



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA
CONSTRUCCIÓN**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO GEÓGRAFO Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

**TEMA: “MODELAMIENTO DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO
POR MEDIO DE LA APLICACIÓN TECNOSOLES EN
CONJUNTO CON NANOPARTÍCULAS EN AGUAS
PROVENIENTES DE MINERÍA.”**

AUTOR: SÁNCHEZ GÓMEZ, VIVIANA PATRICIA

DIRECTOR: BOLAÑOS GUERRÓN, DARÍO ROBERTO

SANGOLQUÍ

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICADO DEL DIRECTOR DE TESIS

Certifico que el trabajo de titulación, “**MODELAMIENTO DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO POR MEDIO DE LA APLICACIÓN TECNOSOLES EN CONJUNTO CON NANOPARTÍCULAS EN AGUAS PROVENIENTES DE MINERÍA.**” realizado por la señorita **SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar la señorita **SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA** para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 9 de Noviembre del 2017

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Darío Roberto Bolaños Guerrón', is written over a light blue rectangular background.

Ing. Darío Roberto Bolaños Guerrón, Ph.D.
DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA**, con cédula de identidad N° 0503581720, declaro que este trabajo de titulación “**MODELAMIENTO DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO POR MEDIO DE LA APLICACIÓN TECNOSOLES EN CONJUNTO CON NANOPARTÍCULAS EN AGUAS PROVENIENTES DE MINERÍA**” ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas. Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 9 de Noviembre del 2017

SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA
C.C: 0503581720



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN

Yo, **SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“MODELAMIENTO DE LA RETENCIÓN DE ARSÉNICO POR MEDIO DE LA APLICACIÓN TECNOSOLES EN CONJUNTO CON NANOPARTÍCULAS EN AGUAS PROVENIENTES DE MINERÍA”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 9 de Noviembre del 2017

SÁNCHEZ GÓMEZ VIVIANA PATRICIA
C.C: 0503581720

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a quienes creyeron en mí, y apostaron por mis triunfos; a quienes me aman incondicionalmente y apoyaron sin dudar todo mi esfuerzo.

Este trabajo está dedicado a mis padres, Janeth y Patricio, a mis hermanos, Gino y Edu, y a mi hijo Leo.

Viviana

AGRADECIMIENTO

Gracias, muchas gracias a todos los que me extendieron la mano para lograr culminar este trabajo, a mis padres, Janeth y Patricio, por el apoyo incondicional, a mi hijo Leo David por ser una razón para seguir superándome y por alegrar mis días.

Gracias a mi director, Darío Bolaños, por el apoyo brindado, la dedicación puesta en mi trabajo y la oportunidad de conseguir culminar esta etapa.

Gracias a todos quienes forman parte de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por ser la cuna de muchos de mis sueños y logros, y ahora por ser la casa de una de mis metas cumplidas.

Gracias a mi amiga, María Balseiro, por enseñarme que en el mundo uno puede encontrar gente muy buena, y sobre todo, por darme tú apoyo cuando lo necesite, te estaré siempre agradecida.

Gracias, mil gracias a quienes creyeron en mí.

Viviana

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA	i
CERTIFICADO DEL DIRECTOR DE TESIS	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I.....	1
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Definición del Problema.....	3
1.3. Justificación.....	4
1.4. Descripción del área de estudio.....	5
1.5. Objetivos	6
CAPÍTULO II.....	7
2. Marco Teórico.....	7
2.1. Fundamentación Teórica	7
2.1.1. Metales pesados.....	7
2.1.2. Arsénico.....	7
2.1.3. Tratamientos de retención de contaminantes	8

2.1.4. Isotermas de adsorción	10
2.1.5. Modelo.....	13
2.2. Fundamentación Conceptual.....	14
2.3. Operacionalización de Variables	16
2.4. Pregunta de investigación	17
2.4.1. Pregunta general	17
2.4.2. Preguntas específicas	17
CAPÍTULO III.....	18
3. Marco Metodológico	18
3.1. Modalidad de Investigación.....	18
3.2. Procedimientos experimentales.....	18
3.3. Modelización Matemática.....	21
CAPÍTULO IV	23
4. Resultados.....	23
4.1. Análisis de Resultados	23
4.2. Discusión	45
4.3. Preguntas de investigación	50
CAPÍTULO V	51
5. Conclusiones y Recomendaciones	51
5.1. Conclusiones	51
5.2. Recomendaciones.....	52
Referencias Bibliográficas	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades químicas del Arsénico.....	7
Tabla 2 Operacionalización de variables	16
Tabla 3 Parámetros físico-químicos de relave de minería	24
Tabla 4 Concentración de As en Agua de relave	25
Tabla 5 Concentración de As en agua de río Amarillo	26
Tabla 6 Concentración de Al y Fe en el suelo	27
Tabla 7 Concentración de As del experimento de asorción en suelo ...	28
Tabla 8 Valores de adsorción de As y P	29
Tabla 9 Parámetros de la ecuación de Freundlich.....	33
Tabla 10 Parámetros de la ecuación de Langmuir	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Mapa de ubicación de la zona de muestreo	5
Figura 2	Diagrama Eh-pH del Arsénico (As)	8
Figura 3	Isotermas de adsorción	11
Figura 4	Variación de la concentración de As en relave	25
Figura 5	Medición de concentraciones aplicando 200 ug.L-1 de As	30
Figura 6	Medición de concentraciones aplicando 400 ug.L-1 de As	30
Figura 7	Isoterma de adsorción	31
Figura 8	Isoterma de adsorción. 200ug.L-1 de As inicial	31
Figura 9	Isoterma de adsorción, 400ug.L-1 de As inicial	32
Figura 10	Isoterma de adsorción de Freundlich	32
Figura 11	Isoterma de adsorción de Freundlich, As inicial 200ug.L.1	33
Figura 12	Isoterma de adsorción de Freundlich, As inicial 400ug.L.1	34
Figura 13	Isoterma de adsorción de Langmuir	34
Figura 14	Isoterma de adsorción de Langmuir, As inicial 200ug.L.1	35
Figura 15	Isoterma de adsorción de Langmuir, As inicial 400ug.L.1	36
Figura 16	Base modelo (Freundlich)	36
Figura 17	Modelo Final, Freundlich	37
Figura 18	Interfaz software Vensim, ingreso de ecuación Freundlich	37
Figura 19	Comportamiento de As libre (Freundlich)	38
Figura 20	Flujo entrada de agua al sistema (Freundlich)	39
Figura 21	Comportamiento adsorción de Nanopartículas (Freundlich)	39
Figura 22	Comportamiento adsorción suelo (Freundlich)	40
Figura 23	Comportamiento de As en Tecnosol (Freundlich)	40
Figura 24	Base del modelo (Langmuir)	41
Figura 25	Modelo Final, Langmuir	42
Figura 26	Interfaz software Vensim, ingreso de ecuación Langmuir	42
Figura 27	Comportamiento del As libre (Langmuir)	43
Figura 28	Flujo de entrada de agua al sistema (Langmuir)	43
Figura 29	Comportamiento adsorción del suelo (Langmuir)	44

Figura 30 Comportamiento adsorción de las Nanopartículas (Langmuir)	44
Figura 31 Comportamiento del As en Tecnosol (Langmuir)	45
Figura 32 Variación de flujo (Vensim)	46
Figura 33 Modelo final, activadas las barras de variación de parámetros.	46
Figura 34 Variación del comportamiento del As libre por aumento de flujo de entrada	47
Figura 35 Variación del comportamiento de la retención de As en el Tecnosol por aumento de flujo de entrada	48
Figura 36 Segunda variación, concentración de As libre.....	49
Figura 37 Segunda variación, concentración de As en el Tecnosol	49

RESUMEN

Las actividades mineras generan gran cantidad de residuos contaminados en concentraciones elevadas con altos riesgos para la salud humana y ecosistemas. Se han detectado concentraciones de Arsénico de hasta 27,46 ug.L-1 en aguas residuales de minas al Sur del Ecuador. Esto muestra la necesidad de aplicar técnicas para reducir la contaminación de aguas y suelos. El presente trabajo busca desarrollar una estrategia de remediación del agua contaminada con As, basada en el uso de un Tecnosol compuesto por suelo férrico recogido en el área minera y nanopartículas de hierro bio-reducidas con activos de cáscara de naranja. El objetivo es modelizar el comportamiento de retención de As, al actuar en conjunto suelo+nanopartículas. Para ello, se caracterizó experimentalmente la capacidad de retención de cada uno, usando isotermas de adsorción, y se desarrolló un modelo dinámico utilizando Vensim® para escalar el proceso y predecir el comportamiento del adsorbente. Los experimentos de laboratorio determinaron que las capacidades de retención se ajustaron a las isotermas de Langmuir ($R^2 > 0,9$), con estos datos se construyó el modelo empleando diagramas de flujo. El análisis de sensibilidad será útil para predecir el tiempo necesario para remediar el agua con As, basado en las condiciones de concentración, volumen a tratar y vida útil del adsorbente. A partir de los resultados del modelo, se determinó que la formulación con 5% de nanopartículas en el Tecnosol, presenta un 97% de As retenido. Con estos resultados se tiene la información necesaria para proceder al dimensionamiento de la aplicación en campo de la metodología.

Palabras clave:

- **ARSÉNICO**
- **NANOPARTÍCULAS**
- **TECNOSOL**
- **MODELO**

ABSTRACT

Mining activities generate large amounts of contaminated waste in high concentrations with risks to human health and ecosystems. Arsenic concentrations of up to 27.46 ug.L-1 have been detected in wastewater from mines in South of Equator. This shows the need of application of techniques in order to reduce water and soil contamination. This work seeks to develop a strategy of remediation of water contaminated with As, based on the use of a composed Technosol with ferric soil collected in the mining area and iron nanoparticles bio-reduced with active orange peel. The aim is modelling the behavior of retention of As, acting as a whole soil+nanoparticles. For this, the retention capacity of each one was characterized experimentally using adsorption isotherms, and a dynamic model was developed using Vensim® to scale the process and predict the behavior of the adsorbent. Lab experiments determined that retention capacities were adjusted to Langmuir isotherms ($R^2 > 0.9$). The model was constructed using these data and flowcharts. Sensitivity analysis will be useful to predict the time needed to remediate the water with As, based on the conditions of concentration, volume to treat and useful life of the adsorbent. From the results of the model it was determined that the formulation with 5% of nanoparticles in Tecnosol, presents 97% of As retained. With these results you have the necessary information to proceed with the sizing of the application in the field of the methodology.

Key words:

- **ARSENIC**
- **NANOPARTICLES**
- **TECHNOSOL**
- **MODEL**

CAPÍTULO I

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El Arsénico (As) es un elemento de elevada toxicidad cuya distribución en la naturaleza es muy variable, mostrando escasa correlación con el clima o el suelo (Álvarez-Benedí, Bolado-Rodríguez, Cancillo-Carro, & Calvo-Revuelta, 2003). Las fuentes antrópicas comunes de As son principalmente las zonas de explotación minera. La reducción de los niveles de As en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales de mayor importancia a nivel mundial.

Alrededor del mundo se han desarrollado estudios de toxicidad y costos para la implementación de sistemas de remoción de metales en la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), entre otros organismos internacionales (Mejía-Zamudio, Valenzuela-García, Aguayo-Salinas, & Meza-Figueroa, 2009).

En el marco de este problema, se plantea que entre las metas de la producción de Tecnosoles están principalmente: contribuir a la solución de los problemas de la gestión de residuos y eliminar o reducir fuertemente los impactos de los residuos sobre los sistemas más sensibles tales como: agua, aire y biota (Bolaños, 2015); esta tecnología ha sido probada y se han obtenido resultados en remediación ambiental con distintos contaminantes y, de manera específica con el As generado por actividades mineras.

Por su parte, se puede mencionar también que en los últimos años se ha propuesto la aplicación de nanopartículas de Hierro de valencia cero y óxidos metálicos, como los óxidos de Hierro, Manganeseo, Aluminio, Titanio, Magnesio y Cerio, ya que se consideran adsorbentes prometedores para la eliminación o inmovilización de metales pesados, así como de otros contaminantes en suelos y aguas, gracias a su gran superficie específica que sirve para la adsorción, además de su alta reactividad, característica importante de los procesos de retención, inmovilización y adsorción. (Pérez-Esteban, Caballero-Mejía, Masaguer, & Moliner, 2016).

Estas dos tecnologías, Tecnosoles y nanopartículas, han sido probadas mediante su aplicación en varios proyectos a nivel mundial. Su uso ha permitido obtener eficientes resultados en remediación ambiental y descontaminación, de manera específica en la retención de As.

Este trabajo es parte del proyecto de Investigación aprobado por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE: *“Empleo de Tecnosoles, elaborados con residuos no peligrosos en combinación con nanopartículas para recuperar suelos y aguas contaminados por actividades de explotación minera”*, el cual se está ejecutando por el Centro de Nanociencia y Nanotecnología CENCINAT, como representante de la ESPE, en colaboración con el Laboratorio de Tecnología Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela. El proyecto es dirigido por el Dr. Luis Cumbal y el Dr. Darío Bolaños por la parte ecuatoriana, mientras que los colaboradores científicos que han aportado hasta ahora por la contraparte española han sido el Dr. Felipe Macías Vázquez y la Dra. María Balseiro.

1.2. Definición del Problema

Los procesos de explotación minera generan problemas de contaminación en suelos y aguas, afectando principalmente a la población cercana, debido a que limita el uso de los recursos en el entorno, dando lugar a posibles afectaciones de la salud y la calidad de vida.

Si bien en algunos casos este proceso de remediación se puede aplicar en aguas procedentes de las actividades de minería que son fáciles de controlar, y salvo un vertido accidental, pueden ser depuradas antes de ser vertidas a cauces públicos-naturales (Higueras & Oyarzun, 2017), existe también la posibilidad de que la descontaminación de altas concentraciones se vea dificultada por los mecanismos empleados para la misma, poniendo en riesgo el proceso de remediación.

En la mayoría de los casos, la contaminación por As es compleja, requiere de mucho análisis y combinación de diferentes metodologías. En este sentido, Valles y Alarcón (2008), en su artículo “Estabilización química de suelos contaminados con metales pesados”, señalan que la actividad minera genera contaminantes que van a parar al suelo, agua y aire en diferentes grados de contaminación. El As es fuertemente tóxico, su ingestión conlleva a problemas gastrointestinales, y efectos carcinogénicos.

Durante la ejecución del proyecto macro, se determinó que era necesario un modelamiento del comportamiento de los Tecnoles en conjunto con las nanopartículas, debido a que no existen referencias previas de esta aplicación. Es de ahí que se hace necesario el diseño del modelamiento de la retención del As por medio de Tecnoles con las nanopartículas.

1.3. Justificación

Las aguas procedentes de explotaciones mineras presentan altos niveles de contaminación por metales pesados, lo que afecta a la vegetación y supone un riesgo para la salud humana y animal. Adicional a ello, son notables los procesos de lixiviación de metales a las aguas subterráneas dependiendo del tipo de suelo de la zona. Para una remediación exitosa, es necesario aplicar técnicas efectivas y respetuosas con el medio ambiente para reducir la concentración de los contaminantes (metales pesados) y recuperar la calidad de suelos y aguas (Pérez-Esteban, Caballero-Mejía, Masaguer, & Moliner, 2016).

Los Tecnosoles son una tecnología en desarrollo, que se ha aplicado con éxito para la descontaminación del sistema suelo-agua. Por su parte, la nanotecnología ha sido aplicada en varios campos científicos, en especial en el de contaminación, por medio de la retención de elementos pesados. Es así como este proyecto constituye el primer paso para desarrollar una herramienta que busca sumar los mejores efectos de dos tecnologías de remediación que ya han sido probadas de forma independiente: Tecnosoles y nanopartículas, implementando una técnica de remediación óptima para las zonas de minería.

Se considera que un modelo es una abstracción de la realidad y el mejor modelo es siempre aquel que consigue el mayor realismo con la menor complejidad de los parámetros. La importancia de realizar la modelización de la aplicación de Tecnosoles y nanopartículas es que de esta manera, se prevé el comportamiento antes de pasar de ensayos de laboratorio hacia la aplicación en campo, minimizando así riesgos y costos.

1.4. Descripción del área de estudio

Este proyecto requirió de distintos muestreos de suelos y aguas para poder desarrollar un modelo que cumpla con las características necesarias para permitir su aplicación futura en campo. En la provincia de El Oro, las parroquias de Zaruma y Portovelo son consideradas como el distrito minero más importante del País, por lo que, se han realizado varias tomas de muestras de suelos de la zona y aguas de minería, así como también de agua en el Río Amarillo (Figura 1).

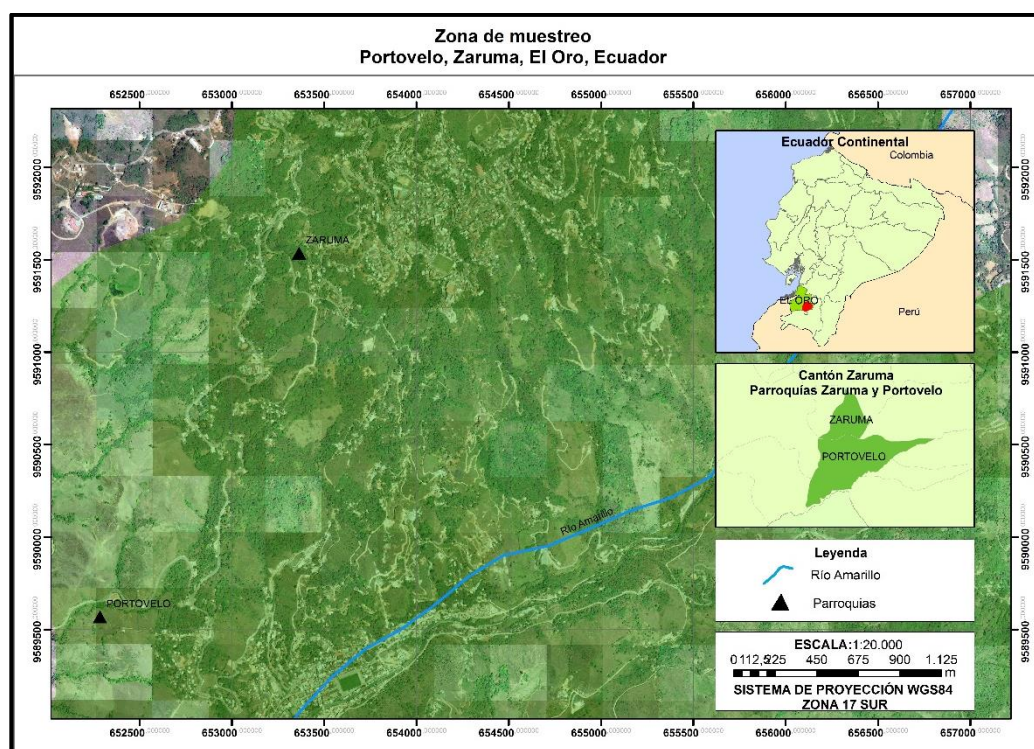


Figura 1 Mapa de ubicación de la zona de muestreo

Los análisis y ensayos experimentales para el proyecto se realizaron en el Laboratorio de Materiales Avanzados del Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, adicionalmente, se trabajó en el Laboratorio de Tecnología Ambiental y el Laboratorio de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela, en el que se obtuvo la verificación de algunos ensayos experimentales necesarios para el proyecto.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Modelar la retención de Arsénico por medio de la aplicación de Tecnosoles con nanopartículas en aguas provenientes de minería, para realizar una escala de su aplicación de laboratorio a campo, empleando el software VENSIM.

1.5.2. Objetivos Específicos

Caracterizar el agua de río y relave líquido minero con parámetros fisicoquímicos, empleando equipos de laboratorio por medio de los métodos estándar de caracterización de aguas.

Analizar el proceso de retención de Arsénico de la tecnología aplicada en aguas provenientes de minería mediante ensayos de laboratorio para la elaboración de isothermas de adsorción.

Diseñar aproximaciones de un modelo matemático de retención de Arsénico para la metodología de retención aplicada usando el software Vensim PLE x32.

CAPÍTULO II

2. Marco Teórico

2.1. Fundamentación Teórica

2.1.1. Metales pesados

El término metal pesado se aplica a los metales cuyo peso específico es mayor que $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Los metales pesados constituyen un grupo de elementos traza de alto interés, ya que, pese a que algunos resultan esenciales, determinados niveles de concentración pueden resultar tóxicos para la salud. Los más comunes en suelos y aguas son: Hierro, Cobre, Zinc, Plomo, Níquel, Arsénico, Mercurio y Cadmio (Cruz & Guzmán, 2007).

2.1.2. Arsénico

El Arsénico (As) está en la naturaleza en distintas formas, y se lo puede encontrar en plantas y animales en su forma orgánica que es la menos tóxica. El As se combina con el Oxígeno, Cloro y Azufre para formar compuestos más tóxicos (Ver Tabla 1) (Espíndola, Naranjo, & Koch, 2010).

Tabla 1

Propiedades químicas del Arsénico

Símbolo	As
Clasificación	Elementos nitrogenoides. Grupo 15 ^o metaloide
Número atómico	33
Números de Oxidación	-3,0,+3,+5
Isotopos	1 Isótopo natural 75As 32 inestables cuya vida media oscila entre 0.09579 seg (66As) y 80.3 días (73As)

Fuente: (Valencia, 2007)

En la Figura 2 se muestra el Diagrama de Eh-pH del As que permite identificar, de acuerdo a las características de potencial Rédox y pH, la forma química en la que se encuentra el elemento.

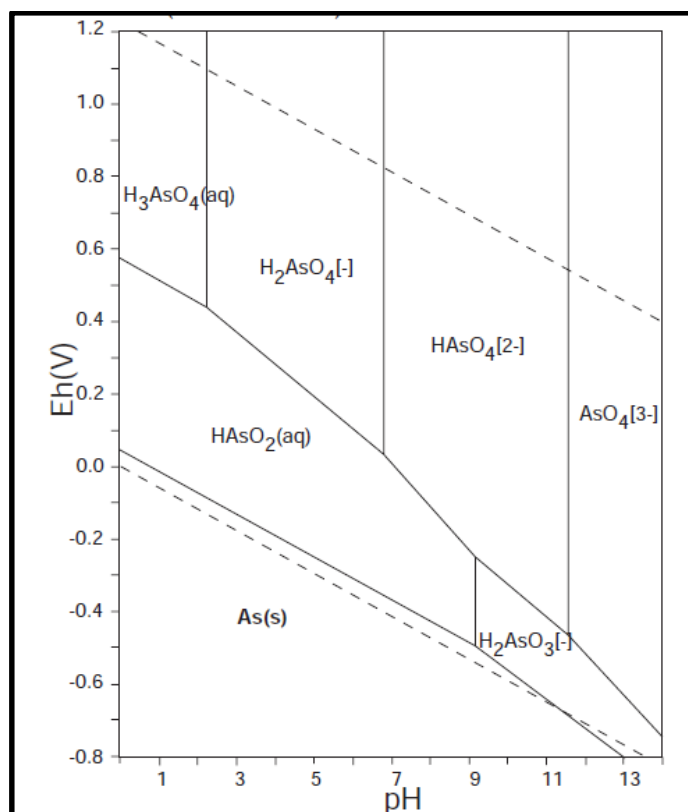


Figura 2 Diagrama Eh-pH del Arsénico (As)

Fuente: (Takeno, 2005).

2.1.3. Tratamientos de retención de contaminantes

2.1.3.1. Nanopartículas

Las nanopartículas son una nueva clase de materiales en los que sus tres dimensiones de sólido volumétrico se ubican en el régimen de entre 1 y 100 nanómetros. Estas estructuras han existido en el planeta por siglos, algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias; específicamente las nanopartículas metálicas poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas de tecnología (Guitierres, 2004).

Actualmente también se está empleando nanoestructuras híbridas, conocidas como nanopartículas multicomponente que contienen dos o más componentes de escala nanométrica, han atraído mucha atención recientemente debido a las propiedades sinérgicas inducidos por las interacciones entre estos diferentes objetos de escala nanométrica (Cumbal, Debut, Delgado, Bastidas, & Stael, 2015), (Kim, Kim, Azad, & S., 2011), (Hao & Shouheng, 2008).

2.1.3.2. Nanopartículas Metálicas

Los diferentes procesos físicos y químicos son utilizados para sintetizar nanopartículas metálicas, que permiten obtener partículas con las características deseadas, las desventajas de este proceso son los altos costos, la gran cantidad de mano de obra, además que son potencialmente peligrosos para el medio ambiente y los seres vivos. Por lo cual se está utilizando actualmente plantas para la síntesis verde de nanopartículas en donde varios metabolitos de plantas, incluyendo polifenoles, azúcares, alcaloides, ácidos fenólicos, y proteínas, desempeñan un papel importante en la biorreducción de iones de metal, produciendo nanopartículas, (Makarov, Love, Sinitsyna, Makarova, & Yaminsky, 2014).

El mecanismo de síntesis de nanopartículas metálicas utilizando extractos de plantas incluye tres fases principales: 1) la fase de activación durante el cual se producen la reducción de iones metálicos y la nucleación de los átomos de metal reducido; 2) la fase de crecimiento durante el cual las pequeñas nanopartículas adyacentes se unen de forma espontánea en partículas de un tamaño más grande (formación directa de nanopartículas por medio de nucleación y crecimiento heterogéneo, y la reducción adicional de iones de metal, que se acompaña por un aumento en la estabilidad termodinámica de las nanopartículas; y 3) la fase de terminación proceso de determinación de la forma final de las nanopartículas, (Makarov, Love, Sinitsyna, Makarova, & Yaminsky, 2014).

2.1.3.3. Tecnosol

Tecnosol es: "Un suelo caracterizado por la presencia de un porcentaje significativo (>30%) de artefactos, una geomembrana construida o roca dura técnica" de acuerdo con la World Reference Base for Soil Resources (2007), (Bolaños, 2015).

La base fundamental de un Tecnosol es que sus propiedades están originadas por un proceso técnico, contiene una cantidad significativa de "artefactos" (algo hecho, modificado o extraído de la tierra por el hombre). Forman parte también los suelos de desechos tales como: rellenos, lodos, escorias, escombros, desechos de minería, cenizas, pavimentos con su estructura no consolidada, suelos con geo membranas e incluso los suelos construidos con materiales elaborados por el hombre (Bolaños, 2015).

La preparación de Tecnosoles puede ser un método de reutilización de residuos viable económicamente, además de una forma de devolución de los elementos que contienen a los ciclos biogeoquímicos (Pérez, 2014).

2.1.4. Isotermas de adsorción

Se clasifican en desfavorables y favorables según sean convexas hacia arriba o cóncavas hacia abajo, respectivamente (Paredes, 2011). En la Figura 3, se muestran dichas isotermas en donde n_i es la cantidad de adsorbato y p_i es la presión del adsorbato. En un lugar intermedio de clasificación, se encuentra la isoterma lineal, la cual representa que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del precursor en el fluido.

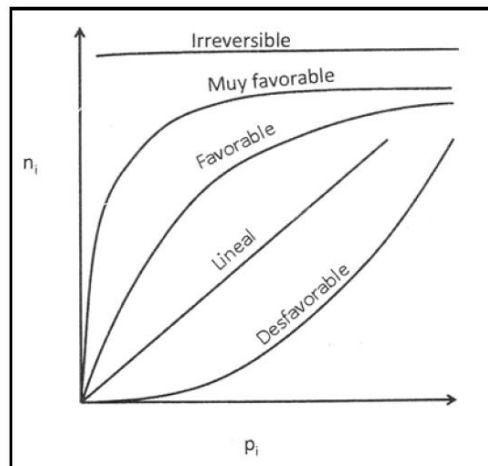


Figura 3 Isothermas de adsorción.

Fuente: (Paredes, 2011).

Para describir las isothermas de equilibrio para un solo componente existen muchos modelos de isothermas. Entre los más usados para un sistema sólido-líquido son Freundlich y Langmuir.

2.1.4.1. Isotherma de Freundlich

Está basado en la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; es decir, los sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbato-adsorbente se encuentran agrupados en pequeñas áreas, sugiriendo que los sitios de enlace no son equivalentes.

Se caracteriza por la siguiente $C_{ads}=K_F C_{libre}^{1/n}$

Ecuación 1:

$$C_{ads}=K_F C_{libre}^{1/n} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C_{ads} es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}).

C_{libre} es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}).

K_F es la medida de la capacidad del adsorbente ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$).

n indica la intensidad de la adsorción.

Los parámetros K_F y n son determinados al graficar la Ecuación 2:

$$\ln C_{ads} = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln(C_{libre}) \quad \text{Ecuación 2}$$

La isoterma de Freundlich se usa habitualmente para formular ecuaciones cinéticas para la reacción de síntesis de amoníaco sobre catalizador de hierro (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

2.1.4.2. Isoterma de Langmuir

Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato (Lazo, Navarro, Sun-Kou, & Llanos, 2008).

El modelo lineal más ampliamente utilizado para representar la adsorción homogénea es el modelo de Langmuir. La ecuación de Langmuir (1918) se desarrolló inicialmente para la adsorción sobre gases.

Se expresa de la siguiente manera $C_{ads}^{-1} = (k \cdot Q_{max}^{-1}) C_{libre}^{-1} + Q_{max}^{-1}$
Ecuación 3):

$$C_{ads}^{-1} = (k \cdot Q_{max}^{-1}) C_{libre}^{-1} + Q_{max}^{-1} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

Q_{max} y K son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.

C_{libre} es la concentración del soluto no retenido en el adsorbente en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$).

k y Q_{max} son calculados al graficar C_{ads} vs. C_{libre} .

2.1.5. Modelo

Un modelo es una abstracción de la realidad. El mejor modelo es siempre aquel que consigue el mayor realismo con la menor complejidad de los parámetros. El realismo puede ser medido objetivamente como un acuerdo entre los resultados del modelo y las observaciones del mundo real, o menos objetivamente como el conocimiento del proceso o la nueva comprensión que se obtiene del modelo (Wainwright & Mulligan, 2013).

2.1.5.1. Dinámica de sistemas

La dinámica de sistemas es una herramienta que permite la construcción de modelos de simulación diferente al de otras técnicas aplicadas. El estudio del sistema y en ensayo de diferentes formas del modelo, enriquece su aplicación, de forma que se comprueba la hipótesis de la efectividad de probar distintas opciones. Además, tiene un enfoque a largo plazo, es decir, un periodo de tiempo amplio para observar los aspectos significativos de la evolución del sistema (ATC-Innova, 2017).

Esta metodología permite la construcción de modelos tras un análisis cuidadoso de los elementos del sistema, da la posibilidad de extraer la lógica interna del modelo para posteriormente conocer la evolución de este a largo plazo (ATC-Innova, 2017). Existen diversos software elaborados para el diseño de modelos empleando esta técnica, entre ellos esta Vensim (Ventana Systems, Inc.), que es un programa creado específicamente para trabajar con dinámica de sistemas.

2.1.5.2. Vensim

Vensim es una herramienta gráfica de creación de modelos de simulación que permite conceptualizar, documentar, simular, analizar y optimizar modelos de Dinámica de Sistemas; proporciona una forma simple y flexible de crear modelos de simulación, sea con diagramas causales o con diagramas de flujos (ATC-Innova, 2007).

Cada relación entre los elementos del sistema representan las relaciones causales que son graficadas como flechas que conectan las palabras. Previamente el Editor de Ecuaciones usa esta información para crear el modelo de simulación. Mientras se construye el modelo que puede ser simulado, Vensim permite observar el comportamiento del modelo (ATC-Innova, 2007).

2.1.5.3. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad es aquel en el que se evalúa cómo el cambio en una variable genera un impacto en un sistema, es decir, busca medir cómo se afecta a un proyecto, cuando una o varias variables se modifican, siendo muy útil en la evaluación de alternativas para la toma de decisiones. En todo análisis de sensibilidad es importante crear diferentes escenarios con el fin de tener una mejor perspectiva en diferentes situaciones (Lira, 2011).

2.2. Fundamentación Conceptual

- *Contaminación*

Es la presencia en el ambiente de sustancias, elementos, energía o combinación de ellas, en concentraciones y permanencia superiores o inferiores a las establecidas en la legislación vigente (MAE, 2004).

- *Minería*

Consiste en la exploración y explotación de áreas mineralizadas ya sea mediante procesos químicos, físicos y/o metalúrgicos a los que se someten a los minerales producto de la explotación. Posteriormente se refina y comercializa el mineral (MAE, 2009).

- *Escorrentía de mina*

Los drenajes ácidos de antiguos minados de carbón y minería metálica son una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo. Debido a que este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizado el ciclo productivo. Estos drenajes pueden tener diferentes grados de toxicidad para el ser humano ya que contienen metales disueltos y constituyentes orgánicos solubles e insolubles (Violet, 2015).

- *Adsorción*

El proceso de adsorción consiste en la acumulación de un contaminante en la fase sólido-agua o sólido-aire, en la que el sólido viene a ser el adsorbente y el agua-aire, el adsorbato. Los procesos de adsorción vienen determinados en gran medida por la cantidad de superficie de contacto del adsorbente ya que la capacidad máxima de adsorción es inversamente proporcional al tamaño de adsorbente (Cruz & Guzmán, 2007).

- *Desorción*

Proceso inverso de la adsorción, en este, las moléculas pasan de la superficie del adsorbente (sólido) a la solución. Se puede dar luego de un proceso de adsorción reversible (Cruz & Guzmán, 2007).

2.3. Operacionalización de Variables

Las variables que fueron consideradas para el desarrollo del proyecto se muestran en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Operacionalización de variables

Tipo de variable	Nombre de la Variable	Subtipo de la Variable	Método de observación	Fuente del Dato
Variable Independiente	Adsorción de As en Suelo	Cuantitativa – Continua	Experimental (mg As. Kg ⁻¹ Suelo)	Ensayos de Laboratorio realizados por la Tesista
Variable Dependiente	Adsorción de As en Tecnosol	Cuantitativa – Continua	Modelamiento – Experimental (mg As. Kg ⁻¹ Tecnosol)	Ensayos de Laboratorio realizados por la Tesista

2.4. Pregunta de investigación

2.4.1. Pregunta general

¿Cuánto Arsénico retiene la aplicación de Tecnosoles elaborados con Nanopartículas en aguas contaminadas por minería de acuerdo al modelo elaborado?

2.4.2. Preguntas específicas

¿Cuál es la concentración de Arsénico en el agua proveniente de actividades mineras?

¿Cuál es la comportamiento de adsorción del Tecnosol (suelo y las nanopartículas) aplicadas en aguas provenientes de minería?

¿Qué modelos matemáticos se emplearán en la representación del comportamiento de adsorción del Tecnosol con nanopartículas?

CAPÍTULO III

3. Marco Metodológico

3.1. Modalidad de Investigación

La metodología de la presente investigación fue diseñada con un enfoque cuantitativo ya que las variables en estudio fueron susceptibles a mediciones y análisis estadísticos. De acuerdo a la finalidad de este proyecto, se consideró realizar una investigación aplicada descriptiva que pretendió analizar detalladamente el proceso de adsorción de As, e identificar la aplicación óptima de la tecnología de descontaminación en las aguas residuales provenientes de minería.

Esta investigación se desarrolló en un inicio dentro de laboratorio, con procedimientos controlados y en ambientes artificiales; ya que se trata de una modelización, requirió de varios datos obtenidos en campo, de forma que se pudo analizar ciertas características y comportamientos del fenómeno estudiado de modo que se empleó esta información para elaborar el modelo.

3.2. Procedimientos experimentales

3.2.1. Análisis de metales pesados contenidos en aguas

Para la determinación de metales pesados: Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, se empleó el equipo de espectrofotometría de Absorción Atómica AAnalyst 800 Atómic Absorption Spectrometer Pelkin Elmer, mediante la aplicación del método 3111-B del *Standard Methods 18th Edition* (1992), estas mediciones sirven para la elaboración del agua sintética empleada en laboratorio para realizar los ensayos requeridos.

3.2.2. Análisis de As contenido en agua

En el caso del As, se empleará el equipo espectrofotometría de Absorción Atómica AAnalyst 800 Atómic Absorption Spectrometer Pelkin Elmer adaptado con el equipo FIAS (Flow Injection for Atomic Spectroscopy System), mediante la aplicación del método 3114-C del *Standard Methods 18th Edition* (1992). Los datos que se obtuvieron son el principal insumo del modelo de retención elaborado en este proyecto.

Adicionalmente se realizó la medición As contenido en agua de los ensayos experimentales usando el equipo ICP, gracias a la colaboración del Laboratorio de Tecnología Ambiental de la USC.

3.2.3. Análisis de Fósforo contenido en agua

Para la determinación de Fósforo (P) contenido en agua se siguió el procedimiento sugerido por el personal del Laboratorio de Tecnología Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela. En el que se aplicó la siguiente metodología:

Preparar una solución con 0,88 g de ácido ascórbico más 10 mL de una solución reactivo de ácido nítrico y vanadomolibdato, aforado a 100 mL. En 5 mL de la muestra se agregan 2 mL del reactivo. Usando células de 1 cm para el equipo de adsorción atómica. Ajustar el 0 (cero) con agua destilada.

3.2.4. Análisis de Fe y Al contenido en muestras de suelo

Para la determinación de Al y Fe en las muestras de suelo, se realiza el procedimiento de extracción de Fe y Al en ácido oxálico/oxalato de amonio a pH 3, este fue sugerido por el personal del laboratorio de Tecnología Ambiental de la USC. La metodología es la siguiente:

A 0,5 g de suelo añadirle 50 mL de solución de oxalato de amonio 0,2 M (1 parte) más ácido oxálico 0,2 M (0,75 partes). Poner en agitación por 4 horas, centrifugar por 10 min a 2000 rpm y filtrar.

Para determinar el Al y Fe, añadir a 1 mL de la muestra filtrada 4 mL de CsCl y leer usando el equipo de espectrofotometría de gases. Esta metodología está basada en el Fundamento Blakemore (1983).

3.2.5. Medición de pH y condiciones de Óxido-Reducción

Las mediciones de pH y potencial Rédox se la realizaron directamente en campo, siguiendo las indicaciones del procedimiento 2580-B expuesto en el *Standard Methods 18th Edition* (1992).

3.2.6. Validación de datos obtenidos en laboratorio

Para las mediciones realizadas por el equipo de Absorción Atómica fue necesario preparar tres muestras, estas fueron medidas de acuerdo a las especificaciones del *Standard Methods 18th Edition*, por simple inspección se eliminó datos atípicos, además, el equipo da el dato del error de la medición, mismo que se verificó durante este proceso.

Es necesario, cada 4 mediciones, resetear el equipo, es decir, se prepara una muestra con agua destilada, que sirvió como blanco para medirlo en el equipo, de modo que se verificó que el equipo está correctamente calibrado.

3.2.7. Determinación de la adsorción y retención de Arsénico

Se evaluará la cantidad de As inmovilizado en el Tecnosol, recolectando el residual y realizando lecturas de cada metal en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica AAnalyst 800 Atómic Absorption Spectrometer Pelkin Elmer.

Para la determinación de la adsorción de As, se realizaron ensayos de laboratorio para lo que se prepararon 6 muestras de 50 mg de adsorbente (suelo/Tecnosol), posteriormente se añadió 10 ml de agua dopada de As en 6 diferentes concentraciones. Estas pasaron por una fase de agitación durante 24 horas, luego continuó a la fase de centrifugado y filtrado. Posteriormente las muestras son medidas en el equipo de Adsorción Atómica.

3.3. Modelización Matemática

3.3.1. Elaboración de Isotermas

Para determinar la capacidad de adsorción de los metales pesados por parte del Tecnosol se realizaron pruebas con agua sintética a pH7, tomando como control de contaminación As con 7 variaciones de concentración.

Con los datos obtenidos de la concentración en equilibrio en la fase líquida y los valores de adsorción de As, las isotermas de adsorción se ajustaron empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

3.3.2. Diseño del modelo en VENSIM

Partiendo de datos bibliográficos y de las experiencias de laboratorio, se desarrolló en el software de dinámica de sistemas, Vensim (Ventana Systems, Inc.), un modelo matemático de adsorción de As en una configuración de columna usando tecnosoles (combinando suelos y nanopartículas de hierro). Esta configuración puede cambiar de acuerdo a los requerimientos de aplicación.

Una vez que se obtuvieron las ecuaciones de los modelos matemáticos, se establecieron los diagramas causales que son necesarios para la creación del modelo en diagrama de flujo, el software permitió que se añadan cada una de las variables aplicadas en este estudio.

3.3.3. Validación del modelo

La validación de los resultados obtenidos en este modelo se tiene prevista para la siguiente etapa del proyecto macro. En ella se prevé el desarrollo de una torre de retención de As, pero en el campo, es decir en condiciones de la zona minera. Por ello se entiende que los resultados de este modelo son imprescindibles para el dimensionamiento de la aplicación en terreno. Es necesario mencionar que aún no se cuenta con el presupuesto para la ejecución de esta fase del proyecto, de ahí lo descrito en la justificación e importancia del trabajo.

3.3.4. Análisis de sensibilidad

Para realizar el análisis de sensibilidad se requiere de la capacidad que tiene el software empleado, Vensim, para ir cambiando los parámetros que se desean y así verificar cuales son los comportamientos que se obtienen en el modelo. Para esta investigación se realizaron cambios en los flujos de entrada, ya que se precisa de la capacidad de retención de un tratamiento específico empleado como descontaminante.

CAPÍTULO IV

4. Resultados

4.1. Análisis de Resultados

4.1.1. Muestreo

Para la recolección de la información necesaria para la elaboración del modelo, se realizaron muestreos de suelo y agua en el cantón Portovelo de la provincia de El Oro. De esta fase de la investigación se obtuvieron 3 puntos de muestreo de suelos seleccionados de acuerdo a las características que presentan, siendo estas las definidas por los directores del macroproyecto. Estos suelos presentaron un alto contenido de óxido de hierro, lo que confiere a una alta capacidad de adsorción de metales pesados.

Para las muestras de agua se seleccionaron 2 puntos de muestreo de agua, tomadas del río Amarillo, que es el principal efluente de descargas de los residuos líquidos de las mineras. Adicional se accedió a 3 empresas refinadoras de donde se tomaron muestras del relave líquido que se encontraba recolectado en piscinas y tanques, previo a su eliminación hacia el cauce natural.

En el Anexo 1, se muestran las fotografías de puntos de muestreo de agua y suelo, además del equipo de investigadores que colaboraron en esta fase del proyecto. Las muestras obtenidas fueron almacenadas para su posterior tratamiento en el Laboratorio de Materiales Avanzados del CENCINAT – ESPE.

4.1.2. Parámetros físico-químicos de agua de relave de minería

Se determinaron 3 parámetros en las muestras de agua de relave de minería, estos fueron el pH, el potencial REDOX y la Conductividad Eléctrica (CE), en la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos en las mediciones de los parámetros mencionados.

Tabla 3

Parámetros físico-químicos de relave de minería

Parámetro	Medición
Ph	8,5
Eh	-107,5 mV
CE	964 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Los resultados de pH de 8,56 y Eh -107,50 mV, son condiciones en las que el As se encuentra en la forma química HAsO_2 en el sistema acuoso, de modo que este se precipita en su mayoría hacia el sedimento.

Debido a que la CE está directamente relacionada con la cantidad de sólidos disueltos, el resultado obtenido de $964 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, indica que existe una alta concentración de los mismos y la presencia de gran cantidad de minerales.

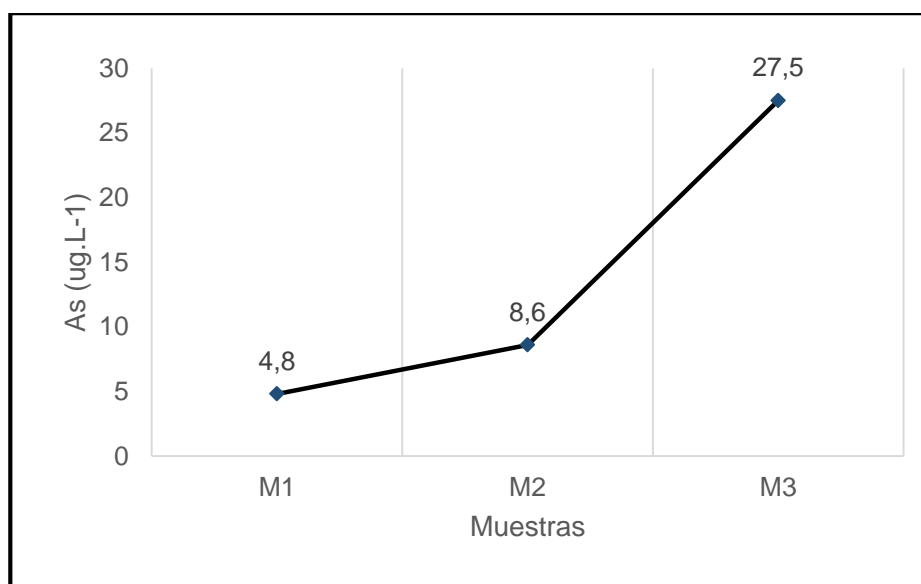
Para la fase de elaboración del modelo fue necesaria la determinación de la concentración de As en el agua de relave, este parámetro fue empleado como dato base para la elaboración del agua sintética que se utilizó en laboratorio. En la Tabla 4 se muestran los resultados de las mediciones de concentración de As.

Tabla 4

Concentración de As en agua de relave

Muestra	Concentración de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
M1	4,8
M2	8,6
M3	27,5

La variación de concentraciones de As que van desde 4,8 a 27,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 4), muestra que por la variación de las condiciones naturales se pueden alterar algunos parámetros, lo que puede llevar a que el As se libere y movilice con facilidad en el agua, dejándolo disponible para la vida acuática y que se acumule en los diferentes sembríos que existen cercanos a los cauces más bajos de la cuenca.

**Figura 4 Variación de la concentración de As en relave**

4.1.3. Parámetros físico-químicos de agua de río contaminada con relave de minería

Se determinaron las concentraciones de As de las muestras de agua del río Amarillo (Tabla 5), estas concentraciones muestran las condiciones naturales base de aplicación del tratamiento de remoción de As.

Tabla 5

Concentración de As en agua de río Amarillo

Muestra	Concentración de As (ug.L⁻¹)
R1	0,49
R2	1,64

Las concentraciones de As que se presentan en el agua de río muestran la dilución que existe debido a la mezcla del relave de minería con el cauce natural del río, esto provoca que la concentración de As en estas muestras sea menor que la obtenida en las muestras tomadas directamente de relave de minería puro.

4.1.4. Caracterización de Fe y Al en el suelo

Las características de Fe y Al presentes en el suelo condicionan el proceso de retención del As, ya que por su comportamiento químico, los suelos que contienen estos compuestos tienden a adsorber mayor cantidad de As, sin embargo, la inestabilidad química de este elemento puede alterar el proceso de retención. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Concentración de Al y Fe en el suelo

Muestras	Concentración de Al (mg/L)	Concentración de Fe (mg/L)
P1R1	21,28	15,49
P1R2	20,21	14,40
P2R1	10,71	8,64
P2R2	10,05	7,57
BLANCO	0	0

Si bien el nivel de As podría estar regulado por reacciones de equilibrio entre As en disolución y As fuertemente adsorbido, la concentración en el medio está gobernada por procesos de adsorción-desorción sobre los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro responsables de la solubilización o retención de este elemento (Blanes & Giménez, 2006), ahí la importancia de esta medición.

4.1.5. Proceso de adsorción de Arsénico

Se elaboró agua sintética dopada con 7 concentraciones diferentes de As, después de realizado el experimento de adsorción del suelo que van desde 1 hasta 600 mg.L⁻¹. También se tomaron medidas de las concentraciones finales presentes en el agua. Los datos obtenidos de estas mediciones se muestran en la Tabla 7. Con estos datos se calculan la concentración de As libre (C_{libre}) y la concentración de As adsorbido (C_{ads}).

Tabla 7**Concentración de As del experimento de adsorción en suelo**

C_i (mg.L⁻¹)	C_f (ug.L⁻¹)	C_{libre} (mg.L⁻¹)	C_{ads} (mg.kg⁻¹)
1	0	0	200
25	10,8680	0,0109	4.997,8264
50	16,5300	0,0165	9.996,6940
100	80,5700	0,0806	19.983,8860
200	346,400	0,3464	39.930,7200
400	2.732,5000	2,7325	79.453,5000
600	5.286,0000	5,2860	118.942,8000

4.1.6. Proceso de adsorción de Arsénico en competencia con Fósforo

Para obtener una evaluación de los resultados de adsorción del Tecnosol, se realizó el experimento poniendo en competencia As y P debido a la similitud química de estos elementos. De este modo se obtuvo los resultados de retención de As al aplicar diferentes concentraciones de P, identificando así la acción de un competidor directo en el proceso de adsorción.

Se obtuvieron los resultados de adsorción de P que se ve en la Tabla 8, junto con los resultados de la adsorción de As de las mismas muestras, estos resultados indican que inicialmente se adsorbe todo el P del sistema independientemente de la cantidad de As añadida, mismo que es adsorbido posteriormente, de modo que queda libre en mayor proporción.

Tabla 8

Valores de adsorción de As y P

Muestra	Ci As (ug.L ⁻¹)	Ci P (ug.L ⁻¹)	Cf As (ug.L ⁻¹)	Cf P (ug.L ⁻¹)
P1T1	200	25	0,40	0,018
P1T2	200	50	0,50	-0,004
P1T3	200	100	1,06	-0,009
P1T4	200	200	10,12	0,001
P1T5	200	400	27,45	-0,007
P1T6	200	600	58,15	-0,003
P1T7	200	1000	194,81	0,023
P1T1	400	25	0,46	0,003
P1T2	400	50	0,81	0,073
P1T3	400	100	12,47	0,012
P1T4	400	200	45,32	0,423
P1T5	400	400	60,92	-0,002
P1T6	400	600	186,59	-0,009
P1T7	400	1000	350,45	-0,013

La representación gráfica de estos datos señala cómo influye la presencia de un competidor en el proceso de adsorción de contaminantes. Esto se muestra en la Figura 5 y en la Figura 6 a continuación:

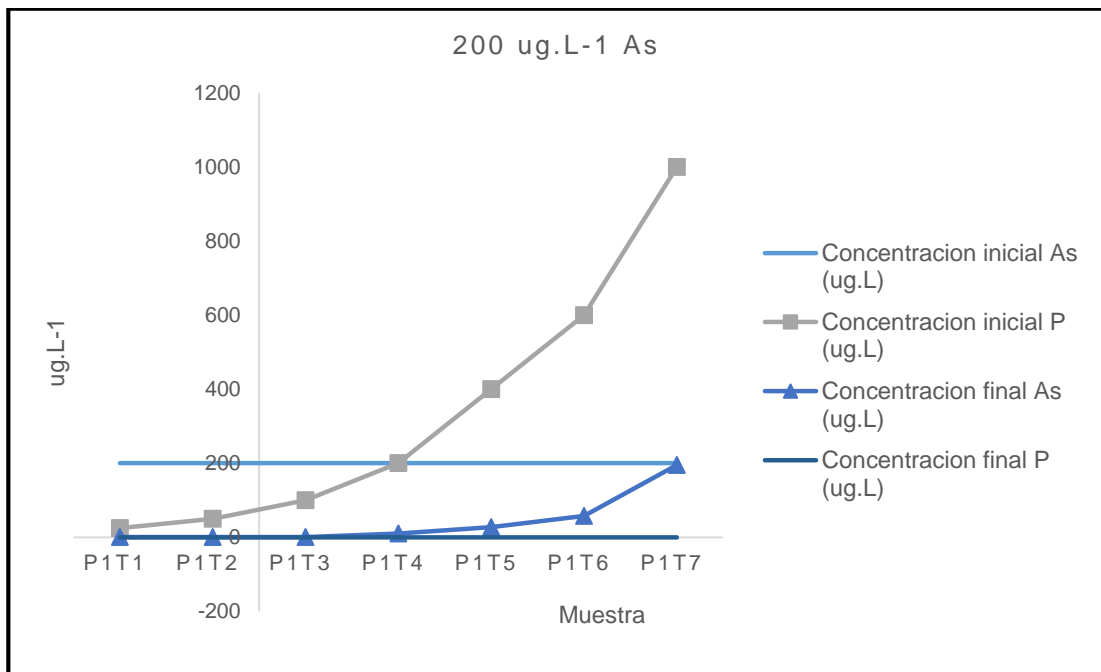


Figura 5 Medición de concentraciones aplicando 200 ug.L-1 de As

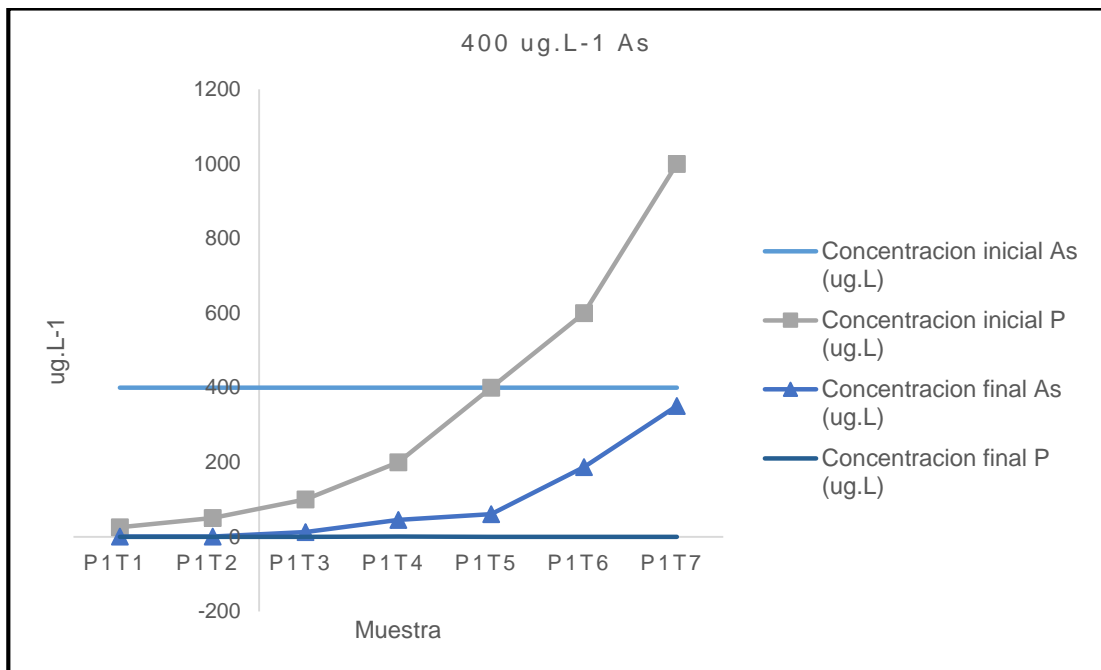


Figura 6 Medición de concentraciones aplicando 400 ug.L-1 de As

4.1.7. Isotermas de Adsorción

En la elaboración de las isotermas se utilizaron los datos de adsorción, considerando la concentración libre de los ensayos experimentales. Estas isotermas son la representación de la concentración libre en función de la concentración adsorbida. Esta relación es representada en la Figura 7.

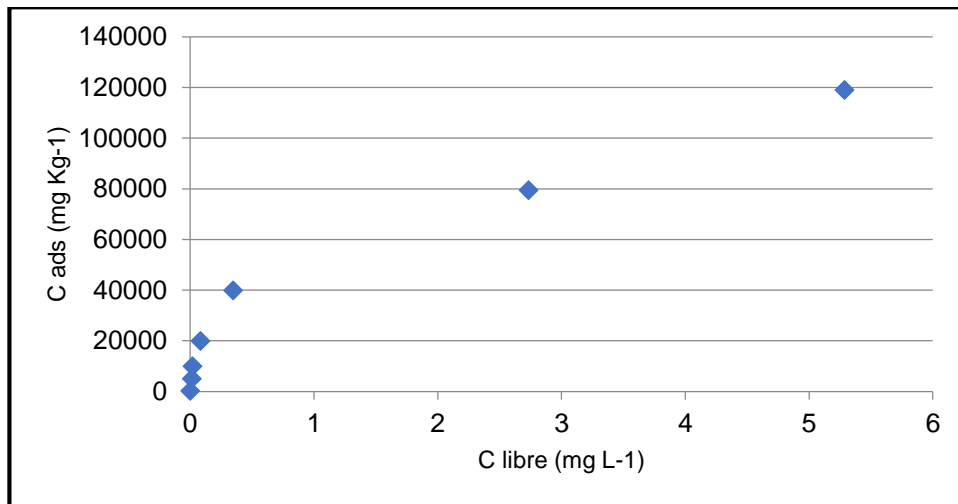


Figura 7 Isoterma de adsorción

También se realizaron las isotermas de la adsorción de As aplicando diferentes concentraciones de P. Esto se muestra en la Figura 8 y en la Figura 9.

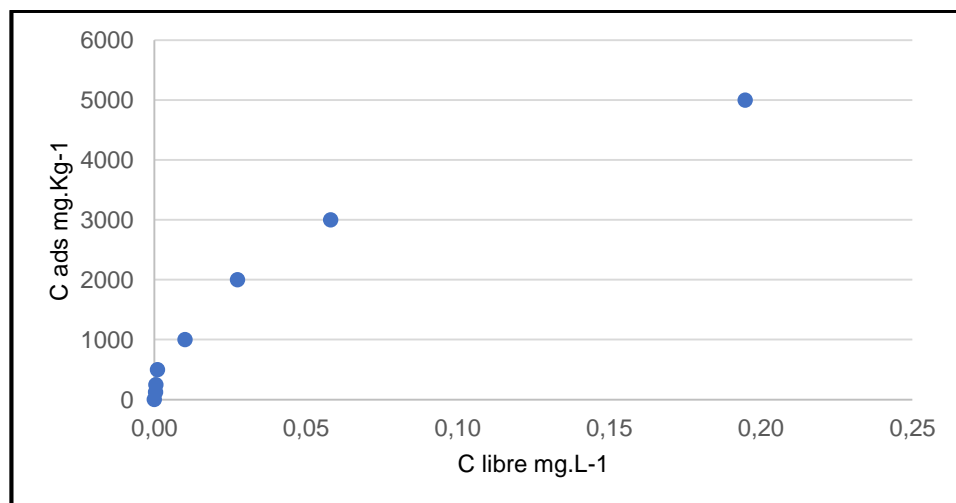


Figura 8 Isoterma de adsorción. 200ug.L-1 de As inicial

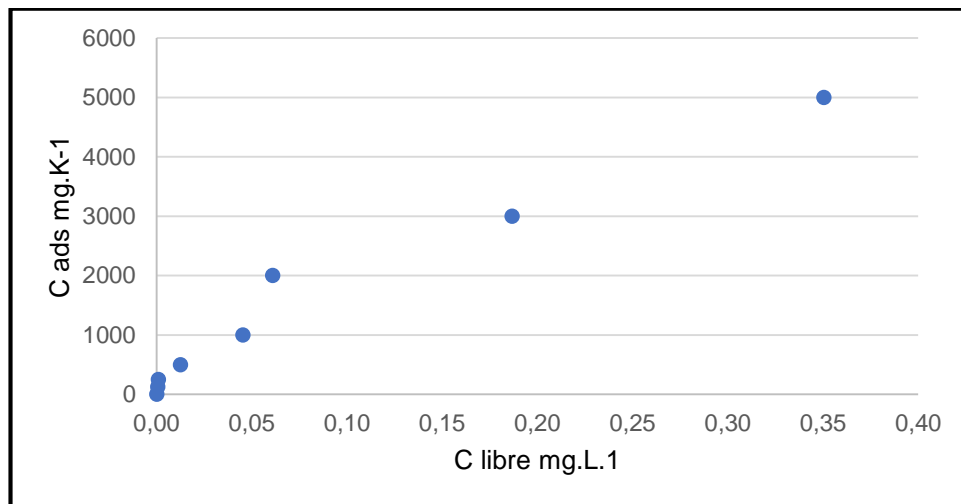


Figura 9 Isotherma de adsorción, 400µg.L-1 de As inicial

4.1.7.1. Isotherma de Freundlich

Para elaborar la isoterma utilizando el modelo matemático de Freundlich se utilizó la $\ln C_{ads} = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln(C_{libre})$ *Ecuación 2*, en la Figura 10 se muestra la representación de la isoterma de adsorción de suelo aplicando el modelo matemático de Freundlich lineal.

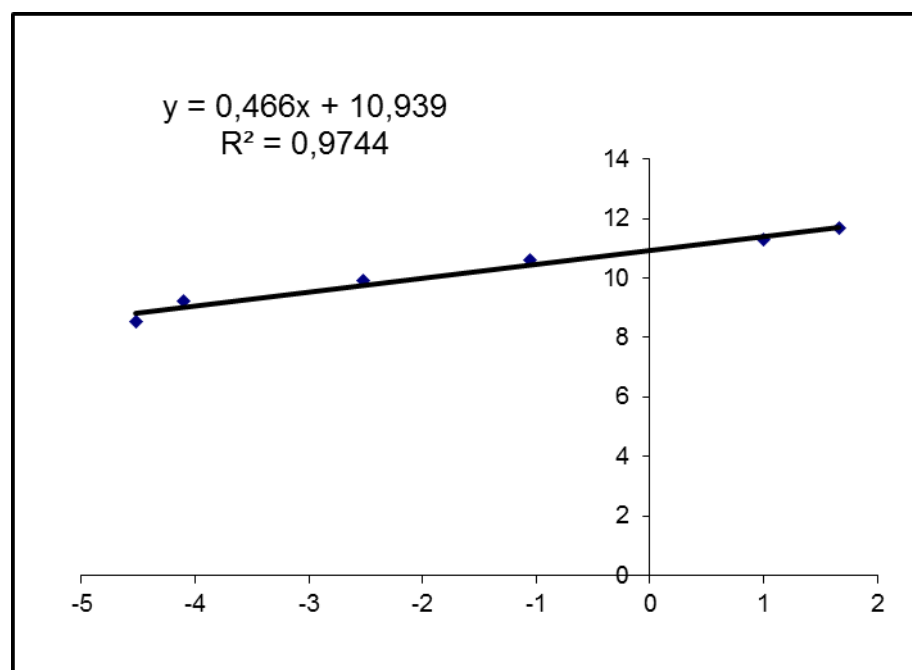


Figura 10 Isotherma de adsorción de Freundlich

De acuerdo a la $\ln C_{ads} = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln(C_{libre})$ *Ecuación*
 2, se pueden calcular los parámetros K_F y n , estos representan la medida de la capacidad del adsorbente y la intensidad de la adsorción respectivamente (Tabla 9). Estos parámetros son los que se utilizaron posteriormente en el desarrollo del modelo.

Tabla 9

Parámetros de la ecuación de Freundlich

Aplicación	Parámetro		Unidades
Suelo	K_F	56.350,9650	L.kg ⁻¹
	N	2,1459	adimensional
Nanopartículas	K_F	20.000.000	L.kg ⁻¹
	N	3,15	Adimensional

Para las lecturas de los ensayos experimentales realizados con As y P, se obtuvieron las siguientes isothermas de Freundlich que se muestran en la Figura 11 y en la Figura 12.

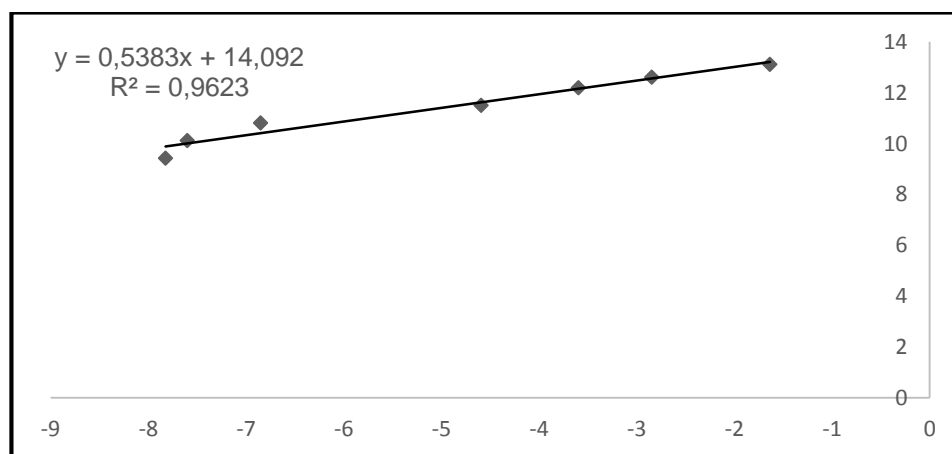


Figura 11 Isotherma de adsorción de Freundlich, As inicial 200ug.L.1

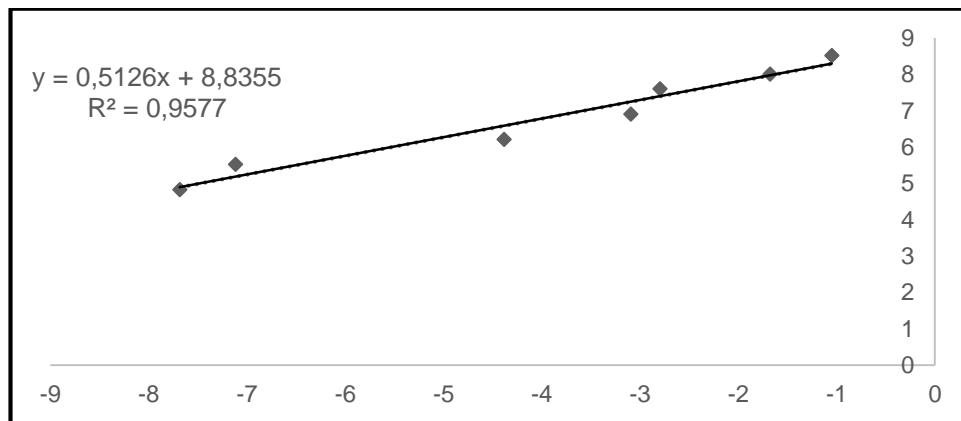


Figura 12 Isotherma de adsorción de Freundlich, As inicial 400ug.L.1

4.1.7.2. Isotherma de Langmuir

Para elaborar la isoterma utilizando el modelo matemático de Langmuir se utilizó la $C_{ads}^{-1} = (k \cdot Q_{max}^{-1}) C_{libre}^{-1} + Q_{max}^{-1}$ Ecuación 3, en la Figura 13 se muestra la representación de la isoterma de adsorción de suelo, aplicando el modelo matemático de Langmuir lineal.

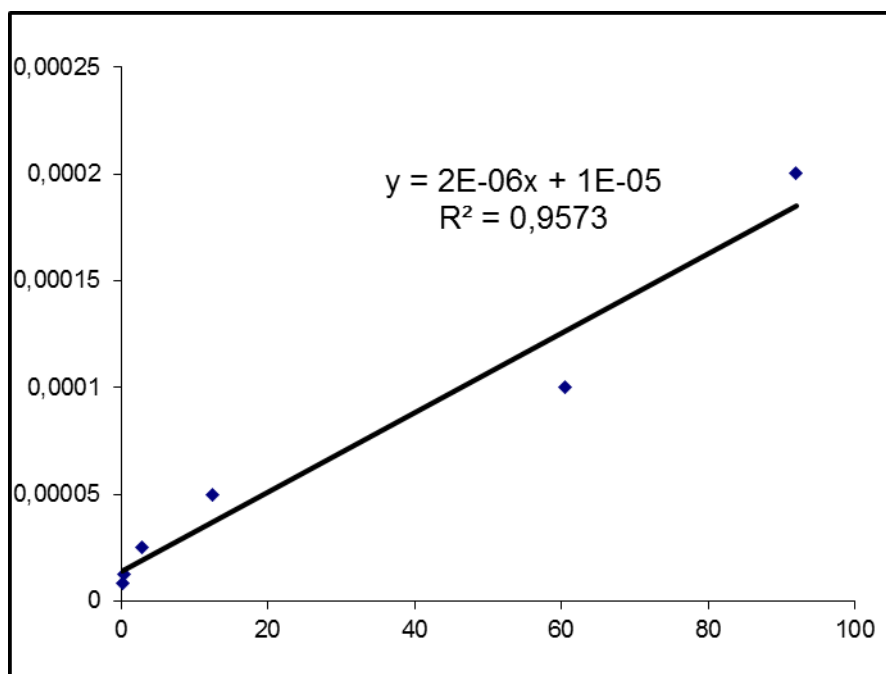


Figura 13 Isotherma de adsorción de Langmuir

De acuerdo a la $C_{ads}^{-1} = (k \cdot Q_{max}^{-1}) C_{libre}^{-1} + Q_{max}^{-1}$ Ecuación 3, se pueden calcular los parámetros Q_{max} y K , estos representan la medida de la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de adsorción respectivamente (Tabla 10). Estos parámetros son los que se utilizaron posteriormente en el desarrollo del modelo.

Tabla 10

Parámetros de la ecuación de Langmuir

Aplicación	Parámetro		Unidades
Suelo	Q_{max}	71.762,5270	mg.Kg ⁻¹
	K	7,5054	L.mg ⁻¹
Nanopartículas	Q_{max}	200.000	mg.Kg ⁻¹
	K	10	L.mg ⁻¹

Para las lecturas de los ensayos experimentales realizados con As y P, se obtuvieron las siguientes isothermas de Langmuir que se muestran en la Figura 14 y en la Figura 15.

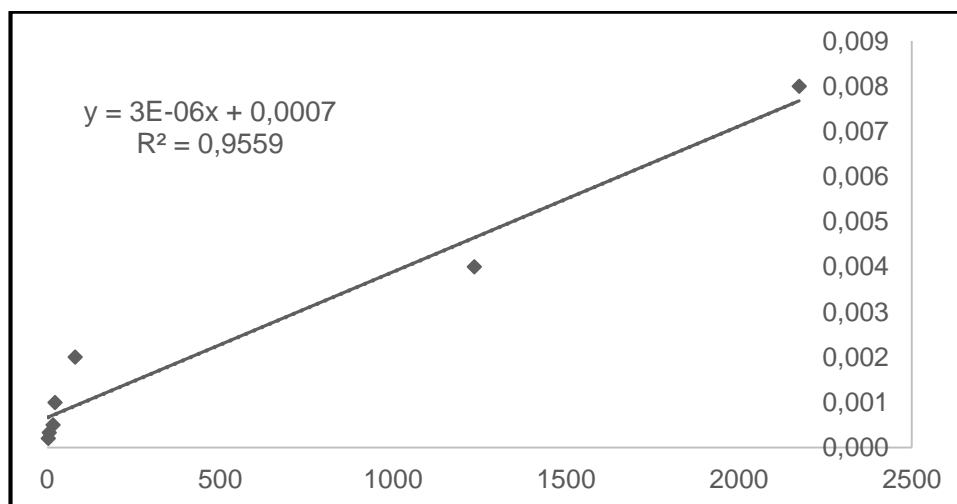


Figura 14 Isotherma de adsorción de Langmuir, As inicial 200ug.L.1

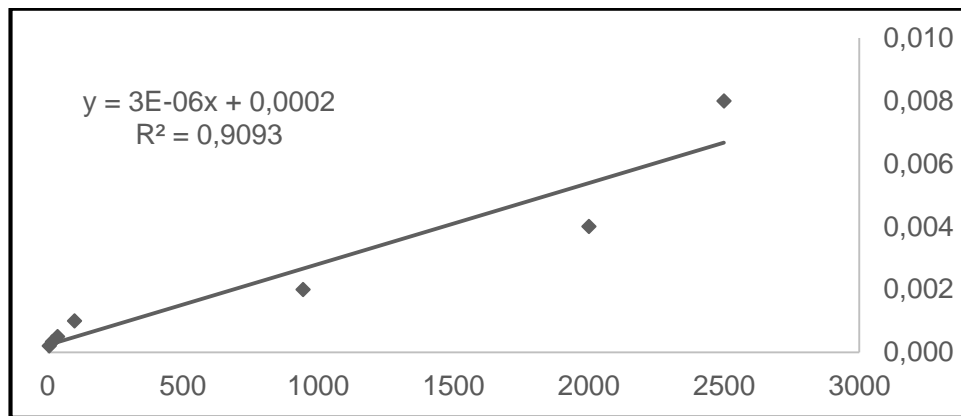


Figura 15 Isoterma de adsorción de Langmuir, As inicial 400ug.L.1

4.1.8. Modelización

Para iniciar el diseño del modelo, es necesario establecer que variables son necesarias y que datos va a requerir. Ya que se representó la dinámica de un modelo matemático, las variables empleadas son: la ecuación del modelo matemático (Langmuir o Freundlich), y los parámetros obtenidos (constantes de las isotermas de adsorción de la Tabla 9 y de la Tabla 10).

Para elaborar este modelo se consideró como partida que se tiene una concentración inicial de As en el agua contaminada, y luego de aplicar el tratamiento se tendría una concentración retenida (adsorbida) en el Tecnosol. Por esto las dos variables *Stock* (variables caja), vienen a ser: “masa As agua”, y “masa de As Tecn” (Figura 16). A la concentración de As libre será a la que se le aplique el tratamiento de adsorción, de modo que dé como resultado la concentración de As en el Tecnosol.

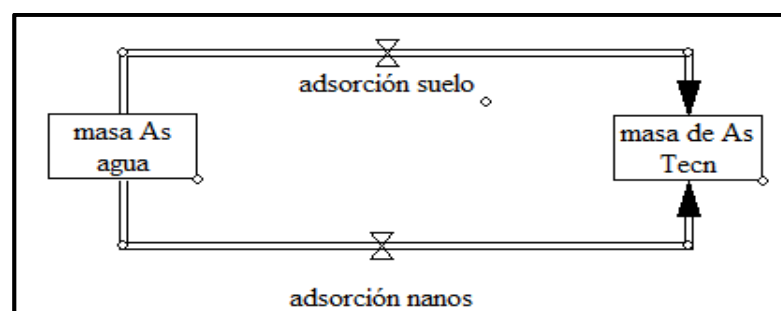


Figura 16 Base modelo (Freundlich)

Finalmente se establecieron las demás variables necesarias en el modelo, como son las constantes, flujos de entrada y tiempos, como se muestra en la Figura 17, finalmente se establecen las ecuaciones y valores requeridos en el modelo como se ve en la Figura 18, donde el software nos indica que variables se pueden utilizar de acuerdo a los flujos que se insertaron en el modelo.

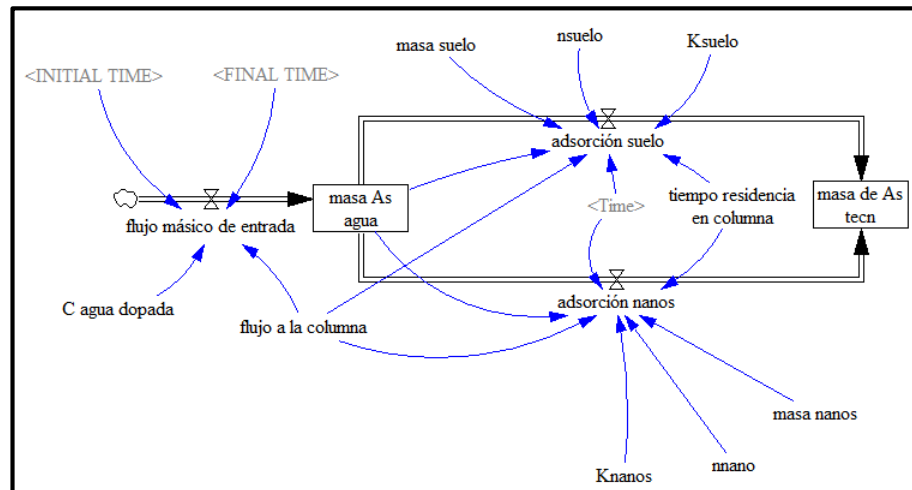


Figura 17 Modelo Final, Freundlich

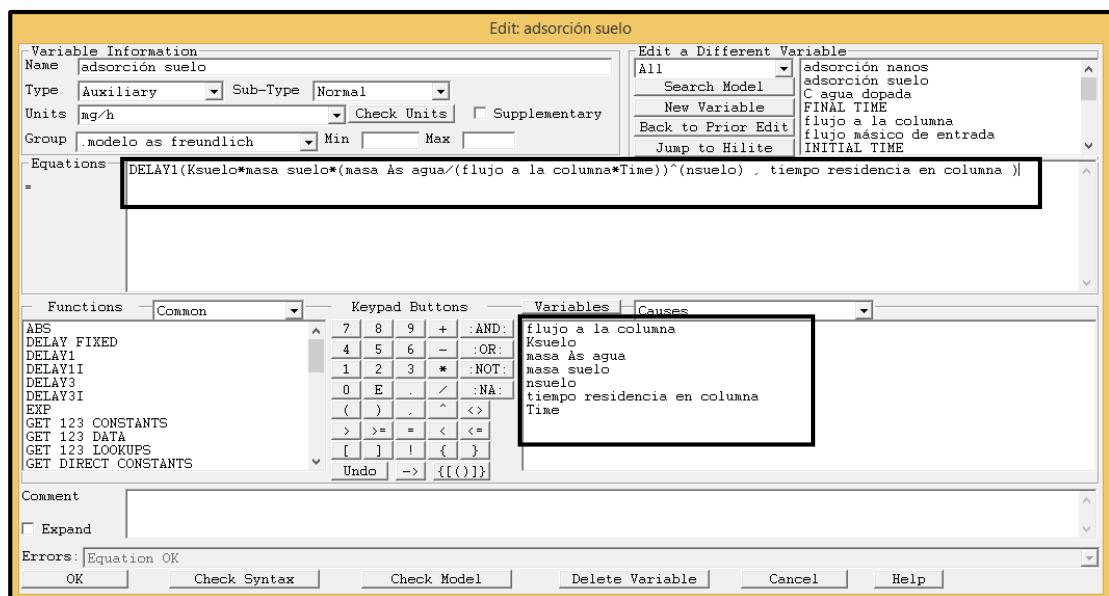


Figura 18 Interfaz software Vensim, ingreso de ecuación Freundlich

Los resultados del modelamiento mostraron el comportamiento del fenómeno de adsorción aplicando las condiciones iniciales de: 2 L.h-1 de flujo de entrada de agua al sistema, con una concentración de 4,5 mg.L-1, este valor es considerado de acuerdo al escenario de mayor contaminación. Se analizó el comportamiento del As libre (Figura 19), el As en el Tecnosol (Figura 23) y los procesos de adsorción de cada elemento (Figura 21, Figura 22) todos estos resultados son los que se aplicaron de acuerdo al modelo de Freundlich.

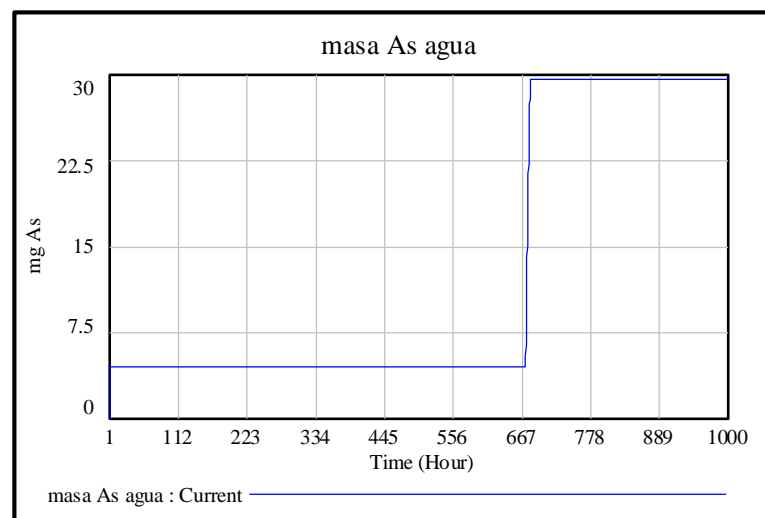


Figura 19 Comportamiento de As libre (Freundlich)

La variación de este flujo depende del modo de programación del flujo de entrada, es decir, ya que el flujo de entrada se programó en forma de pulso (Figura 20), condiciona el comportamiento del As libre, sin embargo, también influye la velocidad de adsorción del Tecnosol, de modo que al tiempo que este se satura, el As libre aumenta su concentración.

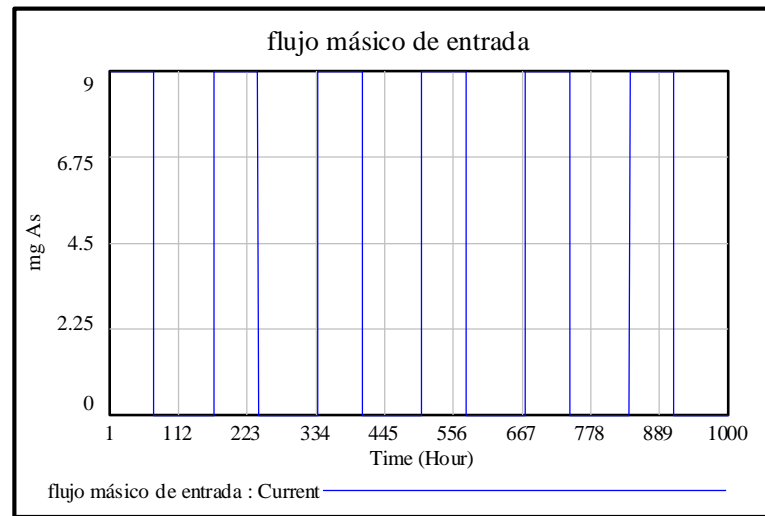


Figura 20 Flujo entrada de agua al sistema (Freundlich)

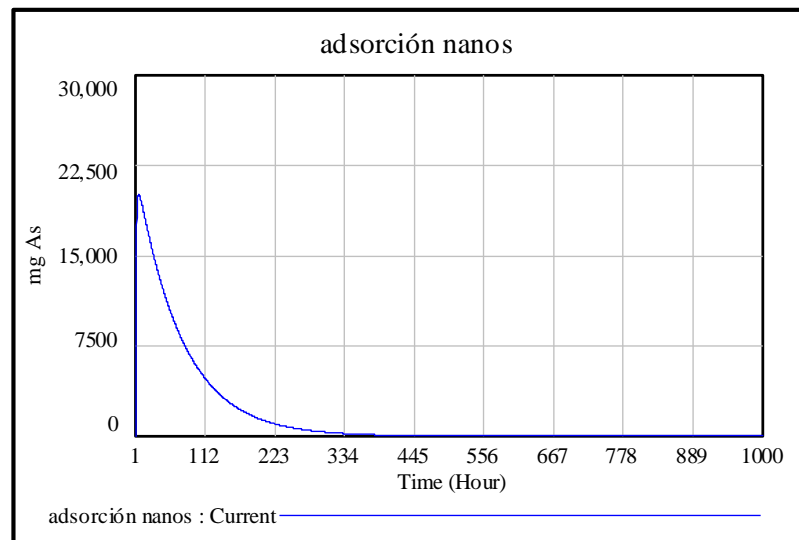


Figura 21 Comportamiento adsorción de Nanopartículas (Freundlich)

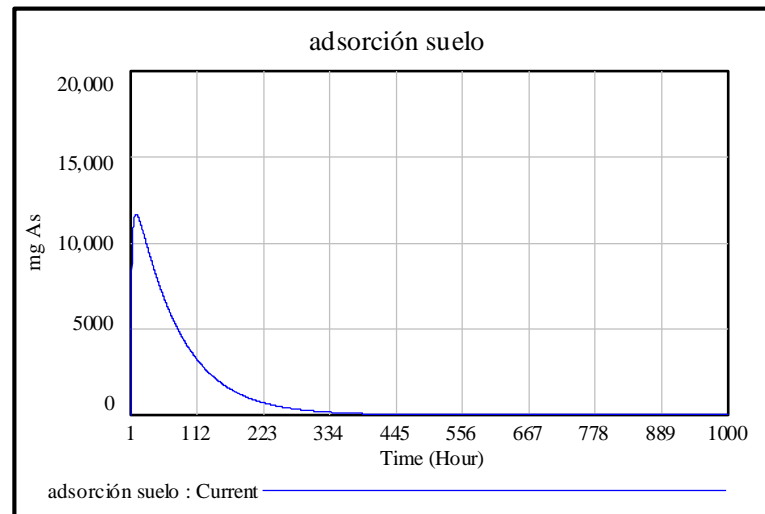


Figura 22 Comportamiento adsorción suelo (Freundlich)

El comportamiento de los procesos de adsorción es similar para los dos elementos (suelo y Nanopartículas), muestra como la adsorción de As aumenta hasta un tiempo aproximado de 30 horas, a partir de ese punto, el proceso de adsorción se vuelve más lento, y continua hasta que llega a pasar las 400 horas, donde la adsorción se vuelve nula, esto se debe a que es el punto donde el Tecnosol se satura.

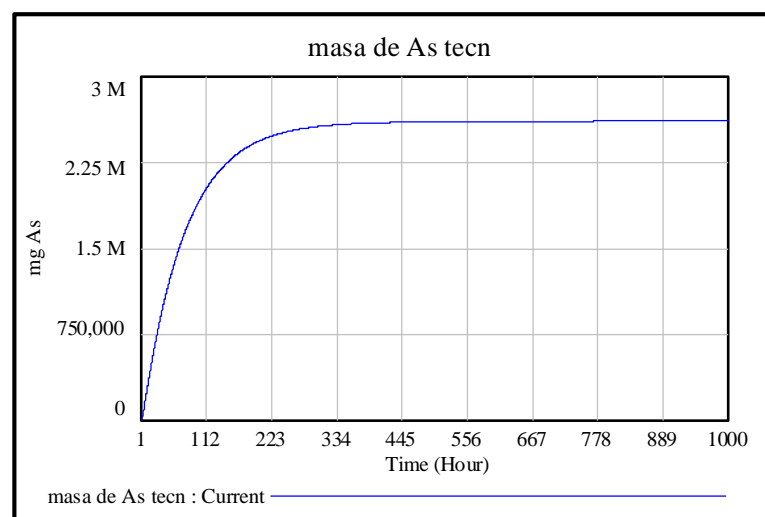


Figura 23 Comportamiento de As en Tecnosol (Freundlich)

En la Figura 23 se puede observar que al pasar las 400 horas, el Tecnosol deja de adsorber, es decir llega a su punto de saturación. Este resultado indica el tiempo de vida útil de la aplicación de este tratamiento para las condiciones iniciales establecidas en el modelo, de acuerdo a la ecuación de Freundlich.

Para el modelo matemático de Langmuir se emplearon las variables que se muestran en la Tabla 10. Siguiendo el mismo principio empleado para el modelo de Freundlich, se designaron inicialmente las variables *Stock*, a las que se les denominó: “As libre” y “As Tecnosol” (Figura 24). De igual manera se crearon los flujos de adsorción de los dos componentes del Tecnosol.

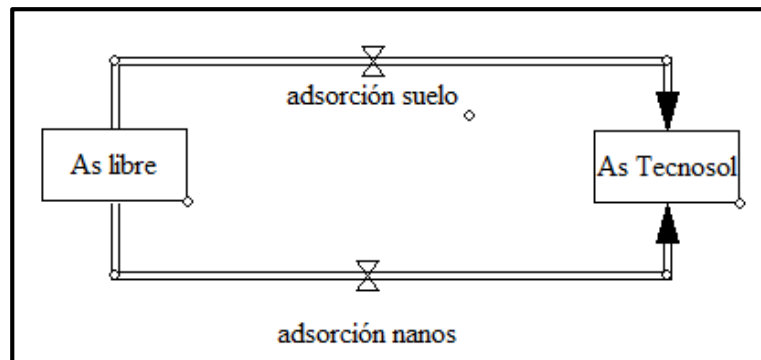


Figura 24 Base del modelo (Langmuir)

Finalmente se establecieron el resto de variables necesarias en el modelo, como son las constantes, flujos de entrada y tiempos, como se muestra en la Figura 25, finalmente se establecen las ecuaciones y valores requeridos en el modelo como se ve en la Figura 26, donde el software nos indica que variables se pueden utilizar de acuerdo a los flujos que se insertaron en el modelo.

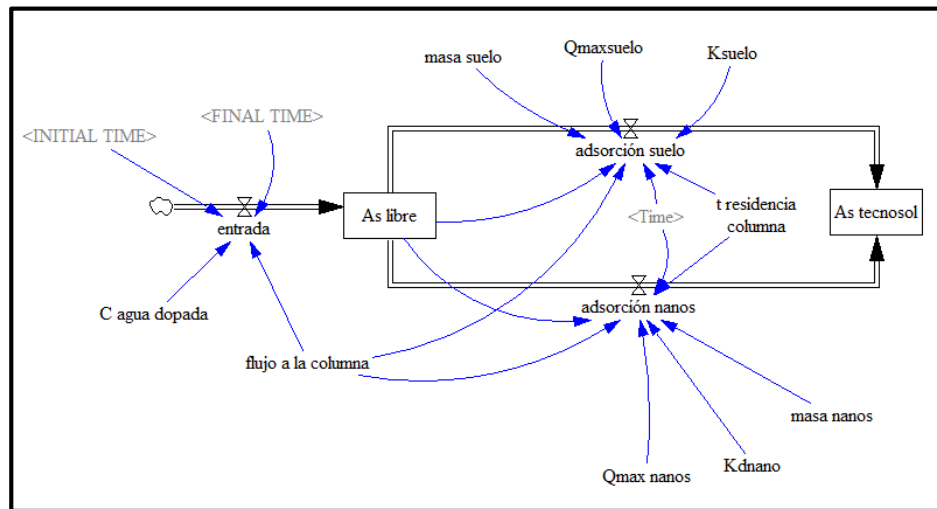


Figura 25 Modelo Final, Langmuir

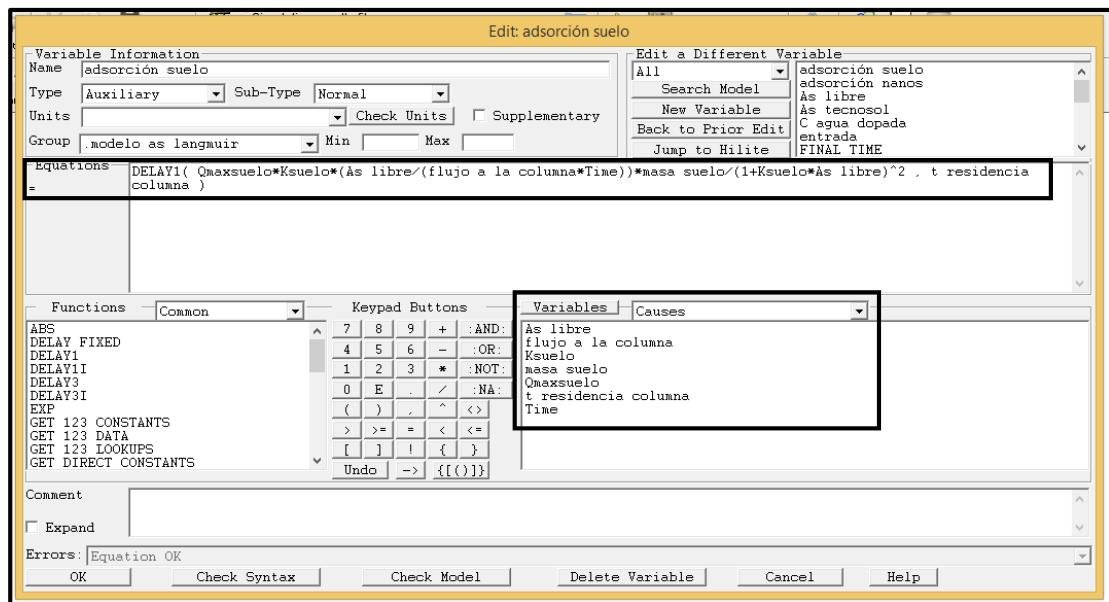


Figura 26 Interfaz software Vensim, ingreso de ecuación Langmuir

Las condiciones iniciales aplicadas a este modelo fueron las mismas del modelo de Freundlich: 2 L.h⁻¹ de flujo de entrada de agua al sistema, con una concentración de 4,5 mg.L⁻¹. Se analizó el comportamiento del As libre (Figura 27), el As en el Tecnosol (Figura 31) y los procesos de adsorción de cada elemento (Figura 29, Figura 30) todos estos resultados son los que se aplicaron de acuerdo al modelo de Langmuir.

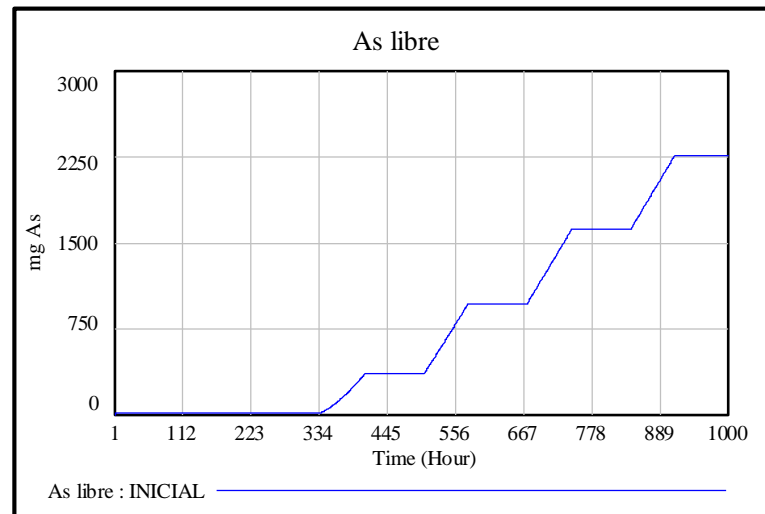


Figura 27 Comportamiento del As libre (Langmuir)

La concentración de As aumenta en función del tiempo, debido a que, al ser un sistema, depende de la capacidad de adsorción del Tecnosol, conforme este se va saturando, la concentración de As libre aumentará. Este comportamiento en forma de escalera se debe a que en el modelo se programó un flujo de entrada en forma de pulso, de modo que, se entiende que el agua contaminada con As en las condiciones especificadas anteriormente, entrará al sistema cada 72 horas, durante 168 horas (Figura 28), es decir, el flujo se abrirá a los 3 días, permanecerá abierto durante 7 días, y se volverá a cerrar por 3 días nuevamente, repitiendo el ciclo.

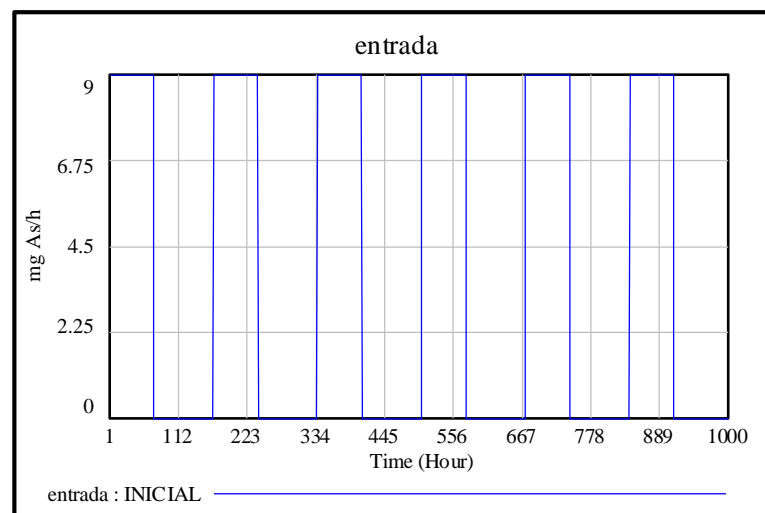


Figura 28 Flujo de entrada de agua al sistema (Langmuir)

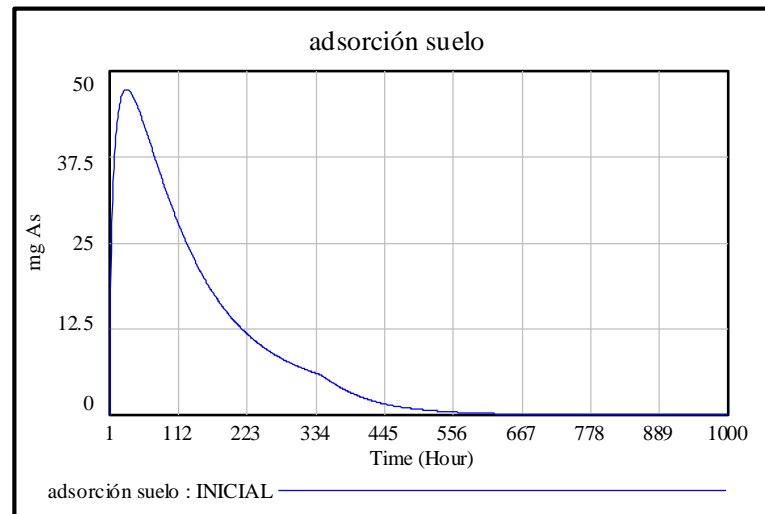


Figura 29 Comportamiento adsorción del suelo (Langmuir)

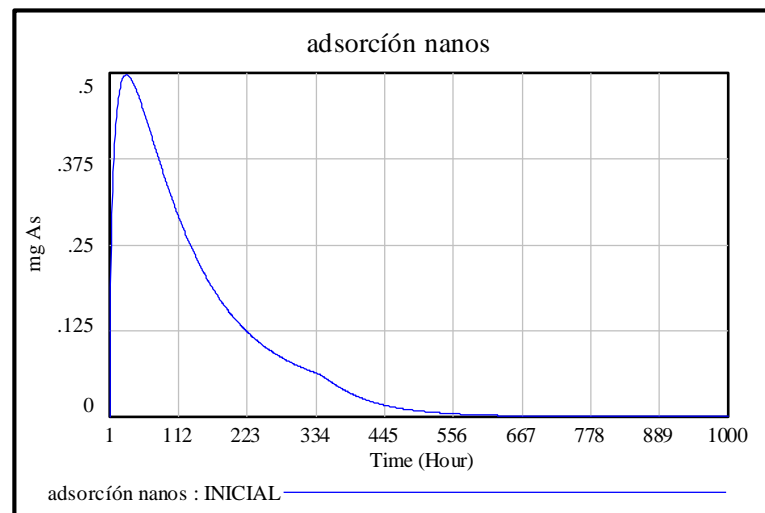


Figura 30 Comportamiento adsorción de las Nanopartículas (Langmuir)

El comportamiento de los procesos de adsorción es similar para los dos elementos (suelo y Nanopartículas), muestra como la adsorción de As aumenta hasta un tiempo aproximado de 50 horas, a partir de ese punto, el proceso de adsorción se vuelve más lento, y continua hasta que llega a pasar las 500 horas, donde la adsorción se vuelve nula, esto se debe a que es el punto donde el Tecnosol empieza a saturarse.

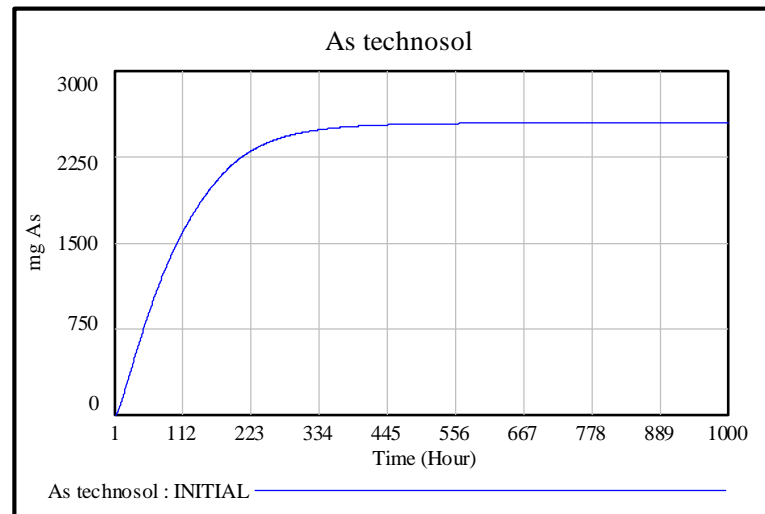


Figura 31 Comportamiento del As en Tecnosol (Langmuir)

En la Figura 31 se puede observar que al pasar las 500 horas, el Tecnosol deja de adsorber, es decir llega a su punto de saturación. Si se compara con el modelo anterior, este tiene mayor tiempo de vida útil, de acuerdo a las condiciones iniciales establecidas en el modelo.

4.2. Discusión

De acuerdo con los resultados que presenta el modelo, se puede predecir que existirá la acción en conjunto de retención de As entre las nanopartículas y el suelo, es decir, se potenciarán las capacidades individuales de retención.

Esto puede explicarse gracias a la interacción de distintos tamaños de partícula del As, a escala molecular con el suelo y, a escala nanométrica con las nanopartículas. Se prevé que la capacidad de adsorción de As del suelo se sature antes que la de las nanopartículas, debido a la superficie específica que tiene para realizar el proceso de retención.

Se observa que si bien el proceso de retención podría extenderse durante un periodo de tiempo extendido, físicamente el suelo llegará a saturarse de As, lo que requerirá de un cambio de Tecnosol.

Al incluir al P como competidor de la retención del As, se observa que el suelo retiene la totalidad de P, reduciendo la capacidad de retención de As por parte del Tecnosol. A partir de esto se debe analizar de forma detallada la composición físico-química del agua de la zona, de manera que se incluya el análisis de un modelamiento más complejo.

4.2.1. Análisis de Sensibilidad

El software tiene la habilidad de permitir variar los parámetros del modelo que tiene valores fijos mediante barras que se deslizan, como se muestra en la Figura 32, un ejemplo de la variación de flujo de entrada en el modelo. De este modo que se pueden obtener varias gráficas del comportamiento del fenómeno para el que se diseñó el modelo (Figura 33).

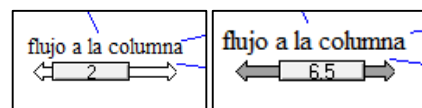


Figura 32 Variación de flujo (Vensim)

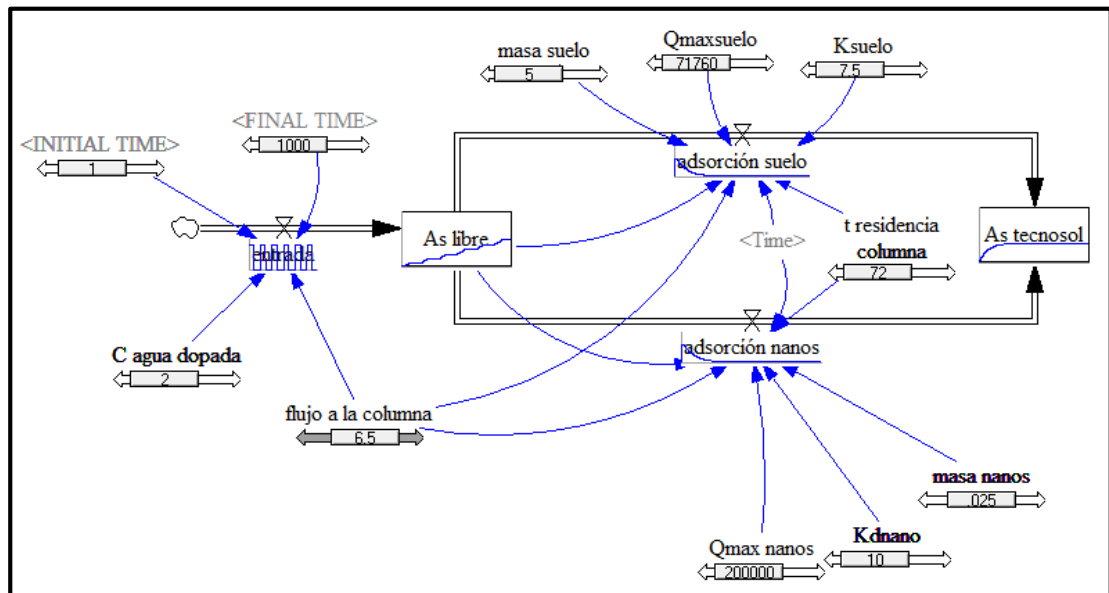


Figura 33 Modelo final, activadas las barras de variación de parámetros.

Se determinaron algunas variaciones, para identificar distintos comportamientos. Las condiciones que cambiaron fueron: la concentración de As en el agua y el flujo de agua que entra al sistema. Al aumentar el flujo de entrada de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ a $4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, se obtuvieron los siguientes resultados de la variación del comportamiento de la concentración de As libre en la Figura 34 y del As retenido en el Tecnosol en la Figura 35.

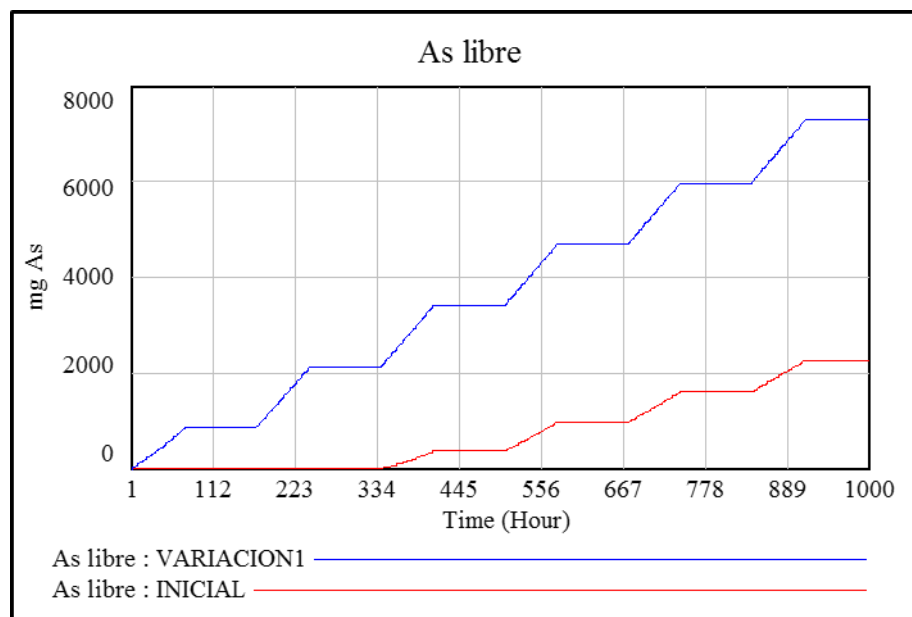


Figura 34 Variación del comportamiento del As libre por aumento de flujo de entrada

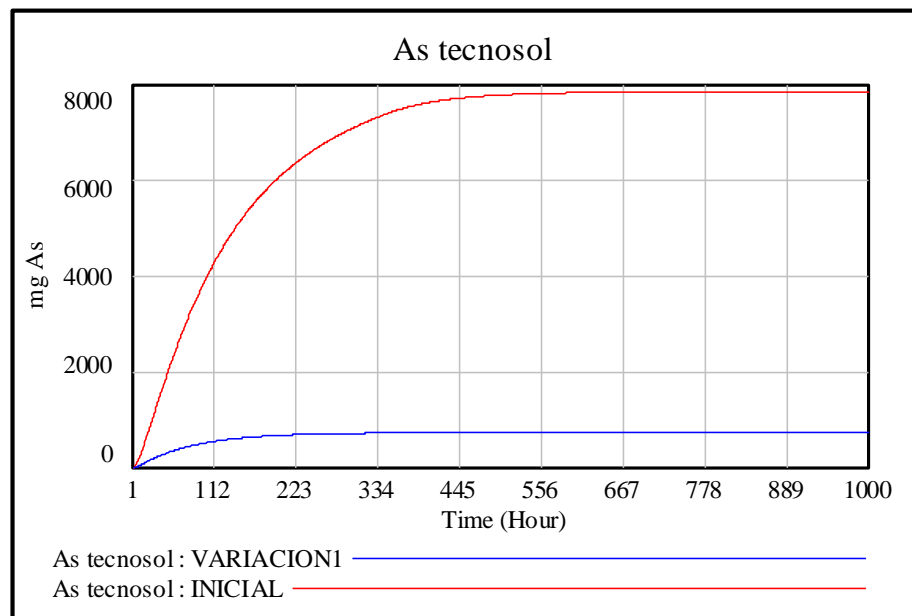


Figura 35 Variación del comportamiento de la retención de As en el Tecnosol por aumento de flujo de entrada

El As libre aumenta en relación a la condición inicial debido al incremento del flujo, ya que este es directamente proporcional con la concentración de As que entra al sistema, a su vez, el Tecnosol se satura en menor tiempo, dando un tiempo de vida de no más de 225 horas, aproximadamente la mitad del tiempo de vida útil de la aplicación inicial.

Se realizaron varias estimaciones con las variaciones de flujo y concentración, y el comportamiento se demuestra de la misma manera aumenta la concentración de As, disminuye el tiempo de vida del tratamiento como se evidencia en la Figura 36 y la Figura 37.

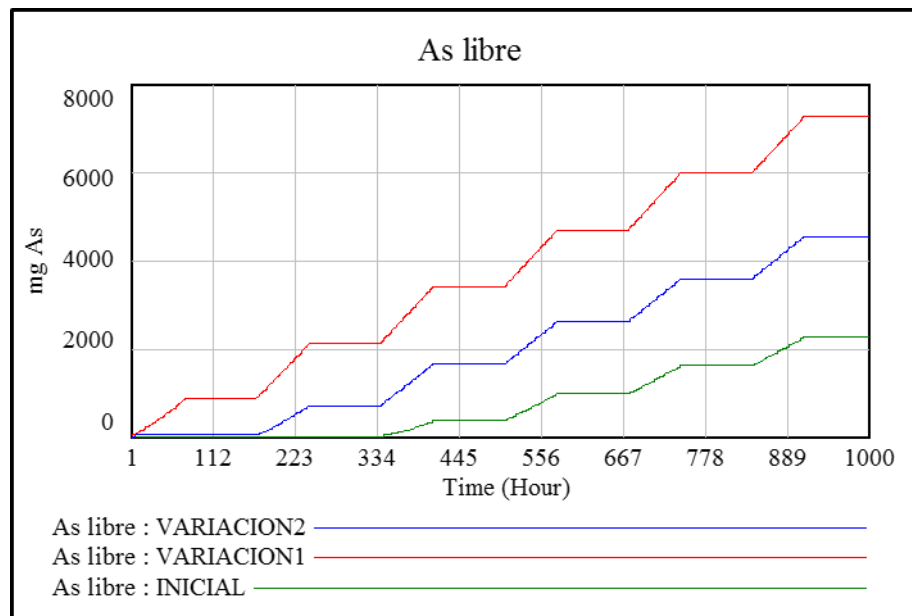


Figura 36 Segunda variación, concentración de As libre

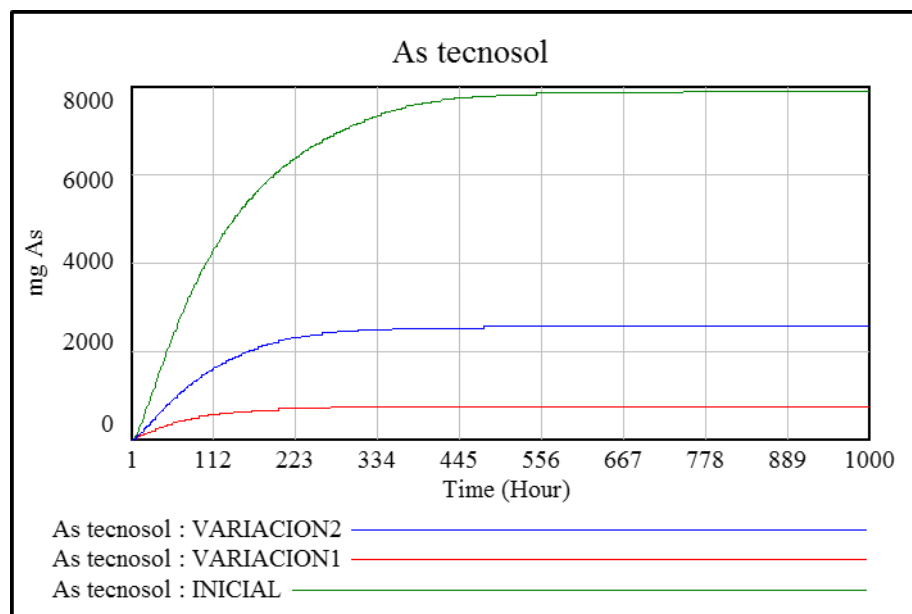


Figura 37 Segunda variación, concentración de As en el Tecnosol

Estas variaciones del análisis de sensibilidad solo se realizaron con el modelo de Langmuir, ya que este se asemeja al comportamiento real de la aplicación del Tecnosol en campo.

4.3. Preguntas de investigación

La concentración de As determinada en el agua proveniente de actividades mineras varía entre 4,8, 5,7, 27,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, estos cambios se deben a las condiciones Rédox, con pH de 8,46 y Eh de -107,26 mV.

Al aplicar independientemente el suelo solo, la capacidad de adsorción fue de 200 mg de As en 500 horas. Con la aplicación del modelo se prevé que el Tecnosol aumente su retención hasta 2500 mg de As en 500 horas, aplicando las condiciones del peor escenario. Lo que confirma que la capacidad de retención de As del suelo y de las nanopartículas se potenciará al actuar en conjunto, brindando la información necesaria para el dimensionamiento de la metodología de aplicación de los Tecnosoles con nanopartículas.

Entre las opciones de los modelos matemáticos para análisis de comportamiento se determinó que aquel que tiene mayor representatividad es Langmuir, con un ajuste mayor a 0,9, que implica una buena adaptación al comportamiento de retención del Tecnosol.

CAPÍTULO V

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

El modelo de retención de As por medio de la aplicación de Tecnosoles en conjunto con nanopartículas en aguas provenientes de minería, empleando el software Vensim PILEx32, muestra que al emplear de forma combinada las Tecnologías se potencian, reteniendo 2500 mg.L⁻¹ de As durante 500 horas de aplicación del Tecnosol.

Los parámetros fisicoquímicos de agua de río contaminada con relave líquido de minería dieron como resultados pH de 8,56 y Eh -107,50 mV, en estas condiciones el As se precipita en su mayoría hacia el fondo, sin embargo por la variación de los parámetros puede liberarse y movilizarse con el agua fácilmente, esto se evidencia con la variación de concentraciones de As que van desde 4,80, 8,60 y 27,46 ug.L⁻¹. El agua tiene una muy alta CE con 964 uS.cm⁻¹.

El proceso de adsorción de As por nanopartículas y suelo solo, tiene un comportamiento de retención lineal aproximadamente en las primeras 50 horas de aplicación, hasta alcanzar su máximo de adsorción. De ahí alcanzan el punto de saturación a las 500 horas y, de seguir en contacto con el contaminante, puede llegar a un proceso de desorción del As. Al incluir el P como competidor de retención del As, se observa una reducción de la capacidad de retención.

Gracias a las aproximaciones establecidas por el modelo, en base a Langmuir, se determina que el proceso de retención del As aumenta de manera gradual al actuar en conjunto suelo y nanopartículas. Esto es beneficioso para cuando se vaya a realizar la aplicación en campo, porque ahí se debe realizar el diseño del reactor o sistema de tratamiento, el cual regule la cantidad de agua que se pueda tratar.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda analizar de forma físico-química la composición de aguas en la zona de aplicación, de manera que se identifiquen posibles competidores del proceso de retención del As, como el P.

Se recomienda utilizar los datos de capacidad máxima de retención de As de suelo y nanopartículas en conjunto para el diseño del proceso con el que se vaya a aplicar la tecnología en campo.

Se recomienda que una vez definido el sistema de aplicación del Tecnosol en conjunto con las nanopartículas, se vuelva a correr el modelo para tener una retroalimentación de los resultados.

Referencias Bibliográficas

Álvarez-Benedí, J., Bolado-Rodríguez, S., Cancillo-Carro, I., & Calvo-Revuelta, C. (2003). Dinámica de adsorción-desorción de Arsénico (V) en los suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. 6*, 331-338.

ATC-Innova. (2007). *ATC-Innova*. Obtenido de Guia del Usuario de Vensim: http://www.dinamica-de-sistemas.com/vensim/vensim_1.pdf

ATC-Innova. (15 de 08 de 2017). *Dinámica de Sistemas*. Obtenido de ATC-Innova: <http://www.dinamica-de-sistemas.com/>

Blanes, P. S., & Giménez, M. C. (2006). Evaluación de los Niveles de Hierro y Arsénico en Aguas Naturales Subterráneas de la Región Centro-Oeste de la Provincia del Chaco - Argentina. *Información tecnológica, Vol 17, N° 3*, 3-8.

Bolaños, D. (2015). *Aplicación de Tecnosoles para la recuperación de suelos y aguas afectados por actividades de obras civiles, urbanas y minería*. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela .

Cruz, M., & Guzmán, A. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Sevilla: Universidad de Sevilla.

Cumbal, L., Debut, A., Delgado, D., Bastidas, C., & Stael, C. (2015). Synthesis of Multicomponent Nanoparticles for Immobilization of Heavy Metals in Aqueous Phase . *NanoWorld Journal*, 105-111 doi.org/10.17756/nwj.2015-014.

Espíndola, A., Naranjo, B., & Koch, A. (2010). *Remoción de arsénico de un medio líquido a nivel de laboratorio mediante la utilización de un consorcio y una cepa axénica de cianobacterias en suspensión aisladas a partir de las hojas de polylepis pauta de bosques nativos del páramo de papallacta*. Sangolquí: UFA-ESPE. Obtenido de www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf

Guitierrez, C. E. (2004). Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial . *Contacto Nuclear*, 24-29.

Hao, Z., & Shouheng, S. (2008). Syntheses, Properties, and Potential Applications of Multicomponent Magnetic Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, Vol 18, 391-400, doi:10.1002/adfm.200701211.

Higueras, P., & Oyarzun, R. (5 de Marzo de 2017). *Restauracion y Remediación* . Obtenido de Curso de Minería y Medio Ambiente: <http://www.uclm.es/users/higueras/MAM/MMAM9.htm>

Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona: Universidad de Barcelona.

Kim, E., Kim, J., Azad, M., & S., C. (2011). Facile Synthesis and Characterization of Fe/FeS Nanoparticles for Environmental Applications. *ACS Publications*, Vol 3(5), 1457–1462. doi:10.1021/am200016v.

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. . *Soc Quím*, 3-19.

Lira, P. (18 de Marzo de 2011). *El análisis de sensibilidad (Parte 1)* . Obtenido de Gestión: <http://blogs.gestion.pe/deregresoalobasico/2011/03/el-analisis-de-sensibilidad-pa.html>

MAE. (2004). *Ley de Gestión Ambiental*. Quito: MAE.

MAE. (2009). *Ley de Minería*. Quito: Asamblea Nacional.

Makarov, V., Love, A., Sinitsyna, O., Makarova, S., & Yaminsky, I. (2014). “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. . *Acta Naturae*, Vol 6(1), 35-44. doi:PMC3999464.

Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-García, L., Aguayo-Salinas, S., & Meza-Figueroa, D. (2009). Arsenic adsorption in natural pre-treated zeolite with magnesium oxide. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental, México*, 25(4), 217-227.

Paredes, D. A. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromático mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña*. Lima: PUCP.

Pérez, V. (2014). *Inmovilización de Elementos Potencialmente Tóxicos en Zonas Mineras Abandonadas mediante la Construcción de Tecnosoles y Barreras Reactivas Permeables*. Murcia: Universidad de Murcia, Facultad de Química.

Pérez-Esteban, J., Caballero-Mejía, B., Masaguer, A., & Moliner, A. (2016). Effect of magnetite nanoparticles on heavy metals behavior in contaminated soils. *VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016), VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem*, 419-422.

Valencia, T. E. (2007). Proceso de remoción de arsénico (v) en soluciones acuosas utilizando Tio₂ como material sorbente. Morelia, Michoacán.

Valles, C., & Alarcón, T. (2008). *Estabilización química de suelos contaminados con metales pesados*. Chihuahua, México: I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos REDISA.

Vialet, A.-J. (25 de Junio de 2015). *Escorrentía Ácida de Minería*. Obtenido de scribd: <https://es.scribd.com/document/269678172/Escorrentia-Acida-en-La-Mineria>

Wainwright, J., & Mulligan, M. (2013). *Environmental Modelling, Finding Simplicity in Complexity*. UK: Wiley-Blackwell.