 | 4.51 | 57.50 | -2.24 | 59.74 |
| 60 | 6 | 5.5 | 10.6 | 4.96 | 53.25 | -2.03 | 55.28 |
| 180 | 6 | 5.5 | 10.6 | 1.75 | 83.48 | -2.24 | 85.73 |
| 60 | 3 | 4.5 | 26 | 18.57 | 28.57 | -0.05 | 28.62 |
| 180 | 3 | 4.5 | 26 | 17.25 | 33.65 | -1.29 | 34.95 |
| 60 | 6 | 4.5 | 26 | 14.79 | 43.10 | -0.05 | 43.15 |
| 180 | 6 | 4.5 | 26 | 9.89 | 61.95 | -1.29 | 63.25 |
| 60 | 3 | 5.5 | 26 | 20.35 | 21.73 | -0.05 | 21.78 |
| 180 | 3 | 5.5 | 26 | 17.84 | 31.40 | -1.29 | 32.69 |
| 60 | 6 | 5.5 | 26 | 17.17 | 33.95 | -0.05 | 33.99 |
| 180 | 6 | 5.5 | 26 | 11.08 | 57.38 | -1.29 | 58.67 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 15.59 | 34.50 | -3.19 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 15.88 | 33.26 | -4.43 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 14.15 | 40.54 | -2.85 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 17.07 | 28.29 | 9.40 | 37.69 |
| 45 | 4.5 | 5 | 23.8 | 15.57 | 34.56 | 2.66 | 31.90 |
| 240 | 4.5 | 5 | 23.8 | 7.17 | 69.88 | 4.57 | 65.31 |
| 120 | 1.5 | 5 | 23.8 | 16.82 | 29.33 | 2.81 | 26.53 |
| 120 | 7.5 | 5 | 23.8 | 7.18 | 69.85 | 2.81 | 67.04 |
| 120 | 4.5 | 4 | 23.8 | 13.79 | 42.07 | 2.81 | 39.26 |
| 120 | 4.5 | 6 | 23.8 | 16.50 | 30.66 | 2.81 | 27.85 |
| 120 | 4.5 | 5 | 4.2 | 0.60 | 85.80 | -9.59 | 76.21 |
| 120 | 4.5 | 5 | 50 | 29.80 | 40.40 | 0.99 | 41.39 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 14.64 | 38.47 | 0.78 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 14.55 | 38.85 | 1.16 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 12.62 | 46.97 | -9.27 | 37.69 |
| 120 | 4.5 | 5 | 23.8 | 15.22 | 36.05 | 1.65 | 37.69 |

Tabla 3
 Datos del diseño central compuesto rotatorio de cadmio

| A | B | C | D | C_t | %Rem Cd | Residual | Valor ajustado |
|----------|----------|----------|----------|----------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| 60 | 3 | 4.5 | 3.02 | 1.95 | 35.32 | -1.34 | 36.66 |
| 180 | 3 | 4.5 | 3.02 | 1.41 | 53.27 | -2.76 | 56.03 |
| 60 | 6 | 4.5 | 3.02 | 1.54 | 49.03 | -1.34 | 50.37 |
| 180 | 6 | 4.5 | 3.02 | 0.83 | 72.41 | -2.76 | 75.16 |
| 60 | 3 | 5.5 | 3.02 | 1.91 | 36.91 | -1.34 | 38.25 |
| 180 | 3 | 5.5 | 3.02 | 1.53 | 49.28 | -2.76 | 52.04 |
| 60 | 6 | 5.5 | 3.02 | 1.45 | 51.99 | -1.34 | 53.33 |
| 180 | 6 | 5.5 | 3.02 | 0.91 | 69.79 | -2.76 | 72.54 |
| 60 | 3 | 4.5 | 9.94 | 9.00 | 9.46 | 1.46 | 8.00 |
| 180 | 3 | 4.5 | 9.94 | 7.34 | 26.11 | -0.95 | 27.06 |
| 60 | 6 | 4.5 | 9.94 | 7.64 | 23.18 | 1.46 | 21.71 |
| 180 | 6 | 4.5 | 9.94 | 5.44 | 45.25 | -0.95 | 46.20 |
| 60 | 3 | 5.5 | 9.94 | 8.84 | 11.05 | 1.46 | 9.58 |
| 180 | 3 | 5.5 | 9.94 | 7.74 | 22.13 | -0.95 | 23.07 |
| 60 | 6 | 5.5 | 9.94 | 7.34 | 26.13 | 1.46 | 24.66 |
| 180 | 6 | 5.5 | 9.94 | 5.70 | 42.63 | -0.95 | 43.58 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 5.07 | 31.35 | -2.82 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 5.15 | 30.20 | -3.97 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 4.65 | 36.95 | 2.78 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 5.49 | 25.59 | -8.58 | 34.17 |
| 45 | 4.5 | 5 | 7.38 | 6.31 | 14.52 | -4.02 | 18.54 |
| 240 | | 5 | 7.38 | 3.77 | 48.97 | 5.15 | 43.83 |
| 120 | 1.5 | 5 | 7.38 | 5.72 | 22.47 | 1.79 | 20.68 |
| 120 | 7.5 | 5 | 7.38 | 3.20 | 56.69 | 1.79 | 54.90 |
| 120 | 4.5 | 4 | 7.38 | 4.91 | 33.51 | 1.79 | 31.72 |
| 120 | 4.5 | 6 | 7.38 | 4.98 | 32.47 | 1.79 | 30.68 |
| 120 | 4.5 | 5 | 1.57 | 0.34 | 78.18 | 11.11 | 67.07 |
| 120 | 4.5 | 5 | 13.73 | 10.27 | 25.16 | -1.91 | 27.08 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 4.79 | 35.03 | 0.86 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 4.77 | 35.38 | 1.21 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 4.21 | 42.90 | 8.74 | 34.17 |
| 120 | 4.5 | 5 | 7.38 | 4.96 | 32.78 | -1.39 | 34.17 |

Programación en RStudio

```
####Anova y gráficos de superficie de respuesta####
```

```
library(fields)
setwd("/Users/daliacarbonel/Documents/Maestria/Tesis
pelets/estadística/Optimización/7 jun cuadratico eficiencia")
```

```
#### Análisis Pb ####
```

```
bd <- read_excel("bd3.xlsx", sheet = "Pb")
colnames(bd)
Pb.rsm <- rsm(PbEF ~ FO(x1, x2, x3, x4) + TWI(x1, x2, x3, x4) + PQ(x1, x2, x3,
x4), data=bd)
summary(Pb.rsm)
```

```
#leyenda
a <- min(bd$PbEF)
b <- max(bd$PbEF)
image.plot(legend.only = T, zlim = c(a, b), col = col)
```

```
#x1,x2
image (Pb.rsm, ~ x1 + x2, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs =
c("Tiempo (minutos)", "Dosis (g/L)"))
contour(Pb.rsm, ~ x1 + x2, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Dosis (g/L)"))
persp(Pb.rsm, ~ x1 + x2, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Dosis (g/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Pb (%)")
```

```
#x1,x3
image (Pb.rsm, ~ x1 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH"))
contour(Pb.rsm, ~ x1 + x3, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "pH"))
persp(Pb.rsm, ~ x1 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Pb (%)")
```

```
#x1,x4
image (Pb.rsm, ~ x1 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Concentración inicial de Pb (mg/L)"))
contour(Pb.rsm, ~ x1 + x4, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Concentración inicial
de Pb (mg/L)"))
persp(Pb.rsm, ~ x1 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Concentración inicial de Pb (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción
de Pb (%)")
```

```
#x2,x3
image (Pb.rsm, ~ x2 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"))
contour(Pb.rsm, ~ x2 + x3, xlabs = c("Dosis (g/L)", "pH"))
persp(Pb.rsm, ~ x2 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Pb (%)")
```

```

#x2,x4
image (Pb.rsm, ~ x2 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Pb (mg/L)"))
contour(Pb.rsm, ~ x2 + x4, xlabs = c("Dosis (g/L)", "Concentración inicial de Pb
(mg/L)"))
persp(Pb.rsm, ~ x2 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Pb (mg/L)", zlab = "Eficiencia de adsorción de
Pb (%)")

#x3,x4
image (Pb.rsm, ~ x3 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("pH",
"Concentración inicial de Pb (mg/L)"))
contour(Pb.rsm, ~ x3 + x4, xlabs = c("pH", "Concentración inicial de Pb (mg/L)"))
persp(Pb.rsm, ~ x3 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs =
c("pH", "Concentración inicial de Pb (mg/L)", zlab = "Eficiencia de adsorción de
Pb (%)")

#### Análisis Cu ####

bd <- read_excel("bd3.xlsx", sheet = "Cu")

colnames(bd)
Cu.rsm <- rsm(CuEF ~ FO(x1, x2, x3, x4) + TWI(x1, x2, x3, x4) + PQ(x1, x2, x3,
x4), data=bd)
summary(Cu.rsm)

#leyenda
a <- min(bd$CuEF)
b <- max(bd$CuEF)
image.plot(legend.only = T, zlim = c(a, b), col = col)

#x1,x2
image (Cu.rsm, ~ x1 + x2, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Dosis (g/L)"))
contour(Cu.rsm, ~ x1 + x2, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Dosis (g/L)"))
persp(Cu.rsm, ~ x1 + x2, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Dosis (g/L)", zlab = "Eficiencia de adsorción de Cu (%)")

#x1,x3
image (Cu.rsm, ~ x1 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH"))
contour(Cu.rsm, ~ x1 + x3, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "pH"))
persp(Cu.rsm, ~ x1 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH", zlab = "Eficiencia de adsorción de Cu (%)")

#x1,x4
image (Cu.rsm, ~ x1 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs =
c("Tiempo (minutos)", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"))

```



```

contour(Cu.rsm, ~ x1 + x4, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Concentración inicial
de Cu (mg/L)"))
persp(Cu.rsm, ~ x1 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción
de Cu (%)")

#x2,x3
image (Cu.rsm, ~ x2 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"))
contour(Cu.rsm, ~ x2 + x3, xlabs = c("Dosis (g/L)", "pH"))
persp(Cu.rsm, ~ x2 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Cu (%)")

#x2,x4
image (Cu.rsm, ~ x2 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"))
contour(Cu.rsm, ~ x2 + x4, xlabs = c("Dosis (g/L)", "Concentración inicial de Cu
(mg/L)"))

persp(Cu.rsm, ~ x2 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de
Cu (%)")

#x3,x4
image (Cu.rsm, ~ x3 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("pH",
"Concentración inicial de Cu (mg/L)"))
contour(Cu.rsm, ~ x3 + x4, xlabs = c("pH", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"))
persp(Cu.rsm, ~ x3 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs =
c("pH", "Concentración inicial de Cu (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de
Cu (%)")

#### Análisis Cd ####

bd <- read_excel("bd3.xlsx", sheet = "Cd")
colnames(bd)
Cd.rsm <- rsm(CdEF ~ FO(x1, x2, x3, x4) + TWI(x1, x2, x3, x4) + PQ(x1, x2, x3,
x4), data=bd)
summary(Cd.rsm)

#leyenda
a <- min(bd$CdEF)
b <- max(bd$CdEF)
image.plot(legend.only = T, zlim = c(a, b), col = col)

#x1,x2
image (Cd.rsm, ~ x1 + x2, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Dosis (g/L)"))
contour(Cd.rsm, ~ x1 + x2, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Dosis (g/L)"))
persp(Cd.rsm, ~ x1 + x2, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Dosis (g/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Cd (%)")

```

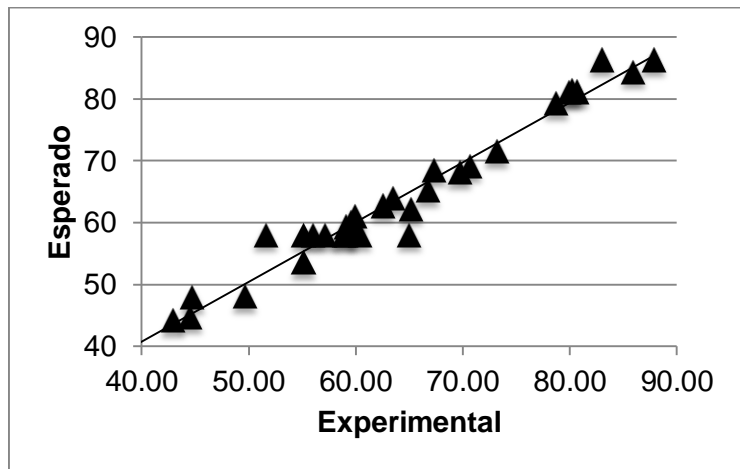
```
#x1,x3
image (Cd.rsm, ~ x1 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH"))
contour(Cd.rsm, ~ x1 + x3, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "pH"))
persp(Cd.rsm, ~ x1 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "pH"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Cd (%)")
```

```
#x1,x4
image (Cd.rsm, ~ x1 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs =
c("Tiempo (minutos)", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"))
contour(Cd.rsm, ~ x1 + x4, xlabs = c("Tiempo (minutos)", "Concentración inicial
de Cd (mg/L)"))
persp(Cd.rsm, ~ x1 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Tiempo
(minutos)", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción
de Cd (%)")
```

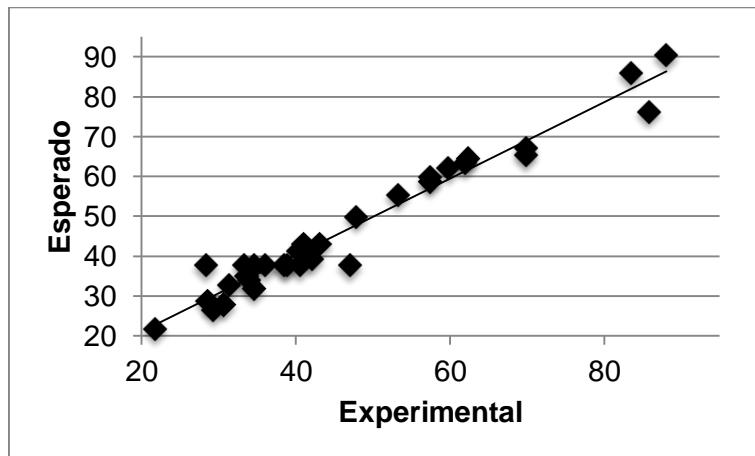
```
#x2,x3
image (Cd.rsm, ~ x2 + x3, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"))
contour(Cd.rsm, ~ x2 + x3, xlabs = c("Dosis (g/L)", "pH"))
persp(Cd.rsm, ~ x2 + x3, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "pH"), zlab = "Eficiencia de adsorción de Cd (%)")
```

```
#x2,x4
image (Cd.rsm, ~ x2 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"))
contour(Cd.rsm, ~ x2 + x4, xlabs = c("Dosis (g/L)", "Concentración inicial de Cd
(mg/L)"))
persp(Cd.rsm, ~ x2 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs = c("Dosis
(g/L)", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de
Cd (%)")
```

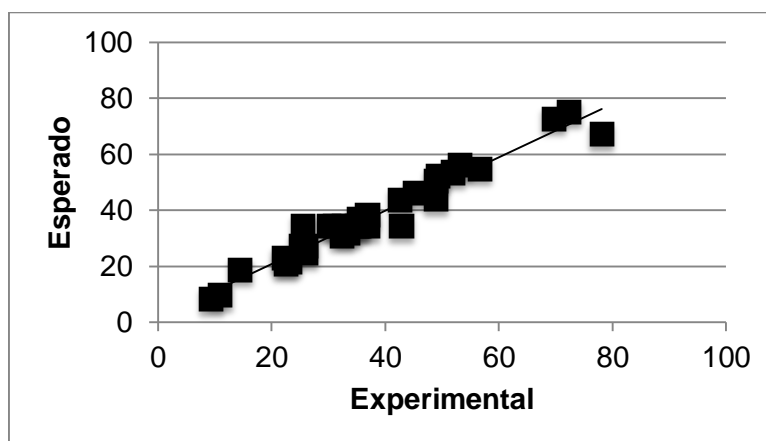
```
#x3,x4
image (Cd.rsm, ~ x3 + x4, axes = TRUE, col = grey.colors(8), xlabs = c("pH",
"Concentración inicial de Cd (mg/L)"))
contour(Cd.rsm, ~ x3 + x4, xlabs = c("pH", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"))
persp(Cd.rsm, ~ x3 + x4, col = col, contours = "colors", xlabs =
c("pH", "Concentración inicial de Cd (mg/L)"), zlab = "Eficiencia de adsorción de
Cd (%)")
```



(a)

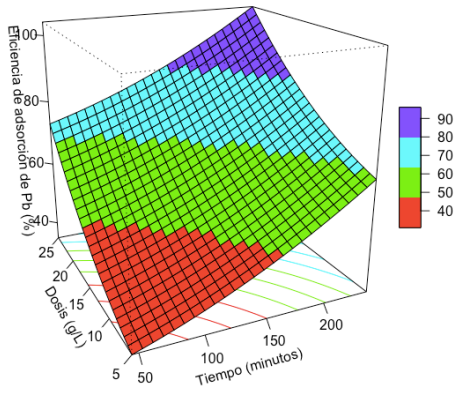


(b)

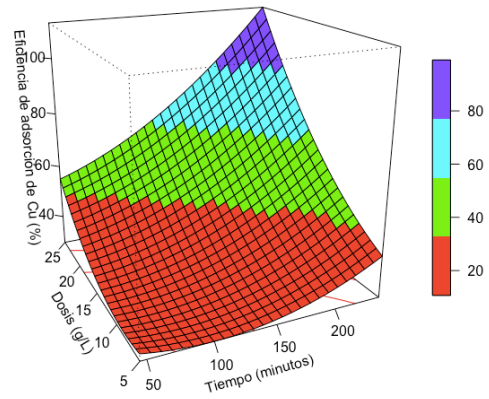


(c)

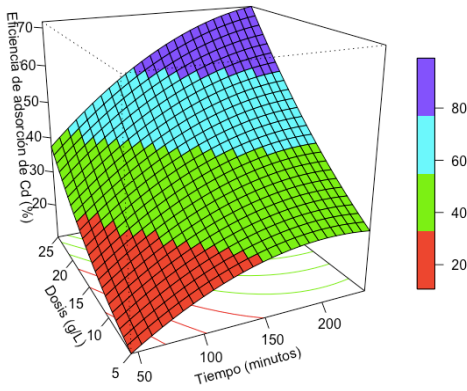
Figura 1. Valores experimentales vs esperados para plomo (a), cobre (b) y cadmio (c)



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción del plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre el tiempo en minutos y la dosis de adsorbente en g/L

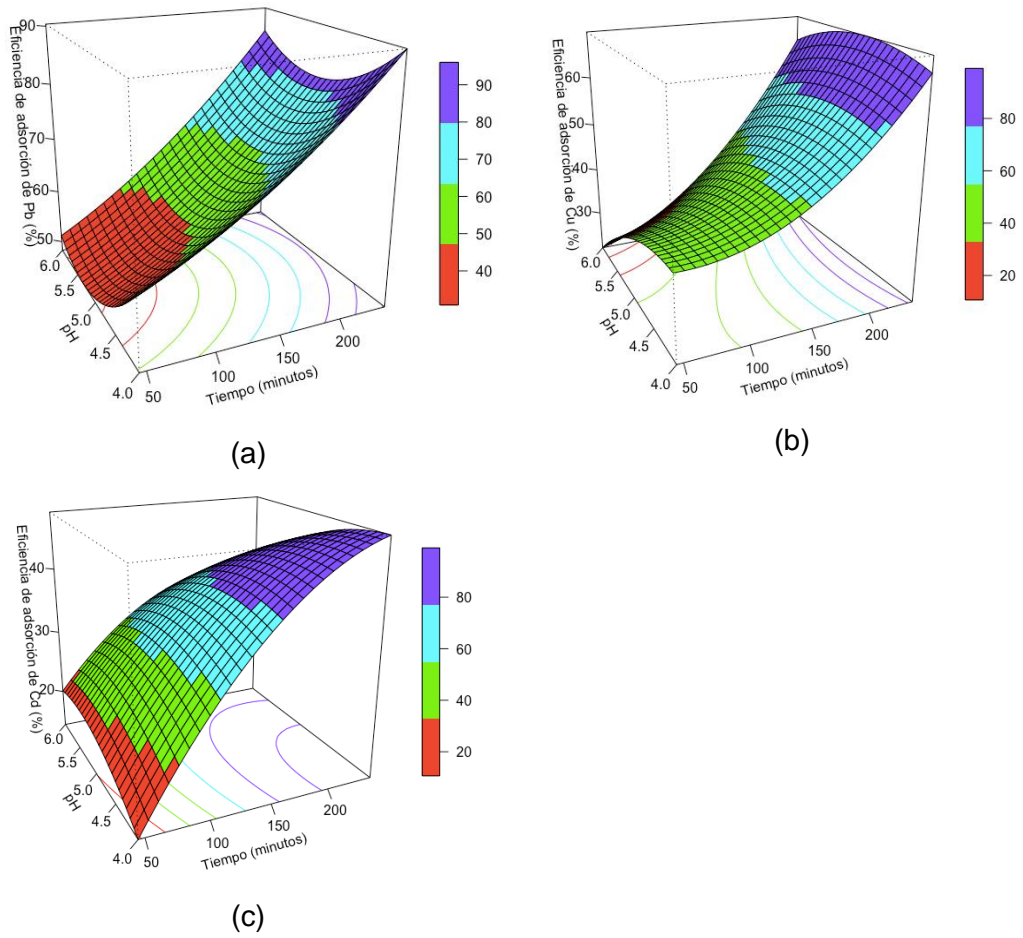


Figura 3. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción del plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre el tiempo en minutos y el pH

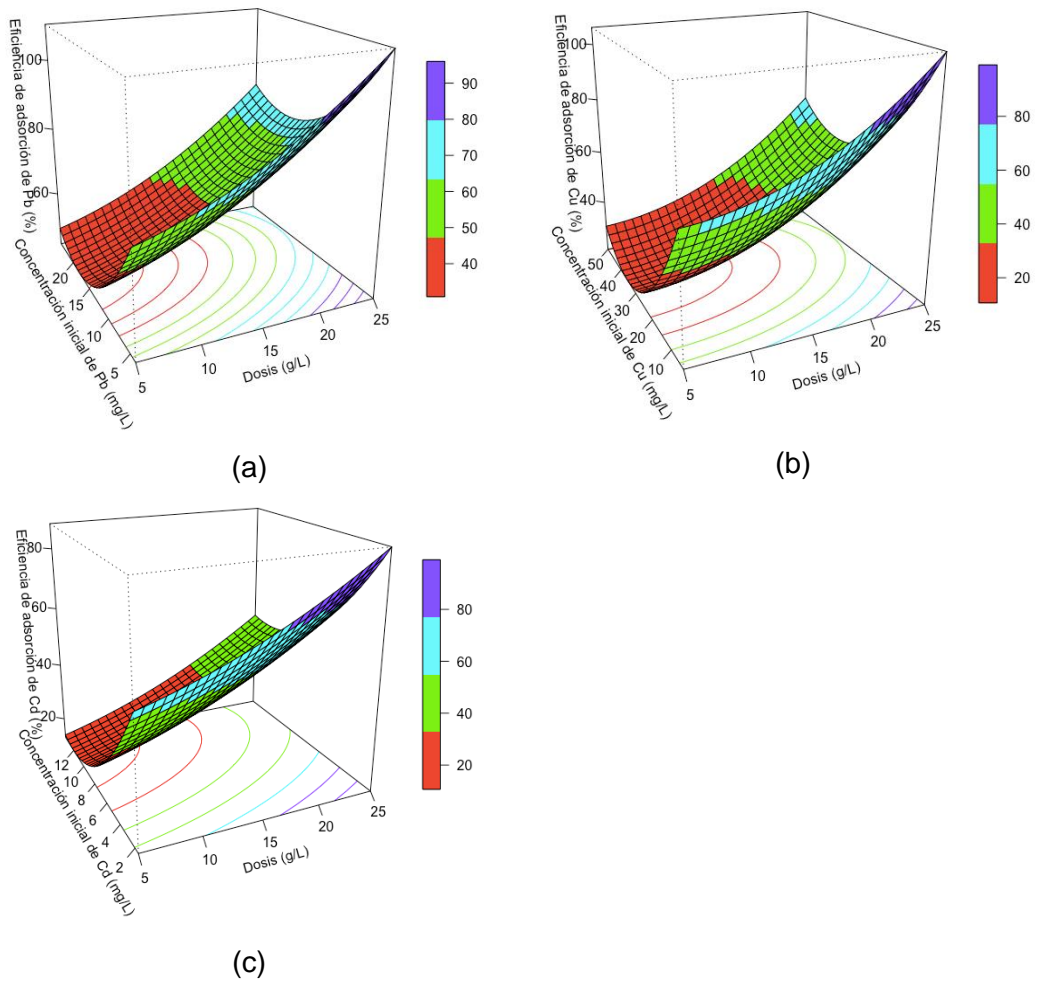


Figura 4. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción del plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la concentración inicial de metales pesados en solución en mg/L y la dosis de adsorbente en g/L

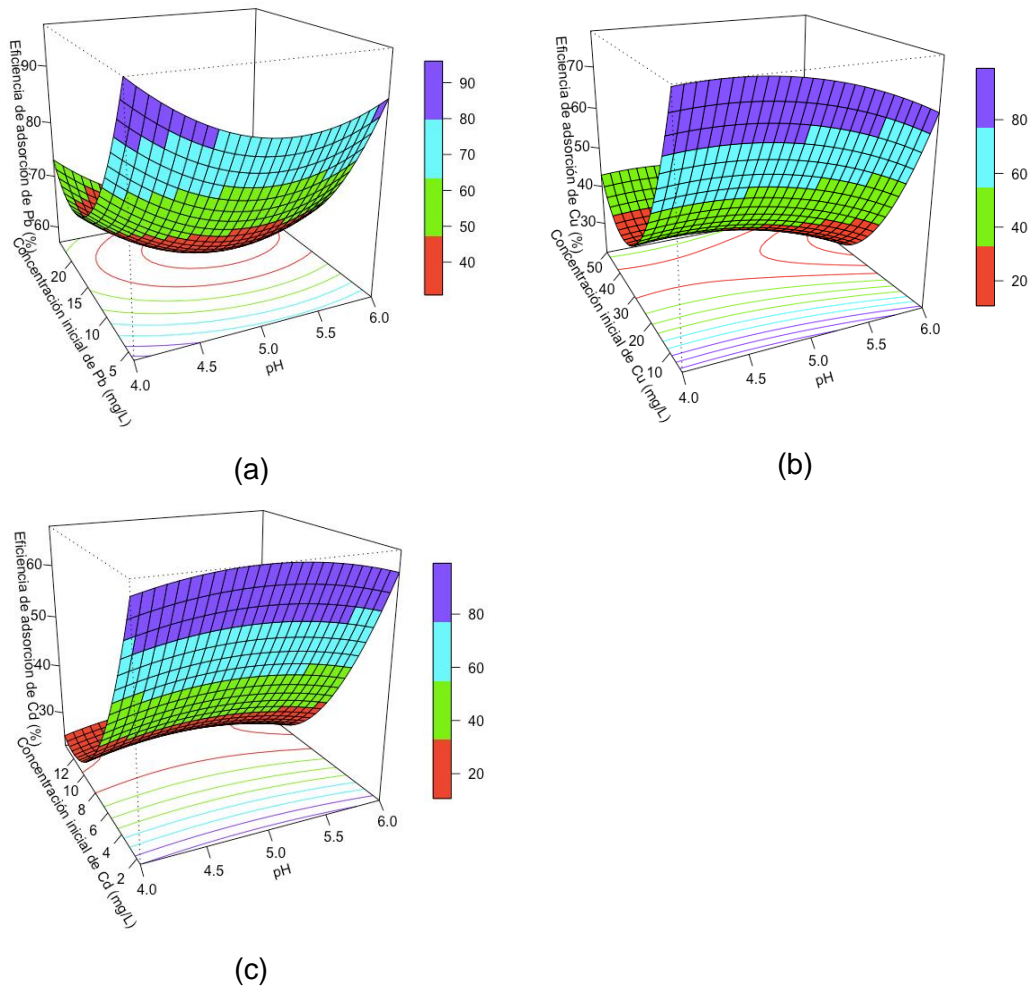


Figura 5. Gráficos de superficie de respuesta de la eficiencia de adsorción del plomo (a), cobre (b) y cadmio (c) según la interacción entre la concentración inicial de metales pesados en solución en mg/L y el pH

ANEXO 3: Resultados de cinética de adsorción

Tabla 1

Resultados de cinética de adsorción del plomo, cobre y cadmio

| Tiempo (minutos) | Concentraciones finales (C _t) | | | Capacidad de adsorción (mg/g) | | | Eficiencia de remoción (%) | | |
|---------------------|--|-------|------|----------------------------------|------|------|-------------------------------|-------|-------|
| | Pb | Cu | Cd | Pb | Cu | Cd | Pb | Cu | Cd |
| 0 | 15 | 15 | 5 | | | | | | |
| 10 | 13.70 | 13.60 | 3.35 | 0.13 | 0.14 | 0.17 | 8.67 | 9.33 | 33.00 |
| 20 | 9.07 | 10.40 | 2.72 | 0.59 | 0.46 | 0.23 | 39.53 | 30.67 | 45.60 |
| 30 | 10.30 | 12.30 | 3.10 | 0.47 | 0.27 | 0.19 | 31.33 | 18.00 | 38.00 |
| 50 | 8.21 | 10.80 | 2.66 | 0.68 | 0.42 | 0.23 | 45.27 | 28.00 | 46.80 |
| 70 | 6.55 | 9.70 | 2.81 | 0.85 | 0.53 | 0.22 | 56.33 | 35.33 | 43.80 |
| 90 | 6.59 | 9.60 | 2.84 | 0.84 | 0.54 | 0.22 | 56.07 | 36.00 | 43.20 |
| 120 | 3.40 | 6.40 | 2.32 | 1.16 | 0.86 | 0.27 | 77.33 | 57.33 | 53.60 |
| 150 | 2.92 | 6.30 | 2.15 | 1.21 | 0.87 | 0.29 | 80.53 | 58.00 | 57.00 |
| 200 | 1.40 | 3.70 | 2.16 | 1.36 | 1.13 | 0.28 | 90.67 | 75.33 | 56.80 |
| 300 | 0.61 | 2.42 | 0.97 | 1.44 | 1.26 | 0.40 | 95.93 | 83.87 | 80.60 |