



FACULTAD DE INGENIERÍA

Carrera de Ingeniería Ambiental

“TIEMPO DE CONTACTO Y pH DE LA CÁSCARA
DE GRANADILLA EN LA BIOSORCIÓN DE ZINC
EN AGUAS DEL RÍO GRANDE – QUIRUVILCA”

Tesis para optar el título profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

Autor:

Br. Gerardo Lenin Salas Horna

Asesor:

Ing. Wilberto Effio Quezada

Trujillo - Perú

2018

ACTA DE AUTORIZACIÓN PARA SUSTENTACIÓN DE TESIS

El asesor Ing. Wilberto Effio Quezada, Docente de la Universidad Privada del Norte, Facultad de Ingeniería, Carrera profesional de **INGENIERÍA AMBIENTAL**, ha realizado el seguimiento del proceso de formulación y desarrollo de la investigación del estudiante:

- Salas Horna Gerardo Lenin

Por cuanto, **CONSIDERA** que el trabajo de investigación titulado: Tiempo de contacto y pH de la cáscara de granadilla en la biosorción de zinc en aguas del río Grande - Quiruvilca para aspirar al título profesional por la Universidad Privada del Norte, reúne las condiciones adecuadas, por lo cual **AUTORIZA** al interesado para su presentación.

Ing. Wilberto Effio Quezada
Asesor

ACTA DE APROBACIÓN DE LA TESIS

Los miembros del jurado evaluador asignados han procedido a realizar la evaluación de la tesis de los estudiantes: Br. Gerardo Lenin Salas Horna para aspirar al título profesional con la tesis denominada: Tiempo de contacto y pH de la cáscara de granadilla para biosorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca.

Luego de la revisión del trabajo en forma y contenido los miembros del jurado acuerdan:

Aprobación por unanimidad

Aprobación por mayoría

Calificativo:

Excelente [18 -20]

Sobresaliente [15 - 17]

Buena [13 - 14]

Calificativo:

Excelente [18 -20]

Sobresaliente [15 - 17]

Buena [13 - 14]

Desaprobación

Firman en señal de conformidad

Mag. Natalia del Pilar Díaz Díaz
Presidente del Comité

Mag. Grant Ilich Llaque Fernández
Miembro del Comité

Ing. Jackeline Marilyn León Vargas
Miembro del Comité

DEDICATORIA

A Dios, por la oportunidad que me ha dado de venir a este mundo para progresar. Por infinita bondad y amor que me ha permitido cumplir con éxito este objetivo, siendo un logro más en mi vida.

A mis queridos padres: Hispelo y Margarita, que gracias a su apoyo pude lograr mi formación profesional y por ello seguir siendo su orgullo. Así mismo a mi hermano Alexander por siempre estar conmigo dándome fuerzas para continuar.

A mis amigos y aquellas personas de mi entorno que dieron su confianza y ánimo, para superar las adversidades de la vida; a todos ellos es mi profunda gratitud y por eso dedico esta tesis.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar agradezco a Dios por permitirme concluir esta etapa de mi vida.

A la Universidad Privada del Norte por ser nuestra alma mater y a todo el personal Docente que labora en la Carrera de Ingeniería Ambiental, por sus enseñanzas y orientación en mi etapa de estudiante hasta la culminación de mi carrera.

A mi tutor y profesor Ing. Wilberto Effio Quezada, quien me ha guiado para poder realizar y culminar la presente investigación con su apoyo y profesionalismo.

A los Ingenieros Julio Cesar Gurreonero y Gerges Leiva por la colaboración brindada durante el desarrollo experimental.

A mis amigos por estar conmigo todo este tiempo y creer en mí, y a todos quienes de forma directa o indirecta colaboraron para que esta investigación culmine exitosamente.

Tabla de contenidos

ACTA DE AUTORIZACIÓN PARA SUSTENTACIÓN DE TESIS	2
ACTA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	3
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE ECUACIONES	9
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	12
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	36
CAPÍTULO III. RESULTADOS	43
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	52
REFERENCIAS	55
ANEXOS	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición de la granadilla	21
Tabla 2: Operacionalización de la variables: Tiempo de contacto y pH	34
Tabla 3: Operacionalización de la variable: Adsorción de Zinc	35
Tabla 4: Diseño Experimental	36
Tabla 5: Punto de muestreo por GPS	39
Tabla 6: Parámetros de campo del agua del río Grande – Quiruvilca	43
Tabla 7: Resultados cinéticos de adsorción de Zn con AA tipo llama para tiempos 4,8,12,16,20 y 24 min a pH 6	44
Tabla 8: Resultados cinéticos de adsorción de Zn con AA tipo llama para tiempos 4,8,12,16,20 y 24 min a pH 8	45
Tabla 9: Resultados cinéticos de adsorción de Zn con AA tipo llama para tiempos 4,8,12,16,20 y 24 min a pH 10	46
Tabla 10: Velocidad de adsorción de diferentes pH 6, 8 y 10	50
Tabla 11: Modelo de Langmuir	50
Tabla 12: Análisis de Varianza para adsorción – suma de cuadrados Tipo III	50
Tabla 13: Ficha de Identificación de punto de monitoreo de agua	60
Tabla 14: Ficha de identificación de punto en blanco	60
Tabla 15: Ficha de etiqueta para muestra de agua	62
Tabla 16: Ficha de etiqueta para muestra en blanco	62
Tabla 17: Cálculo de ecuaciones de pseudo primer y segundo orden	64
Tabla 18: Constante de pseudo primer orden	64
Tabla 19: Constante de pseudo segundo orden	64
Tabla 20: Cálculos de ecuaciones de Isotermas de Freundlich y Langmuir	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Partes del fruto de la granadilla	21
Figura 2: Etapas de adsorción	22
Figura 3: Diferencias entre adsorción física y química	25
Figura 4: Esquema de adsorción en monocapa y multicapa	28
Figura 5: Clasificación de los tipos de Isotermas en fase sólida – líquida	29
Figura 6: Curva de calibración de Espectrofotómetro de Adsorción Atómica	37
Figura 7: Flujograma de tratamiento de la cáscara de Granadilla	42
Figura 8: Flujograma del tratamiento del agua de río Grande – Quiruvilca	42
Figura 9: Porcentaje de adsorción en diferentes pH (6,8 y 10)	47
Figura 10: Capacidad de adsorción en diferentes pH (6,8 y 10)	47
Figura 11: Cinética de adsorción de zinc en cáscara de granadilla (<i>Passiflora ligularis L.</i>)	48
Figura 12: Comportamiento cinético de la concentración de zinc adsorbido en cáscara de granadilla (<i>Passiflora ligularis L.</i>) con un pH 6, 8 y 10 con tiempo de 4, 8, 12, 16, 20 y 24	49
Figura 13: Puntos de ubicación en el río Grande	61
Figura 14: Ecuación lineal de pseudo primer orden	65
Figura 15: Ecuación exponencial de pseudo primer orden	65
Figura 16: Ecuación lineal de pseudo segundo orden	65
Figura 17: Ecuación Exponencial de pseudo segundo orden	65
Figura 18: Ecuación lineal de Langmuir	66
Figura 19: Ecuación lineal de Freundlich	66
Figura 20: Distribución de valores del método anova	67
Figura 21: Mapa de ubicación de punto de monitoreo	68
Figura 22: Muestreo de agua de río Grande – Quiruvilca	69
Figura 23: Indicadores de pH de puntos blanco y monitoreo	70
Figura 24: Medición de muestra de agua con multiparámetro	71
Figura 25: Procedimiento para realizar la adsorción de Zinc en río Grande – Quiruvilca	72
Figura 26: Procedimiento para análisis en el espectrofotómetro de adsorción atómica tipo llama73	
Figura 27: Resultados de los Análisis a diferentes pH	74
Figura 28: Estándares de calidad ambiental (ECA) para aguas y establecen disposiciones complementarias	75
Figura 29: Constancia de equipos utilizados en el laboratorio de Analisis instrumental	76

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Isotherma de Freundlich	27
Ecuación 2: Linealización de la Isotherma de Freundlich	27
Ecuación 3: Isotherma de Langmuir	27
Ecuación 4: Linealización de la Isotherma de Langmuir	28
Ecuación 5: Modelo de pseudo primer orden	30
Ecuación 6: Modelo de pseudo segundo orden	30
Ecuación 7: Capacidad de adsorción	31
Ecuación 8: Porcentaje de Adsorción	31

RESUMEN

La presente investigación tuvo como propósito, evaluar la influencia del tiempo de contacto y el pH para la biosorción de zinc en el río Grande – Quiruvilca, iniciando la investigación en una concentración inicial de 238,48 mg/L de zinc; para ello se utilizó tratamiento usando cáscaras de granadilla (*Passiflora ligularis L.*), que por su característica adsorben altas concentraciones de contaminantes. El diseño que se adaptó en la investigación fue factorial, la muestra fue de 4 litros de agua contaminada, distribuida en vasos de precipitación de 250 mL cada una a diferentes pH de 6, 8 y 10; en tiempos de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 minutos. Las muestras de agua contaminada con zinc fueron analizadas en el laboratorio de análisis instrumental de la carrera de Ingeniería Ambiental en la Universidad Privada del Norte, para lo que se utilizó el equipo el espectrofotómetro de absorción atómica tipo llama; el método de procesamiento de análisis de datos fue el ANOVA, para determinar el efecto de la relación entre variables independientes en la dependiente. Finalmente se afirmó la hipótesis que el pH y el tiempo influyen en la adsorción de Zinc; mostrando la relación óptima a un pH de 10 en un tiempo de 24 minutos con una adsorción de 0,09 mg/L de zinc con un 99.96%. Los datos de equilibrio se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir con una adsorción máximo de 93.4579 mg/g de zinc además la cinética del proceso de biosorción de Zn se adecúa a un modelo de pseudo segundo orden.

Palabras Claves: Biosorción, Isoterma, metal zinc.

ABSTRACT

The purpose of this research was to evaluate the influence of contact time and pH for biosorption of zinc in the Rio Grande - Quiruvilca, initiating the investigation in an initial concentration of 238.48 mg / L of zinc; for this treatment was used using granadilla peel (*Passiflora ligularis* L.), which due to its characteristic adsorb high concentrations of contaminants. The design that was adapted in the investigation was factorial, the sample was 4 liters of contaminated water, distributed in precipitation glasses of 250 mL each one at different pH of 6, 8 and 10; in times of 4, 8, 12, 16, 20 and 24 minutes. Samples of water contaminated with zinc were analyzed in the instrumental analysis laboratory of the Environmental Engineering career at the Universidad Privada del Norte, for which the flame-type atomic absorption spectrophotometer was used; the data analysis processing method was the ANOVA, to determine the effect of the relationship between independent variables in the dependent one. Finally, the hypothesis that pH and time influence Zinc adsorption was affirmed; showing the optimum ratio at a pH of 10 in a time of 24 minutes with an adsorption of 0.09 mg / L of zinc with 99.96%. The equilibrium data are better adjusted to the Langmuir isotherm with a maximum adsorption of 93.4579 mg / g of zinc, and the kinetics of the Zn biosorption process is adapted to a pseudo-second order model.

Key Words: Biosorption, Isotherm, zinc metal.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Realidad Problemática

1.1.1. Problema de Investigación

La contaminación del agua debido a las actividades naturales y antropogénicas es un tema de mayor preocupación a nivel mundial, los contaminantes generados a partir de las industrias se clasifican generalmente en contaminantes orgánica e inorgánica (Carolin et al., 2017). Estos contaminantes son metales pesados como Pb, Zn, Cu, Cd y Ni son tóxicos y no biodegradables; por lo tanto, se considera peligrosa la contaminación para el medio ambiente y la salud pública (Ahluwalia y Goyal, 2007). Los metales pesados contaminan el medio ambiente de diversas industrias tales como chapado metálico, galvanoplastia, la minería, la cerámica, las baterías, la fabricación de pigmentos (Iqbal y Edyvean, 2004; Puranik y Paknikar, 1997).

El Perú, la minería artesanal se mantiene en la producción significativa, principalmente de oro. Mucho de los procesos habituales para explotar yacimientos de minerales, comenzó a principios de la época Colonial, en el departamento de Puno, llegando a todo el Perú, entre ellos La Libertad. Así mismo, los problemas de rentabilidad en las Minas de La Libertad, originaron la clausura y abandono por las empresas (Kuramoto, 2001).

En la actualidad en la Región La Libertad se cerró la empresa minera SOCIEDAD MINERA QUIRUVILCA INVERSIONES S.A.C., dedicada a la extracción de polimetálica como son: cobre, plomo, zinc y plata (Huaman, 2010). Afectando la economía a las personas que trabajaron en la empresa, por lo cual se dedican a la extracción de metales antes mencionados hasta la actualidad. Así mismo la minería artesanal, también afecta a todo el medio ambiente como es el agua, suelo y aire. A causa de esta problemática se estudia la contaminación del agua en los ríos de la sierra Liberteña, por ser de vital importancia la conservación del ambiente acuoso.

Se realizó análisis de agua del río Grande, donde discurre entre los cerros del distrito de Quiruvilca, donde los mineros informales aún extraen metales; se descubrieron metales disueltos en el agua superficial como son el hierro, cobre y zinc. Según el Estándares de Calidad Ambiental (ECA), Categoría 4: Conservación del ambiente acuático, la máxima concentración de zinc en el agua es de 0.12 mg/L, pero en el análisis realizado se reporta concentraciones de 238.48 mg/L, por lo tanto su concentración puede llegar a ser tóxico, situación que tiene serios efectos sobre el funcionamiento de los ecosistemas y además se convierte en una advertencia para la salud humana.

El zinc se puede encontrar en las descargas de aguas residuales del drenaje ácido de la mina, las plantas de galvanización, como lixiviado de estructuras galvanizadas

y minerales naturales, y de las descargas de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. El zinc no es biodegradable y viaja además en la cadena alimentaria a través de la bioacumulación. Por lo tanto, existe un interés significativo con respecto a la eliminación de zinc (Kumar et al., 2006)

El uso del zinc, en la minería es muy utilizado para procesos de flotación en colaboración de reactivos químicos para la separación de minerales, entre ellos tenemos: el sulfato de zinc, polvo de zinc y el sulfato de cobre. Los dos primeros reactivos se utilizan como flotador de cobre y plomo, además como depresor de impurezas, por otro lado el último reactivo químico se usa como separador de minerales como plata, zinc y plomo (Zinsa, 2016). En conclusión las altas concentraciones de zinc afecta a la salud la salud problemas tales como irritabilidad, rigidez muscular, pérdida de apetito y náusea (Sellaoui et al., 2016), vértigo, daños falta de armonía, arteriosclerosis, páncreas. Además, Zn (II) se asocia con corto plazo “Fiebre del metal de humos”, diarrea, depresión, letargo y signos neurológicos como convulsiones y ataxia (Malamis y Katsou., 2013; Fomina y Gadd., 2014).

1.1.2. Justificación

Es relevante por su utilidad metodológica porque para obtener el objetivo de estudio, se utilizan las técnicas de investigación como los formatos de monitoreo de aguas y la aplicación del espectrofotómetro de absorción atómica tipo llama, Con ello se pretende conocer la caracterización del agua, el grado de contaminación y el porcentaje de adsorción del metal, así, los resultados de la investigación se apoyan en técnicas de investigación válidas en el medio.

Es fundamental el estudio por su valor de desarrollo teórico – práctico sobre el tiempo óptimo y el pH en la adsorción de zinc a través de la aplicación de biomasa de cáscara de granadilla para poder determinar cuál sería el porcentaje de adsorción del zinc, de esta manera poder darle un mejor tratamiento al agua contaminado con zinc, lo que contribuirá al establecimiento de una cultura donde se reducirán los contaminantes.

Es trascendente socialmente porque en la actualidad en la provincia de Quiruvilca existe la minería informal que contamina el agua con metales, muchas de esas aguas desembocan en el Río Moche, la cual atraviesa por diversos canales afectando el medio acuático, además se utiliza el agua de estos canales para fines agrícolas sin ningún tratamiento ambiental, es por esto que el presente trabajo de investigación se pretende contribuir a la solución de los problemas de contaminación que son causados por los metales pesados.

1.1.3. Marco Teórico

1.1.3.1 Antecedentes

En el artículo científico “Utilización de cáscaras de Durian renovables para la biosorción de zinc de aguas residuales”. Publicado en Malasia, cuyo objetivo fue determinar la capacidad máxima de adsorción de Zn en condiciones óptimas como pH, gramos de biosorbente, tiempo de contacto y temperatura. Se llegó a la conclusión de los estudios de adsorción por lotes revelaron condiciones óptimas de pH 8, 0.5 gramos de dosis biosorbente, 4 horas de contacto y temperaturas de reacción de 313 K en una capacidad máxima de absorción de 36.73 mg/gramo (Ngabura et al., 2018).

La investigación científica “Biosorción de zinc (II) en residuos de colza: estudios de equilibrio e investigaciones termogravimétricas”. Publicada en Rumania, cuyo objetivo fue evaluar el potencial de los residuos de colza de la producción de biodiesel como un biosorbente para los iones de Zn (II). Se llegó a la conclusión de que la capacidad del residuo de colza para la biosorción de Zn (II) mostró un máximo a pH 4,5-5. La eficiencia de eliminación de Zn (II) de la solución con una concentración inicial de 72 mg/L varió de 39% a 89% para un aumento de la dosis de residuos de colza de 2 a 30 g/L. La cantidad de Zn (II) retenida en el La colza probada aumentó al aumentar la concentración de iones metálicos, pero el porcentaje de absorción de Zn (II) disminuyó (Paduraru et al., 2015).

En el trabajo científico “Potencial de bioadsorción de la cáscara de la vaina de cacao para la eliminación de Zn (II) de la fase acuosa”. Publicado en Nigeria, cuyo objetivo fue investigar los efectos del tiempo de contacto, la concentración inicial de Zn (II), la temperatura, el pH y la presencia de otros iones metálicos en el potencial de la cascara de la vaina de cacao. Se llegó a la conclusión que el efecto del tiempo de contacto es óptimo a 30 °C al poner en contacto 100 ml de solución de 80 mg / L de Zn (II) con 0,5 g de absorbente se alcanzó el equilibrio en 120 minutos a un pH de 6 (Njoku, 2014).

En el artículo científico “Adsorción de Pb²⁺ y Zn²⁺ a partir de soluciones acuosas mediante cáscara de naranja sulfurada”. Publicado en China, cuyo objetivo fue investigar el comportamiento de absorción de Pb y Zn a partir de solución acuosa experimentando el efecto de pH, tiempo de adsorción y la concentración de ion metálico en experimentos por lotes. Se llegó a la conclusión que el pH si afecta a adsorción de Zn, llegando a alcanzar su máximo valor de 83% a pH 5.0 – 6.0. Sin embargo, el Pb no está relacionado con el pH por lo cual su eficiencia es al 100%.

Por otro lado el tiempo de adsorción fue de 120 min, llegando a la capacidad máxima de adsorción para Pb y Zn de 164 y 80 mg/g, respectivamente (Liang et al., 2011).

En el artículo científico “Biosorción de Zn (II) en la superficie de biomasa no vivas: un estudio comparativo del tamaño de partícula de adsorbente y la capacidad de eliminación de tres biomasa diferentes”. Publicado en India, cuyo objetivo fue determinar condiciones óptimas para biosorción en corteza de eucalipto aserrín, corteza de mango vio polvo, y la cáscara de fruta de piña con respecto a Zn (II) la eliminación de iones de la fase líquida a través de experimentos por lotes. Se llegó a la conclusión que este estudio, la capacidad máxima de absorción (mg / g) de eucalipto, corteza de mango aserrín, y fruta de piña polvo cáscara fueron 1,68, 1,028, y 0,45, respectivamente, a un tamaño de partícula de 0,5 mm, pH 5, la temperatura a 25 ° C, y tiempo de contacto 8 h (Mishra et al., 2010).

En el trabajo científico “Biosorción de cobre (II) y zinc (II) en *Pinus sylvestris* L.”. Publicado en Turquía, cuyo objetivo fue investigar el *Pinus sylvestris* para el uso de técnicas de biosorción por lotes. Se concluyó que la adsorción se ve favorecida por un aumento del pH, para ambos metales el pH fue de 5. La máxima eficiencia de biosorción de *P. sylvestris* fue del 67% y 30% para Cu (II) y Zn (II) a $C_0 = 10$ mg / L, respectivamente. La extensión de la eliminación de los metales pesados está directamente relacionada con la concentración de biomasa de conos en la suspensión. La biomasa exhibió una alta capacidad de biosorción en 1 h en $C_0 = 60$ mg / L y $m = 0.5$ g / L (Ucun et al., 2009).

En el artículo científico “Uso de paja de arroz como biosorbente para la eliminación de iones de Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Hg (II) en efluentes industriales”. Publicado en Brasil, cuyo objetivo fue investigar la influencia del pH y el tiempo de contacto. Se llegó a la conclusión la paja de arroz es un atractivo adsorbente para la eliminación de Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Hg (II) divalente de soluciones acuosas en un proceso de adsorción muy rápido, con tiempo de equilibrio antes de 1.5 horas. Las capacidades máximas de adsorción varían con los valores de pH, siendo mayores a pH 5.0, para todas las adsorciones, y los valores obtenidos fueron 0.128, 0.132, 0.133 y 0.110 mmol g⁻¹ para Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Hg (II), respectivamente, usando un sistema de adsorción por lotes (Rocha et al., 2009).

En la investigación científica “El uso de la biomasa de Neem para la biosorción de zinc a partir de soluciones acuosas”. Publicada en Pakistán, cuyo objetivo fue desarrollar un adsorbente a partir de hojas maduras y corteza del tallo del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) para eliminar el zinc del agua en varias concentraciones diferentes de zinc variando el pH. Se llegó a la conclusión que el pH óptimo para una biosorción eficiente de zinc por hojas de Neem y corteza del tallo fue de 4 y 5,

respectivamente. La capacidad máxima de adsorción mostró que la biomasa de Neem tenía una capacidad de masa de zinc (147,08 mg de Zn / g para las hojas de Neem y 137,67 mg de corteza de Neem de Zn / g) (Arshad et al., 2008).

En el artículo científico "Biosorción de zinc en *Syzygium cumini* L: Equilibrio y estudios cinéticos". Publicado en India, cuyo objetivo fue estudiar el sistema de adsorción por lotes en función del pH, el tiempo de contacto, la concentración de iones de zinc, la dosificación del adsorbente y el tamaño del adsorbente. Se llegó a la conclusión que el tiempo de contacto es de 10 minutos suficiente para alcanzar el equilibrio, mientras que es el aumento la absorción con el aumento de pH de 2.0 a 6.0, además la cantidad de zinc adsorbido aumenta con el aumento de la dosis de sorbente de 0.1 a 0.5 gramos y un tamaño de partícula aumento de 75 hasta 212 μm en una concentración inicial de 20 mg/L, disminuyendo de 80.51 a 68.32% (King et al., 2008).

En el artículo científico "Biosorción de zinc en *Tectona grandis* L.f. hojas de biomasa: estudios de equilibrio y cinéticos". Publicado en India, cuyo objetivo fue estudiar en un sistema de adsorción por lotes como una función del pH, de contactos tiempo, concentración de iones de zinc, la concentración de adsorbente y tamaño adsorbente. Se llegó a la conclusión que la absorción de zinc aumenta con el aumento del pH de 2.0 a 5.0 y luego disminuye con el aumento de pH de 5.0 a 10.0, además en el tiempo de contacto se interpreta en los primeros 5 min es muy alto, posteriormente, la reacción se equilibra llegando a una saturación de 180 min. Por otro lado la concentración de masa de adsorbente es de 0.1 a 0.5 g a una concentración inicial de 20 mg/L y con un tamaño de partícula de 75 hasta 212 μm (Kumar et al., 2006).

1.1.3.2 Bases Teóricas

1. Contaminación del agua

Son procesos que combinan sustancias peligrosas entre ellos metales pesados, ocasionando alteraciones en las condiciones naturales del agua. Además afecta desmesuradamente la salud de las personas y el bienestar de la población, originadas por las actividades antropogénicas (Branco, 1984).

La industrialización y la urbanización a menudo conducen a un pliegue en la descarga de metales tóxicos, tales como cadmio, plomo, zinc, cromo y cobre, en el medio ambiente, lo que resulta en un consiguiente daño a los ecosistemas y la salud humana. Por lo tanto, la existencia de metales pesados en el agua natural o de aguas residuales industriales es un tema de gran interés en la ciencia del medio ambiente y es un grave problema ambiental que existe y sigue perdurando en todo el mundo (Axtell et al., 2003).

2. Cuenca hidrográfica

La cuenca hidrográfica es donde se recolecta el agua de lluvia, a la vez estas alimentan el agua de los ríos, quebradas y otros cuerpos de agua cercana. Por otro lado las cuencas cubren grandes superficies de tierra por donde el agua fluye, esto se mantiene en equilibrio entre el ambiente y las personas, brindando recursos para el ciclo del agua, por ello se genere lluvias (Andrade y Ponce, 2016).

3. Metales y metaloides

Son componentes que se encuentran en el medio ambiente, sea agua, aire, suelo y seres vivos. Además no se puede destruir ni crear por lo cual se encuentran de forma natural, perjudicando las actividades cotidianas y la salud de las personas de forma inmediata o lenta (Peña, 2011).

3.1. Zinc

El zinc es el elemento más común en la corteza terrestre. Puesto que se encuentra en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos. En su forma elemental (o metálica) pura, el zinc es un metal brillante de color blanco azulado. Por otro lado en polvo es explosivo y puede estallar en llamas si se almacena en lugares húmedos. El zinc metálico tiene muchos usos en la industria, el uso común es recubrir acero y hierro, así como otros metales para evitar la oxidación y la corrosión; este proceso se llama galvanización. También se combina con otros metales para formar aleaciones tales como bronce. Una fundición de zinc y cobre se usa para hacer centavos en los Estados Unidos y además para fabricar pilas secas (Roney, 2005).

3.1.1. Composición de zinc

El zinc es un nutriente esencial en humanos y animales que es necesario para la función de un gran número de metaloenzimas. Estas enzimas incluyen alcohol deshidrogenasa, fosfatasa alcalina, anhidrasa carbónica, leucina aminopeptidasa, superóxido dismutasa y ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN) polimerasa. Como tal, se requiere zinc para el metabolismo normal de ácidos nucleicos, proteínas y membranas, así como para el desarrollo y la partición celular. El zinc también desempeña un papel importante en la conservación de la estructura de los ácidos nucleicos de los genes fenómeno del dedo de zinc (Roney, 2005).

3.2. Uso en las Industrias de zinc

El zinc es ampliamente utilizado en el recubrimiento de hierro y otros metales, en conservantes de madera, catalizadores, papel fotográfico, aceleradores para vulcanización de caucho, cerámica, textiles, fertilizantes, pigmentos y baterías

(Roney, 2005), y como consecuencia se encuentra a menudo en las aguas residuales que surgen de estos procesos. Las fuentes industriales principales surgen de la galvanoplastia, los efluentes de la industria minera y el drenaje ácido de la mina (Volesky, 2003).

3.3. Metales y sus efectos en el ambiente

El zinc se puede encontrar en las descargas de aguas residuales del drenaje ácido de la mina, las plantas de galvanización, como lixiviado en estructuras galvanizadas y minerales naturales, y de las descargas de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. El zinc no es biodegradable y se translada por la cadena alimentaria a través de la bioacumulación. Por lo tanto, existe un interés significativo con respecto a la eliminación de zinc de las aguas residuales y su toxicidad en los seres humanos a niveles de 100-500 mg / día. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomendó la concentración máxima aceptable de zinc en el agua potable como 5.0 mg / l (Kumar et al., 2006).

3.3.1. Contaminación del Agua

El programa nacional de escurrimiento urbano (NURP), iniciado para evaluar la importancia de los contaminantes prioritarios en las aguas pluviales urbanas, informa una frecuencia de detección de zinc del 95%, con un rango de concentración de 0.01-2.4 mg / L (Cole et al., 1984). Las industrias que descargan grandes cantidades de zinc directamente al agua incluyen hierro y acero, fundición de zinc, plásticos y galvanoplastia (EPA, 1980). La concentración media aritmética de zinc en influentes de 239 plantas de tratamiento de aguas residuales en los Estados Unidos fue de 0.7 mg/L, con concentraciones mínimas y máximas de 0.0001 y 28.7 mg/L, respectivamente (Minear et al., 1981). Las descargas accidentales de zinc al agua se asocian más a menudo con operaciones de fundición y refinación. El zinc está presente con cadmio y plomo en estos procesos (NAS 1977). Escurrimiento urbano y drenaje de las minas inactivas representan aproximadamente 5,250 y 4,060 toneladas métricas / año, respectivamente, de las emisiones totales de zinc a agua (EPA 1980). El drenaje de las áreas mineras activas es considerablemente menor que el de las áreas inactivas debido a los métodos de eliminación actualmente empleados. Los sitios de desechos peligrosos, en los que el zinc se ha eliminado de forma inadecuada, son fuentes adicionales del elemento.

3.3.2. Contaminación del Suelo

Se dispone de información limitada sobre las emisiones totales de zinc al suelo. El zinc a menudo está presente en suelos y pastos como resultado de la deposición atmosférica. Además, aproximadamente 22,000 toneladas (20,000 toneladas

métricas) de zinc se usan en fertilizantes cada año en los Estados Unidos (NAS 1977). No se ha evaluado hasta qué punto el zinc puede escaparse al suelo, los ríos y las corrientes. Los territorios de desechos peligrosos son fuentes adicionales de zinc en el suelo. Los lodos municipales aplicados a los suelos de cultivo también pueden ser un origen primordial de metales traza, incluido el zinc (Chang et al., 1987). En todo el mundo, se liberan 1.193.000-3.294.000 toneladas métricas de zinc por año en el suelo a partir de fuentes antropogénicas (Nriagu y Pacyna 1988). Se estimó que las cuatro fuentes más importantes de zinc en el suelo eran babosas y desechos de fundición, residuos mineros, carbón y cenizas volantes de fondo, y la descarga de productos comerciales como fertilizantes.

3.4. Efectos de zinc en la salud de las personas

El zinc es un oligoelemento esencial para todas las formas de vida (Bhowmik et al., 2010). Sin embargo, un exceso de zinc en el cuerpo humano puede causar una serie de enfermedades graves como anemia, daño al páncreas, pulmones, disminución de la función inmune, que van desde funciones neuropsicológicas deterioradas, retraso en el crecimiento y atrofia, reproducción alterada, trastornos inmunes, dermatitis, deterioro curación de heridas, letargo, pérdida de apetito y pérdida de cabello (Fosmire, 1990). Además de sus efectos tóxicos directos, los efectos de bioacumulación y biomagnificación causados a los organismos acuáticos pueden afectar indirectamente a los seres humanos.

3.5. Normativa ambiental

3.5.1. Ley general del ambiente

Ley N° 28611, publicada el 15 de Octubre del 2005, en su artículo 113 nombra sobre la calidad ambiental.

113.2 Son objetivos de la gestión ambiental en materia de calidad ambiental: sirve para conservar, mejorar y restaurar, problemas ambientales que impliquen un riesgo en la salud de las personas.

3.5.2. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua establecen Disposiciones Complementarias

Decreto supremo N° 004-2017-MINAM, aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental para aguas en categoría 4: conservación del ambiente acuático (parámetros inorgánicos), promulgada y publicado el 7 de junio del 2017. Según el anexo 08.

3.5.3. Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales - ANA

Aprobada por la resolución Jefatural N° 010 – 2016 – ANA, nombra sobre los protocolos de monitoreo que se deben realizar al recolectar el agua.

3.5.4. Plan Nacional de Acción Ambiental

Aprobado por el Decreto Supremo N° 014 – 2011 – MINAM. Publicado el 9 de Julio del 2011. Acciones Estratégicas por Metas Priorizadas.

Meta 1: Agua

1.2. Asegurar el control de vertimientos hacia los cuerpos de agua.

1.3. Gestionar de manera integrada las cuencas, con enfoque ecosistémico, considerando el manejo sostenible de los recursos hídricos y priorizando la conservación de las cabeceras de cuencas.

4. GRANADILLA

4.1. Aspectos generales

La planta de granadilla (*Passiflora ligularis L.*) crece en los países de México hasta Argentina y es oriunda de América (Leal, 1990), pertenece a la familia Passifloraceae (Gutiérrez, 1984), además es consumida por su fruto por lo cual el hombre lo siembra (Rivera et al., 2002).

4.2. Composición de la Granadilla

La granadilla está compuesta por el exocarpio o corteza dura (28.2%), el mesocarpio o corteza blanca y esponjosa (17.5%), el endocarpio o pulpa comestible (44.7%) y las semillas (8.7%) (Villamizar, 1992). El análisis proximal indica que la fruta posee un alto contenido de fibra y extracto no nitrogenado (E.N.N): la semilla es rica en proteína. Aunque la densidad y el pH del jugo cambian según el índice de madurez de la fruta. Los valores promedio son 1.067 y 4.6 g/ml. respectivamente: los ácidos encontrados en el jugo son: cítrico (10.8mcq/100 ml) y málico (0.5 1mcq/ 100 ml) (Sandoval et al., 1985).

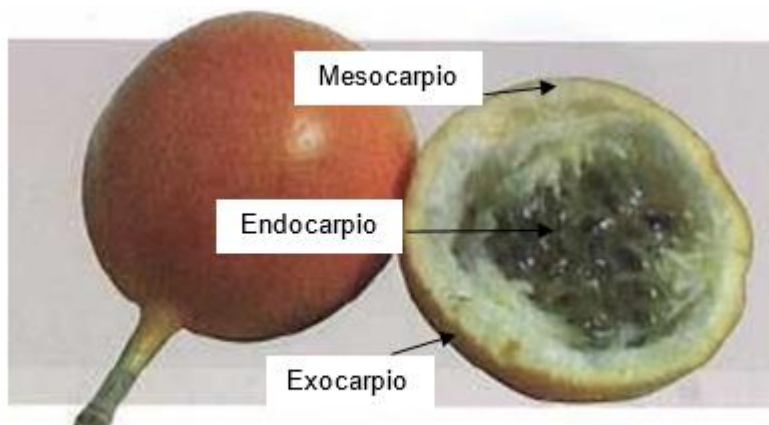


Figura 1. Partes del fruto de la granadilla

Fuente: Sandoval et al., 1985

Tabla 1

Composición de granadilla

	Cáscara	Arilo	Semilla	Jugo
Humedad	13.90	4.22	10.73	82.74
Extracto etéreo	0.35	1.48	7.74	
Fibra bruta	48.41	15.96	34.57	
Proteína	3.79	4.63	15.22	1.09
Cenizas	4.00	3.98	2.23	0.87
E.N.N	29.55	69.74	29.51	

Fuente: Sandoval et al., 1985

4.4. Pectinas

La pectina es un carbohidrato soluble en agua que se encuentra en las paredes celulares y tejidos intercelulares de ciertas plantas. En las frutas la pectina ayuda a mantener las paredes de células adyacentes unidas. Las frutas inmaduras contienen la sustancia precursora llamada protopectina, la cual es convertida a pectina y se vuelve soluble en agua a medida que la fruta alcanza su estado de madurez. En esta etapa la pectina ayuda a las frutas maduras a mantenerse firmes y mantener su forma, a medida que la fruta continúa madurando, la pectina se rompe en dos azúcares simples que son completamente solubles en agua (Saavedra, 2015).

La composición de las pectinas tienen principalmente ácido poligalacturónico que les permite formar el armazón de las plantas. Además son heteropolisacáridos que se emplea al balancear el agua en el interior del organismo (Devia, 2003).

Son sustancias naturales que forman los tejidos mesenquimáticos y parenquimáticos de frutos y plantas, además cumple con funciones diversas, una de ellas es constituir la pared celular cuya función principal es de cemento intercelular (Chasquibol et al., 2008).

Tiene funciones absorbentes dentro de la planta por pertenecer a la clase de los polisacáridos y se encuentra en los frutos cítricos (Chacín et al., 2010).

Dentro de los ácidos pectínicos se encuentra las pectinas; además dentro de las ellas se encuentra el grupo metóxilo, que son esterificadas de 150 a 500 unidades de ácido galacturónico (Gamboa, 2009).

4.5. Obtención de pectinas

En todos los vegetales hay pectinas pero mas se encuentran en las frutos cítricos que pueden ser: piña, tomate de árbol, manzanas entro otros. En los procesos de desarrollo de la fruta siempre se conforman azúcares, ácidos y sobre todo pectinas que depende de la hidrólisis en el crecimiento de la planta (Maldonado et al., 2010).

5. Adsorción

Es un proceso de acomplamiento de sustancias líquidas en un cuerpo sólido poroso. El adsorbato es el contaminante que se desea remover, mientras el adsorbente el sólido donde ocurre todo el proceso de adsorción (Cooney, 1998).

5.1. Descripción de la adsorción

El procedimiento de adsorción se da una serie de fases sucesivas como se muestra en la figura 2.

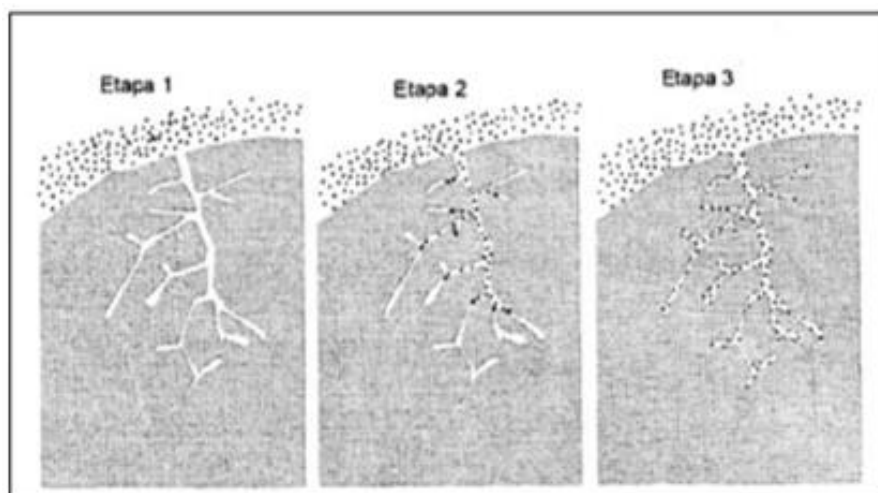


Figura 2. Etapa de adsorción

Fuente: Paredes, 2011

5.1.1. Etapa 1. Difusión externa

El adsorbato quiere unirse al absorbente, pero para ello debe de romper la capa fina para poder ingresar (interface sólido - fluido) (Paredes, 2011).

5.1.2. Etapa 2. Difusión interna

La superficie porosa tiene a ser menor al 1% en el total para poder ingresar al absorbente con mayor facilidad (Paredes, 2011).

5.1.3. Etapa 3. La adsorción del adsorbato

Al final del proceso llega la unión del absorbente con el adsorbato, formando el proceso de adsorción (Paredes, 2011).

5.2. Ventajas de la adsorción

El uso de la biomasa muerta parece ser una alternativa preferida para la mayoría de estudios de remoción de metal reportados con ventajas (Dharankhar y Hooda, 2011).

- Ausencia de toxicidad limitaciones
- La ausencia de requisitos por los medios y nutrientes en la solución de alimentación
- Fácil adsorbancia y recuperación de metales biosorbentes
- Regeneración fácil y reutilización de biomasa
- La posibilidad de fácil inmovilización de las células muertas
- Fácil modelamiento matemático de adsorción de metales

5.3. Tipos de adsorción

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden diferenciar dos comportamientos límites, llamados fisisorción y quimisorción.

5.3.1. Fisisorción

La adsorción física, sucede en temperaturas bajas por tener una energía baja, además el adsorbente no tiene un fuerte vínculo adherido como sucede en la adsorción química que es lo contrario, pues necesita altas energías y sus enlaces son más fuertes con el adsorbente (Driss, 2010).

La sustancia adsorbida no se combina con ningún elemento solo permanece totalmente sobre la superficie. Por otro lado, si los sólidos tienen poros y dentro de

ello reducidos capilares, las sustancias pueden ser adheridas siempre que se humedezca al sólido (Treybal R, 1986).

a. Características de la fisisorción

- Es una interacción débil
- Es un proceso exotérmico en donde el calor liberado es parecido a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad por la energía escasa al romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada
- Es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente
- Se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra.

5.3.2. Quimisorción

La temperatura en esta interacción juega un papel primordial para el proceso de adsorción entre el adsorbente y adsorbato, a temperaturas altas en proceso es favorable pero en temperaturas bajas es lo opuesto (Driss, 2010).

Los diferentes tipos de adsorción química o física se diferencian por las fuerzas, además según Langmuir en sus estudios nos menciona que las fuerzas de valencia son el proceso por el cual se guardan las moléculas en el área del adsorbente (I. Langmuir et al., 1916).

a. Características de la Quimisorción

- Es una interacción más fuerte que la fisisorción
- Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se sueltan en la formación de enlaces químicos
- La quimisorción es específica
- La formación del enlace entre adsorbato y adsorbente se finaliza a través de la formación de una monocapa sobre la superficie.
- La quimisorción implica procesos de rotura y formación de enlaces, además en este proceso se combinan las propiedades de los compuestos que se extraen.

Parámetro	Adsorción física	Adsorción química
Temperatura	Baja	Alta
Calor de adsorción	Baja	Alta
Velocidad	Rápido	Lento
Energía de activación	Baja	Baja
Cobertura	Posible multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta	Irreversible

Figura 3. Diferencias entre adsorción física y química

Fuente: Voleskv. 2003

5.4. Factores que influyen en la bioadsorción de metales pesados

La bioadsorción intervienen muchos factores en el proceso y dependen de la naturaleza física – química de los materiales.

5.4.1. Tamaño de Partícula

En este proceso el factor primordial es el volumen de la partícula, depende de ello la capacidad de retención del adsorbente, la reacción que ocurre en el interior de los poros pues a una menor reducción del tamaño de partícula aumenta la capacidad de retención, limitada por el número de centros activos libres. (Malkoc y Nuhoglu, 2006).

5.4.2. Tipo de Metal

Las características del metal como la parte física y química son primordiales para poder relacionarse con la superficie sólida del adsorbente, a través de la capacidad de retención del sólido (Ríos, 2014).

La electronegatividad y la afinidad del metal se relacionan en el proceso de adsorción del metal y el sólido (Allen y Brown, 1995) además también puede depender de la reacción de hidrólisis que ocurre en el metal (Corapcioglu y Huang, 1987).

5.4.3. pH de la Disolución

Es primordial señalar que el pH óptimo es diferente para cada metal que se desee eliminar, pues cada sistema de bioadsorción es distinto por tener una composición de bioadsorbente y una disolución únicas entre sí. En estudios se observa que al aumentar el pH, se incrementa la capacidad de adsorción. Por razón de la competencia por los sitios activos del componente entre protones y el metal. Otro

punto es que pH elevados puede originar precipitaciones del metal en la disolución afectando la capacidad de adsorción del elemento estudiado (Ríos, 2014).

5.4.4. Fuerza Iónica de la Disolución

Es un proceso donde se concentran todos los iones, por tener una importancia en la distribución de la interfase sólido – líquido. La teoría de la Doble capa eléctrica de Gouy Chapman explica, que la interfase antes mencionada se crea por dos capas; una capa exterior cercana a la superficie del sólido constituida por los iones adsorbidos, y una capa difusa creada por el contrario iones que se acercan a la capa exterior para equilibrar el exceso de carga superficial. Por otro lado la fuerza electrostática de iones se enfrenta a la inclinación de emitir la reducción de concentración, las dos fuerzas tienen como resultado los iones alrededor de las partículas. Además el aumento de iones ocasiona la aparición del potencial electrostático entre el sólido y la disolución, que es extremo para la superficie del sólido y reduce la distancia a éste. El incremento de la fuerza iónica de la disolución aporta un lugar a una reducción del espesor de la doble capa eléctrica y de la capacidad electrostática (Chen y Lin, 2001).

5.4.5. Presencia de Otros Metales Pesados en la Disolución

Este procedimiento de encontrar varios metales en el desarrollo de la adsorción puede complicar la capacidad de retención al no encontrar centros activos ni similitudes iónicas en las disoluciones, por este motivo causan competencias entre las clases de disoluciones y la capacidad de disolución con un único adsorbato (Ríos, 2014).

5.4.6. Tiempo de Contacto

Todos los procedimientos de adsorción de metales pesados acaban en un tiempo, sea largo o corto depende del tipo de adsorbente que se utiliza, por ello siempre se llega al tiempo óptimo en un tiempo determinado (Sanchis, 2010).

5.5. Modelos utilizados para la experimentación de adsorción

5.5.1. Modelo de isothermas de adsorción

Existen diferentes modelos para explicar las causas de adsorción (Okeola y Odebunmi, 2010), algunos se fundamentan en principios físicos y/o químicos, otros son empíricos o logran ser una mezcla de modelos propuestos. Los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Brunauer- Emmett Teller, las más usadas en los procedimientos en los sistemas sólido-líquidos son los dos primeros.

a. Isoterma de Freundlich

Es un proceso realizado por sitios heterogéneos y energéticos, donde interactúan el adsorbato – adsorbente en sitios pequeños, sugiriendo que los enlaces no son idénticos.

$$q = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

k_f = constante de capacidad de adsorción

n = constante de intensidad de adsorción

Ecuación 1. Isoterma de Freundlich

La ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica:

$$\text{Log } (q_e) = \text{log } (k_f) + 1/n \text{ log } (C_e)$$

Ecuación 2: Linealización de la Isoterma de Freundlich

Los valores de k_f y n pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente que resultan de graficar $\log (q)$ vs $\log (C)$.

Ecuación asignada a Freundlich (1906), según Mantell (1951) se estableció al inicio por Boedecker y van Bemmelen, es un ejemplo clásico para demostrar la adsorción heterogénea. Es un modelo empírico con dos parámetros graduables que no indica una capacidad de expulsión reducida.

La reacción de sinopsis de amoníaco en catalizadores de hierro se fundamentan en las ecuaciones de las isotermas de Freundlich (Izquierdo et al., 2004).

b. Isoterma de Langmuir

Todos los centros activos de este proceso son idénticos y tienen la misma capacidad para poder aceptar cualquier molécula, formando una monocapa sin ninguna interacción con otra molécula (Lazo et al., 2008).

$$q = q_m b C_e / (1 + b \cdot C_e)$$

C_e = concentración del adsorbato (mg/L)

q_m = capacidad máxima de adsorción (mg/L)

b = constante de Langmuir (L/mg)

Ecuación 3: Isoterma de Langmuir

La forma linealizada se expresa usualmente en su forma logarítmica:

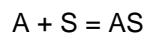
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Ecuación 4: Linealización de la Isoterma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir se basa en los siguientes supuestos (Febrianto et al., 2009):

- La adsorción está limitada a la cobertura de monocapa
- Todos los lugares de superficie son iguales y solo pueden acomodar una especie adsorbida
- La capacidad de una especie para ser absorbida en un sitio dado es libre de la ocupación de sus sitios vecinos
- La adsorción implica la fusión de una sola capa de moléculas a la superficie (adsorción de monocapa)
- Las especies absorbidas no pueden migrar a través de la superficie o interactuar con moléculas vecinas

La reacción química de adsorción de monocapa se representa:



Donde AS simboliza la molécula A adsorbida en la superficie en el sitio S

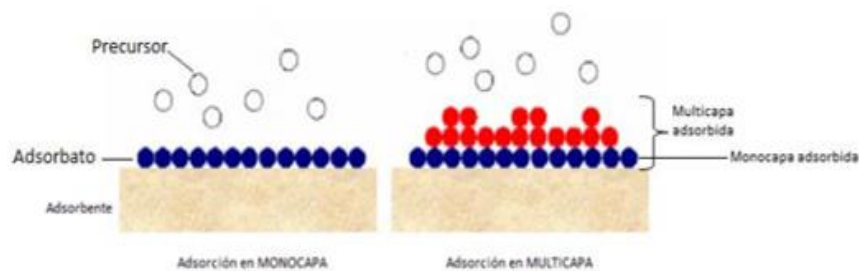


Figura 4. Esquema de adsorción de monocapa (izquierda) y multicapa (derecha).

Fuente: Negi, y Anand, 2004.

c. Isoterma de adsorción en un sistema sólido – líquido

Este proceso de adsorción es un método sólido – líquido que se encuentra con varios contaminantes dentro de la disolución compitiendo por apropiarse un centro activo.

La distribución de isothermas más usadas para los sistemas de sólido-líquido (Giles y Smith, 1974), en la que se expone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por la practica original de la isoterma.

La de tipo S es convexa mientras que la del tipo L es cóncava en relación al eje de concentración del soluto en la solución. La del tipo H se explica por una fuerte adsorción del adsorbato a bajas concentraciones, mientras que la del tipo C exhibe un comportamiento lineal para disminución de concentraciones, propiedad de un sistema no competitivo.

Así también, para presentar las diferencias que se encuentran a altas concentraciones de soluto, se distribuye a las isothermas en los subgrupos 1, 2, 3,4 y 5.

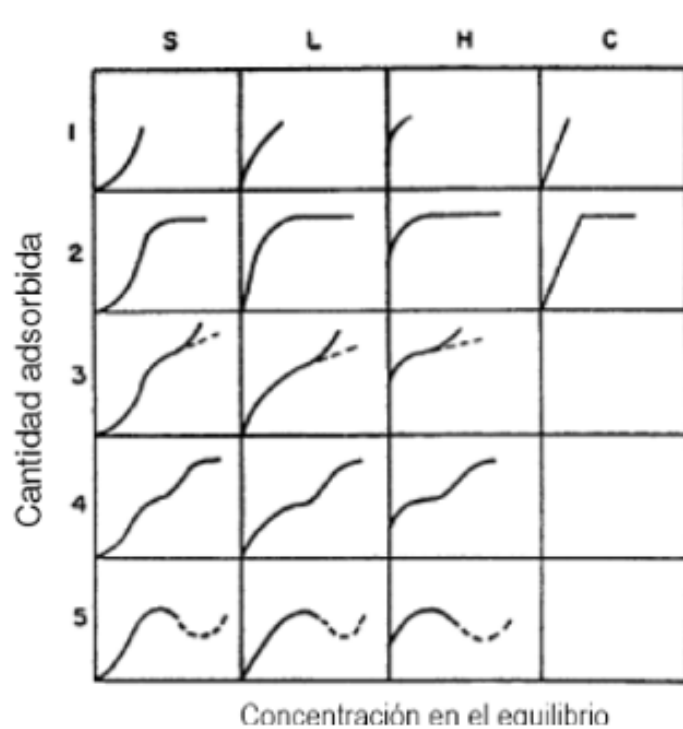


Figura 5. Clasificación de los tipos de Isothermas en fase sólida – líquida.

Fuente: Giles y Smith, 1974.

5.5.2. Cinética de Adsorción

a. Modelo de pseudo primer orden

Es el proceso que cada ión metálico puede asignarse un sitio para el proceso de adsorción, dependiendo de diversos elementos como: presencia del ión, la selectividad y características del adsorbente. Todo este proceso se realiza para

poder determinar la rapidez de la adsorción (Cheung et al. 2000), lo cual en conclusión la velocidad de reacción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t)$$

q_e y q_t = capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo (mg/g)
 K_1 = constante cinética de primer orden (min⁻¹)

Ecuación 5: Modelo pseudo primer orden

Integrando la ecuación anterior y aplicando como condiciones de entorno a $t=0$, $q_t=0$ a $t=q_t=q_1$

$$\text{Log}\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.303} t$$

b. Modelo de pseudo segundo orden

El proceso de adsorción se realiza en dos sitios activos, donde el adsorbato depende de la velocidad de adsorción del ión metálico y no de la biomasa. (Ho y McKay, 1999). En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2$$

Integrando la ecuación anterior y conservando las constantes de las condiciones de contorno descritas para el modelo anterior, se tiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

$h = k_2 \cdot q_e^2$ es la velocidad de la adsorción inicial: mg/g.min

5.5.3. Capacidad de Adsorción

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{W} \times V$$

Ecuación 7: Capacidad de Adsorción

Donde:

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

5.5.4. Porcentaje de Adsorción

$$\% Zn = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

Ecuación 8: Porcentaje de Adsorción

Donde:

C_i : Concentración inicial del adsorbato (mg/L)
 C_f : Concentración final del adsorbato (mg/L)

1.1.3.3. Definiciones de términos básicos

Metales pesados:

Los metales pesados que constituyen 40 elementos en la tabla periódica con una densidad de 5 g/cm³, algunos de estos elementos funcionan para el funcionamiento correcto de los seres vivos pero en exceso son perjudiciales para la salud de las personas (Volesky, 2003).

Tamaño de partícula:

El tamaño de partícula del bioadsorbente es un factor que influye en la capacidad de adsorción, depende de los centros activos disponibles para la reacción, por ello facilita que el adsorbato se puede adherir en el interior de los poros. Así pues aumenta la

capacidad de retención al disminuir el tamaño de la partícula (Malkoc y Nuhoglu, 2006).

Tiempo de contacto:

La reacción de adsorción de metales pesados habitualmente se concluye en un espacio de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en escasas horas (Sanchis, 2010).

Temperatura:

La magnitud de la temperatura presentan diversas conductas dependiendo del biosorbente y el metal que se experimenta, por ello es uno de los factores más influyentes en el proceso de adsorción (Varsha, 2009).

pH:

El pH es uno de los causas de mayor influencia sobre la adsorción de metales pesados, por precisar el pH de la disolución, que perjudica a la disponibilidad del metal que se desea eliminar (Sanchis, 2010).

1.2. Formulación del problema

¿Cómo influye el tiempo de contacto y el pH de la cáscara de granadilla (*Passiflora ligularis* L.) para biosorción de zinc en aguas del río Grande - Quiruvilca?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la influencia del tiempo de contacto y el pH de la cáscara de granadilla en la biosorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Determinar la relación pH / tiempo en la biosorción de zinc el aguas del río Grande – Quiruvilca.
- Determinar los porcentajes de biosorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca.
- Realizar modelamiento de isotermas de Freundlich y Langmuir en la adsorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca.
- Realizar modelamiento de ecuación cinética de pseudo segundo orden en la adsorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca.

- Determinar la afectación del agua del río Grande por la presencia de actividades económicas en la zona de estudio.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Hipótesis General

H₀: El tiempo de contacto y el pH de la cáscara de granadilla no influyen significativamente en la biosorción de zinc en aguas del río Grande - Quiruvilca

H₁: El tiempo de contacto y el pH de la cáscara de granadilla influyen significativamente en la biosorción de zinc en aguas del río Grande – Quiruvilca

Tabla 2

Operacionalización de las variables: *Tiempo de contacto y pH*

TIPO DE VARIABLE	VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES	INDICES
VARIABLE INDEPENDIENTE	TIEMPO DE CONTACTO	El tiempo de contacto es primordial para concluir con la eficiencia al recuperar el metal y puede ayudar a determinar, en la mayoría de los casos, la esencia del proceso (Nasruddin, 2002; Lee et al., 2004).	La reacción de bioadsorción de metales pesados habitualmente se termina en un intervalo de tiempo corto, alcanzándose el equilibrio en poco tiempo (Sanchis, 2010).	Tiempo	4 8 12 16 20 24	Minutos
	pH	El pH de la disolución es el factor importante para la extracción de metales en disoluciones acuosas, además varían los mecanismos de sorción dependiendo de la especie química (Castro, 1998).	El pH óptimo es estudiado en las diversas composiciones de las disoluciones que contiene el metal que se desea eliminar (Ríos, 2014).	pH	6 8 10	

Elaboración propia

Tabla 3

Operacionalización de la variable: adsorción de Zinc

TIPO DE VARIABLE	VARIABLE	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES	INDICES
VARIABLE DEPENDIENTE	BIOSORCIÓN DE ZINC	La biosorción de zinc, es el proceso donde se busca eliminar las concentraciones de contaminantes de zinc que se encuentran en el río Grande – Quiruvilca, que describe cualquier sistema en el que una superficie sólida de una matriz biológica interactúa con un sorbato resultante en la reducción de la concentración del contaminante (Gadd, 2009).	La adsorción de zinc aplicada al tema de la contaminación causada por las actividades económicas de extracción de minerales, se emplea el proceso físico – químico que puede ser definido como la eliminación de sustancias de la solución por material biológico empleando cascara de granadilla para este proceso (Gadd, 2009).	Proceso físico - químico	adsorción con biomasa muerta	mg/g

Elaboración propia

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

1.1 Tipo de Investigación

De acuerdo al desarrollo de la investigación, los objetivos planteados y las variables el diseño de investigación es de tipo experimental.

1.1.1 TIPO/SUBTIPO DE DISEÑO:

La Investigación es Experimental Pura – Diseño factorial (Sampieri, 2014).

1.1.2. Diseño Experimental

Tabla 4

Diseño Experimental

TIEMPO pH	4	8	12	16	20	24
	minutos	minutos	minutos	minutos	minutos	minutos
6	P111	P121	P131	P141	P151	P161
	P112	P122	P132	P142	P152	P162
	P113	P123	P133	P143	P153	P163
8	P211	P221	P231	P241	P251	P261
	P212	P222	P232	P242	P252	P262
	P213	P223	P233	P243	P253	P263
10	P311	P321	P331	P341	P351	P361
	P312	P322	P332	P342	P352	P362
	P313	P323	P333	P343	P353	P363

Elaboración propia

1.2 Población y muestra

1.2.1 Población:

La población objetivo de muestra es el agua del río Grande en el distrito Quiruvilca en el periodo agosto – septiembre del 2018.

1.2.2 Muestra

Se recolecta 4 L de agua del punto de muestreo y 2 L de agua del punto en blanco del río Grande ubicado en el distrito Quiruvilca.

1.3 Técnicas e instrumentos de recolección y análisis de datos

1.3.1. Técnica de Absorción Atómica

La Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) es un procedimiento de análisis instrumental, apto para localizar y determinar cuantitativamente la totalidad de los elementos comprendidos en el sistema periódico, puesto que, el método consta en la medición de las especies atómicas empleando una lámpara de cátodo hueco para poder determinar la absorción de la longitud de onda particular, que es captada por la gran sensibilidad y el buen comportamiento de la ley de Beer. En conclusión se requiere para elemento químico diferentes lámparas y una calibración dependiendo del elemento a medir.

Curva de calibración del equipo de Absorción Atómica

Condiciones instrumentales para el análisis de Zn (II) por Absorción Atómica:

- Se usa corrección de fondo
- Lámpara de cátodo hueco de Zinc
- Longitud de onda = 213.9
- Combustible = Óxido nitroso/ Acetileno
- Oxidante = Aire
- Slit = 0.2
- Medida de señal = Absorbancia

Resultado de la preparación de la cura de calibración para los estándares de zinc.
Ver el procedimiento 1.4.4.

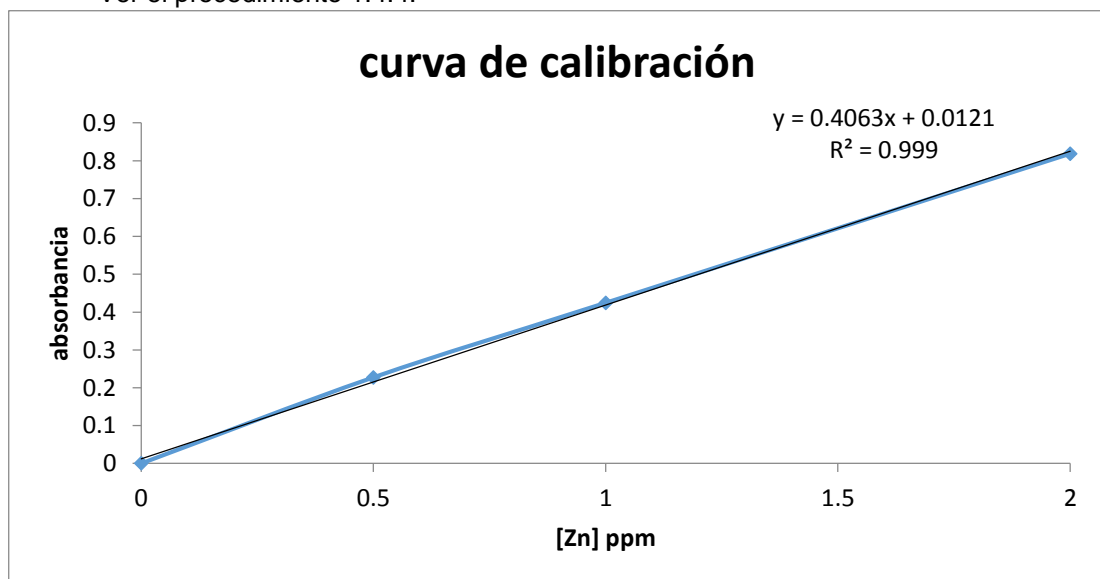


Figura 6. Curva de calibración de Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Fuente: Espectrofotómetro de Absorción Atómica

1.3.2. Materiales

1.3.2.1. Equipos o instrumentos

- Espectrofotómetro de Absorción atómica 200 series AA Marca AGILEN TECHNOLOGIES Modelo 240FS AA
- Lámpara de Cátodo hueco de zinc Modelo AGILENT TECHNOLOGIES Modelo UNCODE
- Agitador magnético Marca CAT Modelo M6
- Medidor multiparámetro (medir pH) Marca HACH Modelo HQ40D
- Balanza digital gramera Marca OHAUS Modelo SJX622/E
- Estufa o horno esterilizador Marca MEMMERT Modelo UN - 30
- Molino manual
- Micro pipeta (1000 – 5000 µl)
- Micro pipeta (20 – 200 µl)
- Bomba el vacío/presión de alta calidad Marca GAST Modelo DOA-P504-BN
- Purificador de agua ultra pura Marca THERMO SCIENTIFIC Modelo MICROPURE ST
- Centrífuga eléctrica Marca BOECO Modelo S-8
- Programa Arcgis versión 10.4.1. Sistema operativo de 64 bits. Mapa Georreferenciado de Quiruvilca. Ver Anexo 3.

1.3.2.2. Materiales de Laboratorio

- Embudos de plástico
- Tubos de ensayo HACH de vidrio
- Fiola de 250 ml vidrio
- Vasos de precipitación Pirex de 250 ml
- Luna de reloj de vidrio
- Papel filtro
- Pastillas magnéticas
- Tamiz A.S.T.M. malla estándar 18

1.3.2.3. Reactivos

- Hidróxido de sodio 1 N (subir pH)
- Agua destilada

1.4 Procedimiento

1.4.1. Ubicación y recolección de la muestra de agua

El distrito de Quiruvilca, se ubica en la provincia de Santiago de Chuco, departamento de La Libertad, en las vertientes del flanco Oeste de la Cordillera Occidental de los Andes entre los 3600 y 4000 m.s.n.m., ocupando la zona naciente del río Moche, dedicada a la minería artesanal en la extracción de polimetales en su mayoría cobre, plomo, zinc y plata.

- Se realizó la recolección de las muestras (punto blanco y muestreo), con los implementos adecuados como: botas de jebe y guantes; el llenado y la georreferenciación de la *ficha de identificación del punto de monitoreo*, ver anexo 1.
- Según MINAM, (2015) menciona que se debe de mezclar varias muestras simples para tener un resultado homogéneo, por ello se ubicó 3 puntos de muestreo dentro del río, cada punto a una distancia de 30 cm y una profundidad de 30 cm dentro del río, el mismo volumen de 1.5 l de agua por cada punto de muestreo (alícuota), luego se mezcla en un recipiente para después extraer en una botella ámbar una alícuota final de 4 l. ver anexo 2.
- En el transcurso de la toma de las muestras se tuvo que adicionar un preservante (HNO₃ al 65% de pureza) 1 ml por 500 ml de muestra.
- Inmediatamente se etiquetó la muestra con la fecha, hora, ubicación, preservante, tipo de muestra de agua y código del punto de monitoreo, según el procedimiento establecido en el anexo 3.
- La muestra se colocó en una caja térmica (cooler), y se transportó en 5 horas al laboratorio de Análisis Instrumental de la carrera de Ingeniería Ambiental en donde se llevó el procedimiento de análisis y lectura de resultados.

Tabla 5

Punto de muestreo por GPS

Parámetro a analizar	Puntos de muestreo	Ubicación coordenadas	Ubicación UTM Modelo de elipsoide WG84
Concentración de zinc (mg/L)	P0	Longitud: -78.3095338	E: 796624.9
		Latitud: -7.9553778	N: 9119670.78
			Zona: 17
			Hemisferio: S
Concentración de zinc (mg/L)	P1	Longitud: -78.323472	E: 0795052
		Latitud: -8.0041700	N: 9114281
			Zona: 17
			Hemisferio: S

Elaboración propia

1.4.2. Caracterización de la muestra

Se utilizó el protocolo nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales – ANA. Aprobado el Resolución Jefatural N° 010 – 2016 – ANA; tomando en cuenta los parámetros de campo, el procedimiento análisis y lectura de los resultados se realizó en el laboratorio de Análisis Instrumental de la carrera de Ingeniería Ambiental.

Tabla 6

Parámetros para monitoreo de calidad de recursos hídricos superficiales

Parámetros	Categoría 4: Ríos, lagunas y lagos
Parámetros de campo	pH, Temperatura

Fuente: MINAM, 2017

1.4.3. Preparación de biomasa a partir de cáscaras de Granadilla.

1. Se tomó 0,5 kg de cáscara de granadilla madura, luego se lavó con abundante agua.
2. Luego se cortó en trozos y se colocó en un recipiente de aluminio, luego se colocó en una estufa.
3. Ingresa a la estufa para secarlo a una temperatura de 80°C por un tiempo de 5 horas.
4. Cuando las cáscaras se secaron, se procedió a moler y luego tamizar A.S.T.M. malla estándar N° 18.
5. Se guardó la cáscara molida en bolsas con cierre ziploc debidamente rotulada con la fecha correspondiente.

1.4.4. Preparación de la curva de calibración de zinc para muestras de agua.

1. Se preparó 3 estándares de calibración de (0.5, 1 y 2 ppm de Zn), a través de un estándar de 1000 ppm de zinc de la marca Merck.
2. Se utilizó la fórmula de disoluciones para preparar los estándares de calibración, en fioles de 50 ml aforadas con agua destilada. Luego se obtuvo la curva de calibración ver figura 6.

1.4.5. Análisis de adsorción de zinc en agua de río de Grande – Quiruvilca.

Para el análisis se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se utilizó la muestra de agua de río antes analizada para la experimentación, se aforó 250 mL de muestra en un vaso de precipitación de 250 mL y se ajustó el pH de cada solución a 6, 8 y 10 con Na (OH) al 2N. Notando una precipitación entre los pH alcalinos 8 y 10.
2. Se pesó 0,5 g de cáscara de granadilla en una luna de reloj con la ayuda de una balanza digital gramera luego se agregó al vaso de precipitación.
3. Se colocó la muestra en un agitador magnético a 200 rpm a temperatura ambiente, luego se tomaron muestras de 10 mL por cada réplica en tubos de ensayo rotulados según los tiempos de extracción en el diseño experimental.
4. Se utilizó la bomba al vacío y el papel filtro para los diferentes tubos de ensayo.
5. Se utilizó la centrifuga eléctrica a 50000 rpm durante 5 minutos para poder obtener sólo el líquido de la solución sin ningún sólido (cáscara de granadilla).
6. Se cuantificó las concentraciones de Zinc en el espectrofotómetro de absorción atómica.

1.4.6. Isotermas de Freundlich y Langmuir.

1. Se utilizó los datos obtenidos antes para realizar los cálculos correspondientes de las Isotermas de Freundlich y Langmuir, para determinar la adsorción máxima de zinc, dependiendo de que Isoterma tiene el coeficiente de correlación cercano a 1.
2. Se llegó a demostrar que por la naturaleza de los datos obtenidos tiene un mejor ajuste el modelo de Isoterma de Langmuir. Ver Anexo 5.

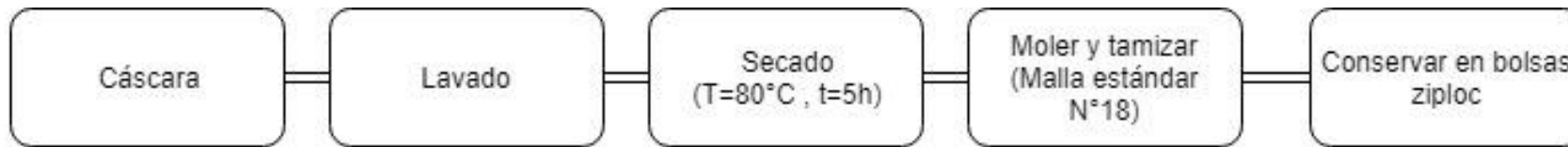


Figura 7. Flujograma de tratamiento de la cáscara de Granadilla
Elaboración propia

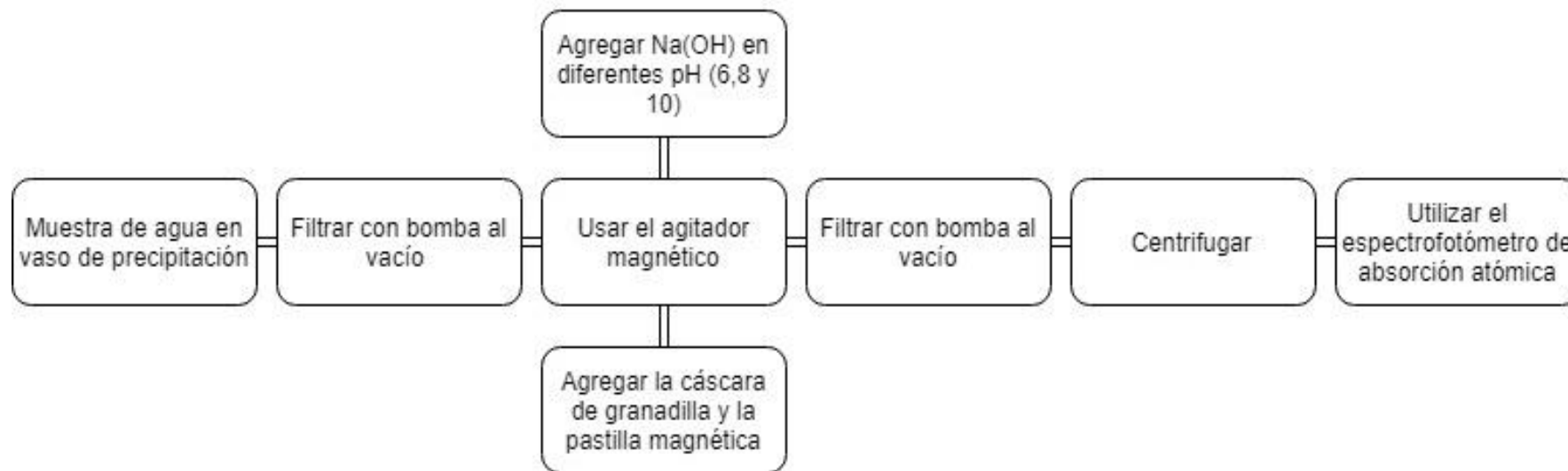


Figura 8. Flujograma de tratamiento del río grande – Quiruvilca
Elaboración propia

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1. Prueba Inicial de Zinc

Tabla 6

Parámetros de campo del agua del río Grande - Quiruvilca

PUNTO EN BLANCO (P0)	PARÁMETROS DE CAMPO	pH	6
		Temperatura	8,6°C
PUNTO DE MUESTREO (P1)	PARÁMETROS QUÍMICOS - FÍSICOS	Zinc	0 mg/L
	PARÁMETROS DE CAMPO	pH	3
PUNTO DE MUESTREO (P1)	PARÁMETROS DE CAMPO	Temperatura	8,6 °C
	PARÁMETROS QUÍMICOS - FÍSICOS	Zinc	238,48 mg/L

Elaboración propia

De acuerdo a los resultados de los análisis de zinc en la muestra de agua de río fue de 238.48 mg/L, por lo que se encontraba por encima del ECA que establece una concentración de 0.12 mg/L para conservación del medio acuoso, esto se debe a la existencia de actividades económicas de extracción de minerales en el distrito de Quiruvilca.

3.2. Pruebas finales y adsorción de zinc

3.2.1. Resultados cinéticos de adsorción de Zinc empleando cáscara de granadilla (*Passiflora ligularis* L.)

Interpretación

En la tabla 8, se puede observar que la concentración de zinc residual con un pH de 6 y desde un tiempo de 8, 12, 16, 20 y 24 minutos, presenta una lenta adsorción de Zn a comparación del primer tiempo de 4 minutos que tiene una gran acumulación y al término del proceso alcanza un 78.58% de adsorción por lo que se consideró realizar un análisis por triplicado para cada tiempo, del mismo modo se trabajó para el pH 8 y 10 del cual se puede deducir que existe una gran acumulación de Zn alcanzando hasta un 98.87% y 99.96% respectivamente para cada tratamiento, lo que da solidez al valor promedio tomado para la determinación de remoción de Zn así como también el modelo matemático y parámetros cinéticos que se ajusten al proceso.

Tabla 7.

Resultados cinéticos de adsorción de Zn con cáscara de granadilla realizado por espectrofotometría de absorción atómica tipo llama para los tiempos 4, 8, 12, 16, 20 y 24 min a pH 6. Ver Anexo 4.

Tiempo	Repeticiones	C [Zn] mg/L	Factor de Dilución	C[Zn] mg/L final	DESVEST	CV%	Promedio Final [Zn] mg/L	% Adsorción	q mg/g
0	R0	0,9554	250,00	238,48	-	-	238,48	-	0
		0,9552	250,00						
		0,9511	250,00						
4	R1	0,4764	166,667	79,40	0,04	0,06	79,45	66,68	79,52
	R2	0,4769	166,667	79,48					
	R3	0,4768	166,667	79,47					
8	R1	0,4251	166,667	70,85	0,02	0,02	70,83	70,30	83,82
	R2	0,4250	166,667	70,83					
	R3	0,4249	166,667	70,82					
12	R1	0,3754	166,667	62,57	0,03	0,05	62,53	73,78	87,97
	R2	0,3750	166,667	62,50					
	R3	0,3752	166,667	62,53					
16	R1	0,3480	166,667	58,00	0,02	0,03	58,01	75,67	90,23
	R2	0,3480	166,667	58,00					
	R3	0,3482	166,667	58,03					
20	R1	0,3231	166,667	53,85	0,11	0,20	53,79	77,45	92,35
	R2	0,3220	166,667	53,67					
	R3	0,3231	166,667	53,85					
24	R1	0,3064	166,667	51,07	0,01	0,02	51,07	78,58	93,70
	R2	0,3065	166,667	51,08					
	R3	0,3064	166,667	51,07					

Elaboración propia

Tabla 8.

Resultados cinéticos de adsorción de Zn con cáscara de granadilla realizado por espectrofotometría de absorción atómica tipo llama para los tiempos 4, 8, 12, 16, 20 y 24 min a pH 8. Ver Anexo 4.

Tiempo	Repeticiones	C [Zn] mg/L	Factor de Dilución	C[Zn] mg/L final	DESVEST	CV%	Promedio Final [Zn] mg/L	% Adsorción	q mg/g
0	R0	0,9554	250,00	238.48	-	-	238.48		
		0,9552	250,00						
		0,9511	250,00						
4	R1	0.0445	166,667	11.13	0.05	0.47	11.07	95.36	113.70
	R2	0.0442	166,667	11.05					
	R3	0.0441	166,667	11.03					
8	R1	0.0402	166,667	10.05	0.05	0.52	10.07	95.78	114.20
	R2	0.0401	166,667	10.03					
	R3	0.0405	166,667	10.13					
12	R1	0.0317	166,667	7.93	0.10	1.31	7.96	96.66	115.26
	R2	0.0315	166,667	7.88					
	R3	0.0323	166,667	8.08					
16	R1	0.0235	166,667	5.88	0.07	1.14	5.80	97.57	116.34
	R2	0.0230	166,667	5.75					
	R3	0.0231	166,667	5.78					
20	R1	0.0180	166,667	4.50	0.03	0.64	4.52	98.11	116.98
	R2	0.0180	166,667	4.50					
	R3	0.0182	166,667	4.55					
24	R1	0.0108	166,667	2.70	0.01	0.54	2.69	98.87	117.89
	R2	0.0108	166,667	2.70					
	R3	0.0107	166,667	2.68					

Elaboración propia

Tabla 9.

Resultados cinéticos de adsorción de Zn con cáscara de granadilla realizado por espectrofotometría de absorción atómica tipo llama para los tiempos 4, 8, 12, 16, 20 y 24 min a pH 10. Ver Anexo 4.

Tiempo	Repeticiones	C [Zn] mg/L	Factor de Dilución	C[Zn] mg/L final	DESVEST	CV%	Promedio Final [Zn] mg/L	% Adsorción	q mg/g
0	R0	0,9554	250,00	238.48	-	-	238.48		
		0,9552	250,00						
		0,9511	250,00						
4	R1	0.0354	166,667	7.32	0.04	0.53	7.33	96.93	115.57
	R2	0.0292	166,667	7.30					
	R3	0.0295	166,667	7.38					
8	R1	0.0217	166,667	5.43	0.04	0.71	5.42	97.73	116.53
	R2	0.0215	166,667	5.38					
	R3	0.0218	166,667	5.45					
12	R1	0.0154	166,667	3.85	0.09	2.29	3.84	98.39	117.32
	R2	0.0150	166,667	3.75					
	R3	0.0157	166,667	3.93					
16	R1	0.0090	166,667	2.25	0.09	3.88	2.33	99.03	118.08
	R2	0.0092	166,667	2.30					
	R3	0.0097	166,667	2.43					
20	R1	0.0009	166,667	0.27	0.01	3.85	0.26	99.89	119.11
	R2	0.0011	166,667	0.26					
	R3	0.0012	166,667	0.25					
24	R1	0.0004	166,667	0.09	0.00	0.00	0.09	99.96	119.20
	R2	0.0005	166,667	0.09					
	R3	0.0006	166,667	0.09					

Elaboración propia

3.2.2. Porcentaje de Adsorción en diferentes pH

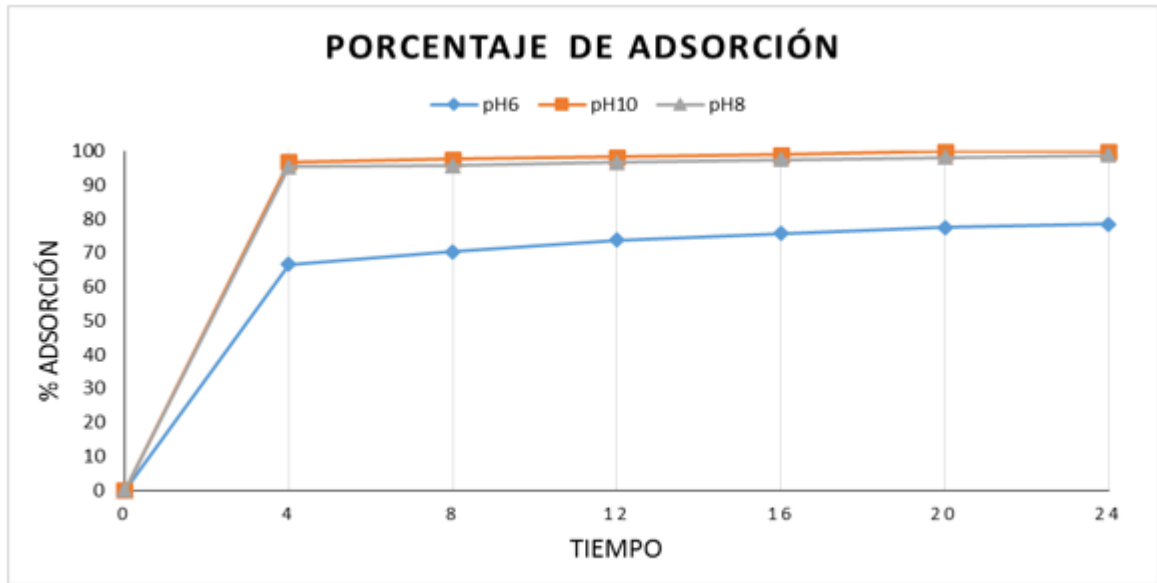


Figura 9. Porcentaje de adsorción en diferentes pH (6, 8 y 10).
 Elaboración propia

3.2.3. Capacidad de Adsorción en diferentes pH

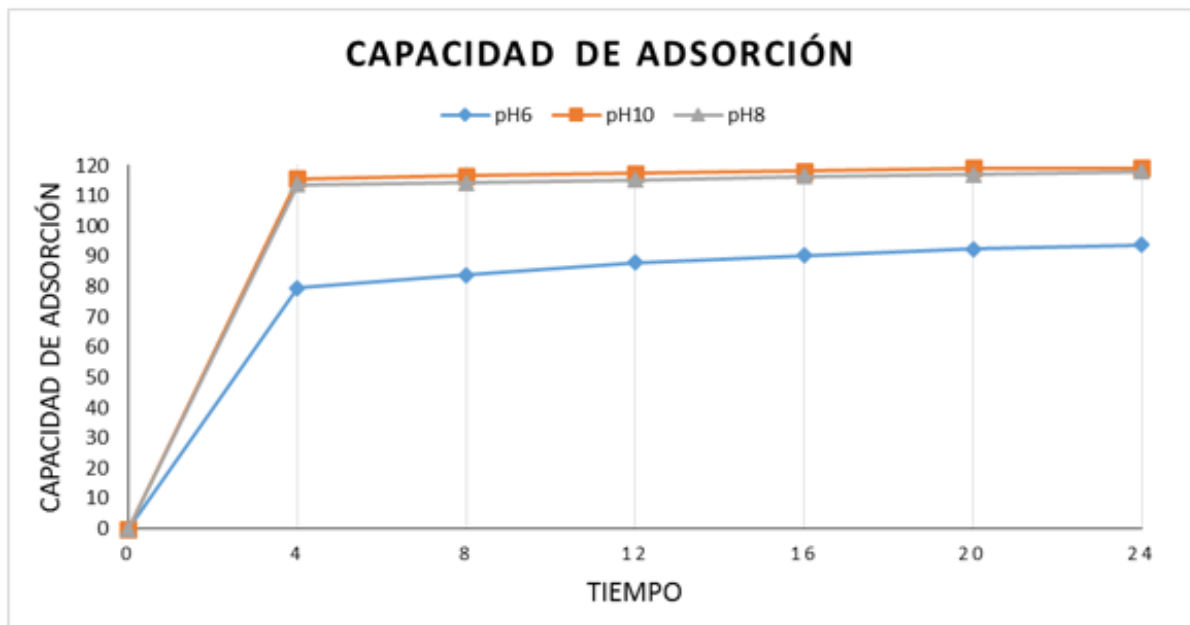


Figura 10. Capacidad de adsorción en diferentes pH (6, 8 y 10).
 Elaboración propia

3.2.4. Modelo de Pseudo Segundo Orden

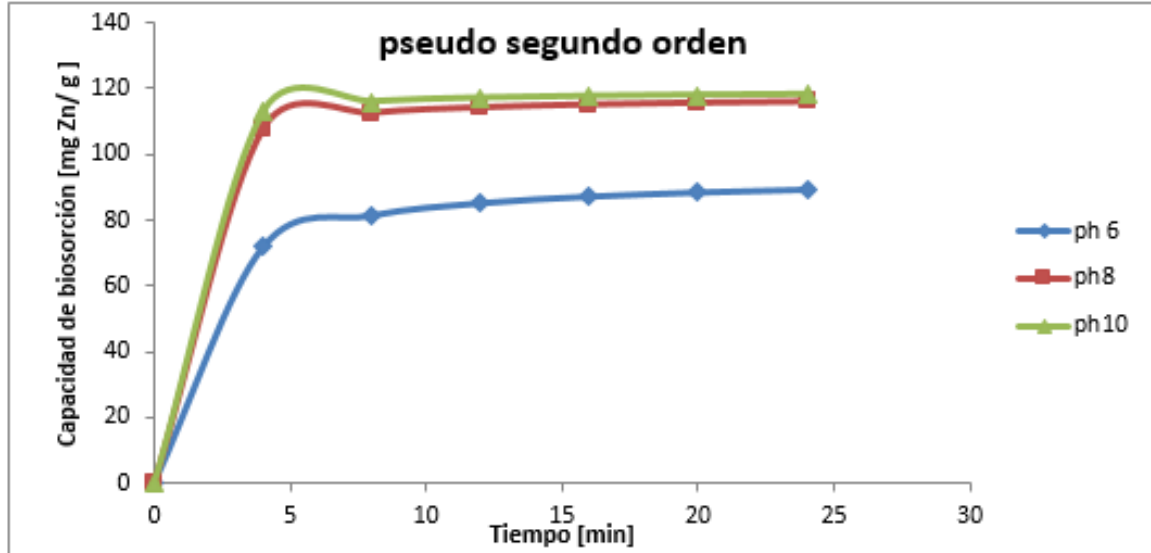


Figura 11. Cinética de adsorción de zinc en cáscara de granadilla (*Passiflora ligularis L.*)

Fuente propia

Interpretación:

En la siguiente figura 11, se puede visualizar que a los primeros minutos transcurridos del proceso presenta una mayor acumulación de Zn como se puede observar en la figura, existe mayor absorción en el pH 10 siendo el óptimo para acumular mg de Zn, del mismo modo los datos experimentales tienen un crecimiento exponencial y con un especial ajuste al modelo de pseudo segundo orden. Ver Anexo 4.

3.2.5. Estudio Cinético

Dado los estudios cinéticos, es primordial determinar la velocidad con lo que ocurre el proceso de adsorción, por lo que se presenta la figura 12, donde describe el comportamiento cinético de la adsorción desde una concentración inicial de Zn el cual es absorbido con la cáscara de granadilla (*Passiflora ligularis L.*) según el tiempo de tratamiento y del pH.

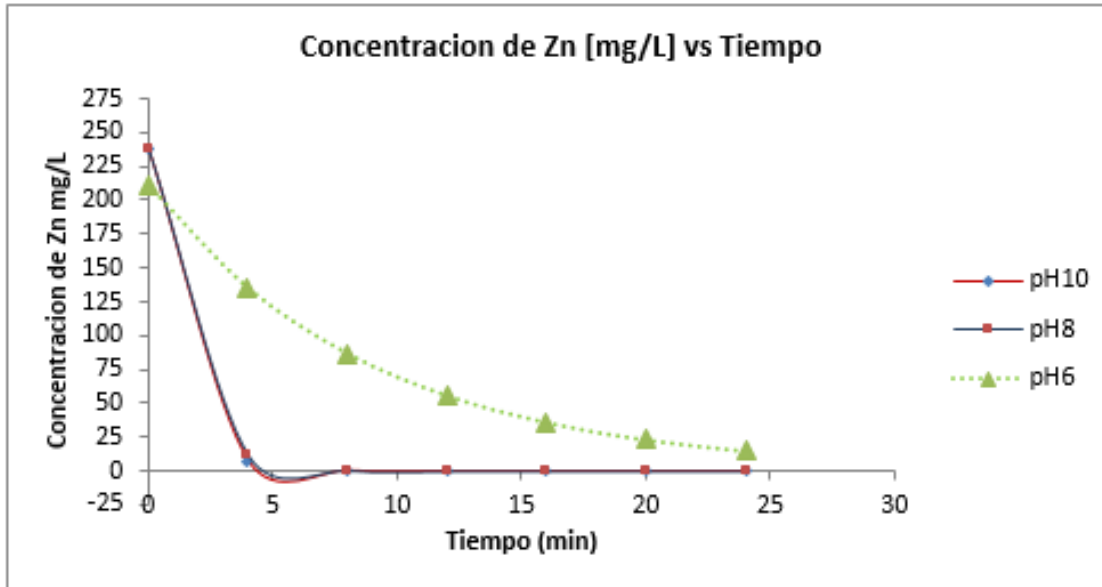


Figura 12. Comportamiento cinético de la concentración de Zinc adsorbido en cáscara de granadilla (*Plassiflora ligularis* L.) con un pH 6, 8 y 10 con tiempo de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 minutos

Elaboración propia

Interpretación:

En la figura 12, se puede apreciar con mayor claridad que a medida que el tiempo va avanzando la concentración de Zn en la solución va disminuyendo debido a la velocidad de adsorción en un tiempo determinado.

Para el estudio del decaimiento exponencial se utilizó un Solver SIMFIT:

$$F(t) = [A \cdot \exp(-K \cdot t)] + C$$

Donde:

F(t) = Velocidad de Zinc Adsorbido

K= Constante aparente de zinc adsorbido (min⁻¹).

C= Valor asintótico cuando el tiempo aumenta indefinidamente (ppm).

A= Gradiente de concentración entre el estado inicial y el tiempo t. (ppm).

La derivada de la función f(t) es la expresión de la velocidad de zinc adsorbido y toma la siguiente forma:

$$df(t)/dt = A \cdot \exp(-k \cdot t)$$

La velocidad de zinc adsorbido a un pH 6, 8 y 10 quedara determinada cuando tiende a cero por lo que para calcular la velocidad inicial de zinc adsorbido quedara establecida como:

$$df(t)/dt = V_0 = -A.K$$

Tabla 10

Velocidad de adsorción de diferente pH 6, 8 y 10

pH	Dosis de biomasa (g)	A	K	V ₀
6	0.5	237.98	0.11	26.18
8	0.5	238.5	0.7452	177.73
10	0.5	238.5	0.859	204.87

Elaboración propia

Interpretación:

En la tabla 10, se aprecia que la velocidad inicial de adsorción se incrementa a medida que incrementa el pH, los resultados concuerdan con lo observado en la figura 11.

3.2.6. Modelo de Langmuir

Tabla 11

Modelo de Langmuir

Metal	Modelo de Langmuir	R ²	Constantes	
			Q max (mg/g)	b (L/g)
Zn	Ce/qe = 0.0107 Ce - 0,0031	0.9999	93.4579	0.0000332

Elaboración propia

Interpretación:

En la tabla 11, el modelo de Langmuir el cual debido a la naturaleza de los datos mostró el mejor ajuste (alto coeficiente de determinación de R²) en el caso del Zn. Ver Anexo 5.

3.2.7. ANOVA

Tabla 12

Análisis de Varianza para adsorción – Suma de cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón - F	Valor - P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: pH	6998,95	2	3499,47	5942502,58	0,0000
B: tiempo	249,57	5	49,914	84759,68	0,0000
INTERACCIONES					
AB	108,112	10	10,8112	18358,66	0,0000
RESIDUOS	0,0212	36	0,000588889		
TOTAL (CORREGIDO)	7356,65	53			

Elaboración propia

Interpretación:

La tabla 12, prueba estadística de análisis de varianza (anova) reporta que los valores P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores, por ser menores que 0.05 y además tener un 95% de significancia en la adsorción de zinc dentro de los factores tanto como pH y tiempo. Ver Anexo 7.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

1.1 Discusión

En las tablas 7, 8 y 9, se presentan los resultados del análisis de Zinc en diferentes pH (6,8 y 10), llegando a la capacidad máxima de adsorción de 93,70 mg/g, 117,89 mg/g y 119,20 mg/g respectivamente, resultados opuestos fueron reportados por investigaciones, según Kumar et al., (2006) en pH 6 la capacidad máxima de adsorción es 43,5 mg/g, luego disminuye la adsorción con el aumento del pH hasta llegar a 10. Esto se debe a que el hidróxido de zinc insoluble empieza a precipitar la solución, por lo que la tasa de adsorción disminuye. Además para Troya y Pérez, (2017) nombran que el hidróxido de zinc se forma con la disolución Hidróxido de sodio en un medio ácido, hasta que el pH aumente su basicidad del medio.

En el modelamiento cinético de pseudo segundo orden en la adsorción de zinc, se muestra en la figura 11, los diferentes pH 6,8 y 10, el mejor pH es 10 en la adsorción de zinc y tener un mejor ajuste a dicho modelo, además también se observa que en tabla 10, el comportamiento de adsorción de zinc, en los primeros 4 minutos es muy alta y, posteriormente, la reacción procede a una velocidad más lenta hasta llegar al punto de equilibrio. En similares tendencias fueron observadas en las investigaciones de Paduraru et al., (2015); Kumer et al., (2006) quienes consideran dos etapas distintas de adsorción, una fase relativamente rápida en los primeros 5 minutos, seguida por una más lenta hasta llegar al estado de equilibrio. Además explica el proceso con el número de sitio activo en un sistema es fijo y cada sitio activo puede ser adsorber sólo un ion en una monocapa. Así mismo el coeficiente de correlación de la cinética pseudo segunda orden es 0,9994 y 0,993 respectivamente para ambas investigaciones, similar coeficiente de correlación se obtuvo en esta investigación por lo cual es 0,999. Así se confirma nuestros resultados en base a Giles y Smith, (1974) afirma que la monocapa es una película monomolecular de la adsorción de un sistema sólido-líquido es un proceso común (ya que demasiados contaminantes se hallan en la solución). Esto se debe a que el solvente permite intervenir en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) en relación con el o los solutos por habitar los centros activos del adsorbente.

En las isotermas de Freundlich y Langmuir, en el tabla 11, la que mejor isoterma que se adapta a la naturaleza de los datos es Langmuir, por tener un alto coeficiente de determinación de $R^2 = 0.9999$ cercano a 1, además la capacidad de adsorción del soluto máximo es de 93,4579 mg/g, según el modelo isotérmico que se tiene, según Paduraru et al., (2015); King et al., (2008), nombran en sus investigaciones que los valores del coeficiente de correlación (R) debe de ser un cerca de 1; por lo cual indicaron que el modelo de Langmuir describió mejor la adsorción de Zn, en sus procesos de comparación con el modelo de Freundlich. Asimismo Farooq et al., (2010), menciona la buena correlación de los datos experimentales con el modelo de Langmuir indica que la mayoría de los iones Zn se absorben en la monocapa y que la adsorción desempeña un papel importante en el mecanismo de biosorción. Así se confirma los resultados

en base a Langmuir, (1918) quien menciona que la adsorción química es precisa y forma monocapas e involucra fuerzas mucho más fuertes que la absorción física. Además todos los sitios de adsorción son equivalente y la adsorción en sitios activos es independiente por lo cual se forma la monocapa.

Un punto muy importante para el análisis estadístico de los resultados consiste en comprobar que los datos conserven una distribución normal; se observa que en la tabla 12, la prueba estadística de análisis de varianza (anova) reporta que los valores P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Con un nivel de confianza de 95% entre ambos factores como el pH (6, 8 y 10) y el tiempo (4, 8, 12, 16, 20 y 24) debido que $P < 0,05$ esto refleja la adsorción de zinc, afirmando la hipótesis. Por otro lado indican King et al., (2008) en su investigación menciona que la absorción de zinc depende de aumento de pH, aumentando de un pH 2 hasta 6, y además que en el tiempo de 10 minutos llega al punto el equilibrio. Por lo cual existe la relación de interacción entre el pH y el tiempo.

En la tabla 9, a un pH 10 se tiene el mejor resultado en adsorción de zinc llegando a una concentración final de 0,009 mg/L en un porcentaje de 99,96% y una capacidad máxima de 119,20 mg/g. Así mismo se confirma el cumplimiento de la normativa vigente según MINAM, (2017) menciona el ECA para aguas es de 0,12 mg/L, para la conservación del medio acuoso, resaltando el método de adsorción con cáscaras de granadilla (*Passiflora ligularis L.*) como un procesos eficiente y rentable para futuras investigaciones contribuyendo a reducir los contaminantes del ambiente.

1.2 Conclusiones

- En la investigación se concluyó que el tiempo y el pH en el tratamiento de cáscara de granadilla influye en el proceso de biosorción de aguas contaminadas disminuyendo la concentración de zinc.
- Se determinó que la alcalinidad de la solución esta en pH 10, por lo cual relación óptima entre el pH y el tiempo es pH 10 y a un tiempo de 24 minutos, con una capacidad máxima de adsorción de 119,20 mg/g de zinc.
- Asimismo se comprobó que la capacidad de adsorción en los diferentes pH de 6, 8 y 10; fueron de 93,70 mg/g, 117,89 mg/g y 119,20 mg/g respectivamente, en condiciones, dosis de biomasa de 0.5 gramos, 200 rpm, 0,25 L de solución, diámetro de la partícula de 1 mm y a temperatura de 26 °C.
- La isoterma de Langmuir es la más adecuada para el proceso de adsorción de zinc con una adsorción máxima de 93,45 mg/g y un coeficiente de correlación de 0,999 cercano a 1. Además la cinética de adsorción fue pseudo segundo orden por apreciarse que la velocidad inicial de adsorción se incrementa a medida que incremento el pH y tener un coeficiente de correlación de 0,999 cercano a 1.

- Las actividades económicas generan impactos ambientales negativos por los drenajes ácidos que discurren a cuerpos de agua tal es el caso del río Grande que en los últimos años ha sido afectado por actividades de la minería informal que se desarrolla en Quiruvilca.

Recomendaciones

- Evaluar los efectos de aquellas variables en los demás parámetros, tanto como temperatura de reacción, las revoluciones del agitador magnético, el tiempo de contacto y la dosis del biosorbante.
- Continuar con el trabajo para encontrar las condiciones óptimas de trabajo para resolver problemas ambientales futuros referentes al tema de metales pesados.

REFERENCIAS

- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243–2257.
- Allen, S. J., & Brown, P. A. (1995). Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption onto lignite. *Journal chemical technology and biotechnology*, 62, 17-24.
- Autoridad Nacional del Agua. (31 de junio del 2008). Estandares Nacionales de Calidad Ambiental para el Agua (D.S.N° 002-2008). Recuperado de <http://www.ana.gob.pe/normatividad/rj-no-010-2016-ana-0>
- Andrade, E. M., & Ponce, W. D. (2016). *Determinación de los niveles de metales pesados en la microcuenca del río Carrizal del Cantón Bolívar, provincia de Manabí*. (Tesis de pregrado). Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López, Ecuador.
- Arshad, M., Zafar, M.N., Younis, S., & Nadeem, R. (2008). The use of Neem biomass for the biosorption of zinc from aqueous solutions. *Journal Of Hazardous Materials*, 157, 534-540.
- Axtell, N. R., Sternberg, S.P.K., & Claussen, K. (2003). Lead and nickel removal using *microspora* and *lemna minor*. *Bioresource Technology*, 89, 41–48.
- Bhowmik, D., Chiranjib., & Kumar, K.P., (2010). A potential medicinal importance of zinc in human health and chronic disease. *Int. J. Pharm. Biomed. Sci.* 1, 5–11.
- Branco, S.M. (Ed.). (1984). *Limnología Sanitaria, Estudio de la polución de aguas continentales*. Sao Paulo, Brasil: Editorial OEA.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review, *Journal Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- Castro, C. (1998). *Estudios de remoción de Cadmio y Plomo de aguas residuales industriales por adsorción empleando arcilla* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.
- Chacin, J., Marin, M., & D'Addosio, R. (2010). Evaluación del contenido de pectina en diferentes genotipos de guayaba de la zona sur del lago de Maracaibo. *Multiciencias*, 10, 7-12.
- Chang, A.C., Hinesly, T.D., & Bates T. E. (1987). Effects of long-term sludge application on accumulation of trace elements by crops. *Lewis Publishers Inc.*, 53-66.
- Silva, N.C., Benites, E.A., & Morales, J.C. (2008). *Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana*. *Ingeniería Industrial*, 26, 175 – 199.
- Chen, J. P., & Lin, M. (2001). Equilibrium and kinetic of metal ion adsorption onto a commercial h-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *El Servier*, 35, 2385-2394.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., & McKay, G. (2000). Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 963-970.

- Cole, R.H., Frederick, R.E., Healy, R.P., & Rolan, R.G. (1984). Preliminary conclusions of the Priority Pollution Monitoring Project of the National Urban Runoff Program. *Federation of Water Pollution Control*, 56, 898 – 908.
- Cooney, D.O., (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. Washington, D.C, USA: Lewis Publishers.
- Corapcioglu, M. O., & Huang, C. P. (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Res*, 9, 1031-1044.
- Devia, J.E. (2003). Proceso para producir pectina cítrica. *Universidad EAFIT*, 39, 21 - 29.
- Dhankhar, R., & Hooda, A. (2011). Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental technology*, 32, 467-497.
- Driss, S.B. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna biosorción de iones metálicos* (Tesis doctoral). Universidad de Granada, España.
- EPA. (1980). *Exposure and risk assessment for zinc*. Washington, D.C, U.S: Environmental Protection Agency.
- Farooq, U., Kozinski, J., Khan, M., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Ju, Y.H., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismandji, S., (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 616–645.
- Fomina, M., & Gadd, G.M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Fosmire, G.J., (1990). Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 51, 225–227.
- Gadd, G.M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal Environmental Chemical Engineering*, 84, 13–28.
- Gamboa, B. (2009). *Aprovechamiento de los residuos obtenidos del proceso de despulpado del mango (Mangifera Indica L.) de las variedades Smith, Tommy Atkins, Haden y Bocado como materias primas para la obtención de pectinas* (Tesis de posgrado). Universidad del Oriente Núcleo de Anzoátegui, Venezuela.
- Giles, C.H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- Gutiérrez, V.G. (1984). *Manual práctico de botánica taxonómica*. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Ho, Y.S. & McKay, G. (1999). Pseudosecond order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

- Huaman, J. (2010). *Evaluación de ampliación de explotación zona norte Quiruvilca*. (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.
- Iqbal, M. & Edyvean, R. G. J., (2004). Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Mineral engineering*, 17, 217–223.
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona, España: Universidad de Barcelona.
- King, P., Rakesh, N., Lahari, S., Kumar, Y., & Prasad, V. (2008). Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 181-187.
- Kumar, Y., King, P., & Prasad, V.S.K.R, (2006). Zinc biosorption on *Tectona grandis* L.f. leaves biomass: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 124, 63-70.
- Kuramoto, J. (2001). *La minería artesanal e informal en el Perú*. Lima: Mining, Minerals and Sustainable Development.
- I. Langmuir, (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal am Chemical Societ*, 40, 1361–1403.
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Soiedad Química Perú*, 3-19.
- Leal F. (1990). *Fruits of Tropical and Subtropical Origin: Composition, Properties, Uses*. Florida, USA: Florida Science Source.
- Lee, M. Y., Hong K. J., Kajiuchi T. & Yang J.W. (2004). Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles, *Journal of Chemical technology and biotechnology*, 79,1388-1394.
- Ministerio del ambiente. (15 de octubre del 2005). Ley N° 28611 (2005). Recuperado de <http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/06/ley-general-del-ambiente.pdf>
- Liang, S., Guo, X. & Tian, Q. (2011). Adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination*, 275, 212-216.
- Malamis, S. & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms, *Journal of hazardous materials*. 252, 428–461.
- Maldonado, Y., Salazar, M., Millones, E., Torres, E., & Vásquez R. (2010), Extracción de pectina mediante el método de hidrólisis ácida en frutos de maushan (*Vasconcellea weberbaueri* (Harms) V.M. Badillo) provenientes del distrito de San Miguel de Soloco, región Amazonas. *Aporte Santiaguino*, 3, 177-184.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2006). Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of te factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 135, 328-336.
- Minear, R.A., Ball R.O. & Church, R.L. (1981). Data base for influent heavy metals in publicly owned treatment works.

- Ministerio del Ambiente. (7 de junio del 2017). Estandares de calidad Ambiental (D.S.N° 004- 2017). Recuperado de <http://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-estandares-calidad-ambiental-eca-agua-establecen-disposiciones>
- Mishra, V., Balomajumder, C., & Agarwal, V. (2010). Biosorption of Zn (II) onto the Surface of Non-living Biomasses: A Comparative Study of Adsorbent Particle Size and Removal Capacity of Three Different Biomasses. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211, 489-500.
- NAS. (1977). *Drinking water and health--inorganic solutes*. Washington (DC), USA: National Academy of Sciences.
- Nasruddin, A. (2002). *Biosorption of ions zinc from it aqueous solution using tempe* (Tesis de posgrado). Universidad de Malasia, Malasia.
- Negi, A.S., & Anand, S.C. (2004). *A Textbook of Physical Chemistry*. India: New Age Intenational.
- Ngabura, M., Hussain, S., Ghani, W., Jami, M. & Tan, Y. (2018). Utilization of renewable durian peels for biosorption of zinc from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2528-2539.
- Njoku, V. (2014). Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn (II) from aqueous phase. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 2, 881-887.
- Nriagu, J.O., & Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333,134-139.
- Okeola, F.O., & Odeunmi, E.O. (2010) Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Agrowastes. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4, 281-288.
- Paduraru, C., Tofan, L., Teodosiu, C., Bunia, I., Tudorachi, N., & Toma, O. (2015). Biosorption of zinc (II) on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations. *Process Safety And Environmental Protection*, 94, 18-28.
- Paredes, D. A. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromático mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña* (Tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima.
- Peña Fernández, A. (2011). *Presencia y distribución medioambiental de metales pesados y metaloides en Alcalá de Henares, Madrid. Evaluación del riesgo para la población biomonitorización de la población escolar* (Tesis de doctorado). Universidad de Alcalá, España.
- Puranik, P.R. & Paknikar, K.M. (1997). Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovercillium cinnamoneum* waste biomass, *Journal of Biotechnology*, 55,113–124.
- Plan Nacional de Acción Ambiental (2011). Recuperado de <http://www.minam.gob.pe/disposiciones/decreto-supremo-n-014-2011-minam/>
- Ríos, E. (2014). *Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banana maduro en polvo* (Tesis de pregrado). Universidad Técnica de Machala, Ecuador.

- Rivera, B., Miranda, D., Ávila, L.A. y Nieto, A.M. (2002). *Manejo integral del cultivo de la granadilla (Passiflora ligularis Juss.)*, Colombia: Editorial Litoas. Manizales.
- Rocha, C., Zaia, D., Alfaya, R., & Alfaya, A. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal Of Hazardous Materials*, 166, 383-388.
- Roney, N. (2005). *Toxicological profile for zinc*. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia.
- Saavedra, L. (2015). *Uso integral del maracuyá (passiflora edulis flavicarpa) en la extracción de pectina y formulación de mermeladas* (Tesis de pregrado). Universidad Central del Ecuador, Ecuador.
- Sanchis, M. I. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso* (Tesis de Doctorado). Universidad de Valencia. España.
- Sampieri, R. H. (2014). *Metodología de la investigación*. Mexico. Mc GRAW – HILL.
- Sandoval, G., Santacruz, R., & Vera, A. (1985). La granadilla {Passiflora Ligularis .Juss}. *Frutas Tropicales- Boletín Informativo*, 6,49-75.
- Sellaoui, L., Depci, T., Kul, A.R., Knani, S. & Lamine, A.B., (2016) A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 220–230.
- Treybal, R. (1986). Operaciones de Transferencia de masa, México, *Mc Graw Hill*, 2 ediciones
- Troya, M., & Pérez, M. (2017). Propuestas para la utilización experimental del óxido e hidróxido de zinc en las enseñanzas medias. *Química Práctica Para Secundaria Y Bachillerato, Bórax N° 2*, 2529 - 9581.
- Varsha Thomas, Murali Mohan Yallapu, B. Sreedhar and S. K. Bajpai.(2009). Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application. *Journal of Biomaterials Science*, 20, 2129–2144.
- Villamizar, F., (1992). *La granadilla, su caracterización física y comportamiento poscosecha, ingeniería e Investigación*, Universidad Nacional Bogotá, 813,14-23.
- Volesky, (2003). Sorption of cadmium and lead from aqueous by spent grain. *Process Biochemistry*, 36, 59-64.
- Zinsa (2016). *Minería*. Recuperado de <https://www.zinsa.net/es/aplicaciones/mineria>

ANEXO 01

Ficha de Monitoreo de agua

Tabla 13

Ficha de Identificación de punto de monitoreo de agua

FICHA DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTO DE MONITOREO			
Nombre del cuerpo de Agua	RÍO GRANDE		
Clasificación	AGUA SUPERFICIAL		
Descripción (origen/ubicación)	LAGO GRANDE – QUIRUVILCA		
Finalidad del monitoreo	TESIS		
Ubicación	Distrito	QUIRUVILCA	
	Provincia	SANTIAGO DE CHUCO	
	Departamento	LA LIBERTAD	
Coordandas (WGS84)	Norte/Latitud	0795052	
	Este/Longitud	9114281	
	Zona (17,18 o 19 UTM)	17 S	
	Altitud (m.s.n.m.)	3835	
Elaborado	Br. GERARDO SALAS HORNA	Fecha	09/09/18

Elaboración propia

Tabla 14

Ficha de Identificación de punto en blanco

FICHA DE IDENTIFICACIÓN DE PUNTO DE MONITOREO			
Nombre del cuerpo de Agua	LAGUNA GRANDE		
Clasificación	AGUA SUPERFICIAL		
Descripción (origen/ubicación)	LAGO GRANDE – QUIRUVILCA		
Finalidad del monitoreo	TESIS		
Ubicación	Distrito	QUIRUVILCA	
	Provincia	SANTIAGO DE CHUCO	
	Departamento	LA LIBERTAD	
Coordandas (WGS84)	Norte/Latitud	796624,9	
	Este/Longitud	9119670,78	
	Zona (17,18 o 19 UTM)	17 S	
	Altitud (m.s.n.m.)	3850	
Elaborado	Br. GERARDO SALAS HORNA	Fecha	09/09/18

Elaboración propia

ANEXO 02

Puntos de ubicación en el río Grande

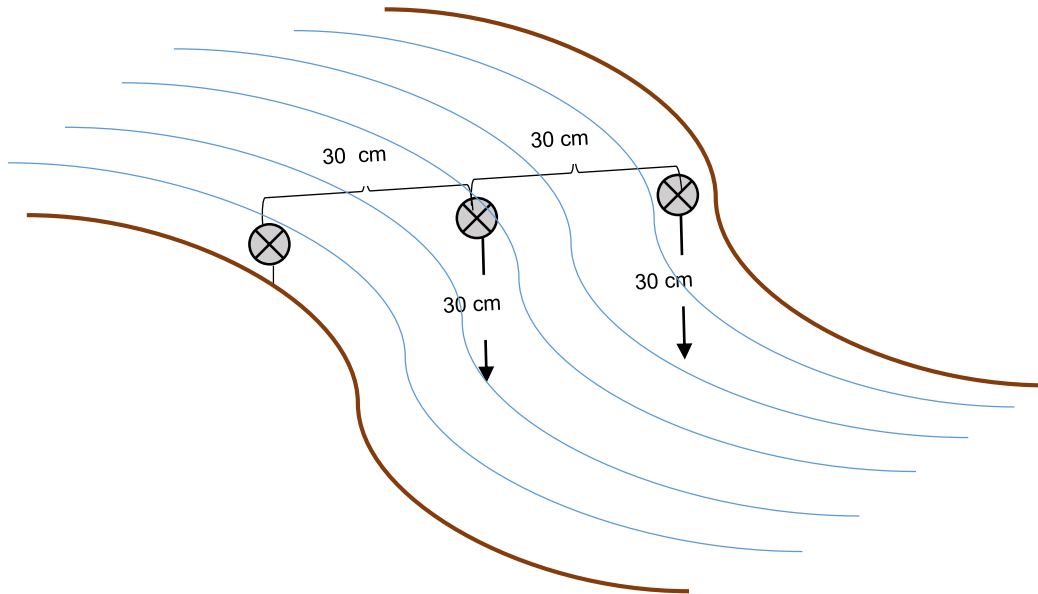


Figura 13. Puntos de ubicación en el río Grande

Elaboración propia

ANEXO 03

Ficha de etiqueta de muestra de agua

Tabla 15

Ficha de etiqueta para muestra de agua

ETIQUETA PARA MUESTRA DE AGUA				
Nombre laboratorio	ANALISIS INSTRUMENTAL			
Código punto de monitoreo	RÍO GRANDE			
Tipo de cuerpo de agua	AGUA DE RÍO			
Fecha de muestreo	09/09/2018	Hora	12:30 p.m	
Muestreado por	Br. Gerardo Salas Horna			
Parámetro requerido	FISICO – QUIMICOS / ORGANICOS			
Preservante	X	NO	Reactivo	HNO ₃

Elaboración propia

Tabla 16

Ficha de etiqueta para muestra en blanco

ETIQUETA PARA MUESTRA DE AGUA				
Nombre laboratorio	ANALISIS INSTRUMENTAL			
Código punto de monitoreo	LAG. GRANDE			
Tipo de cuerpo de agua	LAGUNA GRANDE			
Fecha de muestreo	09/09/2018	Hora	12:30 p.m	
Muestreado por	Br. Gerardo Salas Horna			
Parámetro requerido	FISICO – QUIMICOS / ORGANICOS			
Preservante	X	NO	Reactivo	HNO ₃

Elaboración propia

ANEXO 04

Cálculos de porcentaje de adsorción a diferentes pH

Ecuaciones de Adsorción a pH 6

Ecuación de porcentaje de la capacidad de Adsorción

$$\% Zn = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

$$\% Zn = \frac{(238,48 - 79,45)}{238,48} \times 100$$

$$\% Zn = 66,68 \%$$

Ecuación de la capacidad de Adsorción

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{W} \times V$$

$$q_e = \frac{(238,48 - 79,45)}{0,5} \times 0,25$$

$$q_e = 79,52 \text{ mg/g}$$

Ecuaciones de Adsorción a pH 8

Ecuación de porcentaje de la capacidad de Adsorción

$$\% n = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

$$\% Zn = \frac{(238,48 - 11,07)}{238,48} \times 100$$

$$\% de Zn = 95,36 \%$$

Ecuación de la capacidad de Adsorción

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{W} \times V$$

$$q_e = \frac{(238,48 - 11,07)}{0,5} \times 0,25$$

$$q_e = 113,70 \text{ mg/g}$$

Ecuaciones de Adsorción a pH 10

Ecuación de porcentaje de la capacidad de Adsorción

$$\% Zn = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

$$\% Zn = \frac{(238,48 - 7,33)}{238,48} \times 100$$

$$\% Zn = 96,93 \%$$

Ecuación de la capacidad de Adsorción

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{W} \times V$$

$$q_e = \frac{(238,48 - 7,33)}{0,5} \times 0,25$$

$$q_e = 115,57 \text{ mg/g}$$

ANEXO 05

Cálculos de ecuaciones cinéticas de pseudo primer y segundo orden

Tabla 17

Cálculos de ecuaciones cinéticas de pseudo primer y segundo orden

tiempo	pseudo primer orden			pseudo segundo orden			pseudo primer orden			pseudo segundo orden					
	pH 6	pH 8	pH 10	pH 6	pH 8	pH 10	pH 6	pH 8	pH 10	pH 6	pH 8	pH 10	pH 6	pH 8	pH 10
po	q(mg/g)	q(mg/g)	q(mg/g)	ln(qe-q)	ln(qe-q)	ln(qe-q)	t/q	t/q	t/q	qt	qt	qt	qt	qt	qt
0										0	0	0	0	0	0
4	79.52	113.7	115.57	2.65183252	1.43270073	1.28923265	0.05030181	0.0351803	0.03461106	40.3487083	31.4930835	46.8436835	71.8066617	107.842525	112.772779
8	83.82	114.2	116.53	2.29051251	1.30562646	0.98207847	0.09544262	0.07005254	0.06865185	63.3226219	54.5731184	75.2785525	81.3052977	112.642653	115.897351
12	87.97	115.26	117.32	1.74571553	0.96698385	0.63127178	0.13641014	0.10411244	0.10228435	76.4036034	71.4875627	92.5389752	85.0557074	114.339084	116.97771
16	90.23	116.34	118.08	1.24415459	0.43825493	0.11332869	0.17732461	0.13752794	0.13550136	83.8517065	83.8834897	103.016329	87.0637231	115.206607	117.525478
20	92.35	116.98	119.11	0.30010459	-	-	0.21656741	0.1709694	0.16791201	88.0925381	92.9679741	109.376252	88.314696	115.733468	117.856608
24	93.7	117.89	119.2	#iNUM!	#iNUM!	#iNUM!	0.25613661	0.20357961	0.20134228	90.5072003	99.6256333	113.236827	89.1688428	116.087394	118.0784

Elaboración propia

Tabla 18

Constante de pseudo primer orden

k6	0.1408
k8	0.0777
k10	0.1248

$$\text{Log}\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.303} t$$

q_e y q_t = capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo (mg/g)

K_1 = constante cinética de primer orden (min⁻¹)

Tabla 19

Constante de pseudo segundo orden

k 6	0.0088
k 8	0.0228
k 10	0.0368

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

$h = k_2 \cdot q_e^2$ es la velocidad de la adsorción inicial: mg/g.min

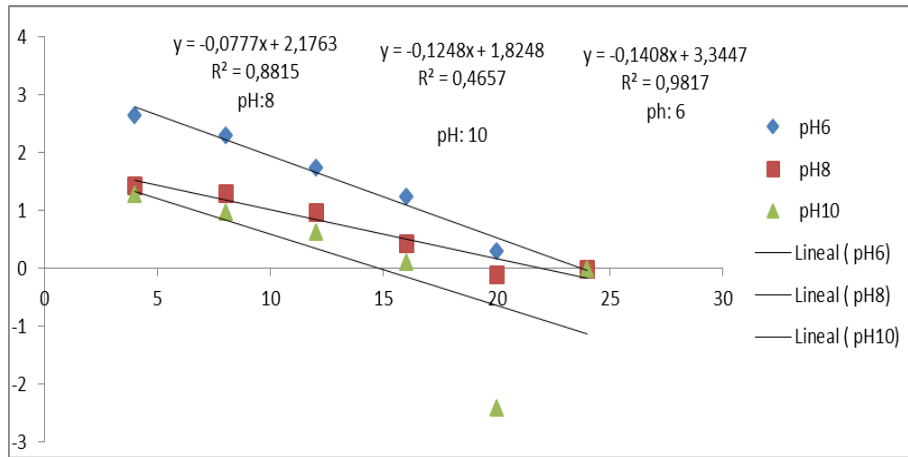


Figura 14. Ecuación lineal de pseudo primer orden

Elaboración propia

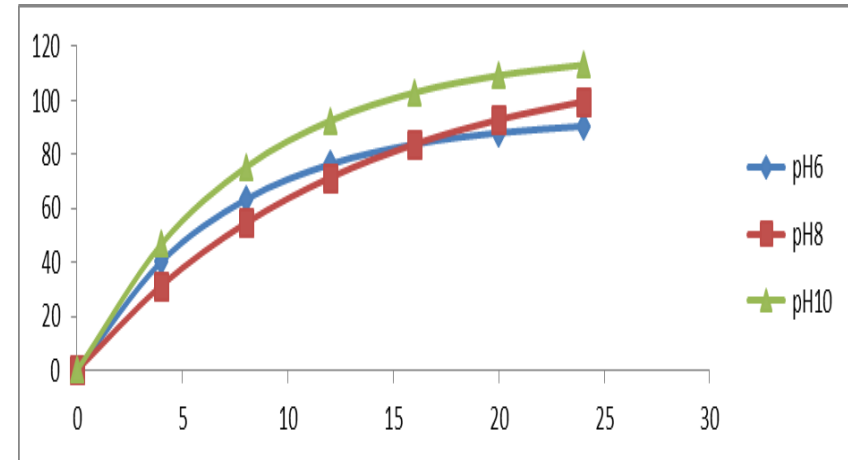


Figura 15. Ecuación exponencial de pseudo primer orden

Elaboración propia

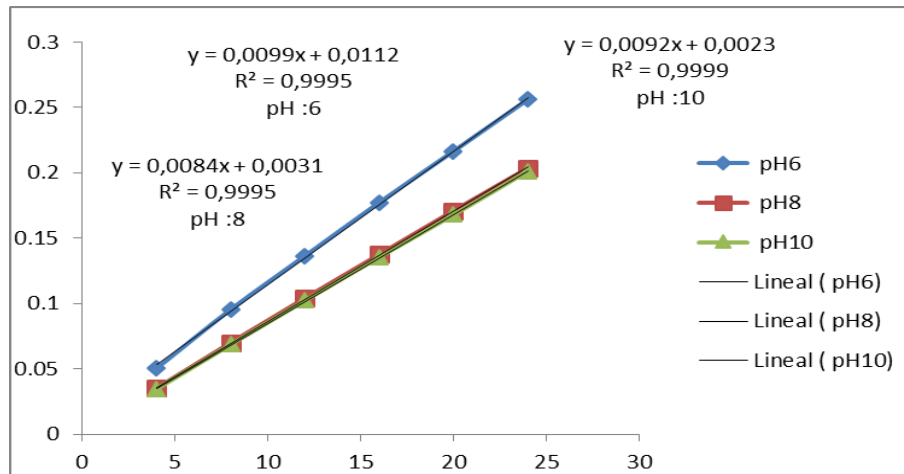


Figura 16. Ecuación lineal de pseudo segundo orden

Elaboración propia

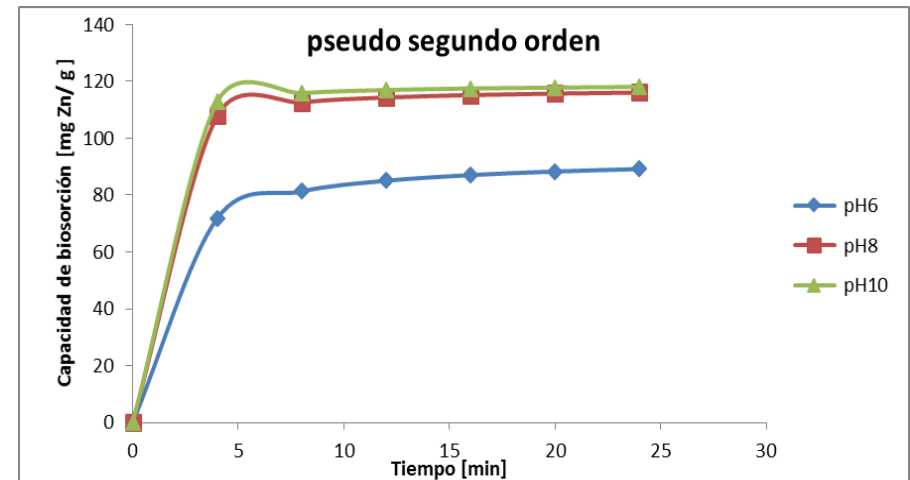


Figura 17. Ecuación exponencial de pseudo segundo orden

Elaboración propia

ANEXO 06

Calculo de ecuaciones de Isotermas de Freundlich y Langmuir

Tabla 20

Cálculos de ecuaciones de Isotermas de Freundlich y Langmuir

pH	ce ppm	qe mg/g	Langumir		Freundlich	
			Ce/qe	In ce	In qe	
6	51.07	93.7	0.54504	3.93319724	4.54009819	
8	2.69	117.89	0.02282	0.98954119	4.76975199	
7	0.09	119.2	0.00076	-2.40794561	4.78080275	

Elaboración propia

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

$$\text{Log}(q_e) = \log(k_f) + 1/n \log(C_e)$$

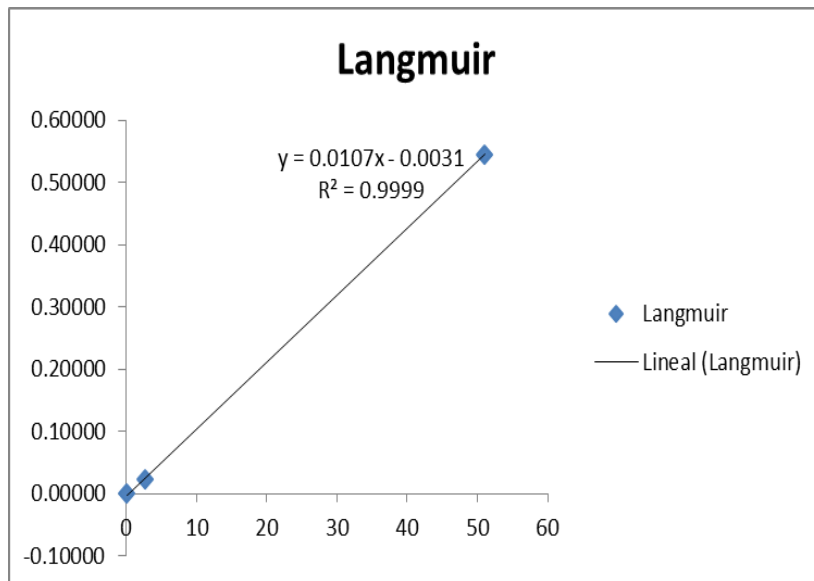


Figura 18. Ecuación lineal de Langmuir

Elaboración propia

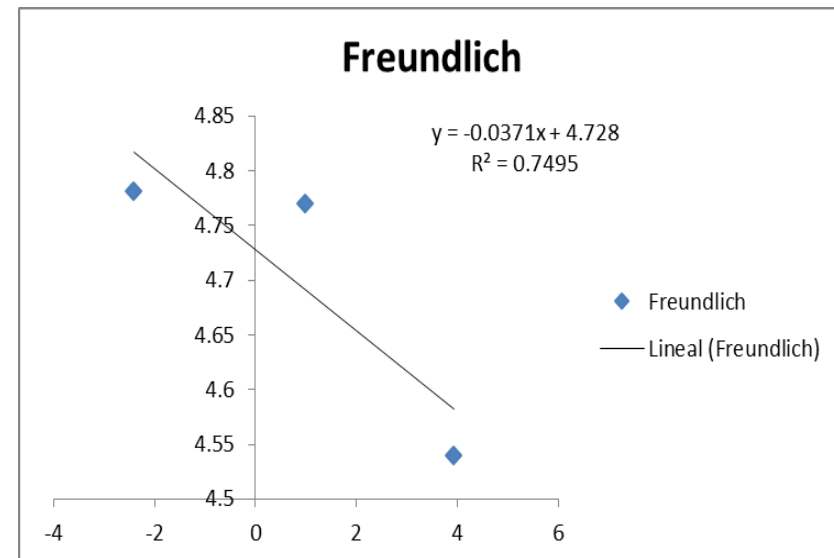


Figura 19. Ecuación lineal de Freundlich

Elaboración propia

ANEXO 07

Distribución de valores del método ANOVA

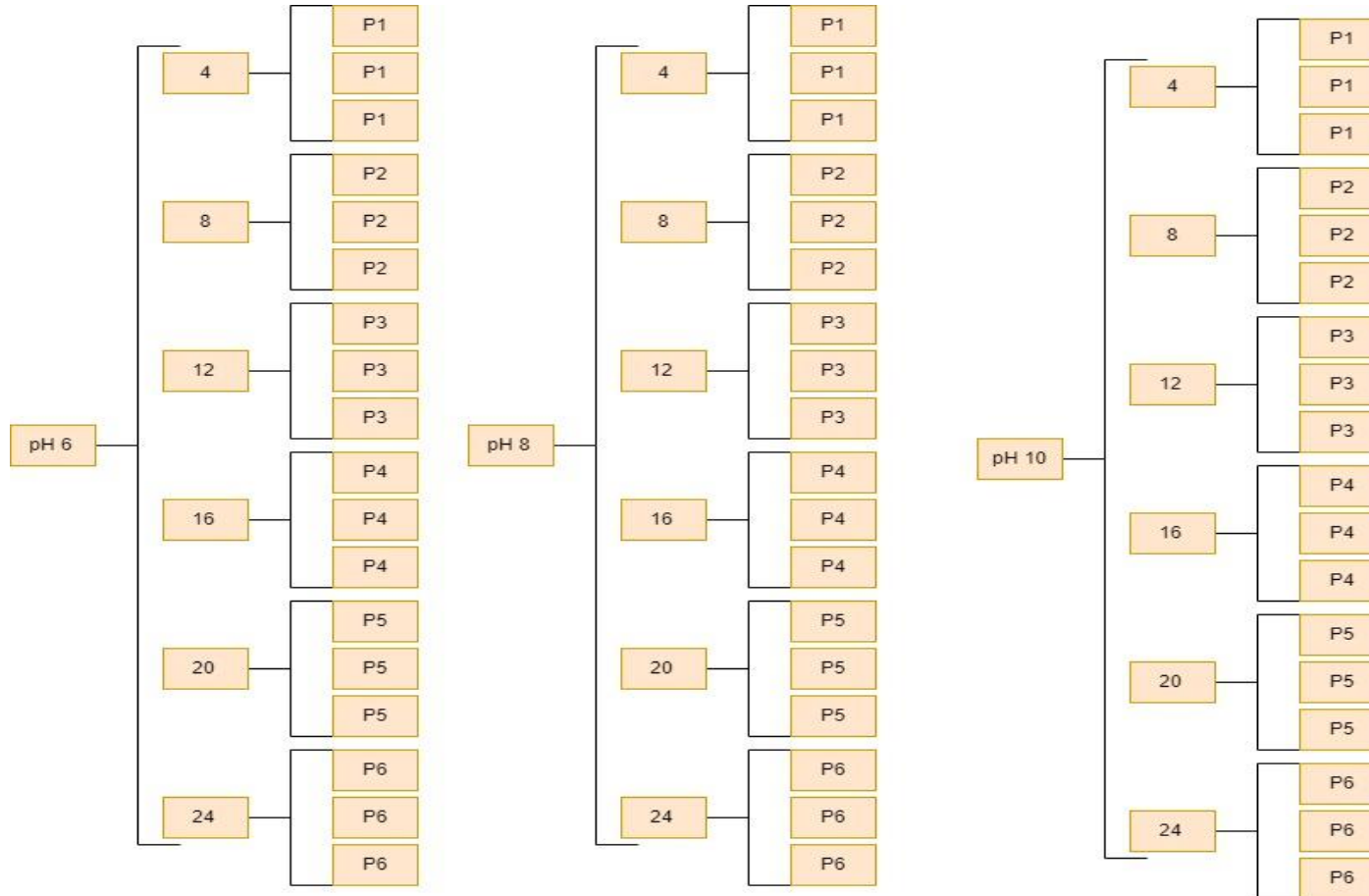


Figura 20. Distribución de valores del método anova

Elaboración propia

ANEXO 08

Punto de muestreo de agua

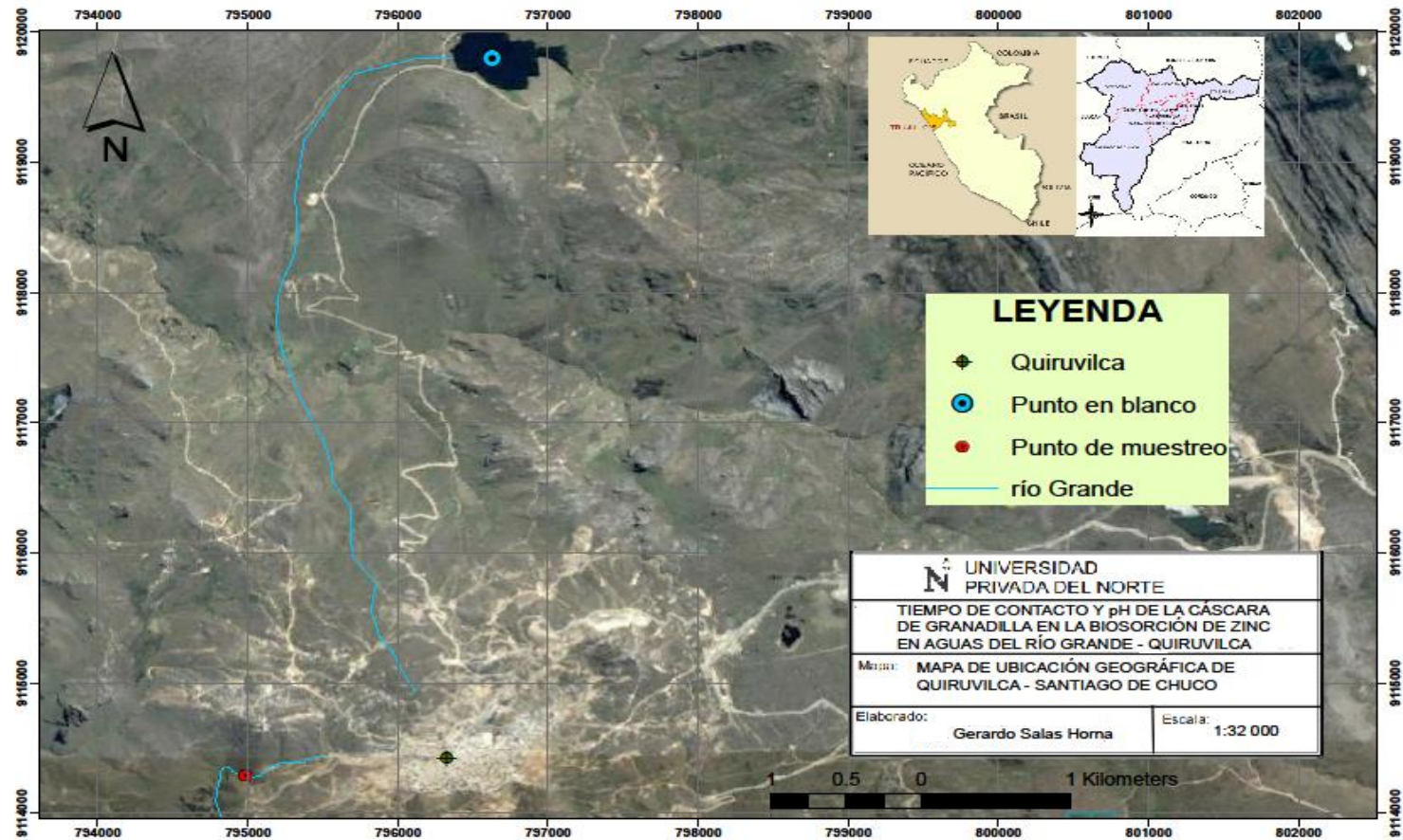


Figura 21. Mapa de ubicación de punto de monitoreo

Elaboración propia

ANEXO 09

Muestreo de agua de río



Figura 22. Muestreo de agua del río grande – Quiruvilca

Elaboración propia

ANEXO 10

Indicadores de pH de punto en blanco y monitoreo



ANEXO 11

Medición de agua con el multipárametro



ANEXO 12

Proceso de adsorción de zinc en aguas de río



ANEXO 13

Proceso de análisis en el espectrofotómetro de adsorción atómica tipo llama



ANEXO 14

Resultados de los Análisis de diferentes pH

Tubo	Muestra Etiquetas	Zn 213.9 mg/L	Tubo	Muestra Etiquetas	Zn 213.9 mg/L
1	Sample 001	0.9539	11	Sample 011	0.3480
2	Sample 002	0.4764	12	Sample 012	0.3482
3	Sample 003	0.4769	13	Sample 013	0.3231
4	Sample 004	0.4768	14	Sample 014	0.3220
5	Sample 005	0.4251	15	Sample 015	0.3231
6	Sample 006	0.4250	16	Sample 016	0.3064
7	Sample 007	0.4249	17	Sample 017	0.3065
8	Sample 008	0.3754	18	Sample 018	0.3064
9	Sample 009	0.3752	19	Sample 019	0.3064
10	Sample 010	0.3480	20	Sample 020	0.3031
11	Sample 011	0.3480	21	Sample 021	0.3039
12	Sample 012	0.3482	22	Sample 022	0.3032
17:	Sample 017				
1	Sample 001	0.9539	12	Sample 012	0.0230
2	Sample 002	0.0445	13	Sample 013	0.0231
3	Sample 003	0.0442	14	Sample 014	0.0180
4	Sample 004	0.0441	15	Sample 015	0.0180
5	Sample 005	0.0402	16	Sample 016	0.0182
6	Sample 006	0.0401	17	Sample 017	0.0108
7	Sample 007	0.0405	18	Sample 018	0.0108
8	Sample 008	0.0317	19	Sample 019	0.0107
9	Sample 009	0.0315	20	Sample 020	0.0019
10	Sample 010	0.0323	21	Sample 021	0.0014
11	Sample 011	0.0235	22	Sample 022	0.0022
12	Sample 012	0.0230	23	Sample 023	

ANEXO 15

Estándares de calidad ambiental del agua

Categoría 4: Conservación del ambiente acuático

Parámetros	Unidad de medida	E1: Lagunas y lagos	E2: Ríos		E3: Ecosistemas costeros y marinos	
			Costa y sierra	Selva	Estuarios	Marinos
FÍSICOS - QUÍMICOS						
Aceites y Grasas (MEH)	mg/L	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Cianuro libre	mg/L	0,0052	0,0052	0,0052	0,001	0,001
Color (b)	Color verdadero Escala Pt/Co	20 (a)	20 (a)	20 (a)	**	**
Clorofila A	mg/L	0,008	**	**	**	**
Conductividad	(μ S/cm)	1000	1000	1000	**	**
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L	5	10	10	15	10
Fenoles	mg/L	2,56	2,56	2,56	5,8	5,8
Fósforo total	mg/L	0,035	0,05	0,05	0,124	0,062
Nitratos (NO ₃)	mg/L	13	13	13	200	200
Amoniaco Total (NH ₃)	mg/L	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)
Nitrógeno Total	mg/L	0,315	**	**	**	**
Oxígeno Disuelto (valor mínimo)	mg/L	≥ 5	≥ 5	≥ 5	≥ 4	≥ 4
Potencial de Hidrógeno (pH)	Unidad de pH	6,5 a 9,0	6,5 a 9,0	6,5 a 9,0	6,8 a 8,5	6,8 a 8,5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	≤ 25	≤ 100	≤ 400	≤ 100	≤ 30
Sulfuros	mg/L	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Temperatura	°C	$\Delta 3$	$\Delta 3$	$\Delta 3$	$\Delta 2$	$\Delta 2$
INORGÁNICOS						
Antimonio	mg/L	0,64	0,64	0,64	**	**
Arsénico	mg/L	0,15	0,15	0,15	0,036	0,036
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	1	**
Cadmio Disuelto	mg/L	0,0025	0,0025	0,0025	0,0088	0,0088
Cobre	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05
Cromo VI	mg/L	0,011	0,011	0,011	0,05	0,05
Mercurio	mg/L	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Níquel	mg/L	0,052	0,052	0,052	0,0082	0,0082
Plomo	mg/L	0,0025	0,0025	0,0025	0,0081	0,0081
Selenio	mg/L	0,005	0,005	0,005	0,071	0,071
Talio	mg/L	0,0008	0,0008	0,0008	**	**
Zinc	mg/L	0,12	0,12	0,12	0,081	0,081

ANEXO 16

Constancia de equipos utilizados en Laboratorio

Relación De Equipos Calibrados

Para garantizar y asegurar la confiabilidad de los resultados se adjunta la relación de equipos calibrados según su código de calibración.

Nombre del Equipo	Marca	Fecha de Calibración	Código de Calibración
Agitador Magnético	VWR	14/04/2018	ER18-0025
Medidor Multiparametro	HACH	12/07/2019	CE18-0063
Balanza Electrónica	OHAUS	05/07/2018	MT-LM-320-2018
Espectrofotómetro de Absorción Atómica Tipo Llama	AGILENT TECHNOLOGIES	27/04/2018	026346IN
Bomba de Vacío	GAST	13/09/2018	MT-MP-159-2018
Centrifuga	BOECO	13/09/2018	MT-LTF-046-2018



Julio Gurreñero Fernández
Supervisor de Lab. Minas y Ambiental
UNIVERSIDAD PRIVADA DEL NORTE

Firma del Supervisor de Laboratorio de

Ing. Ambiental y Minas

Figura 29. Constancia de equipos utilizados en el laboratorio de Analisis Instrumental

Fuente: Laboratorio de Analisis Instrumental